

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

OXIDAÇÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO EM PRESENÇA DE
CATALISADORES BIMETÁLICOS

Autor : Elizabete Jordão

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

Junho de 1983

À Meus pais pelo incentivo,
e à Irene pelo carinho e
compreensão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes pela sua dedicada orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Veeravanallur Sundaram do Instituto de Física que propiciou condições materiais para que este trabalho pudesse ser realizado, e que sempre defendeu a cooperação interdisciplinar.

Ao Prof. Dr. Yiu Lau Lam, do IME pelo fornecimento dos catalisadores e pelas sugestões e discussões que muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof^a Maria Teresa M. Rodrigues pelo auxílio na análise dos dados cinéticos.

A Secretária Odette Ropello pelo excelente trabalho de datilografia e ao desenhista Wilton Furquim pelo esmero na realização das figuras que compõem o trabalho.

ÍNDICE GERAL

	Página
Capítulo 1 - Introdução - - - - -	1
Capítulo 2 - Revisão da Literatura - - - - -	5
2.1 - Introdução - - - - -	6
2.2 - Fatores que afetam a atividade Catalítica dos metais - - - - -	7
2.3 - As ligas bimetálicas - - - - -	11
2.4 - Oxidação catalítica do CO: comportamento adsorptivo dos reagentes - - - - -	15
2.4.1 - Adsorção do CO sobre os metais e ligas - - - - -	15
2.4.2 - Adsorção do O ₂ sobre os metais e ligas - - - - -	24
2.4.3 - Efeito do suporte sobre as formas de adsorção - - - - -	26
2.5 - Oxidação catalítica do CO : mecanismos da reação - - - - -	27
2.6 - O caráter oscilatório da reação e o mecanismo - - - - -	31
Capítulo 3 - Metodologia Experimental - - - - -	35
3.1 - Descrição geral do equipamento - - - - -	36
3.2 - Medidores de vazão - - - - -	38
3.3 - Reator e Sistema de Controle da Temperatura - - - - -	44

3.4 - Sistema de Análise - - - - -	48
3.5 - O catalisador - - - - -	51
3.6 - Procedimento experimental - - - - -	53
3.7 - Resultados experimentais - - - - -	57
Capítulo 4 - Análise dos dados cinéticos - - - - -	65
4.1 - Introdução - - - - -	66
4.2 - Método de Análise dos dados Cinéticos -	70
4.3 - Mecanismo e equação da taxa - - - - -	73
4.4 - Apresentação dos Resultados - - - - -	76
Capítulo 5 - Discussão, Conclusões e Sugestões - - - - -	93
Referências Bibliográficas - - - - -	102
Anexos : - - - - -	
Anexo - 1 : - - - - -	106
Anexo - 2 : - - - - -	111
Anexo - 3 : - - - - -	116
Anexo - 4 : - - - - -	125

RESUMO

A oxidação catalítica do monóxido de carbono tem merecido uma grande atenção, não só pelo seu significado como reação modelo de uma classe mais geral de reações catalíticas, mas também pelo seu interesse tecnológico na pós-combustão dos gases de escapamento e na purificação de gases.

O mecanismo da reação de oxidação catalítica do monóxido de carbono em presença de catalisadores metálicos é ainda objeto de controvérsia, apesar do elevado número de trabalhos sobre o assunto, a maioria deles referentes a condições experimentais afastadas das observadas nas aplicações industriais. Os mecanismos normalmente propostos (L-H e E-R) não permitem ter em conta satisfatoriamente alguns aspectos básicos da reação, como por exemplo a variação das ordens dos reagentes com a temperatura.

Estudos recentes dos espectros de adsorção de I.R. do monóxido de carbono adsorvido sobre metais e ligas metálicas do grupo da Pt revelam a existência de duas formas básicas do monóxido de carbono adsorvido. Esta constatação, associada à existência de um efeito "ensemble" e de um efeito "ligand" simultâneos, permite não só interpretar as características básicas da adsorção do CO em ligas bimetálicas como também evidencia uma diferença básica de comportamento de cada uma das formas adsorvidas.

Por outro lado, a observação da ocorrência do fenómeno de auto-oscilações no sistema CO-Pt levou a uma reavaliação dos mecanismos normalmente aceites para a reação, tendo

sido demonstrado que tal fenômeno pode ser explicado em termos de uma sequência de reações envolvendo duas formas competitivas de adsorção para o CO, das quais apenas uma é reativa.

A luz destas observações é proposto um novo mecanismo para a reação de oxidação catalítica do monóxido de carbono em catalisadores metálicos e bimetálicos do grupo da Pt, bem como uma nova equação da taxa para a reação, deduzida a partir das aproximações usuais em análise cinética. A validade do mecanismo proposto foi testada a partir de um conjunto de dados cinéticos, obtidos num reator tubular integral, com catalisadores Pd/SiO₂ e Pd-Au/SiO₂. Com vista ao cálculo da conversão, a mistura gasosa à saída do reator, formada por CO/CO₂/N₂/O₂, foi analisada pela técnica de cromatografia gasosa com DCT, num sistema de duas colunas em série, uma de Porapak Q e outra de Peneira Molecular 5A. A otimização dos parâmetros cinéticos foi feita por um método integral de análise, usando os valores da conversão versus velocidade espacial.

Apesar das dificuldades experimentais, associadas ao caráter fortemente exotérmico da reação e a problemas de reativação do catalisador, os resultados obtidos mostram um bom ajuste com a equação da taxa usada, para a faixa de temperaturas de 140 a 165^oC, para os dois catalisadores empregados. O comportamento dos parâmetros cinéticos é compatível com os efeitos "ligand" e "ensemble" no caso da liga bimetálica.

SUMMARY

The catalytic oxidation of carbon monoxide has been the subject of a great scientific and technological interest, for its use in gas purification and as a model reaction for the class of catalytic oxidation reactions.

The mechanism of the reaction is still subject of controversy, the most used mechanisms (L-H and E-R) not allowing a satisfactory interpretation of the kinetic aspects of the reaction.

Infrared spectra of carbon monoxide on palladium and palladium-gold alloys show the existence of two adsorbed species of the CO on the surface. The fundamental aspects of the CO adsorption have been interpreted by both ligand and ensemble effects. The ligand effect influences the binding energy of linear adsorbed form of CO, the ensemble effect influences the amount of CO adsorbed as bridged form.

A mechanism assuming two forms of chemisorbed CO has also been reported to explain qualitatively the observed oscillatory behavior of the carbon monoxide oxidation reaction on platinum.

Based on these observations, a mechanism is proposed for the catalytic oxidation of CO on metallic and bimetallic catalysts of the Pt-Group. The mechanism assumes two different adsorbed forms of CO on the surface, the bridged one being the reactive form.

The validity of this mechanism was tested using a

set of integral conversion data, obtained in an isothermal tubular reactor. The kinetic parameters were optimized by a non-linear integral optimization of conversion versus space velocity.

Although the experimental set cannot be considered a complete one, the results show a good adjustment for the temperatures of 140^o-165^oC, for both catalysts. The behaviour of the kinetic parameters is consistent with the expected ligand and ensemble effects.

1 - INTRODUÇÃO

A reação de oxidação catalítica do monóxido de carbono é de grande interesse tecnológico e científico.

Uma das principais aplicações da oxidação catalítica do CO é a pós-combustão catalítica dos gases de escapamento de veículos automóveis. Devido ao enorme volume de catalisador associado a esta aplicação, e às implicações econômicas e ambientais do problema, o esforço de desenvolvimento e otimização de catalisadores nesta área tem sido considerável. Por questões de custo e de atividade catalítica, a solução adotada envolve normalmente o recurso a catalisadores formados por ligas à base de metais do grupo da platina. Outro exemplo de aplicação tecnológica da mesma natureza é a remoção seletiva do monóxido de carbono em operações metalúrgicas, onde a presença do metano não pode ser tolerada.

A oxidação catalítica do CO é normalmente considerada como sendo uma reação com um mecanismo relativamente simples, visto que envolve apenas moléculas diatômicas e a formação dos produtos deve ocorrer através de um número presumivelmente pequeno de etapas. Desde que a reação foi primeiramente investigada por Langmuir em 1922, os estudos sobre a oxidação catalítica do CO sobre a platina e metais do grupo da platina tem sido realizados a diferentes níveis.

Por um lado, o recurso a técnicas instrumentais como a desorção térmica, a difração de elétrons de baixa energia, etc., tem sido usado para o estudo da interação de ambos os gases reagentes com cristais e superfícies limpas, a pressões extremamente baixas. Estes estudos conduziram a uma in

interpretação da cinética da reação em termos de mecanismos relativamente simples, do tipo Langmuir-Hinshelwood ou Eley-Rideal.

Por outro lado, diferentes estudos tem sido conduzidos sobre as formas de adsorção dos reagentes nos metais e ligas bimetálicas, usando sobretudo técnicas de espectroscopia de infravermelho, a baixas e médias pressões, com vista a obter informações fundamentais sobre o processo em condições mais próximas das aplicações industriais.

Os poucos estudos cinéticos encontrados na literatura para condições "reais" de pressão dos reagentes evidenciam, por sua vez, um comportamento cinético que nem sempre é explicável em termos dos mecanismos simples acima citados.

Apesar do enorme volume de informação disponível sobre a reação de oxidação do monóxido de carbono, tudo indica que o mecanismo desta reação ainda não pode ser considerado como perfeitamente esclarecido. Em apoio desta afirmação podem citar-se estudos relativamente recentes sobre o caráter auto-oscilatório da reação de oxidação do monóxido de carbono sobre a platina, caráter esse que não pode de modo algum ser explicado em termos de mecanismos L-H ou E-R.

Em face destas observações parece indicado um estudo da reação em questão que, partindo de uma análise das diferentes informações disponíveis, e apoiando-se em dados cinéticos obtidos em catalisadores típicos bem caracterizados em condições experimentais de pressão e temperatura "reais", vise a contribuir para o esclarecimento do mecanismo da reação.

Dentro das suas limitações inerentes o presente trabalho propõe-se então a :

- Apresentar uma análise daqueles aspectos que possam contribuir para a formulação do mecanismo da reação, à luz do estudo da literatura mais recente;
- Obter dados cinéticos sobre a reação, à pressão atmosférica e para a faixa de temperaturas onde as contradições observadas entre os mecanismos já estudados e os dados cinéticos parecem mais acentuadas;
- Testar a validade do mecanismo ou mecanismos propostos a partir da análise dos dados cinéticos obtidos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Introdução

Dentre os catalisadores utilizados nas reações em fase heterogênea, os metais nobres são de particular interesse, visto que muitas reações de oxidação tem lugar por ação destes catalisadores metálicos. A oxidação da amônia, catalisada por metais do grupo da Pt, a oxidação do dióxido de enxofre, catalisada por metais do grupo da Pt e Au e a oxidação de álcoois e aldeídos, catalisada por metais do grupo da Pt, Ag e Au, são alguns dos muitos exemplos que podem ser citados¹.

O interesse em usar catalisadores bimetálicos para estas e outras reações catalisadas por metais provém do fato de que as ligas, além de oferecerem uma maneira mais ou menos contínua para alteração das propriedades catalíticas por variação da sua composição, apresentam maior seletividade em relação ao constituinte mais ativo, nos casos onde há possibilidade de múltiplas formas de adsorção dos reagentes à superfície. O efeito de liga, influenciando a atividade catalítica, pode constituir também um modo eficaz de redução do custo do catalisador.

Para que se possa verificar a influência da liga sobre a atividade catalítica é necessário, antes de tudo, analisar os fatores relacionados com a superfície dos catalisadores que provocam ou são responsáveis pelos fenômenos de adsorção ou interação adsorbato-adsorvente, verificando a seguir como estes mesmos fatores serão alterados no caso em que o catalisador é uma liga bimetálica.

Outro fato que parece importante ser discutido diz respeito às perturbações eletrônicas e geométricas que acompa

nham o processo de adsorção. A análise da cinética de um processo da catálise heterogênea pressupõe um conhecimento, tão exato quanto possível, das formas de adsorção possíveis para as moléculas participantes, uma vez que no mecanismo de reação estas formas certamente estarão envolvidas.

Até alguns anos atrás os conhecimentos disponíveis sobre os processos elementares das reações de catálise heterogênea eram muito limitados. Hoje, a partir de técnicas recentemente desenvolvidas de tratamento e análise da superfície e das espécies adsorvidas², é possível obter informações sobre tais processos, em particular no que se refere às propriedades da superfície em relação à adsorção dos reagentes, à interação dos reagentes na superfície, assim como ao possível mecanismo da reação.

Muito embora as condições usadas nestes estudos fundamentais estejam normalmente longe daquelas encontradas nas aplicações industriais, no que diz respeito ao estado da superfície - estrutura e grau de limpeza - e às pressões aplicadas, os resultados de tais estudos são essenciais para a análise do mecanismo das reações de catálise heterogênea, como será demonstrado no decorrer deste trabalho.

2.2 - Fatores que afetam a atividade catalítica de metais

Ainda hoje, apesar do grande esforço feito no sentido de se entender como agem os catalisadores, a escolha do melhor catalisador para uma determinada reação é um processo de natureza essencialmente empírica.

Numerosos métodos de estudo dos fenômenos de superfície (Anexo 1) se encontram à disposição dos pesquisadores^{2,3}, sem que no entanto se tenha chegado ainda a uma conclusão definitiva quanto às propriedades das superfícies que são determinantes para a quimisorção e catálise.

Uma vez que a natureza dos compostos intermediários e o curso das reações à superfície são estabelecidas pela natureza dos sítios ativos sobre a superfície, a natureza química e geométrica destes sítios ativos e o seu relacionamento com a estrutura da superfície são questões que necessitam ser esclarecidas.

Experimentalmente observa-se que os metais de transição, particularmente os do grupo VIII B da tabela periódica, apresentam alta atividade catalítica nas reações de oxidação. Resta saber quais são as propriedades destes materiais responsáveis pelos sítios ativos à superfície sobre os quais os reagentes podem ser quimisorvidos de forma adequada a uma posterior interação com formação dos produtos.

Apenas conhecer, conforme mostra a Tabela 2.1, quais os gases que podem ser quimisorvidos na superfície metálica, não dá informações diretas a respeito da atividade catalítica.

Uma conclusão que se pode contudo tirar imediatamente a partir da comparação dos dados da Tabela 2.1 com as observações experimentais é a de que a simples capacidade de adsorção dos reagentes por um dado metal não garante que esse metal seja necessariamente um catalisador adequado para uma dada reação. Assim, por exemplo, embora os metais dos grupos

A, B1, B2 e C tenham a capacidade de adsorver tanto o CO como o O₂, sō os metais do grupo B2 tem sido usados como catalisadores para a oxidaçāo do monóxido de carbono.

Tabela 2.1 - Classificaçāo dos metais de acordo com sua habilidade em quimisorver os gases⁴.

Grupo	Metais	Gases						
		O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
A	Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta	+	+	+	+	+	+	+
	Cr, Mo, W, Fe	+	+	+	+	+	+	+
B ₁	Ni, CO	+	+	+	+	+	+	-
B ₂	Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	-	-
C	Al, Mn, Cu, Au	+	+	+	+	-	-	-
D	K	+	+	-	-	-	-	-
E	Mg, Ag, Zn, Cd,	+	-	-	-	-	-	-
	In, Si, Ge, Sn	+	-	-	-	-	-	-
	Pb, As, Sb, Bi	+	-	-	-	-	-	-

- Quimisorçāo fraca ou nāo observada
+ Quimisorçāo forte

Atravēs de observaçōes experimentais tem-se procurado correlacionar as propriedades catalíticas dos metais com uma sērie de propriedades dos materiais, conforme se mostra sumariamente na Tabela 2.2.

Tabela 2.2.- Algumas Correlações usadas em Catálise a partir de 1900⁵.

Data	Conceitos fundamentais	Alguns Nomes Associados
1910	Compostos intermediários instáveis à superfície	Sabatier
1920	Inperfeições da rede cristalina	Muitos
1925	Sítios ativos à superfície	Taylor
1930	Propriedades geométricas da superfície	Balandin, Beeck
1950	Propriedades eletrônicas dos metais	Boudart, Beeck
1960	Compostos intermediários instáveis à superfície e sítios ativos à superfície	Sabatier, Taylor

O fator geométrico tem-se referido normalmente apenas ao efeito do espaçamento de rede cristalina sobre a catálise; no entanto outros fatores podem aqui ser incluídos, como o arranjo dos átomos na face exposta à superfície, as distorções na rede cristalina e o estado de dispersão dos catalisadores suportados.

Das distorções da rede cristalina, os deslocamentos em um cristal são os mais comumente relacionados com a atividade catalítica.

As correlações clássicas entre propriedades catalíti

cas e propriedades eletrônicas, por sua vez, tem-se baseado nas propriedades do interior da massa metálica, usadas para interpretar os fenômenos de superfície. No entanto, diferentes faces de um mesmo cristal, com os mesmos fatores eletrônicos, podem apresentar diferentes atividades catalíticas para uma dada reação¹. Desta forma, fica evidente que todos estes fatores não podem ser encarados de forma isolada, uma vez que existem sobreposições entre eles.

Com o advento da cristalografia por raio X este fato ficou ainda mais claro, pois percebeu-se que existem inúmeras imperfeições na rede cristalina, algumas das quais podem introduzir mudanças substanciais na geometria da superfície, alterando simultaneamente as propriedades microscópicas eletrônicas.

O que em suma se verifica é que as informações sobre os estados de superfície dos metais ainda não estão suficientemente desenvolvidas para servir como base para teorias da atividade catalítica e menos ainda em ligas bimetálicas, onde o comportamento é, como seria de esperar, mais complexo.

2.3 - As ligas bimetálicas

Muitos dos conceitos importantes associados ao estudo da superfície das ligas são similares aos dos metais, comentados anteriormente. No entanto, é de se esperar que um catalisador contendo dois componentes metálicos apresente um comportamento mais complexo na adsorção de gases do que quando somente um componente está presente, já que a intensidade da quimisorção pode ser uma função da composição da superfí-

cie.

Como tem sido verificado experimentalmente, e como seria de esperar a partir de considerações de natureza basicamente termodinâmica^{6,9}, a superfície de uma liga bimetálica não apresenta necessariamente a mesma composição que o interior da liga. Assim, por exemplo, para o sistema Pd-Ag a grande diferença na energia livre à superfície dos dois componentes metálicos conduz ao enriquecimento da superfície com Ag, de acordo com o modelo das soluções regulares. Um estudo experimental¹⁰ permitiu confirmar este fato, evidenciando o grau de enriquecimento da superfície com Ag, conforme mostra a Figura 2.1.

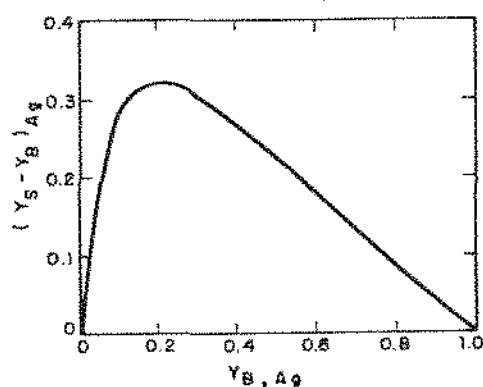


Figura 2.1 - Desvio da composição da liga Pd-Ag na superfície em relação à composição no interior da liga¹⁰.

Y_S , Y_B - fração atômica do metal na superfície e no interior da liga.

No caso de ligas metálicas usadas como catalisadores, a existência do equilíbrio dinâmico com o gás quimisorvidos,

do deve levar igualmente a diferenças entre a composição da superfície e a composição média¹¹. A composição real da superfície pode ser qualitativamente predita de acordo com a regra que a superfície será enriquecida com o metal que forma as ligações na quimisorção mais fortes com o gás a adsorver.

Apesar dos inúmeros trabalhos publicados sobre as propriedades de ligas bimetálicas consistindo de um elemento do Grupo VIII e outro geralmente do Grupo IB, ainda se está longe de poder predizer para tais ligas a energia de ativação e a seletividade da liga para uma dada reação, sem que a mesma seja testada experimentalmente.

Para racionalizar os desvios observados entre o comportamento catalítico das ligas metálicas binárias e o comportamento que seria de se esperar caso houvesse apenas uma mistura mecânica dos componentes metálicos, foram formulados por Sachtler e outros⁷ dois princípios básicos:

- o princípio geométrico, chamado de efeito "ensemble"
- o princípio de interação eletrônica, chamado de efeito "ligand".

O termo "ensemble" se refere ao átomo ou conjunto de átomos da superfície do catalisador requeridos para a adsorção. Por exemplo, uma molécula de O_2 adsorvida sobre Ag ou Au na forma molecular requer apenas um átomo de metal, mas uma adsorção dissociativa, resultando em dois íons O^{2-} , irá requerer 4 elétrons, e como cada átomo de Ag é capaz de doar apenas um elétron, é de supor que a quimisorção dissociativa requererá um "ensemble" de quatro átomos adjacentes de Ag.

O princípio geométrico tem uma aplicação lógica à catalise na predição da mudança de seletividade observada quando se dilui um metal ativo com um inativo (incapaz de adsorver um reagente). À medida que se aumenta a diluição do metal ativo é de se esperar que a seletividade diminua, para aquelas reações que requerem os maiores "ensembles".

O efeito "ligand" é definido como a mudança na energia de ligação de um adsorbato sobre um átomo A à superfície, quando este estiver circundado total ou parcialmente por átomos B, numa liga binária AB. Sob o ponto de vista eletrônico, alguma separação de carga deve ocorrer entre os átomos A e B da liga, e a densidade eletrônica de um átomo à superfície será dependente da eletronegatividade do seu vizinho.

O efeito "ligand" deve ser dominante nos casos onde a reação catalítica não requer múltiplos sítios para adsorção dos reagentes à superfície. Assim, por exemplo, para a reação $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ sobre a liga Pd-Au¹², verificou-se que, à medida que o conteúdo da liga em Au aumenta, a energia de ativação para a reação diminui, presumivelmente porque a energia de ligação dos átomos de O_2 à superfície é dominada por um efeito "ligand".

No caso da reação de oxidação do monóxido de carbono é de se esperar que ambos os efeitos comentados, o "ensemble" e o "ligand" estejam envolvidos. O efeito "ensemble" ou geométrico estaria ligado às várias formas de adsorção do CO e O_2 , enquanto que o efeito "ligand" estaria relacionado com a energia de adsorção destas espécies.

2.4 - Oxidação catalítica do CO: comportamento adsortivo dos reagentes

2.4.1 - Adsorção do monóxido de carbono sobre metais e ligas bimetálicas

A análise do mecanismo de uma dada reação catalítica pressupõe o conhecimento da forma como os reagentes e produtos podem ser adsorvidos na superfície catalítica, bem como da sua influência mútua.

Dos estudos de adsorção do CO por métodos espectroscópicos deduz-se que normalmente a adsorção tem lugar na forma molecular, embora algumas vezes seja observada uma tendência à dissociação. Entretanto, como não há evidências na literatura a respeito da participação de CO adsorvido dissociativamente na formação catalítica do CO_2 , este efeito não será aqui discutido.

A temperatura é um fator de importância na adsorção do CO. A Figura 2.2 mostra as isotermas de adsorção do CO sobre Pd, a diferentes temperaturas, determinadas por Matsushima e alii¹³ por desorção Flash.

Analisando-se unicamente a influência da temperatura nos dados obtidos por este autor, percebe-se que, às temperaturas usadas no presente trabalho (da ordem de 450K), a adsorção do CO é ainda forte, muito embora o grau de cobertura diminua rapidamente com o aumento da temperatura.

Outra observação interessante diz respeito à interação observada com o O_2 . Quando a pressão parcial do CO é supe

rior à do O_2 , a quantidade de CO adsorvida é aproximadamente igual à observada para o CO puro. No entanto, a quantidade de CO adsorvida para o sistema CO/ O_2 /Pd cai rapidamente para valores bem menores do que para o sistema CO/Pd quando se tem $P_{CO} \approx P_{O_2}$, anulando-se praticamente para $P_{CO} < P_{O_2}$.

Estas observações podem ser interpretadas qualitativamente admitindo que para $P_{CO} > P_{O_2}$ a taxa da reação de oxidação é baixa, devido ao efeito inibidor do CO, de modo que a reação não afeta a adsorção do CO. Pelo contrário, para $P_{CO} < P_{O_2}$, a adsorção do CO é fortemente afetada pela reação de oxidação, pois o efeito inibidor do CO é reduzido.

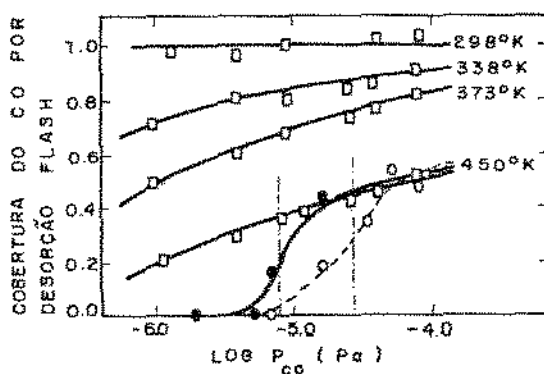


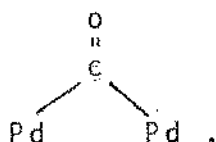
Figura 2.2. - Isoterma de adsorção do CO sobre Pd¹³.

(=) - sem oxigênio

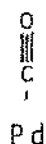
(o) - com oxigênio - $P_{O_2} = 7,74 \cdot 10^{-6}$ Pa, 450K

(o) - com oxigênio - $P_{O_2} = 2,67 \cdot 10^{-5}$ Pa, 450K

Utilizando métodos de espectroscopia de infra-vermelho Eischens e Pliskin¹⁴ verificaram a existência de várias bandas no espectro do CO quimisorvido sobre Pd suportado em Sílica, conforme mostra a Figura 2.3. As bandas produzidas na região de 5,2-5,5 μ foram atribuídas pelos autores ao CO quimisorvido na forma de ponte, ou seja,



e as produzidas na região de 4,8-5,0 μ ao CO quimisorvido na forma linear,



Os espectros representados na Figura 2.3 mostram ainda o efeito do aumento do grau de cobertura da superfície sobre a quimisorção do CO. Com a hipótese que o espectro E corresponde à cobertura completa, isto é, 100%, as coberturas da superfície calculadas a partir das intensidades integradas das bandas são: (A) - 20%; (B) - 45%; (C) - 65%; (D) - 85%.

Na Figura 2.3 observa-se um deslocamento na posição das bandas de menor frequência à medida que o grau de cobertura aumenta. Segundo os autores este fato não se refere ao aparecimento de novas formas de adsorção, mas apenas a interações adsorbato-adsorbato, que se tornam mais fortes à medida que aumenta o grau de cobertura à superfície.

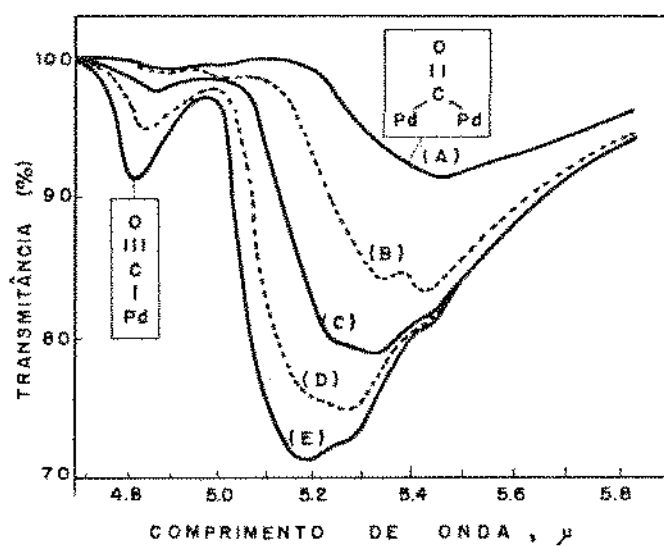


Figura 2.3 - Espectro infra-vermelho do CO adsorvido sobre Pd suportado¹⁴.

Grau de cobertura à superfície:

$$A = 0,20$$

$$B = 0,45$$

$$C = 0,65$$

$$D = 0,85$$

$$E = 1,00$$

As conclusões obtidas por Eischens e Pliskin foram confirmadas e ampliadas por Kugler e Boudart¹⁵, num trabalho sobre a adsorção do CO em catalisadores de Pd/SiO₂ e de Pd-Au/SiO₂.

Da mesma forma que nos estudos pioneiros de Eischens e alii, foram igualmente observadas duas bandas no espectro de IR do monóxido de carbono adsorvido sobre Pd suportado em SiO₂, conforme se vê na Figura 2.4. Comparando as Figuras 2.3 e 2.4 percebe-se uma certa discordância entre as posições das bandas encontradas pelos diferentes autores. Este fato tem sido atribuído entre outros, ao efeito do tamanho da partícula e à técnica usada na preparação da amostra^{15,16}. As amostras de catalisador de Pd usadas por Kugler e Boudart apresentavam uma dispersão de 60%, correspondendo a partículas metálicas de ca. 1,5nm.

Na Figura 2.4 as curvas 1,2 e 3 referem-se a um grau de cobertura da superfície extremamente baixa; após a adsorção do CO, a pressão deste no sistema era tão baixa que não podia ser medida (0,00 Torr). Como se vê, uma banda centrada a 1890cm⁻¹ domina o espectro para pressões inferiores a 10⁻² Torr.

O aumento da pressão do CO provoca mudanças significativas do espectro. A 0,02 Torr (curva 4) aparece uma banda a 2080cm⁻¹ e uma outra a 1900cm⁻¹, as quais, com o aumento da pressão (curvas 5 e 6), aumentam de intensidade, deslocando-se para frequências mais elevadas.

Quando o CO gasoso é removido por evacuação (curva 7)

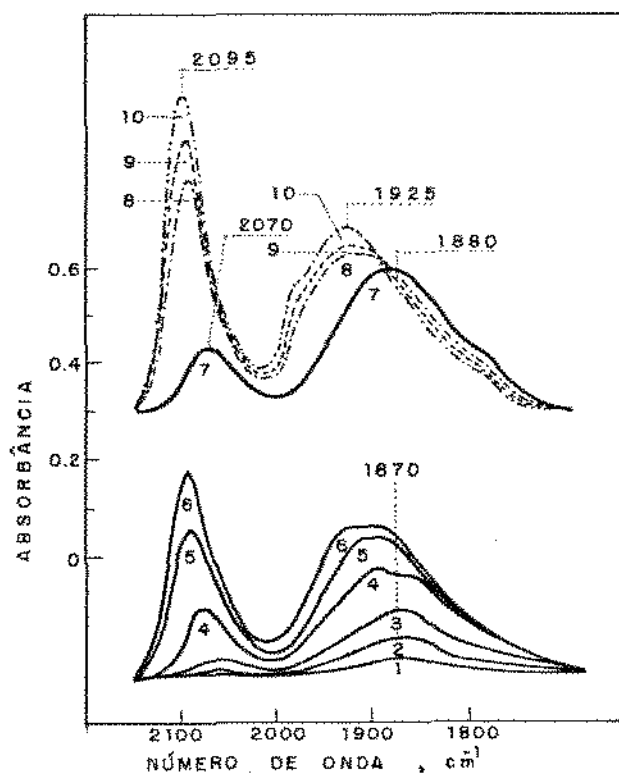


Figura 2.4 - Adsorção do monóxido de carbono sobre Pd suportada em SiO_2 ¹⁵.

Espectros: (1-3) - 0,00 Torr

(4) - 0,02 Torr

(5) - 0,85 Torr

(6) - 7,48 Torr

(7) - Depois de evacuação por 1 h,
 $1 \cdot 10^{-5}$ Torr

(8) - 7,50 Torr

(9) - 50,0 Torr

(10) - 300,1 Torr

observam-se praticamente duas bandas atribuídas ao CO adsorvido irreversivelmente, uma de grande intensidade, a 1880cm^{-1} , e outra de menor intensidade, a 2070cm^{-1} . Um novo aumento da pressão do CO (curvas 8,9 e 10) provoca novamente aumento da intensidade das bandas; simultaneamente a banda de baixa frequência desloca-se constantemente para frequências mais elevadas, enquanto que a banda de alta frequência se mantém centrada a 2000cm^{-1} .

Como Kugler e Boudart mostraram, as alterações da banda de baixa frequência, essencialmente formada por CO adsorvido irreversivelmente, são devidas a interações adsorbato-adsorbato. Pelo contrário, a banda de alta frequência pode ser considerada como a sobreposição de duas bandas elementares não interativas, uma de baixa intensidade correspondente ao CO adsorvido irreversivelmente, e outra, de intensidade variável com o grau de cobertura, e correspondente ao CO adsorvido reversivelmente.

A Figura 2.5 mostra os resultados obtidos por Kugler e Boudart para o caso da adsorção do CO em partículas de ligas de Pd-Au suportadas em SiO_2 (tamanho das partículas metálicas de 1,5 a 4,5 nm), para diferentes concentrações de Pd na liga, tal como indicado na figura.

As variações da composição da liga afetam tanto a posição como a intensidade das bandas do espectro do CO adsorvido. Os máximos das bandas para o Pd puro (curva 100) são, como se viu, de 2095 e 1900cm^{-1} . Quando a concentração do Pd na liga diminui, a posição da banda de maior frequência é des

locada para frequências mais baixas. Para baixas concentrações de Pd, esta banda de alta frequência desdobra-se em duas, com o aparecimento de uma banda a 2115cm^{-1} devida à adsorção do CO sobre o Au.

A diminuição da concentração do Pd na liga provoca igualmente um deslocamento da posição da banda de baixa frequência para frequências mais elevadas, efeito este que pode ser explicado, como se viu, por interações adsorbato-adsorbato.

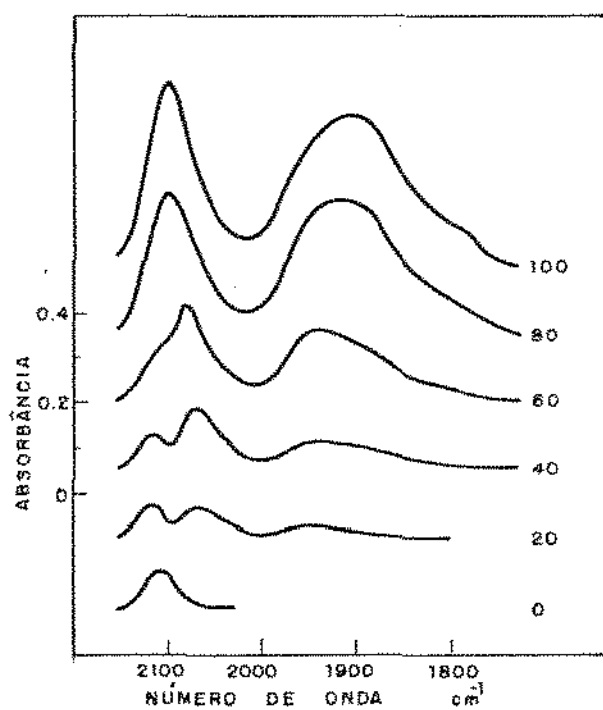


Figura 2.5 - Espectro de IR do CO adsorvido sobre ligas Pd-Au com várias composições¹⁵.

$$P_{\text{CO}} = 7,50 \text{ Torr}$$

A partir dos espectros correspondentes ao CO adsorvido irreversivelmente na liga, obtidos após evacuação do CO, os autores verificaram que a intensidade da banda de alta frequência varia linearmente com a percentagem de Pd na liga, enquanto que a da banda de baixa frequência varia com o quadrado da percentagem de Pd na liga.

Os efeitos observados na adsorção do CO em ligas de Pd-Au foram explicados por Kugler e Boudart em termos de um efeito "ligand" e de um efeito "ensemble" sobrepostos.

O efeito "ligand" seria responsável pela deslocação da posição da banda de alta frequência, correspondente essencialmente ao CO adsorvido reversivelmente, para baixas frequências, observada quando a percentagem de Pd na liga diminui. Uma diminuição da percentagem de Pd provocaria uma diminuição do calor de adsorção, ou seja, uma diminuição da força da ligação CO-Pd, e, por consequência uma redução da frequência da banda associada. De acordo com a observação feita de que a intensidade da banda irreversível de alta frequência varia linearmente com a percentagem de Pd na liga, pode-se concluir que a banda de alta frequência corresponde a uma adsorção do CO em que cada molécula de adsorbato aparece associada a um átomo de Pd (forma linear).

O efeito "ensemble", por sua vez, seria responsável pelo efeito da percentagem de Pd na liga sobre a intensidade da banda de baixa frequência, que, como se viu, varia quadraticamente com a percentagem de Pd. Embora os autores concluam apenas que esta banda corresponderia a uma adsorção de CO em

que cada molécula do adsorbato estaria associada a vários átomos de Pd, pode-se, de acordo com Eischens e Pliskin¹⁴, admitir que na realidade cada molécula de CO está associada a dois átomos de Pd (forma de ponte), o que estaria em conformidade com o fato de que, com a formação da liga, a probabilidade da ocorrência à superfície de pares adjacentes de átomos de Pd é proporcional ao quadrado da percentagem de Pd.

2.4.2 - Adsorção de O₂ sobre metais e ligas bimetálicas

A adsorção do oxigênio sobre metais (especialmente do grupo da Pt) é ainda mais complexa que a do CO, uma vez que podem ocorrer tanto a adsorção molecular como a quimisorção dissociativa ou até mesmo formação de óxido¹⁷⁻²⁰.

Experimentos de desorção Flash²⁰ mostraram que a desorção do oxigênio ocorre em uma forma molecular, com o máximo ocorrendo por volta de 520°C, para altas coberturas (Figura 2.6).

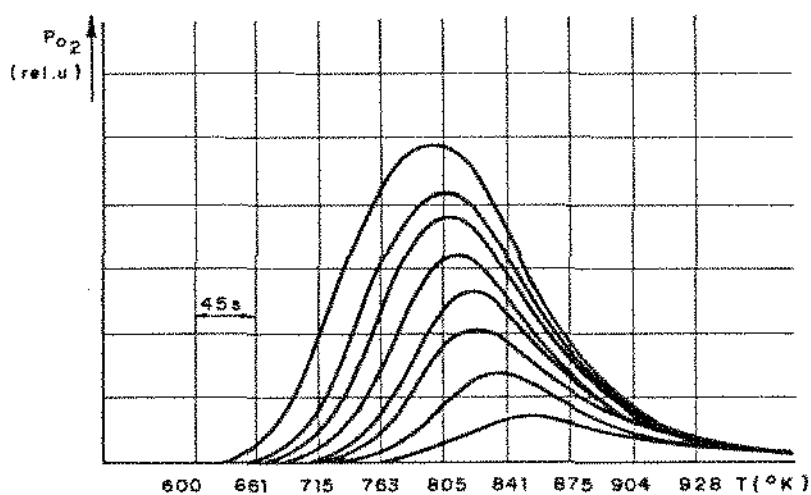


Figura 2.6 - Espectro de desorção flash do O₂ usando fios de Pd com diferentes graus de cobertura à superfície²⁰.

Para graus de cobertura menores, o máximo do pico é deslocado para temperaturas maiores. De uma detalhada análise do espectro de desorção em função da temperatura e grau de cobertura chegou-se à conclusão que o processo de desorção apresentava uma taxa de ordem 2, indicando que o oxigênio é adsorvido no estado atômico. A desorção de oxigênio na forma atômica não foi verificada.

A adsorção dissociativa do oxigênio sobre os metais do grupo de Pt também foi verificada por outros autores¹⁷, que acentuam ainda que esta forma de adsorção ocorre a temperaturas acima de 100K.

Outro fato verificado é que o oxigênio adsorvido à superfície exibe uma mobilidade muito menor que o CO adsorvido¹⁷. Chegou-se a esta conclusão através do coeficiente de adesão que no caso do CO se mantém alto até altos graus de cobertura, o que não ocorre com O₂.

Enquanto que de acordo com Ertl e alii¹⁷ a desorção térmica do O₂ ocorre à temperaturas da ordem de até 1000K, para outros autores¹⁷ ela estender-se-ia até 1800K. Tal fato é atribuído à possibilidade do oxigênio ser quimisorvido ou incorporado à superfície. O fato do oxigênio ser incorporado à superfície é crítico para a reação de oxidação propriamente dita, uma vez que esta forma de adsorção só pode ser removida a altas temperaturas, o que provoca uma diminuição da atividade da superfície.

2.4.3 - O efeito do suporte

É fato conhecido que os suportes não são necessariamente inertes, podendo representar um papel importante na própria reação catalítica. Daí a necessidade de se tratar o suporte como parte integrante do catalisador metálico, fazendo-se a caracterização tanto do componente metálico, quanto do suporte.

Este efeito do suporte foi observado em experimentos realizados com a adsorção do monóxido de carbono sobre Pt suportado em sílica e γ -alumina, como se observa na Figura 2.7, a partir do espectro infravermelho de moléculas de CO adsorvidas¹⁴.

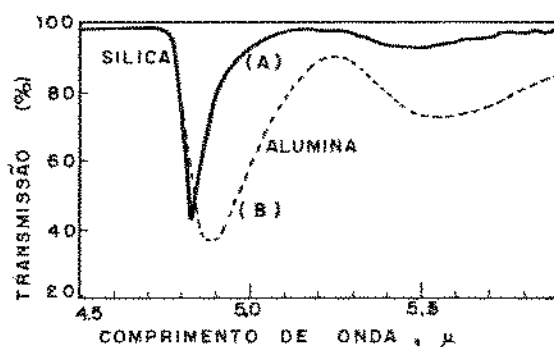


Figura 2.7 - Espectro do CO quimisorvido¹⁴ sobre:

(A) - Pt suportada em sílica

(B) - Pt suportada em alumina

Observaram-se diferenças marcantes tanto nas bandas próximas de $4,9 \mu$, atribuídas, como se viu, ao CO adsorvido na forma linear, como na intensidade das bandas próximas a

5,5 μ , atribuídas ao CO ligado na forma de ponte. A intensidade da banda de 5,5 μ , no espectro B, correspondente à alumina como suporte, indica que mais que a metade do CO quimisorvido neste caso se encontra numa estrutura de ponte, enquanto que não mais que 15% do CO adsorvido sobre Pt suportada em SiO_2 está nesta forma.

Não existe ainda uma interpretação clara do efeito do suporte sobre a estrutura do CO quimisorvido; no entanto, neste caso específico da adsorção do CO fica evidente que a alteração nas intensidades relativas das duas formas de adsorção deve trazer diferenças substanciais na cinética de oxidação do CO, dependendo de qual forma de adsorção é a reativa.

2.5 - Oxidação Catalítica do CO: Mecanismos de reação

A despeito do grande número de trabalhos publicados sobre os aspectos adsortivos do CO e O_2 em metais do grupo da Pt, já comentados anteriormente, o possível mecanismo da reação de oxidação do monóxido de carbono na presença de catalisadores metálicos é ainda objeto de controvérsia. Por outro lado, as informações correspondentes à cinética desta reação em presença de ligas bimetálicas são ainda muito escassas. As dificuldades associadas à reprodutibilidade do estado da superfície (pureza, cristalografia, etc) bem como a incerteza associada com a interpretação dos resultados obtidos a partir de diferentes métodos experimentais podem em parte explicar esta situação.

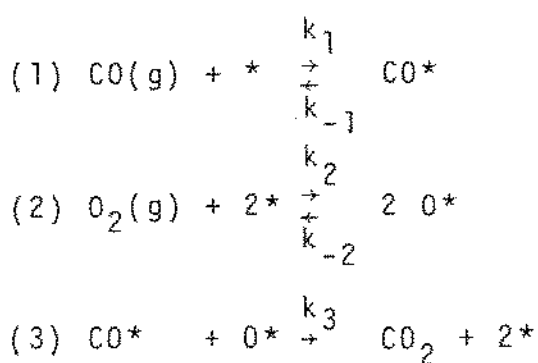
Ao analisar a literatura disponível fica, por outro lado, bem evidente a necessidade da realização de experiên-

cias cinéticas em condições mais reais (próximas das encontradas nas aplicações industriais), no que diz respeito ao estado de superfície, grau de limpeza, pressões aplicadas, etc., que permitam avaliar a aplicabilidade das conclusões obtidas nos estudos fundamentais sobre adsorção dos reagentes, discutidos acima.

Um dos trabalhos pioneiros sobre a reação de oxidação catalítica do CO foi realizado por Langmuir²¹ em 1922, que usou como catalisador fios de platina aquecidos. Neste trabalho são feitos comentários sobre o efeito inibidor do CO na reação, afirmando-se que a taxa da reação, nas condições experimentais usadas (pressão do CO na faixa de 3 a 30 bar e temperaturas da ordem de 500 a 600K), é proporcional à pressão do oxigênio e inversamente proporcional à pressão do CO.

Posteriormente ao trabalho pioneiro de Langmuir, muitos outros trabalhos sobre a cinética da oxidação catalítica do CO foram publicadas^{19,22-26}, usando diferentes tipos de catalisadores metálicos (Pt, Pd, Ir, Ru, Rh). Fundamentalmente, dois tipos de mecanismos tem sido propostos nestes trabalhos:

- Um primeiro tipo é essencialmente um mecanismo Langmuir-Hinshelwood, representado pelo seguinte esquema de reações:

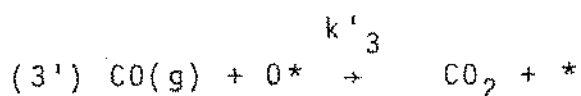
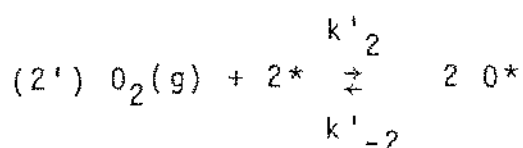
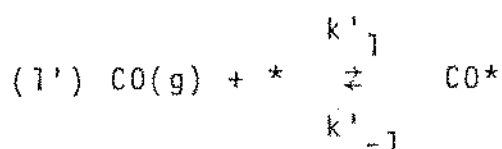


onde * denota um sítio ativo.

Com base neste mecanismo, e assumindo uma adsorção competitiva entre o CO e o O₂, obtêm-se uma equação da taxa da forma:

$$r = \frac{k P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}{(1 + K_1 P_{CO} + K_2 P_{O_2}^{1/2})^2} \quad (2.1)$$

- Um segundo tipo é um mecanismo Eley-Ridéal, com a reação entre o oxigênio quimisorvido e o CO gasoso, de acordo com o esquema de reações:



Com base neste mecanismo obtêm-se uma equação da taxa do tipo :

$$r = \frac{k P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}{1 + K_1 P_{O_2}^{1/2} + K_2 P_{CO}} \quad (2.2)$$

Na maior parte dos casos, os autores procuram esclarecer os resultados cinéticos admitindo que os dois mecanismos citados atuam competitivamente, embora não tenha sido de-

monstrado univocamente a aplicabilidade das equações (2.1) e (2.2)

Estas considerações podem ser ilustradas concretamente a partir dos resultados obtidos por Close e White¹⁹, que procuraram interpretar os dados cinéticos da oxidação catalítica do CO a partir de uma equação da taxa empírica do tipo:

$$r = k P_{CO}^m P_{O_2}^n \quad (2.3)$$

A Tabela 2.3 mostra os valores de m e n obtidos pelos autores.

Tabela 2.3 - Ordens da taxa de reação com respeito ao O₂ e CO em função da temperatura do catalisador¹⁹ Pd.

Região	T, K	Ordem do CO (m)	Ordem do O ₂ (n)
I	423	-0,61	1,02 ± 0,02
	425	-0,52	0,98 ± 0,02
	433	-0,45	0,78 ± 0,02
	453	-0,05 ± 0,21	0,23
II	473	0,95 ± 0,17	0,02 ± 0,12
	523	0,98 ± 0,20	-0,02
	573	1,01 ± 0,14	0,04
	623	0,96 ± 0,08	0,01
	673	0,91 ± 0,12	0,02
	723	0,65 ± 0,02	0,08
III	773	0,54	0,53 ± 0,02
	823	0,45	0,55
	873	0,68 ± 0,13	0,59 ± 0,10
	923	0,44	0,42

Como se vê, os resultados obtidos para a região II ($473\text{K} < T < 700$) podem ser perfeitamente explicados por uma equação da taxa do tipo (2.2), com $K_1 P_{O_2}^{1/2} \gg (K_2 P_{CO} + 1)$. Contudo, tanto os resultados da região I como os de região III são, em princípio, incompatíveis com uma equação dos tipos (2.1) e (2.2).

No presente trabalho (vd. Capítulo 4) é dada ênfase ao intervalo de temperaturas correspondentes à região I da Tabela 2.3. De acordo com Close e White, neste intervalo de temperaturas a ordem m do CO seria negativa, com o valor crescendo com a temperatura, enquanto que a ordem n do O_2 seria positiva, com o valor diminuindo com a temperatura. A temperatura de ca. 453K corresponderia a uma mudança de mecanismo para a reação.

2.6 - O caráter oscilatório da reação de oxidação catalítica do CO.

Um dos aspectos das reações de catálise heterogênea que ultimamente tem merecido a atenção dos pesquisadores diz respeito à possibilidade da existência de auto-oscilações. Um dos primeiros sistemas de catálise heterogênea em que foram observadas auto-oscilações foi justamente a reação de oxidação do CO em catalisadores de Pt²⁸.

O estudo do caráter auto-oscilatório de reações de catálise heterogênea é um domínio de grande interesse na medida em que: (a) Há evidência de que os estudos teóricos existentes sobre os estados oscilatórios não fornecem explicações

adequadas para as observações experimentais; (b) A associação da teoria e experiência pode fornecer meios para explorar o comportamento oscilatório com o propósito de discriminar mecanismos cinéticos rivais e, a partir daí, obter novas informações sobre a cinética da catálise; (c) As características oscilatórias intrínsecas de uma reação podem ser importantes para o projeto e operação de reatores comerciais²⁷.

O caráter oscilatório de uma reação catalítica manifesta-se normalmente pelo aparecimento de oscilações periódicas da composição, em condições isotérmicas, tal como está exemplificado na Figura 2.8.

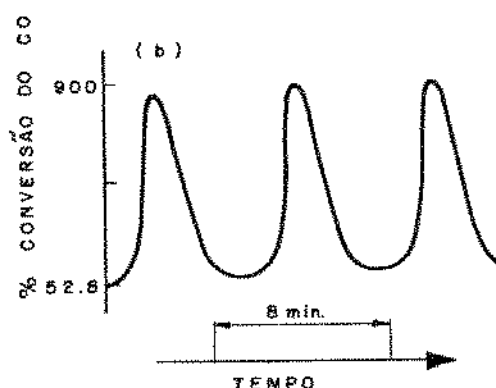


Figura 2.8 - Oxidação do CO sobre folha de Pt em um CSTR²⁷.

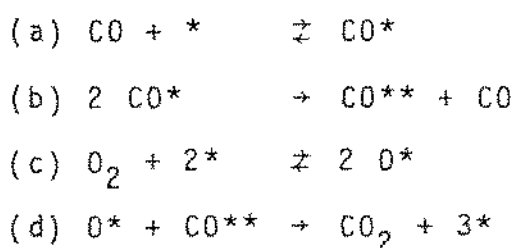
(alimentação de 1,75% CO em ar, 254°C, $\tau = 8$ min)

Em princípio, o caráter oscilatório de uma reação de catálise heterogênea pode ser atribuído a diferentes causas²⁶⁻²⁸:

- A energia de ativação de uma ou mais das reações que constituem o mecanismo varia com o grau de cobertura da superfície;
- Um ou vários reagentes existem sob mais do que uma forma adsorvida;
- Existência de reações secundárias não consideradas.

De acordo com Sheintuch e Schmitz²⁷ e Jayaraman e alii²⁶, as oscilações observadas para a oxidação catalítica do CO sobre a Pt e metais da mesma família não podem ser explicadas por uma variação da energia de ativação com o grau de cobertura da superfície, pelo menos na faixa experimental dos parâmetros em que tal fenômeno é observado.

O caso da oxidação catalítica do CO foi objeto de um estudo detalhado por parte de Sheintuch e Schmitz²⁷, que analisaram a possibilidade da existência de oscilações para diferentes mecanismos desta reação. Entre os mecanismos analisados, um dos únicos que permite explicar o caráter oscilatório da reação para a faixa de valores experimentais dos parâmetros é baseado na existência de duas formas adsorvidas do CO, de acordo com o seguinte esquema de reações:



É interessante notar que um tal mecanismo, construído para explicar o caráter oscilatório da reação, engloba praticamente todas as características discutidas a propósito da adsorção do CO. As duas formas adsorvidas do CO, CO* e CO**, corresponderiam à forma linear (com adsorção reversível) e a forma de ponte (com adsorção irreversível).

Estas considerações permitem concluir que na análise de dados cinéticos para a oxidação catalítica do CO deverá ser necessário considerar mecanismos mais complexos do que aqueles que até aqui tem sido usados. Por outro lado, o teste da validade de tais mecanismos, com vista ao estabelecimento de uma equação da taxa para uso no projeto de reatores, deverá ser feito a partir de dados cinéticos obtidos em condições "reais", isto é, para valores de composição, temperatura e pressão que se aproximem dos valores industriais.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 - Descrição geral do equipamento

A Figura 3.1 apresenta um esquema da montagem usada para a coleta de dados cinéticos da reação de oxidação catalítica do CO. Conforme se vê pela figura, a instalação de bancada construída compõe-se basicamente de um sistema para controlar e medir a vazão dos gases, um misturador, um reator com controle de temperatura e um sistema de análise de gases.

Os gases para o reator, com pureza da ordem de 99,5%, provêm de cilindros comerciais, sendo os cilindros de O₂ e N₂ da Oxigênio do Brasil e o de CO, de alta pureza, da White Martins.

Dos cilindros os gases percorrem uma linha em aço inox 316, com diâmetro de 1/8", sendo expandidos através de uma válvula reguladora de pressão (1), e passando por uma válvula reguladora de vazão (2) e medidor de vazão (3).

A presença do nitrogênio na mistura reagente destina-se não só a servir como gás de transporte e diluição mas também a aumentar a velocidade da mistura no reator, para se limitar os efeitos da transferência de massa e calor do fluido para a superfície exterior das partículas do catalisador, que como sabe são altamente dependentes das características de fluxo da mistura gasosa. Além disto, um aumento do número de Reynolds da mistura melhora a transferência de calor do reator para o banho termostático, necessária porque a reação é altamente exotérmica.

Uma vez fixadas as vazões dos gases, com a válvula (2) e com a ajuda do medidor (3), aqueles são enviados a um

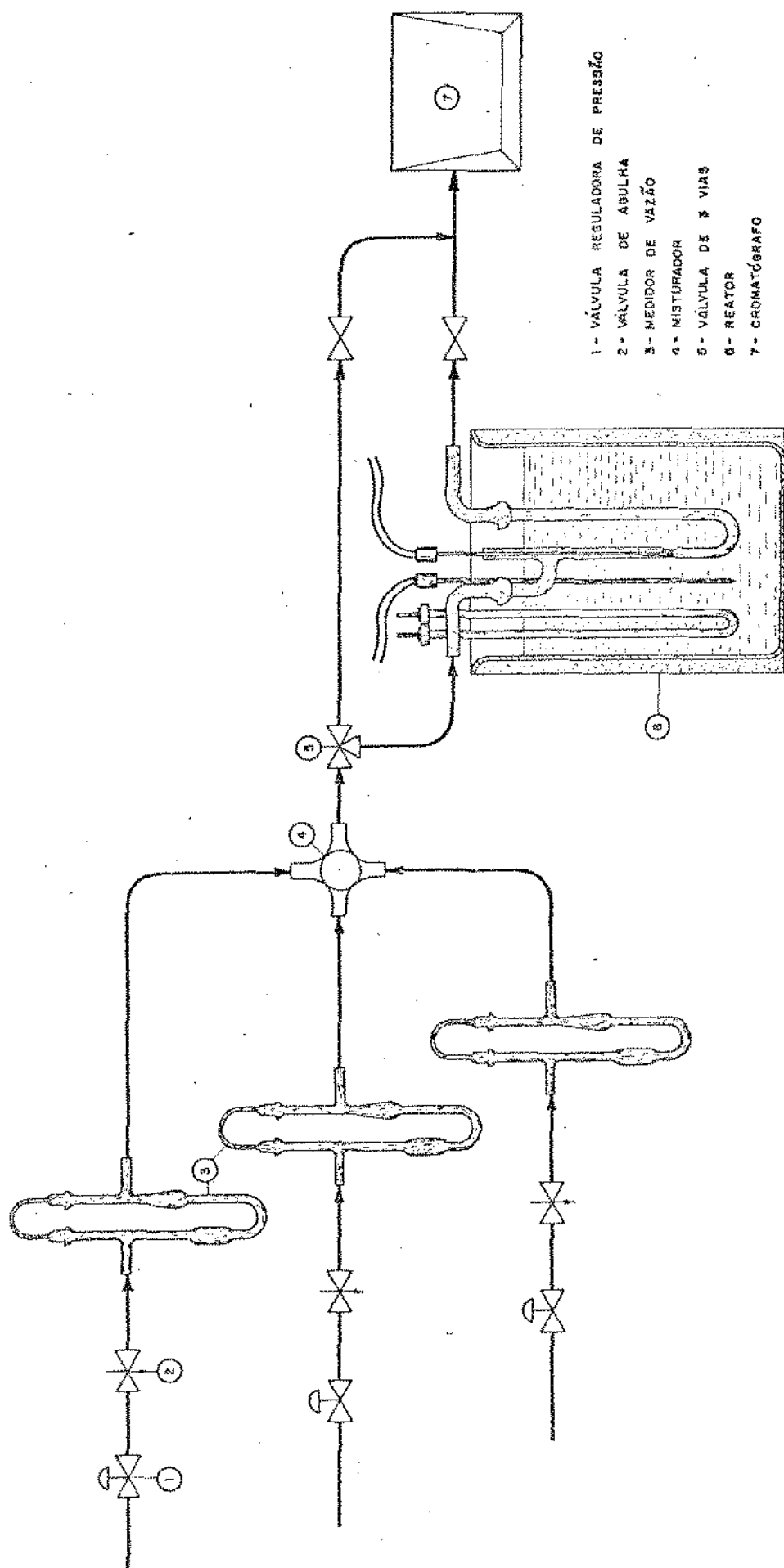


Figura 3.1 - Esquema da montagem para a coleta de dados cinéticos.

misturador (4), a partir do qual a mistura $\text{CO}/\text{O}_2/\text{N}_2$, através de uma válvula de 3 vias (5), pode ser dirigida quer para o reator (6), quer diretamente para o sistema de análise (7).

O envio dos gases diretamente para o sistema de análise, sem passar pelo reator, faz-se necessário para a calibração do sistema de análise.

A seguir cada um dos sistemas citados anteriormente é discutido em maior detalhe.

3.2 - Medidores de vazão

O sistema de medida da vazão dos gases inclui três medidores capilares, um para cada um dos gases da mistura reagente, isto é, CO , O_2 e N_2 . A Figura 3.2 mostra o esquema de um destes medidores.

O gás cuja vazão se pretende determinar é dirigido através de um capilar de 0,5mm de diâmetro interno, fixado entre os dois ramos de um manômetro em U, de vidro, através de duas juntas esféricas. Para um dado gás, a diferença de pressão registrada pelo manômetro varia com a vazão do gás.

Para se evitar o método de tentativa e erro na obtenção do comprimento e diâmetro do capilar adequados para as condições experimentais, foram utilizadas calibrações feitas com ar, obtidas por Haines²⁹ com medidores capilares idênticos aos construídos para este trabalho. As calibrações feitas pelo autor são apresentadas na Figura 3.3.

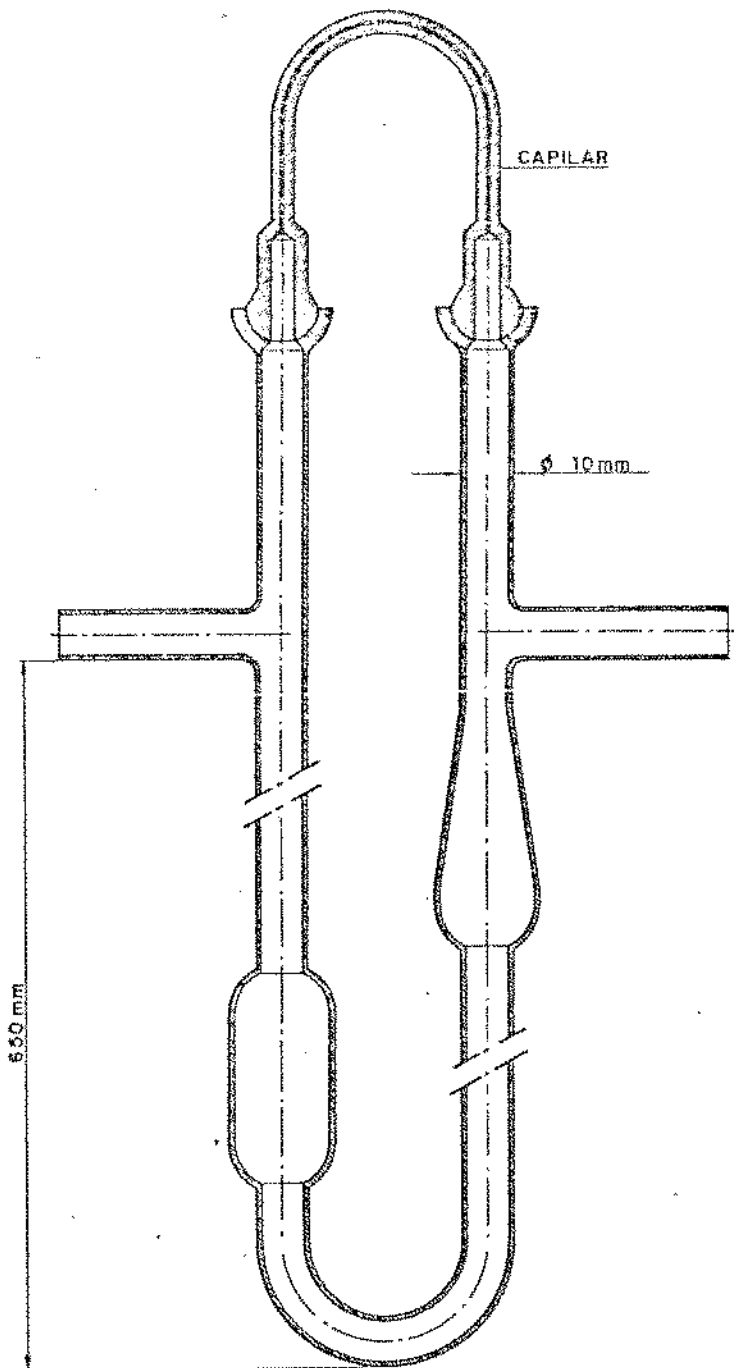


Figura 3.2 - Esquema do medidor capilar de vazão

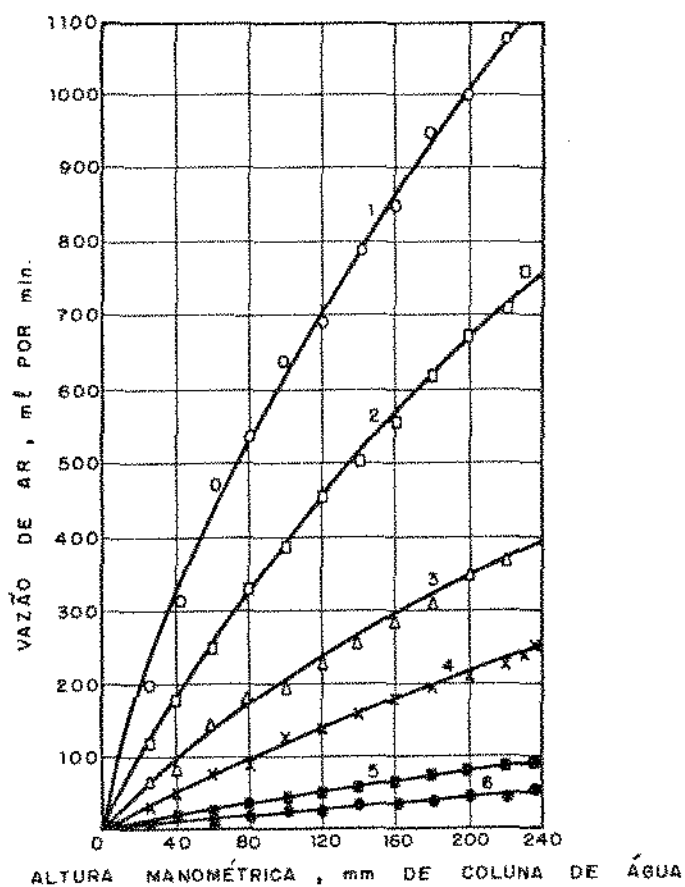


Figura 3.3 - Calibração de capilares de precisão segundo Haines²⁹.

Dimensões do capilar

1. 38mm de comprimento; 0,74mm D.I.
2. 74mm de comprimento; 0,74mm D.I.
3. 35mm de comprimento; 0,51mm D.I.
4. 76mm de comprimento; 0,51mm D.I.
5. 37mm de comprimento; 0,33mm D.I.
6. 74mm de comprimento; 0,33mm D.I.

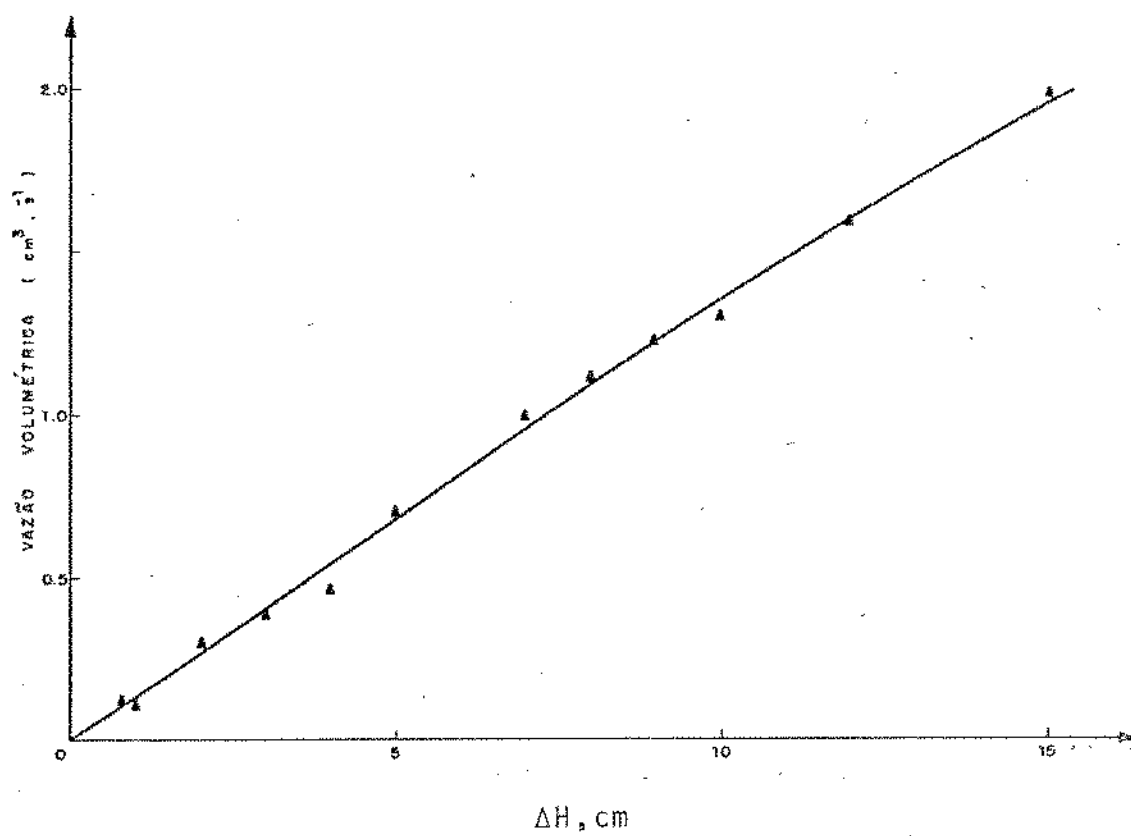


Figura 3.4 - Curva de calibração do monóxido de carbono
 $P = 1 \text{ atm}$, $T = 24^\circ \text{C}$

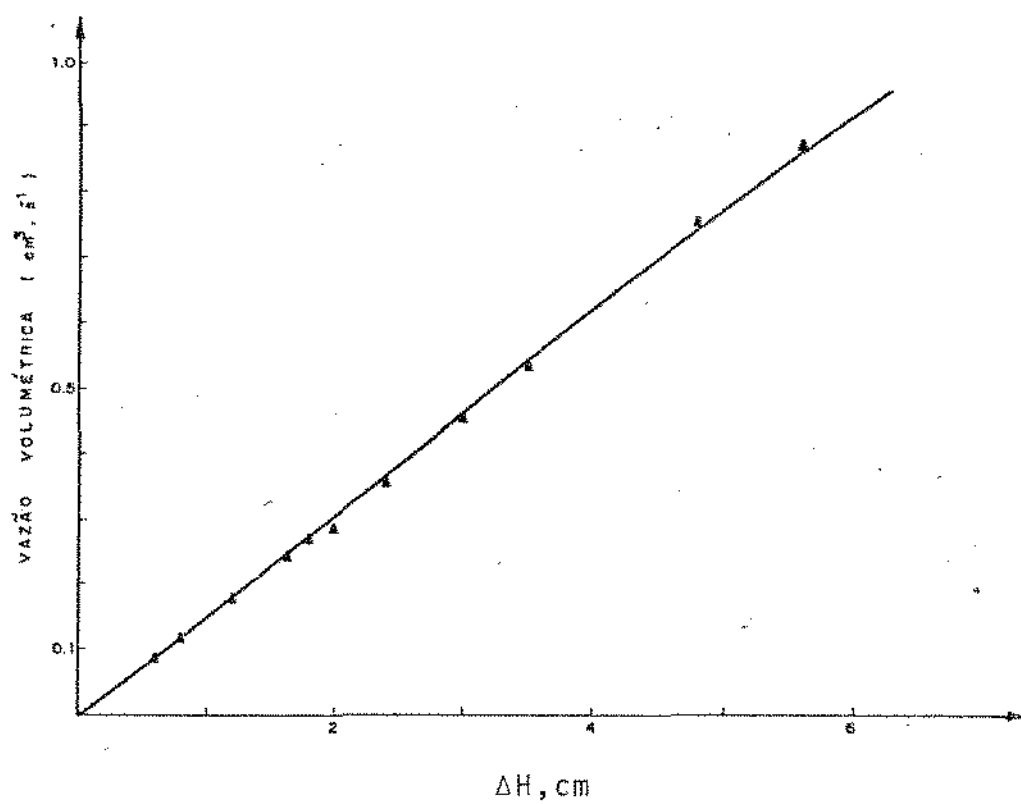


Figura 3.5 - Curva de calibração do oxigênio

$P = 1 \text{ atm}, T = 24^{\circ}\text{C}$

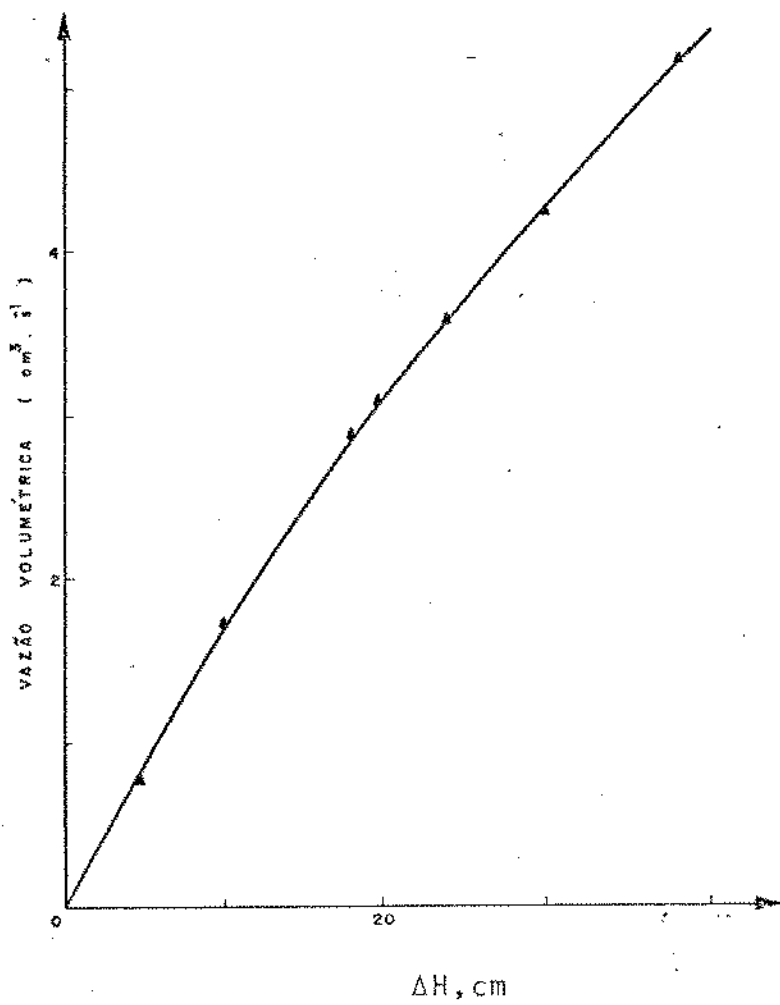


Figura-3.6 - Curva de calibração do nitrogênio

$P = 1 \text{ atm}$, $T = 24^{\circ}\text{C}$

Como as curvas de calibração apresentadas por Haines se aplicam ao ar, através da relação para fluxos viscosos:

$$Q_{\text{ar}} = Q_{\text{gás}} \frac{\mu_{\text{ar}}}{\mu_{\text{gás}}} \quad (3.7)$$

foi feita a conversão da vazão do gás que se pretende utilizar para a vazão de ar. A partir daí, admitindo-se um valor aceitável para o desnível do fluido manométrico, ΔH , obtêm-se uma estimativa do comprimento e diâmetro do capilar adequados.

Como o desnível manométrico é função do fluido manométrico utilizado, os dados de ΔH para a água, obtidos pela correlação de Haines, foram corrigidos com a massa específica do fluido manométrico aqui usado, um óleo com massa específica de $0,92 \text{ g/cm}^3$.

Uma vez construídos os medidores, foi feita a respectiva calibração para os gases reagentes, à pressão atmosférica, com o auxílio de um bolhómetro. As curvas de calibração obtidas são apresentadas nas Figuras 3.4, 3.5 e 3.6.

Após passarem através dos medidores capilares os gases percorrem a linha até o misturador, a partir de onde a corrente gasosa é enviada para o reator ou para o cromatógrafo, como descrito acima.

3.3 - Reator e Sistema de Controle da Temperatura

O reator propriamente dito é constituído por um tubo em U, de vidro Pirex, com diâmetro interno de 6mm, como representado na Figura 3.7. O volume útil do reator, dependendo

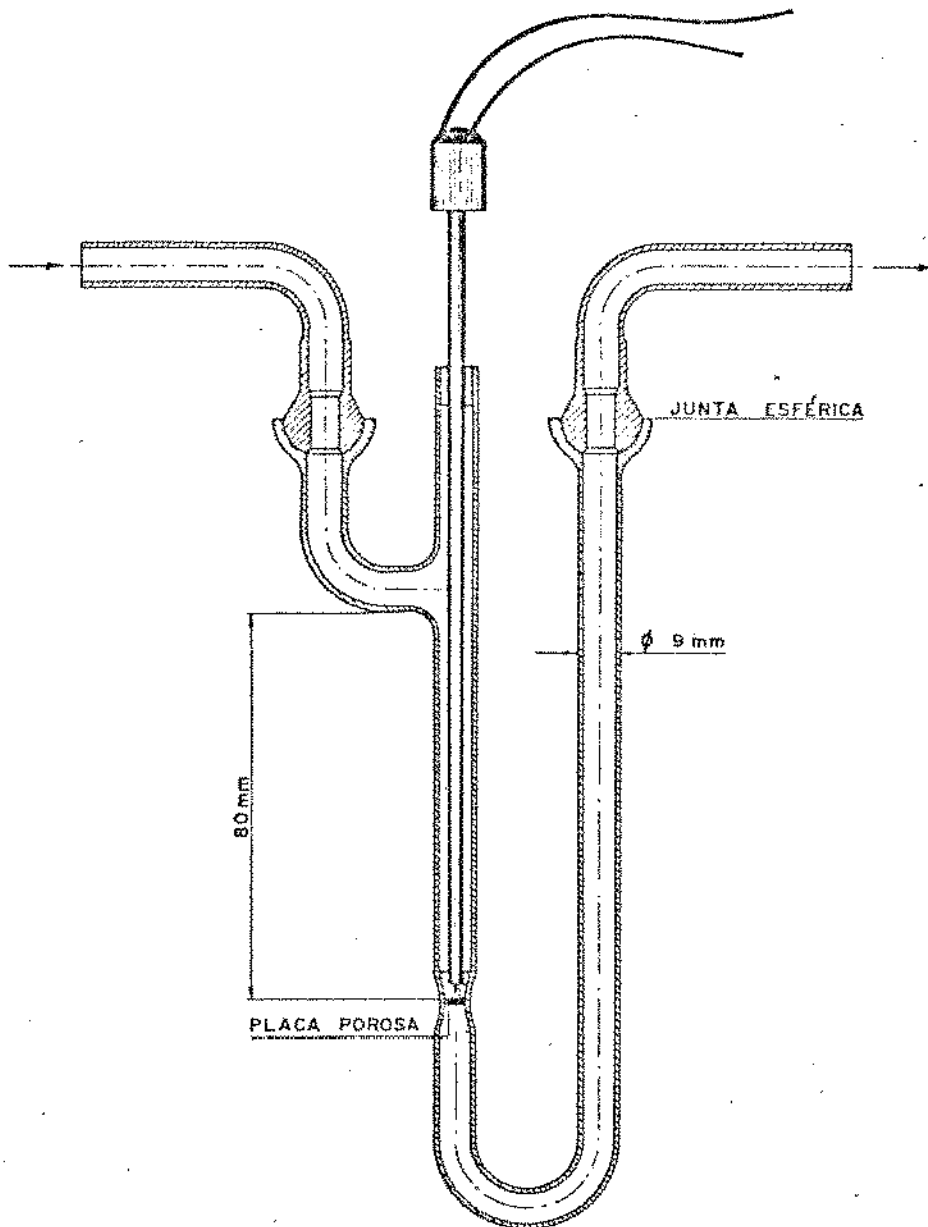


Figura 3.7 - Esquema do reator

da massa de catalisador utilizada, é da ordem de $0,2 \text{ cm}^3$.

Soldada às paredes do reator encontra-se uma placa porosa de vidro, a qual serve como suporte para a massa de catalisador, evitando a dispersão das partículas ou o seu arrastamento através da linha pela corrente gasosa.

A corrente gasosa é alimentada pela parte superior do reator, evitando-se assim também o arrastamento das partículas de catalisador.

Para se medir a temperatura local da reação foi inserido na massa do catalisador um termopar Fe-Constantan, cuja f.e.m. é medida por um multímetro digital, com uma precisão de $0,03 \text{ mV}$, e convertida em temperatura através de tabelas adequadas (Omega Engineering INC).

O reator está mergulhado num banho de óleo de silicone agitado, um fluido termostático adequado às temperaturas nas quais se processou a reação, sempre inferiores a 200°C , sendo desta forma mantido em condições aproximadamente isotérmicas.

A ligação entre a linha e o reator é feita por meio de juntas esféricas idênticas às utilizadas nos manômetros, permitindo com facilidade a troca do catalisador.

Um agitador magnético, um controlador de temperatura marca Engro, com precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$, e uma resistência tipo imersão para aquecimento do banho de óleo de silicone, completam o sistema de aquecimento que pode ser visto na Figura 3.8.

O nível de óleo de silicone no bequer de 2l , que o comporta, é mantido junto à entrada dos gases no reator, de mo

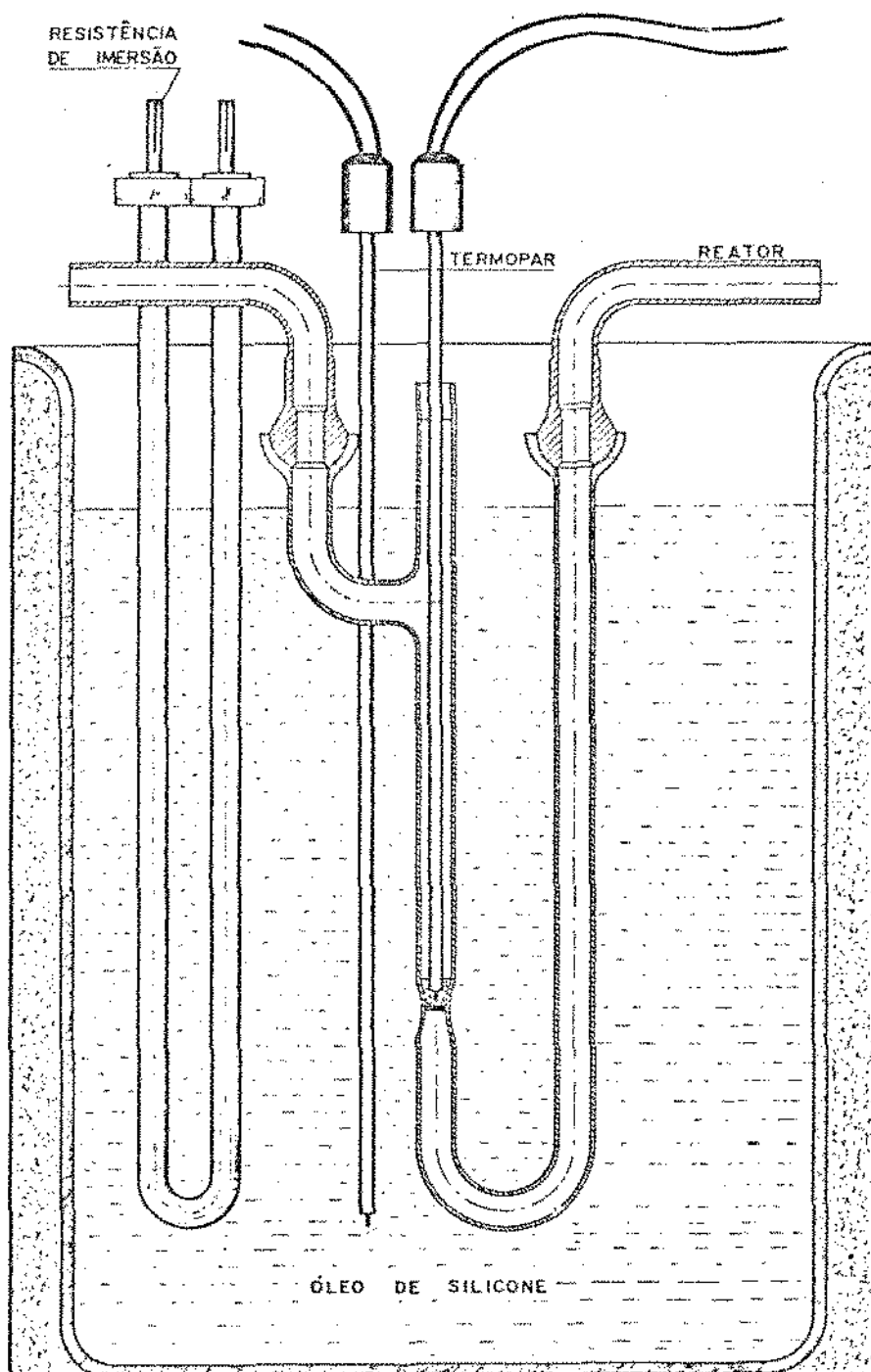


Figura 3.8 - Montagem do reator e sistema de controle de temperatura

do a assegurar o prē-aquecimento desses gases.

O bequer que contēm o óleo de silicone encontra-se totalmente isolado, tanto lateralmente como inferiormente, por meio de lâ de vidro, de modo a evitar a perda de calor do sistema para o meio ambiente.

3.4 - Sistema de Análise

À saída do reator obtēm-se uma mistura de CO, O₂, N₂ e CO₂.

Dispondo-se de um cromatōgrafo modelo 1420, da Varian, com detetor de condutividade tērmica (DCT) e programador linear de temperatura, a primeira tentativa no sentido de analisar uma tal mistura gasosa foi feita usando uma única coluna, tipo Porapak Q, com programação de temperatura de 25 a 160°C.

Muito embora estas condições de operação, segundo alguns autores^{30,31}, devessem ser adequadas para a separação dos gases indicados, tal não foi possível; os três gases CO, O₂ e N₂ sañam juntos da coluna de análise, formando um único pico no cromatograma.

Diversas outras tentativas foram feitas para se conseguir uma separação adequada, como, por exemplo, o uso de baixas temperaturas na coluna Porapak Q, por resfriamento com N₂ líquido. Em princípio foi possível obter deste modo uma separação dos componentes da mistura, mas este método conduzia a uma grande instabilidade da linha de base, sempre que a coluna era retirada do banho, devido ã subida brusca e descontro

lada da temperatura para os níveis necessários ao aparecimento do pico correspondente ao dióxido de carbono.

Em virtude da falta de uma válvula reversora de fluxo não pode ser testado o uso de duas colunas em paralelo, uma de Porapak Q e outra de Peneira Molecular 5A, tal como recomendado por Thompson³². Neste sistema, ao passar pela coluna de Porapak Q, o gás seria separado num pico correspondente ao O_2 , N_2 e CO misturados e num segundo pico correspondente ao CO_2 . Revertendo-se o fluxo, a mistura de O_2 , N_2 e CO seria separada na coluna de Peneira Molecular.

O método finalmente usado para resolver o problema, com os meios disponíveis, foi o recurso a duas colunas em série através do detetor, conforme mostra o esquema da Figura 3.9.

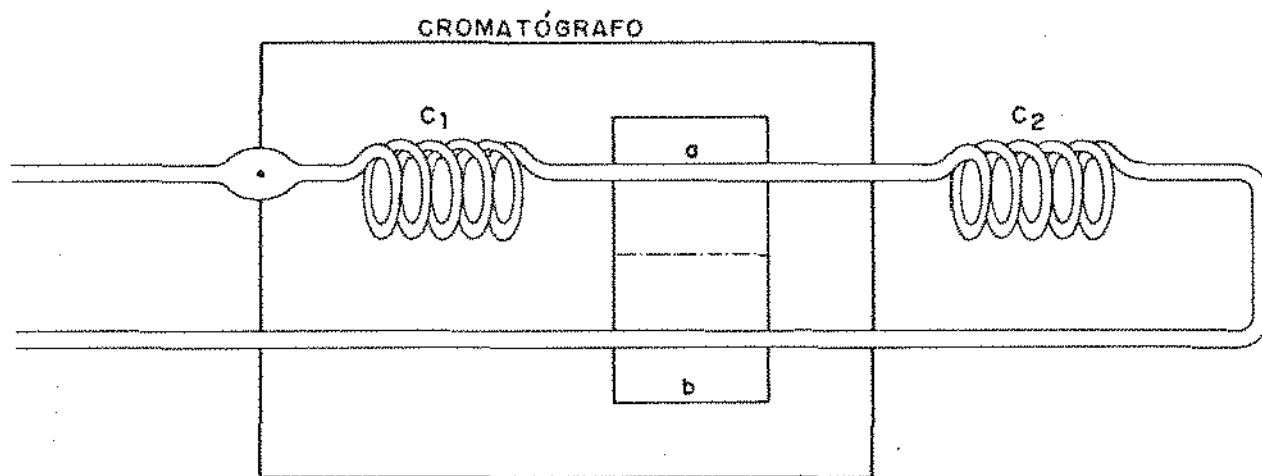


Figura 3.9 - Esquema do sistema de análise, com a posição das colunas no cromatógrafo.

a, b = ramos do detetor de condutividade térmica

C1 = coluna de Porapak Q, 80/100 mesh, 304,8x0,32cm, aço inox

C2 = coluna de Peneira Molecular 5A, 30/60 mesh, 182,9x0,32cm, aço inox.

A fim de aumentar a sensibilidade no detetor de condutividade térmica, foi usado He como gás de arraste, com vazão de 30 ml/min.

A coluna C1 opera à temperatura de 35°C, enquanto que a coluna C2, pela sua própria colocação, opera à temperatura ambiente. Apesar de eficaz, este sistema apresenta alguns inconvenientes, na medida em que, como a coluna C2 está colocada fora do cromatógrafo, a sua temperatura não pode ser devidamente alterada e controlada, e, devido ao modo de operação, os picos correspondentes ao O₂, N₂ e CO aparecem invertidos, pois são detetados no outro ramo do DCT³².

Com este arranjo das colunas a forma final obtida para o cromatograma correspondente aos gases efluentes do reator é mostrada esquematicamente na Figura 3.10.

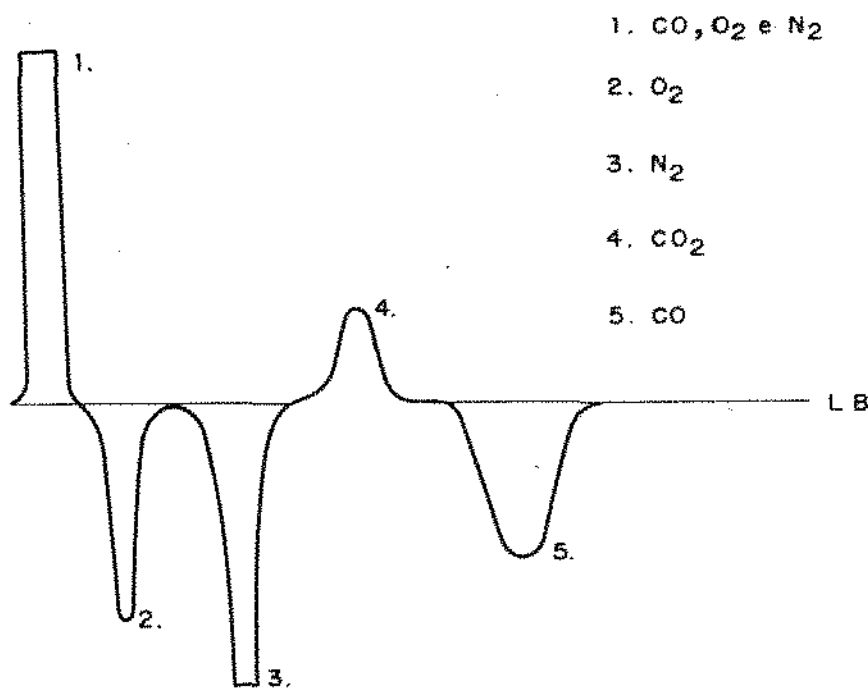


Figura 3.10 - Cromatograma dos gases efluentes do reator

Como não se dispunha de um integrador, a análise quantitativa da mistura foi feita determinando as áreas dos picos do cromatograma pelo método gráfico⁴³, traçando-se a tangente aos lados dos picos, e medindo-se a altura e a largura dos mesmos na metade da altura.

A injeção da amostra na coluna é feita através de uma válvula de amostragem, diretamente instalada no cromatógrafo. A impossibilidade de se fazer uma amostragem a volume constante, já que nem a pressão nem a temperatura dos gases no "loop" de amostragem eram perfeitamente constantes, não permitiu uma análise quantitativa baseada na área dos picos registrados no cromatograma para cada um dos gases. Por esse motivo foi adotado um método de análise baseado no valor relativo das áreas dos picos, conforme se discute mais à frente.

A calibração do sistema de análise fez-se através do envio dos gases CO, O₂ e N₂ diretamente para o sistema de análise, sem passar pelo reator. Com uma razão molar ou volumétrica conhecida através das medidas de vazão nos medidores capilares, os gases são separados nas colunas do cromatógrafo e a partir dos valores corrigidos das áreas dos respectivos picos verificou-se se a razão entre as áreas dos picos era a correspondente à composição da alimentação.

3.5 - O catalisador

No presente trabalho empregaram-se dois catalisadores diferentes nos testes cinéticos. Um primeiro conjunto de dados foi obtido usando-se um catalisador de Pd suportado em SiO₂, com as seguintes características:

- % peso de Pd na amostra: 2,14%
- suporte: sílica - Davidson S950
- área do suporte: $750 \text{ m}^2/\text{g}$
- área ativa*: $H/M = 0,45$
 $CO/M = 0,32$ onde $M = Pd$
- diâmetro das partículas $\approx 0,2\text{mm}$

*As grandezas H/M e CO/M (Anexo 1) representam a razão entre o número de átomos de H_2 ou CO adsorvidos e o número total de átomos de Pd na amostra do catalisador. Como se discute no Anexo 1, os valores de H/M e CO/M constituem uma medida da dispersão do catalisador ativo.

Um segundo conjunto de dados cinéticos foi obtido usando um catalisador cujo elemento ativo é uma liga Pd-Au suportada em SiO_2 , com as seguintes características:

- % peso de Au na amostra: 0,5%
- % peso de Pd na amostra: 1,108%
- Suporte: sílica - Davidson S950
- área do suporte: $750 \text{ m}^2/\text{g}$
- área ativa: $H/M = 0,61$
 $CO/M = 0,76$ onde $M = Pd$
- diâmetro das partículas: $\approx 0,2\text{mm}$

Como se vê, a liga apresenta uma relação CO/M maior que o Pd puro. Este fato pode em parte ser atribuído ao efeito geométrico, discutido no Capítulo 2, que, provocando a redução no número de sítios adjacentes à superfície do catalisador, leva à redução na quantidade de CO adsorvido na forma de ponte.

3.6 - Procedimento Experimental

Os dados cinéticos para o primeiro catalisador foram obtidos com o reator carregado com 25mg do catalisador diluído em 100mg de sílica, igual à utilizada como suporte. A diluição do catalisador tem por finalidade reduzir o efeito térmico por unidade de volume do leito catalítico, permitindo um melhor controle da temperatura no reator.

O procedimento experimental usado para os dois catalisadores inclui uma operação prévia de ativação do catalisador, por circulação de hidrogênio através do leito catalítico a 200°C, durante duas horas. Esta rotina tem por finalidade a limpeza da superfície do catalisador, eliminando-se o oxigênio adsorvido em testes anteriores, de modo a conseguir-se resultados reprodutíveis e uma operação estável.

A etapa de ativação com hidrogênio seguia-se um resfriamento lento em corrente de N₂, até se atingir a temperatura de reação. Neste ponto eram introduzidos na corrente de alimentação os reagentes, isto é, oxigênio e monóxido de carbono, nas proporções desejadas, esperando-se no mínimo duas horas para a coleta de amostras e determinação da conversão.

Mantendo-se constante a composição da mistura reacional, foram obtidos dados de conversão para diferentes valores da relação:

$$\frac{W}{\dot{n}_A} = \frac{\text{massa do catalisador}}{(\text{vazão molar do componente de referência na alimentação})}$$

Para isso, como a massa do catalisador no reator era

mantida constante, variavam-se as vazões dos diferentes componentes da mistura reacional, mantendo-se constante a composição da alimentação.

Os dados cinéticos para o catalisador de paládio foram tomados a quatro temperaturas diferentes (na faixa de 140 a 170°C). A faixa de temperatura utilizada foi relativamente restrita porque acima de 170°C se obtinham conversões em relação ao reagente limite, próximas de 100%, o que reduzia a sensibilidade da análise dos dados cinéticos.

A coleta de dados teve lugar sempre à pressão atmosférica.

Com o catalisador formado pela liga Pd-Au o procedimento experimental usado foi basicamente o mesmo. O reator foi carregado com 45mg de catalisador diluído com 100mg de sílica, ativado com H₂ e resfriado com N₂ até a temperatura de reação, após o que eram introduzidos os gases reagentes, esperando, tal como anteriormente, cerca de duas horas para iniciar a coleta de dados.

Foram realizados experiências a três diferentes temperaturas, tendo-se variado igualmente, tal como acima, o valor da relação (W/\dot{n}_A^0), a composição constante da alimentação.

O reagente de referência escolhido foi sempre o monóxido de carbono.

As Tabelas 3.1 e 3.2 mostram as condições operatórias para os testes cinéticos realizados.

Tabela 3.1 - Condições operatórias para os testes cinéticos com o catalisador de Pd.

Peso do catalisador: 25mg Composição na alimentação: 7,74% CO 7,67% O ₂ Restante N ₂				
Número do Experimento				
$\frac{W}{n_A} \cdot \frac{Kg \cdot h}{Kmol}$ / T, °C	160	155	150	145
1,4481	1	7	13	19
1,2366	2	8	14	20
1,0353	3	9	15	21
0,90194	4	10	16	22
0,78083	5	11	19	23
0,69528	6	12	18	24

Tabela 3.2 - Condições operatórias para os testes cinéticos com o catalisador de Pd-Au.

Peso do catalisador: 45mg Composição da alimentação: 9,53% CO 7,27% O ₂				
Número do Experimento				
$\frac{W}{n_A} \cdot \frac{Kg \cdot h}{KmOT}$	T, °C	143	155	165
1,9623		25	31	37
1,7206		26	32	38
1,4778		27	33	39
1,2944		28	34	40
1,1525		29	35	41
1,0383		30	36	42

3.7 - Resultados Experimentais

Os componentes da mistura efluente do reator, CO, O₂, N₂ e CO₂, foram identificados através do tempo de retenção dos respectivos picos. Uma vez conhecida a sequência de saída dos componentes no cromatograma, foi feita a determinação das áreas correspondentes a cada um dos picos.

Os fatores de correção da área, que representam a resposta do detetor (neste caso um DCT) para uma dada massa ou volume de gás, poderiam ter sido determinados experimentalmente, a partir de uma mistura de composição padrão. No presente trabalho foram contudo usados valores da literatura, após sua confirmação experimental.

Para os gases da mistura efluente do reator catalítico, CO, O₂, N₂ e CO₂, foram usados os fatores de condutividade térmica fornecidos por Dietz³³ e indicados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Fatores de correção para cromatografia gasosa em DCT³³.

Gás	Fator de Correção
O ₂	0,40
N ₂	0,42
CO	0,42
CO ₂	0,48
Benzeno	1,00

Com estes fatores, a partir da área do pico A_i , correspondente ao componente i , obtida a partir do cromatograma como descrito acima, define-se uma área corrigida

$$A_{ci} = \frac{A_i}{f_i} \quad (3.2)$$

A conversão do CO obtida para cada ensaio, é definida pela relação:

$$f_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO}^o - \dot{n}_{CO}}{\dot{n}_{CO}^o} \quad (3.3)$$

onde: \dot{n}_{CO}^o = vazão molar do CO na alimentação

\dot{n}_{CO} = vazão molar do CO na mistura efluente do reator

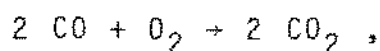
Em princípio, a conversão f_{CO} tal como definida por (3.3) pode ser determinada a partir das áreas corrigidas dos picos correspondentes ao CO, obtidas a partir da alimentação e da mistura efluente.

Contudo verificou-se que este método de cálculo conduzia a resultados eivados de um erro elevado, o que foi atribuído ao fato de tanto a pressão como a temperatura no "loop" de amostragem do cromatógrafo não serem constantes, não sendo portanto constante o volume de gás enviado para análise.

Para evitar esta dificuldade, e ao mesmo tempo se conseguir um meio de controlar a reprodutibilidade e o erro dos resultados, preferiu-se então recorrer ao uso do valor re

lativo das áreas dos picos do cromatograma, como se explica a seguir.

No regime permanente, para a reação de oxidação do CO,



tem-se, para o caso de uma alimentação livre de CO_2 :

$$\frac{\dot{n}_{\text{CO}}^0 - \dot{n}_{\text{CO}}}{2} = \frac{\dot{n}_{\text{O}_2}^0 - \dot{n}_{\text{O}_2}}{1} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}}{2} = \dot{\xi} , \quad (3.4)$$

onde: \dot{n}_i^0 é a vazão molar do componente i na alimentação, e \dot{n}_i a vazão molar de i na mistura efluente do reator.

Das relações (3.4) obtêm-se diretamente:

$$\dot{n}_{\text{CO}} = \dot{n}_{\text{CO}}^0 - 2 \dot{\xi} \quad (3.5a)$$

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = \dot{n}_{\text{O}_2}^0 - \dot{\xi} \quad (3.5b)$$

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = 2 \dot{\xi} ; \quad (3.5c)$$

$\dot{\xi}$ é um grau de progressão por unidade de tempo.

Chamando β a relação:

$$\beta = \frac{\dot{n}_{\text{CO}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}} , \quad (3.6)$$

a partir de (3.5) obtêm-se:

$$\beta = \frac{\dot{n}_{\text{CO}}^0 - 2 \dot{\xi}}{2 \dot{\xi}}$$

ou:

$$\dot{\xi} = \frac{\dot{n}_{CO}^o}{2(\beta + 1)} \quad (3.7)$$

Do mesmo modo, chamando-se γ a relação,

$$\gamma = \frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{CO_2}}, \quad (3.8)$$

a partir de (3.5) obtêm-se:

$$\gamma = \frac{\dot{n}_{O_2}^o - \dot{\xi}}{2 \dot{\xi}},$$

ou seja,

$$\dot{\xi} = \frac{\dot{n}_{O_2}^o}{2 \gamma + 1} \quad (3.9)$$

Deste modo, conhecendo os valores de $\dot{n}_{O_2}^o$ e \dot{n}_{CO}^o para cada teste, a partir dos valores de β e γ determinados pela razão das áreas corrigidas dos picos do cromatograma é possível, com (3.8) e (3.9), determinar dois valores independentes de $\dot{\xi}$, os quais, evidentemente, deveriam ser iguais.

Para cada conjunto de condições experimentais, como indicado nas Tabelas 3.1 e 3.2, foram feitas três análises da mistura efluente, tendo-se obtido pois três cromatogramas e seis valores de $\dot{\xi}$. O valor médio de $\dot{\xi}$ calculado a partir desses valores foi usado para o cálculo da conversão do CO, definida pela relação (3.3), a qual, com (3.5), toma a forma:

$$f_{CO} = \frac{2 \dot{\xi}}{\dot{n}_{CO}^o} \quad (3.10)$$

As vazões molares do CO e do O₂ na alimentação, \dot{n}_{CO}^0 e $\dot{n}_{O_2}^0$, são calculadas a partir das respectivas vazões volumétricas, dadas pelos medidores capilares, admitindo-se comportamento de gás ideal.

As Tabelas 3.4 e 3.5 mostram os resultados experimentais obtidos, em termos da conversão do CO, para os experimentos definidos nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.4 - Resultados experimentais para o catalisador Pd suportado em SiO₂.

Número do Experimento	$\dot{n}_{CO}^o, \text{mol.s}^{-1}$	$\dot{n}_{O_2}^o, \text{mol.s}^{-1}$	$f_{CO}, \%$	Desvio Padrão
1	$4,796 \cdot 10^{-6}$	$4,628 \cdot 10^{-6}$	8,45	$3,1 \cdot 10^{-3}$
2	$5,616 \cdot 10^{-6}$	$5,608 \cdot 10^{-6}$	7,45	$2,6 \cdot 10^{-3}$
3	$6,708 \cdot 10^{-6}$	$6,583 \cdot 10^{-6}$	6,86	$2,3 \cdot 10^{-3}$
4	$7,801 \cdot 10^{-6}$	$7,887 \cdot 10^{-6}$	6,24	$1,8 \cdot 10^{-3}$
5	$8,894 \cdot 10^{-6}$	$9,189 \cdot 10^{-6}$	5,45	$1,6 \cdot 10^{-3}$
6	$9,987 \cdot 10^{-6}$	$1,002 \cdot 10^{-5}$	5,40	$3,9 \cdot 10^{-3}$
7	$4,796 \cdot 10^{-6}$	$4,628 \cdot 10^{-6}$	6,24	$3,6 \cdot 10^{-3}$
8	$5,616 \cdot 10^{-6}$	$5,608 \cdot 10^{-6}$	5,41	$2,6 \cdot 10^{-3}$
9	$6,708 \cdot 10^{-6}$	$6,583 \cdot 10^{-6}$	4,88	$4,3 \cdot 10^{-3}$
10	$7,801 \cdot 10^{-6}$	$7,887 \cdot 10^{-6}$	4,20	$3,0 \cdot 10^{-3}$
11	$8,894 \cdot 10^{-6}$	$9,189 \cdot 10^{-6}$	3,72	$1,9 \cdot 10^{-3}$
12	$9,987 \cdot 10^{-6}$	$1,002 \cdot 10^{-5}$	3,30	$3,2 \cdot 10^{-3}$

Tabela 3.4 - (Continuação): Resultados experimentais para o catalisador Pd suportado em SiO_2 .

Número do Experimento	$\dot{n}_{\text{CO}}, \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	$\dot{n}_{\text{O}_2}, \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	$f_{\text{CO}}, \%$	Desvio Padrão
13	$4,796 \cdot 10^{-6}$	$4,628 \cdot 10^{-6}$	4,70	$2,6 \cdot 10^{-3}$
14	$5,616 \cdot 10^{-6}$	$5,608 \cdot 10^{-6}$	3,78	$1,7 \cdot 10^{-3}$
15	$6,708 \cdot 10^{-6}$	$6,583 \cdot 10^{-6}$	3,32	$2,1 \cdot 10^{-3}$
16	$7,801 \cdot 10^{-6}$	$7,887 \cdot 10^{-6}$	3,04	$2,5 \cdot 10^{-3}$
17	$8,894 \cdot 10^{-6}$	$1,189 \cdot 10^{-6}$	2,80	$3,6 \cdot 10^{-3}$
18	$9,987 \cdot 10^{-6}$	$1,022 \cdot 10^{-6}$	2,46	$4,2 \cdot 10^{-3}$
19	$4,796 \cdot 10^{-6}$	$4,628 \cdot 10^{-6}$	3,27	$1,4 \cdot 10^{-3}$
20	$5,616 \cdot 10^{-6}$	$5,608 \cdot 10^{-6}$	2,54	$1,4 \cdot 10^{-3}$
21	$6,708 \cdot 10^{-6}$	$6,583 \cdot 10^{-6}$	2,10	$8,9 \cdot 10^{-4}$
22	$7,801 \cdot 10^{-6}$	$7,887 \cdot 10^{-6}$	1,94	$3,3 \cdot 10^{-3}$
23	$8,894 \cdot 10^{-6}$	$9,189 \cdot 10^{-6}$	1,30	$1,7 \cdot 10^{-3}$
24	$9,987 \cdot 10^{-6}$	$1,002 \cdot 10^{-6}$	1,20	$4,2 \cdot 10^{-3}$

Tabela 3.5 - Resultados experimentais para o catalisador
Pd-Au suportado em SiO₂.

Número do Experimento	$\dot{n}_{CO}, \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	$\dot{n}_{O_2}, \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	$f_{CO}, \%$	Desvio Padrão
25	$6,373 \cdot 10^{-6}$	$4,657 \cdot 10^{-6}$	10,21	$2,1 \cdot 10^{-3}$
26	$7,268 \cdot 10^{-6}$	$5,504 \cdot 10^{-6}$	7,50	$2,3 \cdot 10^{-3}$
27	$8,462 \cdot 10^{-6}$	$6,351 \cdot 10^{-6}$	6,28	$1,5 \cdot 10^{-3}$
28	$9,657 \cdot 10^{-6}$	$7,479 \cdot 10^{-6}$	5,78	$1,2 \cdot 10^{-3}$
29	$1,085 \cdot 10^{-6}$	$8,609 \cdot 10^{-6}$	4,45	$2,3 \cdot 10^{-3}$
30	$1,204 \cdot 10^{-5}$	$9,460 \cdot 10^{-6}$	3,55	$1,3 \cdot 10^{-3}$
31	$6,373 \cdot 10^{-6}$	$4,657 \cdot 10^{-6}$	19,23	$2,5 \cdot 10^{-2}$
32	$7,268 \cdot 10^{-6}$	$5,504 \cdot 10^{-6}$	18,77	$3,0 \cdot 10^{-2}$
33	$8,462 \cdot 10^{-6}$	$6,351 \cdot 10^{-6}$	14,44	$2,4 \cdot 10^{-2}$
34	$9,657 \cdot 10^{-6}$	$7,479 \cdot 10^{-6}$	12,36	$4,3 \cdot 10^{-3}$
35	$1,085 \cdot 10^{-5}$	$8,805 \cdot 10^{-6}$	10,07	$5,7 \cdot 10^{-3}$
36	$1,204 \cdot 10^{-5}$	$9,460 \cdot 10^{-6}$	7,50	$1,9 \cdot 10^{-3}$
37	$6,373 \cdot 10^{-6}$	$4,657 \cdot 10^{-6}$	45,63	$1,8 \cdot 10^{-2}$
38	$7,268 \cdot 10^{-6}$	$5,504 \cdot 10^{-6}$	30,50	$1,8 \cdot 10^{-2}$
39	$8,462 \cdot 10^{-6}$	$6,351 \cdot 10^{-6}$	28,27	$1,6 \cdot 10^{-2}$
40	$9,657 \cdot 10^{-6}$	$7,479 \cdot 10^{-6}$	24,93	$2,9 \cdot 10^{-2}$
41	$1,085 \cdot 10^{-5}$	$8,609 \cdot 10^{-6}$	19,80	$1,8 \cdot 10^{-2}$
42	$1,204 \cdot 10^{-5}$	$9,460 \cdot 10^{-6}$	15,37	$8,1 \cdot 10^{-3}$

4. ANÁLISE DOS DADOS CINÉTICOS

4.1 - Introdução

A análise de dados cinéticos constitui uma ferramenta de grande valor para o estudo das reações de catálise heterogênea. Através dela, partindo-se de um conjunto de possíveis mecanismos para uma reação, procura-se, com base em dados cinéticos experimentais, selecionar o "melhor" dentre esses mecanismos (discriminação de modelos) e obter uma equação da taxa adequada para a reação³⁴.

Embora o conceito de mecanismo seja frequentemente usado com conotações diferentes pelo químico e pelo engenheiro químico, a sequência de reações escolhida para um mecanismo deve necessariamente satisfazer a um conjunto de informações básicas e de condicionalismos físico-químicos, tal como foi analisado no Capítulo 2. Neste sentido, o estabelecimento dos possíveis mecanismos pressupõe um razoável conhecimento da reação, obtido normalmente através de técnicas experimentais como, por exemplo, espectroscopia de IR.

Por outro lado, a partir de uma determinada sequência de reações é possível, pelo uso de vários formalismos, tais como a hipótese da espécie mais abundante, a hipótese da etapa determinante e a aproximação do estado estacionário, deduzir diferentes equações da taxa. Desta forma, o conceito de mecanismo de uma reação de catálise heterogênea pode ser particularizado como sendo não só uma dada sequência de reações, mas também o conjunto de hipóteses feitas para, a partir desta sequência, obter uma equação da taxa para a reação.

Os critérios usados para escolher o mais adequado en

tre vários mecanismos rivais estão normalmente associados a uma atividade de otimização dos parâmetros cinéticos da equação da taxa, a partir de dados experimentais. Além da qualidade do ajuste obtido, outros critérios, como a eventual ocorrência de valores negativos para esses parâmetros, ou a não obediência a determinadas relações fundamentais, como por exemplo a equação de Arrhenius, são usados na discriminação de mecanismos. Assim sendo, a tarefa de ajustar a equação da taxa a um conjunto de dados cinéticos, em geral por um método de otimização não-linear, pode ser considerada como fundamental para a análise cinética.

O método de análise cinética a escolher em cada caso depende, por um lado, da própria natureza dos dados cinéticos, ou, mais concretamente, do tipo de reator e das condições operatórias usados para a coleta dos dados e, por outro lado, do modo como esses dados são apresentados, ou seja, se se parte de valores da taxa da reação (métodos diferenciais) ou de dados de conversão (métodos integrais)³⁴.

Conforme foi exposto no Capítulo 3, neste trabalho foi utilizado um reator tubular na coleta de dados cinéticos, e estes podem ser considerados como dados integrais, na medida em que as conversões são, em geral, demasiadas elevadas para que a hipótese de uma concentração média constante dos reagentes no reator possa ser considerada como aceitável.

A análise de dados cinéticos com reatores tubulares pressupõe um conjunto de hipóteses simplificativas, cuja validade convém analisar:

- Escoamento pistão: Uma das condições para que os dados cinéticos com reatores tubulares sejam significativos é a de que o escoamento da mistura gasosa reagente no reator possa ser considerado como sendo um escoamento pistão. Para isso, eliminando a possibilidade de um mal funcionamento tipo "Channeling", causado por elementos de fluido movendo-se através do reator com velocidades diferentes, a condição:

$$\left(\frac{\text{diâmetro do reator}}{\text{diâmetro da partícula}} \right) > 10$$

é geralmente considerada como sendo satisfatória. Esta condição é verificada para o reator usado.

- Operação isotérmica: Embora não seja absolutamente obrigatória, a condição de isothermicidade no reator facilita consideravelmente a análise. Neste trabalho, dadas as dimensões do reator, o tipo de termostato usado, e o recurso à diluição, tanto do catalisador como dos próprios reagentes, acredita-se que esta condição tenha sido sempre verificada com suficiente aproximação.

- Ausência de limitações no transporte inter e intra-fase: Esta condição pode ser verificada seguindo-se a metodologia de cálculo sugerida na literatura³⁷, através do cálculo da diferença de concentração para um dado gás entre a superfície, C_s e a concentração no seio do fluido, C_b . A relação aqui utilizada para este cálculo foi a seguinte:

$$C_b - C_s = \frac{r (\mu/\rho D)^{2/3}}{a_t (G/\rho) j_d} \quad (4.1)$$

onde:

$$j_D = \frac{0,458}{\epsilon_B} (Re_p)^{-0,407}$$

sendo: Re_p = número de Reynolds da partícula, $(d_p G/\mu)$

a_t = área externa das partículas por unidade de massa de catalisador, $cm^2 g^{-1}$

r = velocidade da reação, $mol s^{-1} g^{-1}$

D = difusividade molecular, $cm^2 s^{-1}$

ϵ_b = porosidade do leito

Para um caso particular de condições experimentais:

$$d_p = 0,02 \text{ cm}$$

$$Q = 7,12 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$D = 0,6 \text{ cm}$$

$$T = 150^\circ \text{C}$$

e fração de conversão de 5%, com $r = k P_{CO}^m P_{O_2}^n$ obteve-se conforme demonstrado no Anexo 4, os seguintes valores:

a) Para o CO

$$C_b - C_s = 1,1340 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$$

ou: $P_b - P_s = 3,93 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$, o que equivale a um desvio de 0,5%.

b) Para o O_2

$$C_b - C_s = 1,132 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$$

ou: $P_b - P_s = 3,93 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$, com um desvio de 0,5%

Da mesma forma, através da relação:

$$T_s - T_b = - \frac{r}{a_t} \frac{(-\Delta H)(P_r)^{2/3}}{j_H C_p G} \quad (4.2)$$

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

$$j_H = j_D$$

$$P_r = \text{número de Prandtl, } C_p \mu/k$$

pode-se calcular a diferença de temperatura entre a superfície do catalisador, T_s , e o interior do fluido, T_b .

Com as condições experimentais já citadas anteriormente, obteve-se (Anexo 4):

$$T_s - T_b = 3,8K$$

Se se considerar que os dados cinéticos disponíveis são de qualidade aceitável, o problema que se põe a seguir é o da escolha do método da análise cinética a adotar.

4.2 - Método de análise dos dados cinéticos

Como é conhecido da literatura^{34,35}, os dados cinéticos do tipo integral, isto é, constituídos por informações da conversão em função da velocidade espacial no reator, podem ser analisados tanto por métodos integrais como por métodos diferenciais,

Os métodos diferenciais de análise de dados de conversão, embora praticáveis, apresentam contudo um inconveniente básico, associado à necessidade de diferenciação de funções definidas por valores discretos, operação essa que como

é sabido, é normalmente acompanhada de uma ampliação dos erros experimentais. Por isso mesmo, estes métodos são de preferência empregados em ligação com aqueles tipos de reatores que fornecem diretamente valores da taxa da reação.

Por estas razões preferiu-se usar neste trabalho um método de análise integral. O método usado está já suficientemente descrito na literatura^{35,36}, pelo que aqui se fará apenas uma rápida apresentação.

Com as hipóteses básicas feitas acima para o reator tubular, a equação de balanço de massa no reator toma a forma conhecida:

$$\frac{df_A}{d(W/\dot{n}_A^0)} = -r_A(f_A, T, \vec{\gamma}) \quad (4.3)$$

onde: f_A = fração de conversão para o reagente de referência A.

W = massa de catalisador no reator

\dot{n}_A^0 = vazão molar do reagente de referência A à entrada do reator

$r_A(f_A, T, \vec{\gamma})$ = taxa da reação em relação ao reagente A

$\vec{\gamma}$ = vetor dos parâmetros cinéticos da equação da taxa.

A equação (4.3), com a condição inicial:

$$f_A = 0 \quad \text{para} \quad W/\dot{n}_A^0 = 0, \quad (4.4)$$

define a conversão de A, f_A , como função de τ , o tempo espa-

cial modificado,

$$\tau = W/\dot{n}_A^0 \quad (4.5)$$

assim como da temperatura, da pressão e de $\vec{\gamma}$, isto é, por integração de (4.3) com (4.4), para uma dada forma da equação da taxa, obtêm-se a função:

$$f_A = f_A(\tau, T, \vec{\gamma}) \quad (4.6)$$

cuja forma depende evidentemente da forma da equação da taxa usada.

Usando um conjunto de pares de valores experimentais $(f_{A,j}, \tau_j)$, a temperatura constante, os valores ótimos dos parâmetros cinéticos para essa temperatura podem ser obtidos por minimização da soma dos quadrados dos desvios:

$$\psi = \sum_j [f_{A,j}^{\text{exp}} - f_A(\tau_j, \vec{\gamma})]^2 \quad (4.7)$$

A minimização da função objetivo (4.7) pode ser feita por um dos diversos métodos de otimização descritos na literatura³⁷, neste trabalho foi usado o Método de Marquardt.

O Método de Marquardt, como outros métodos da mesma natureza, exige o conhecimento das derivadas de 1ª ordem:

$$u_i = \frac{\partial f_A}{\partial \gamma_i} \quad (4.8)$$

onde: $\vec{\gamma}^T = (\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_m)$ são os m parâmetros cinéticos da equação da taxa.

Como se admite que os γ_i são independentes de τ , ter-se-á:

$$\frac{\partial}{\partial \gamma_i} \left(\frac{df_A}{d\tau} \right) = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{\partial f_A}{\partial \gamma_i} \right) = \frac{d\mu_i}{d\tau} \quad (4.9)$$

Usando a equação (4.3) tem-se então:

$$\frac{d\mu_i}{d\tau} = \frac{\partial}{\partial \gamma_i} \left\{ -r_A (f_A, T, \vec{\gamma}) \right\},$$

ou, fazendo:

$$h_i (f_A, \mu_1, \dots, \mu_m, T, \vec{\gamma}) = \frac{\partial}{\partial \gamma_i} \left\{ -r_A (f_A, T, \vec{\gamma}) \right\},$$

$$\frac{d\mu_i}{d\tau} = h_i (f_A, \vec{\mu}, T, \vec{\gamma}) \quad , \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (4.10)$$

As condições iniciais para as equações (4.10) são:

$$\mu_i = 0 \quad \text{para } \tau = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (4.11)$$

O sistema de $(m + 1)$ equações diferenciais (4.3) e (4.11) fornece, por integração, os valores de $f_A (\tau_j, \vec{\gamma})$ e dos $\mu_i (\tau_j, \vec{\gamma})$, necessários para aplicação do Método de Marquardt.

No Anexo 3 apresentam-se os fluxogramas básicos dos programas desenvolvidos para a aplicação do método exposto.

4.3 - Mecanismo e equação da taxa

Conforme se viu no ítem anterior, a análise dos dados cinéticos pressupõe o conhecimento da equação da taxa para a reação em questão.

No Capítulo 2 foram apresentadas algumas equações da taxa para a reação de oxidação do CO com catalisadores de Pd. Como é evidente, vários outros mecanismos poderiam ser propostos para esta reação, e, por consequência, outras equações da taxa poderiam ser desenvolvidas. Por limitações de tempo inerentes à natureza deste trabalho, contudo, só um mecanismo e a respectiva equação da taxa foi aqui testada, a saber, a equação:

$$r = \frac{k P_{CO}^2}{(1 + K_1' P_{CO} + K_2' P_{O_2}^{1/2} + K_3' P_{CO}^2 P_{O_2}^{-1/2})^2} \quad (4.12)$$

O mecanismo no qual está baseada esta equação foi já discutido no Capítulo 2, e as hipóteses básicas que conduzem à equação (4.12) são discutidas no Anexo 2.

Levando-se em conta que a complexidade de análise, em termos de otimização dos parâmetros, é proporcional ao número de parâmetros envolvidos, e que o conjunto de dados cinéticos experimentais obtidos não é suficientemente abrangente, procurou-se uma forma simplificada da equação (4.12) para o teste e análise cinética.

A aproximação:

$$(1 + K_1' P_{CO}) \ll (K_2' P_{O_2}^{1/2} + K_3' P_{CO}^2 P_{O_2}^{-1/2}) \quad (4.13)$$

pode ser considerada, em determinadas condições, como justificável, em fase da constatação de que, para baixas concentrações de CO, o O₂ é "preferencialmente" adsorvido. Com a aproximação (4.13) a equação (4.12) reduz-se a:

$$r = \frac{k' P_{CO}^2}{\left(P_{O_2}^{1/2} + K' P_{CO}^2 P_{O_2}^{-1/2} \right)^2} \quad (4.14)$$

com:

$$k' = \frac{k}{K_2^2} \quad (4.15a)$$

e:

$$K' = \frac{K_3}{K_2} \quad (4.15b)$$

A equação (4.14) foi a forma da equação da taxa usada na análise dos dados cinéticos experimentais. Em princípio, como a análise é baseada em conjunto de dados isotérmicos, a equação (4.14) possui apenas dois parâmetros a otimizar k' e K' .

Além da equação (4.14) foi usada ainda neste trabalho uma outra forma da equação da taxa:

$$r = k P_{CO}^m P_{O_2}^n \quad (4.16)$$

Ao contrário da equação (4.14), a equação (4.16) não tem qualquer apoio mecanístico, isto é, é uma equação da taxa empírica. Apesar de apresentar três parâmetros a otimizar, a equação (4.16) é mais simples do que a equação (4.14), o que facilita a análise dos dados.

O uso desta equação empírica tem vários objetivos. Por um lado, ela permite uma comparação direta com outros trabalhos publicados, que utilizam uma equação da taxa idêntica, como já foi visto na Capítulo 2.

Por outro lado, a equação (4.16) pode ser considerada como uma aproximação de equações da taxa mais complicadas, como as equações (4.12) e (4.14), onde os valores de m e n dependerão dos valores relativos dos termos do denominador. Sendo assim, é de esperar, como aliás já foi observado por vários autores, que os valores de m e n variem com a temperatura, e que a forma desta variação forneça subsídios para a análise do mecanismo da reação.

4.4 - Apresentação dos resultados

Com o método de otimização exposto anteriormente e os valores experimentais de conversão apresentados, obtiveram-se então as frações de conversão calculadas para um dado conjunto (τ, f_A) de valores experimentais e os parâmetros cinéticos das equações da taxa (4.14) e (4.16), apresentados a seguir:

1. Catalisador de Pd suportado em SiO_2

O conjunto de dados experimentais correspondentes à Tabela 3.4, por otimização não linear dos parâmetros da equação (4.14) levou aos seguintes valores de k' e K' , indicados na Tabela 4.1.

Os valores teóricos encontrados para a fração de conversão são expostos nas curvas da Figura 4.1, juntamente com os dados experimentais da Tabela 3.4 referentes às quatro temperaturas nas quais os dados experimentais foram obtidos.

Tabela 4.1 - Parâmetros Cinéticos otimizados com o mecanismo para o catalisador Pd/SiO₂

Temp, K	418,16	423,16	428,16	433,16
Parâmetros				
$k', \text{kmol kg}^{-1} \text{h}^{-1} \text{atm}^{-1}$	2,7221	3,4438	4,2556	5,0999
K', atm^{-1}	28,397	23,780	22,137	19,640

Os desvios médios d_m , entre a conversão calculada e a experimental para cada uma das temperaturas são os seguintes:

$$T = 418,16\text{K}, d_m = 9,7\%$$

$$T = 423,16\text{K}, d_m = 5,1\%$$

$$T = 428,16\text{K}, d_m = 4,5\%$$

$$T = 433,16\text{K}, d_m = 6,5\%$$

Da mesma forma, a partir do conjunto de dados acima, fez-se a otimização dos parâmetros da equação (4.16), tendo sido obtidos os resultados apresentados na Tabela 4.2.

As curvas representadas na Figura 4.2 referem-se aos valores da conversão obtidos na otimização da equação da taxa empírica, em função da velocidade espacial.

Tabela 4.2 - Parâmetros Cinéticos otimizados com o modelo empírico para o catalisador Pd/SiO₂

T, K	k, kmol kg ⁻¹ h ⁻¹ atm ^{-α}	m	n
418,16	5,615.10 ⁻²	-0,8083	1,1957
423,16	6,737.10 ⁻²	-0,8634	1,1380
428,16	7,568.10 ⁻²	-0,8987	1,1008
433,16	8,554.10 ⁻²	-0,9366	1,0603

Os desvios médios entre os valores calculados e os valores experimentais da conversão são:

$$T = 418,16\text{K}, \text{ dm} = 9,8\%$$

$$T = 423,16\text{K}, \text{ dm} = 5,1\%$$

$$T = 428,16\text{K}, \text{ dm} = 5,2\%$$

$$T = 433,16\text{K}, \text{ dm} = 6,6\%$$

Segundo Arrhenius, a dependência da temperatura na constante da taxa, tem a forma:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (4.17)$$

onde: k_0 = fator pré-exponencial

E = energia de ativação

Muito embora, a equação de Arrhenius de forma rigoro

sa se aplique apenas a processos elementares, o efeito exponencial da temperatura frequentemente representa muito bem da dos experimentais para um região global, ainda que a energia de ativação não seja claramente definida e possa ser uma combinação de valores correspondentes às etapas elementares.

A influência da temperatura sobre a constante da taxa foi então verificada através da curva ($\ln k \times 1/T$), conforme mostram as Figuras 4.3 e 4.4. Pode-se perceber, que a dependência da temperatura na constante da taxa pode ser considerada como sendo exponencial.

Os valores obtidos para k_0 e E , foram os seguintes:

$$k_0 = 10,168 \text{ kmol kg}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-\alpha}$$

$$E = 10,048 \text{ kcal mol}^{-1}$$

A Figura 4.5 mostra a variação dos parâmetros m e n com a temperatura.

2. Catalisador de Pd-Au suportado em SiO_2

A partir dos dados integrais referentes à Tabela 3.5, foram igualmente obtidos os valores ótimos dos parâmetros cinéticos envolvidos nas equações (4.14) e (4.16). Com a equação (4.14) os valores obtidos para k' e K' , são apresentados a seguir:

Tabela 4.3 - Parâmetros otimizados para o mecanismo proposto para o catalisador Pd-Au/SiO₂

T, K	Parâmetros Cinéticos	$k', \text{ kmol kg}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-1}$	$K', \text{ atm}^{-1}$
416,16		12,5955	41,6162
428,16		18,6053	32,0274
438,16		21,6989	24,5611

Na Figura 4.6 comparam-se os dados da conversão calculados em função de (W/\dot{n}_{A0}) pela equação otimizada com os dados experimentais da Tabela 3.5.

Da mesma forma que para o catalisador Pd/SiO₂, os desvios médios entre a conversão calculada e a conversão experimental, dm , calculados para cada uma das temperaturas, apresentaram os seguintes valores:

$$T = 416,16\text{K}, dm = 6,11\%$$

$$T = 428,16\text{K}, dm = 5,14\%$$

$$T = 438,16\text{K}, dm = 7,32\%$$

Com a equação empírica (4.16) os valores ótimos dos parâmetros cinéticos encontrados para a liga Pd-Au estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Parâmetros Cinéticos otimizados com o modelo em p_{ir}ico para o catalisador Pd-Au/SiO₂

Parâmetros Cinéticos T, K	k, kmol kg ⁻¹ h ⁻¹ atm ^{-α}	m	n
416,16	3,022.10 ⁻³	-1,6205	0,4429
428,16	3,524.10 ⁻³	-1,7339	0,3396
438,16	4,225.10 ⁻³	-1,8098	0,2695

Curvas da conversão calculada e experimental em função de (W/n_A^0) são apresentadas na Figura 4.7

Os valores de dm, são neste caso os seguintes:

$$T = 416,16K, \quad dm = 10,8\%$$

$$T = 428,16K, \quad dm = 4,5\%$$

$$T = 438,16K, \quad dm = 6,5\%$$

Os valores de k_0 e E encontrados foram:

$$k_0 = 2,5345 \text{ kmol kg}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-\alpha}$$

$$E = 5,58 \text{ kcal.mól}^{-1}$$

A dependência da temperatura sobre a constante da taxa pode ser verificada nas Figuras 4.8 e 4.9 através das curvas de $(\ln k \times 1/T)$ para os parâmetros envolvidos nas duas

equações da taxa usadas.

A dependência de m e n com a temperatura está representada na Figura 4.10.

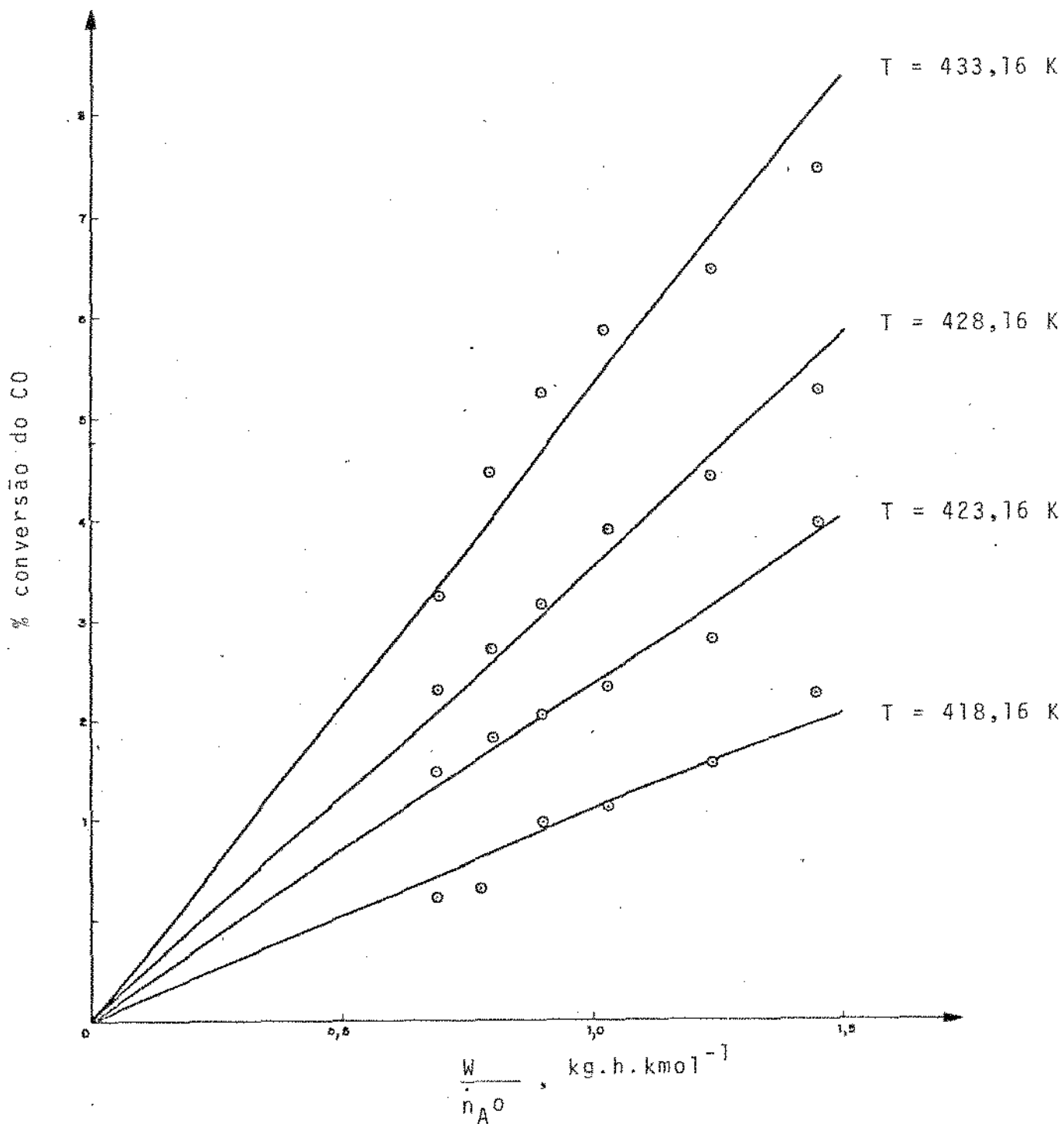


Figura 4.1 - Conversões obtidas a partir do mecanismo com o catalisador Pd/SiO_2

— - curva calculada

⊙ - valores experimentais

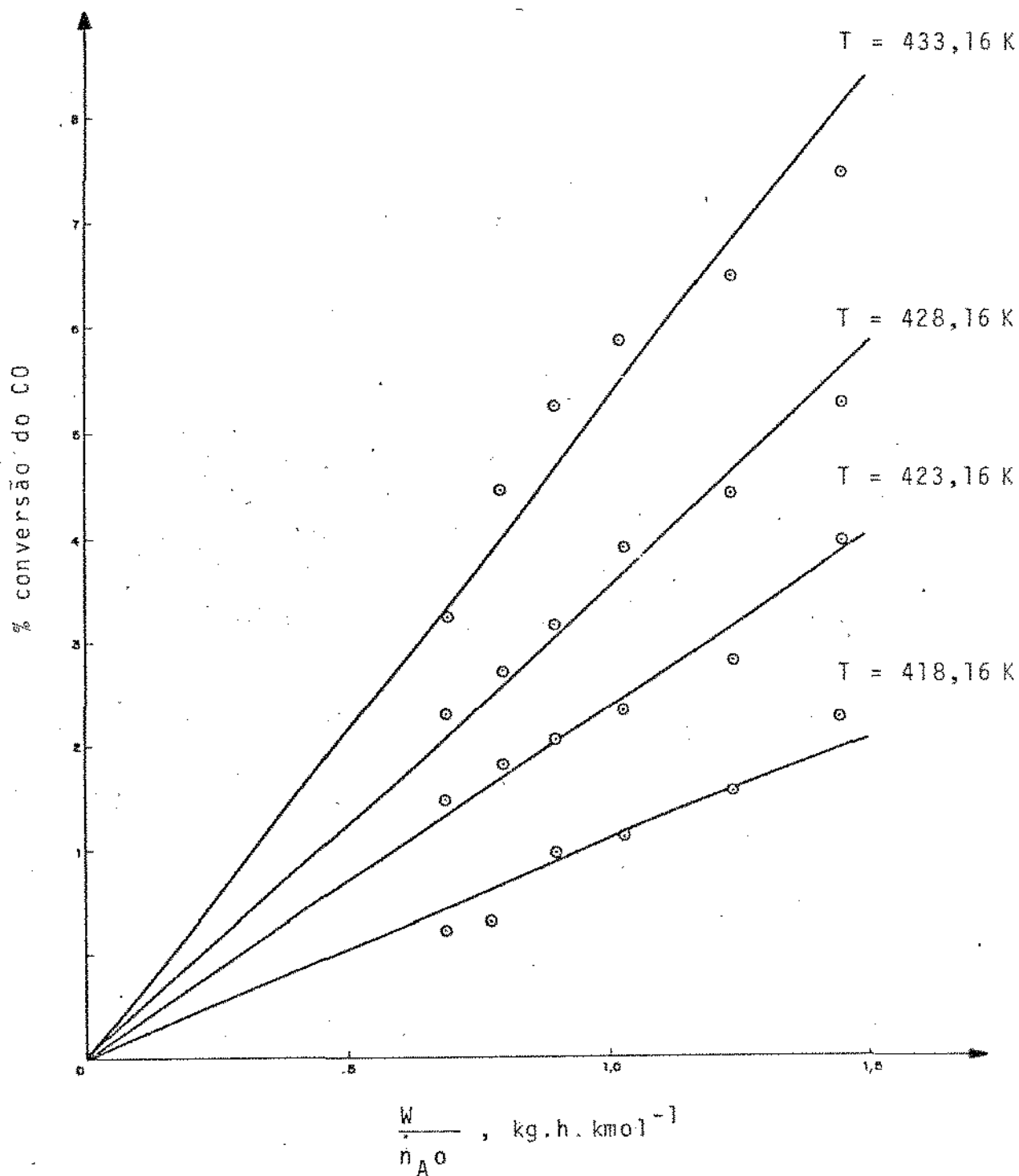


Figura 4.2 - Conversões obtidas a partir do modelo empírico com o catalisador Pd/SiO₂

— - curva calculada

• - valores experimentais

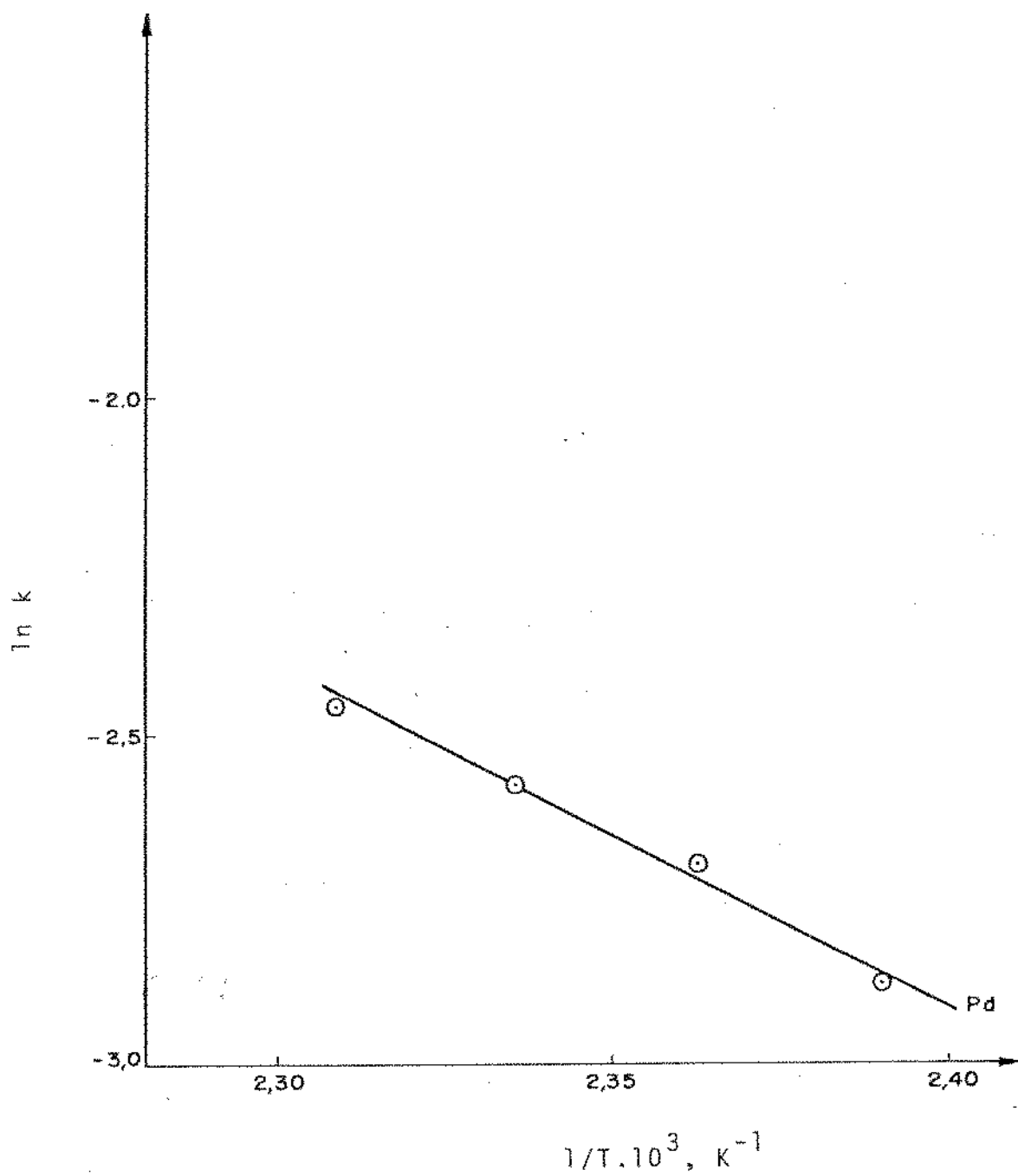


Figura 4.3 - Análise dos dados cinéticos para o modelo empírico com o catalisador Pd/SiO₂.

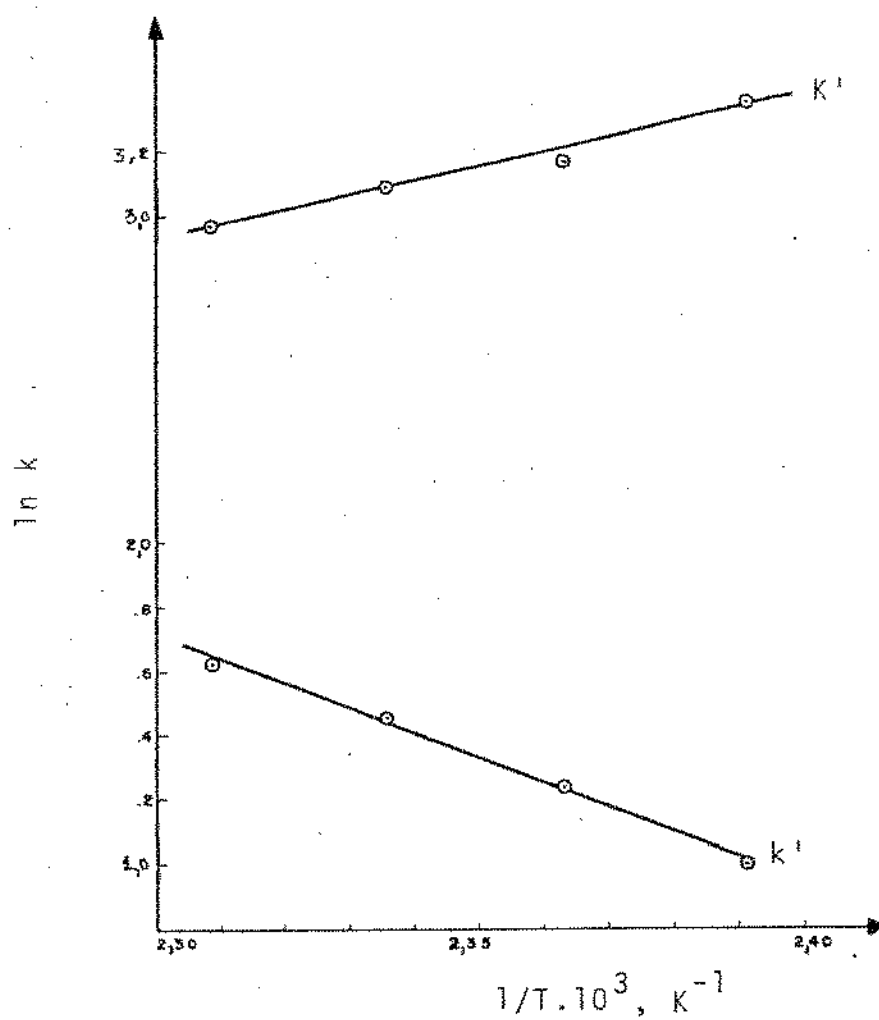


Figura 4.4 - Parâmetros cinéticos obtidos com o mecanismo para o catalisador Pd/SiO₂.

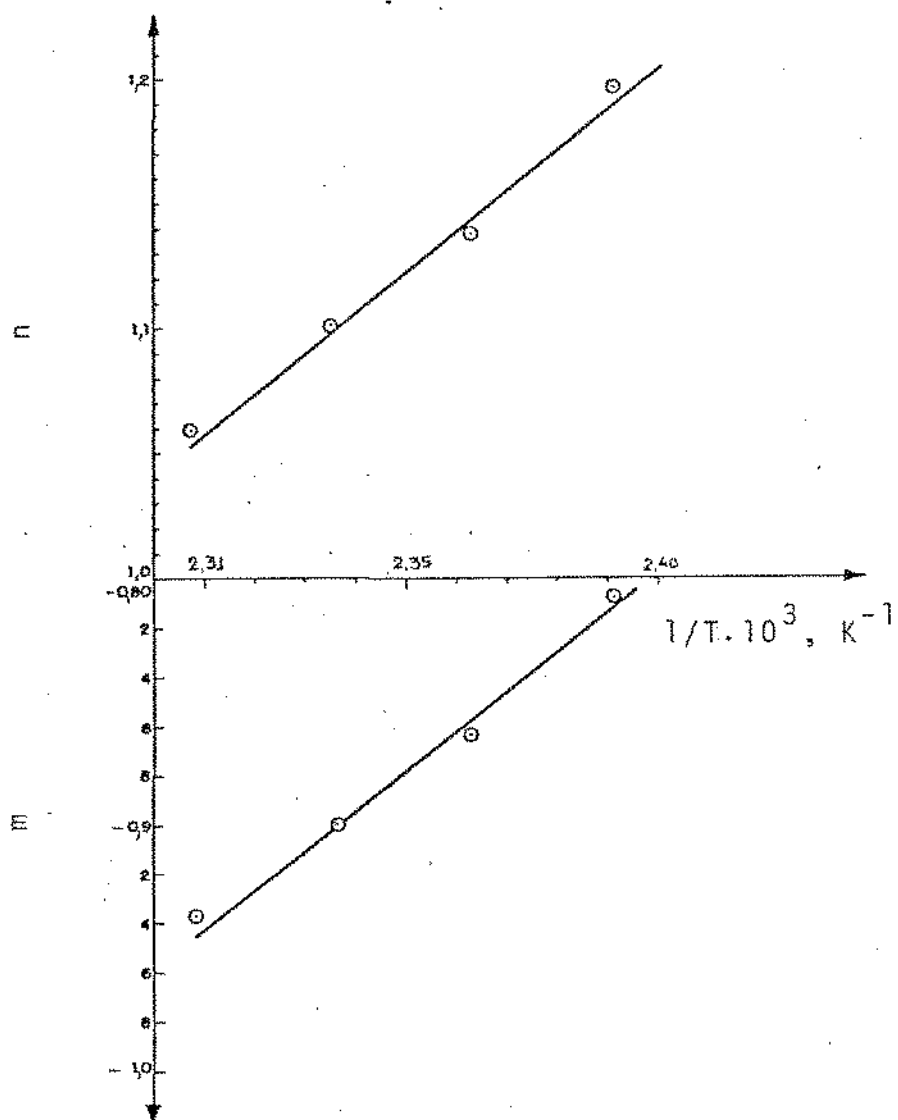


Figura 4.5 - Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo empírico para o catalisador Pd/SiO₂.

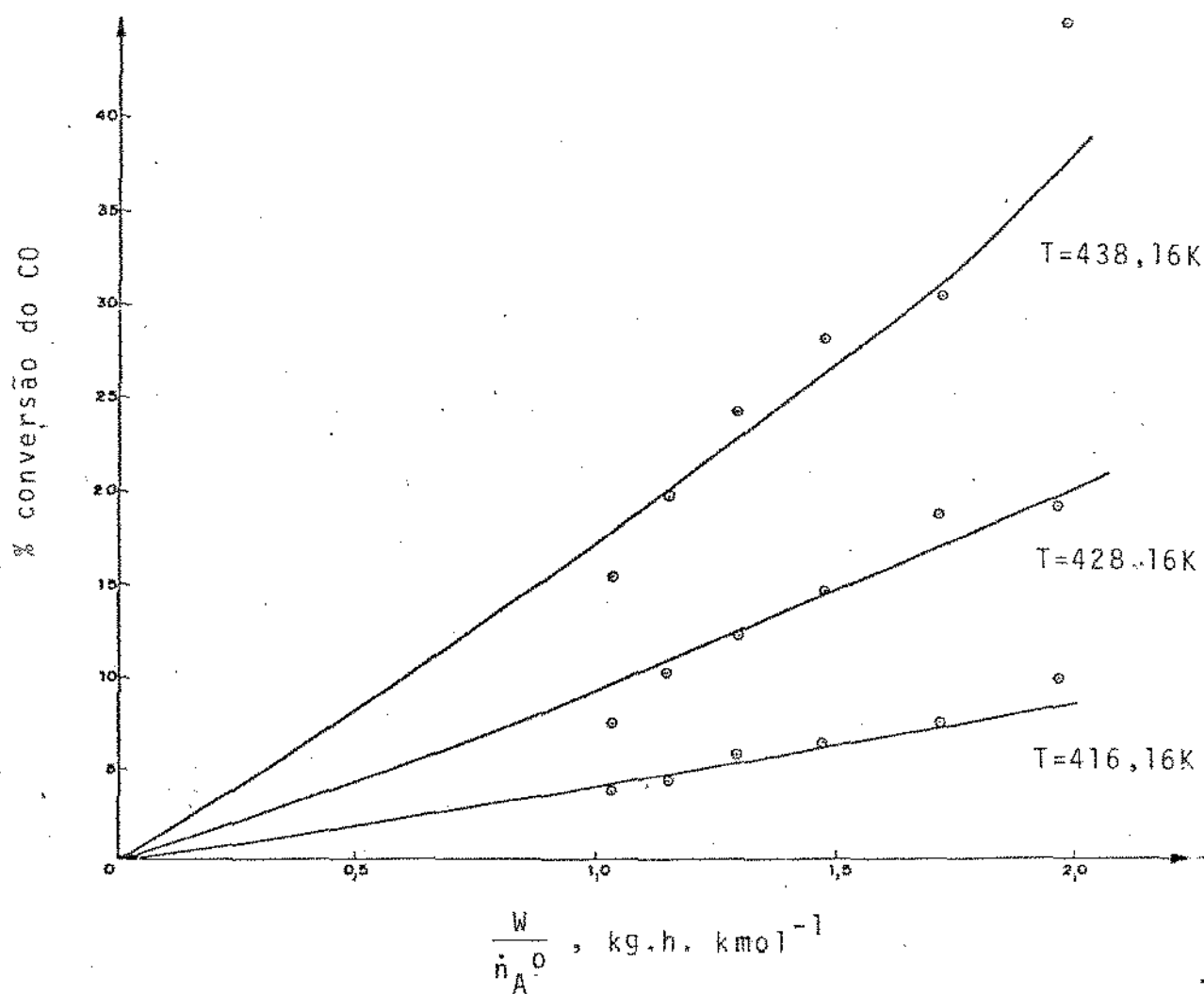


Figura 4.6 - Conversões obtidas a partir do mecanismo com o catalisador Pd-Au/SiO₂.

— - curva calculada

⊙ - valores experimentais

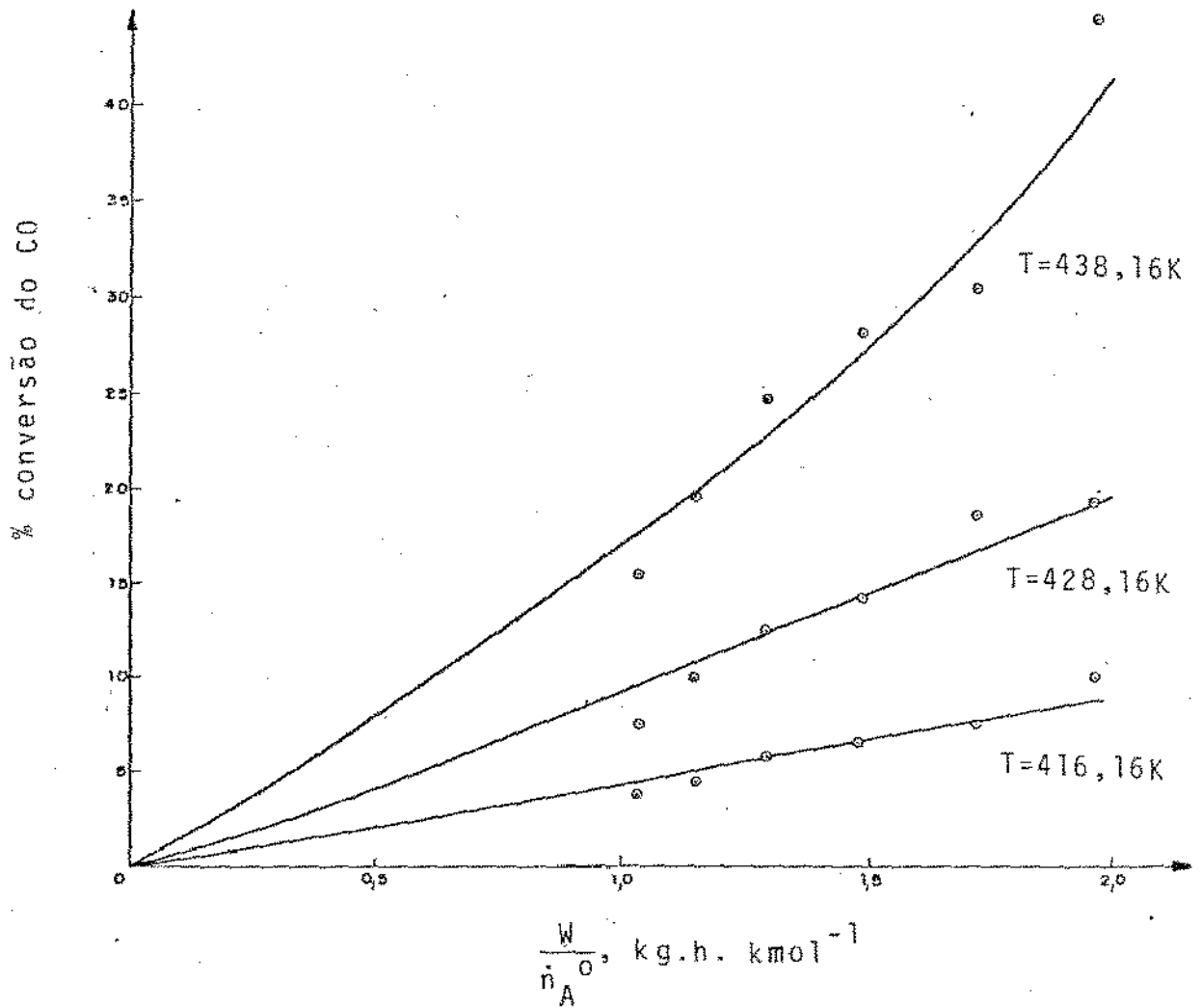


Figura 4.7 - Conversões obtidas a partir do modelo empírico com o catalisador Pd-Au/SiO₂.

— - curva calculada

o - valores experimentais

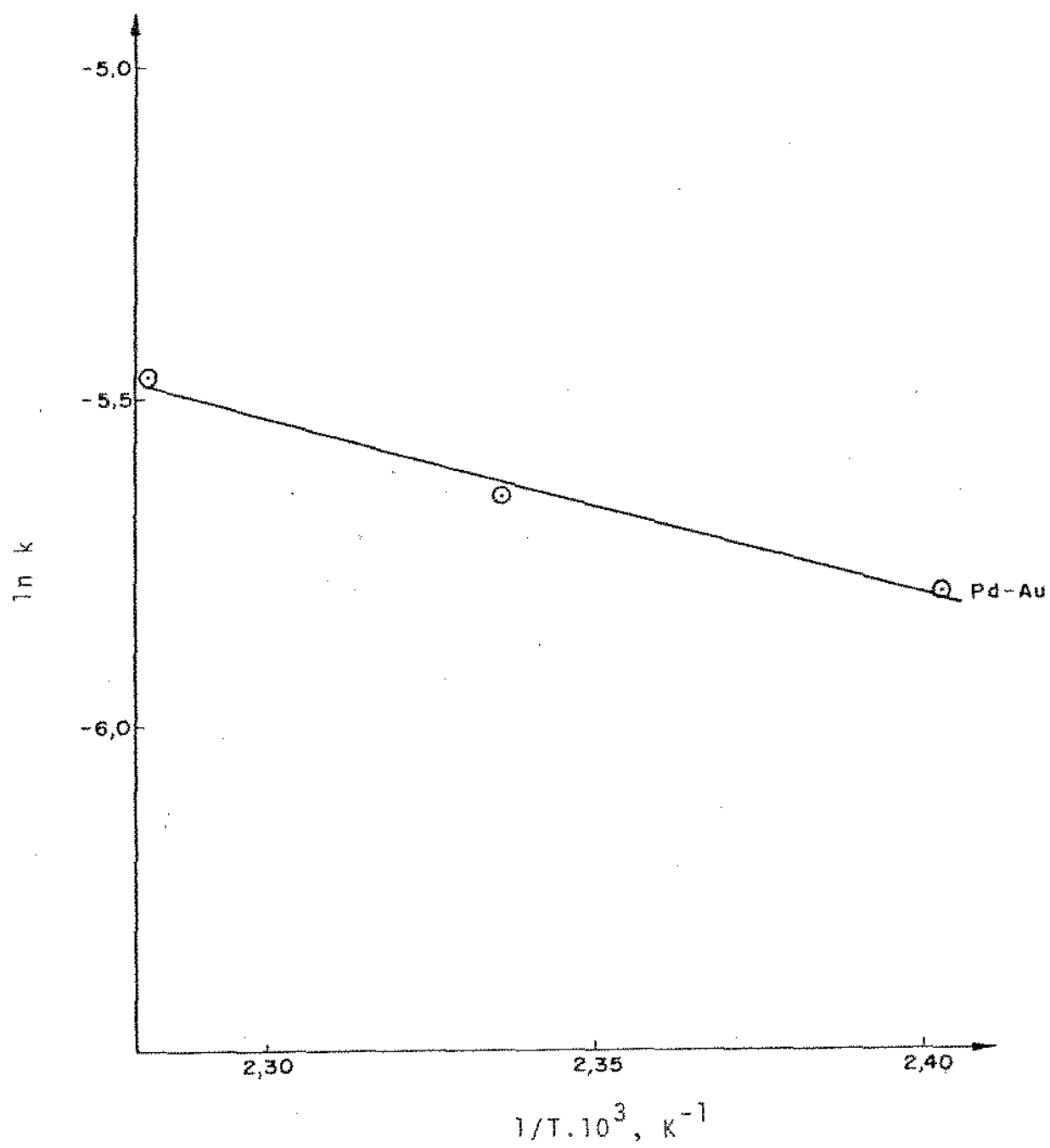


Figura 4.8 - Análise dos dados cinéticos para o modelo empírico com o catalisador Pd-Au/SiO₂.

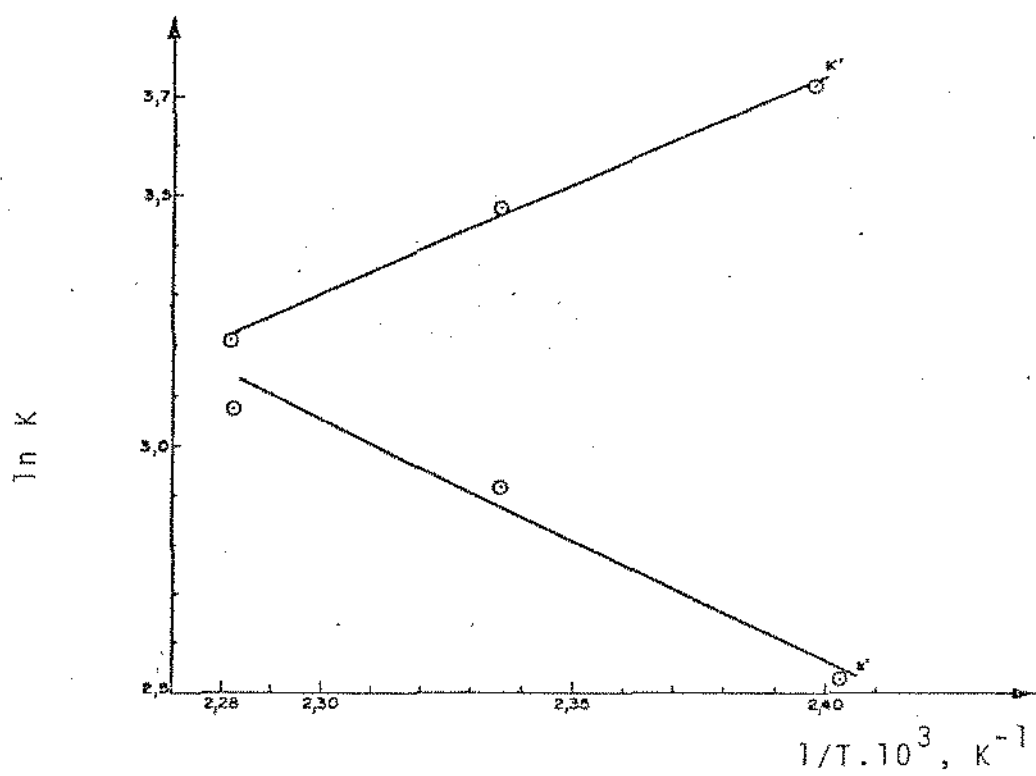


Figura 4.9 - Parâmetros cinéticos obtidos com o mecanismo para o catalisador Pd-Au/SiO₂.

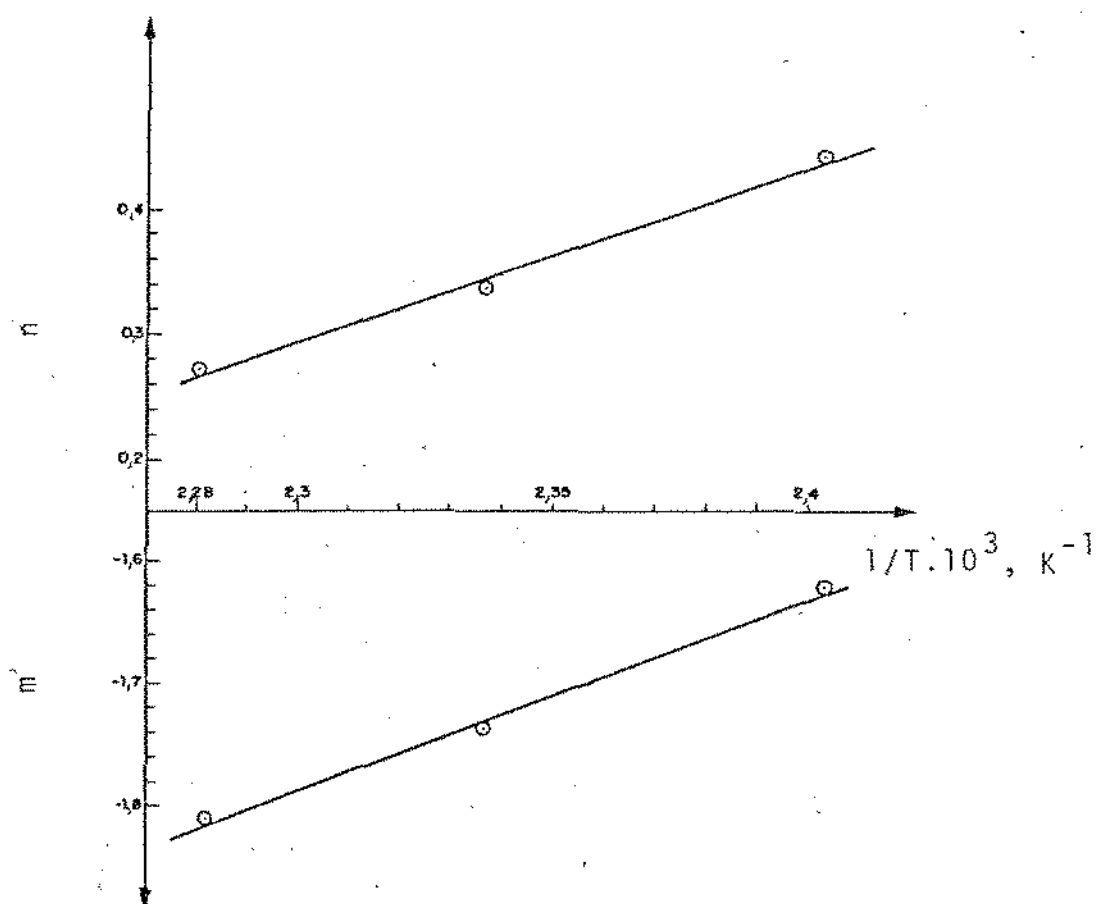


Figura 4.10 - Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo empírico para o catalisador Pd-Au/SiO₂.

5. DISCUSSÃO, CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As Figuras 5.1 e 5.2 resumem os resultados da análise cinética para os dois tipos de catalisadores Pd/SiO₂ e Pd-Au/SiO₂, com base na equação da taxa empírica.

Partindo da equação da taxa deduzida do mecanismo proposto (Anexo 2):

$$r = \frac{k P_{CO}^2}{\left(1 + K'_1 P_{CO} + K'_2 P_{O_2}^{1/2} + K'_3 P_{CO}^2 P_{O_2}^{-1/2}\right)^2} \quad (5.1)$$

onde:

$$\begin{aligned} k &= \vec{k}_2 K_1^2 \\ K'_1 &= K_1 \\ K'_2 &= K_3^{1/2} \\ K'_3 &= \frac{\vec{k}_2 K_1^2}{\vec{k}_4 K_3^{1/2}} \end{aligned} \quad (5.2)$$

verifica-se que, se o último termo do denominador, $K'_3 P_{CO}^2 P_{O_2}^{-1/2}$, fosse dominante, a equação da taxa (5.1) reduziria-se a:

$$r = \frac{\vec{k}_2 K_3}{\vec{k}_4 K_1^2} P_{CO}^{-2} P_{O_2}^{+1} \quad (5.3)$$

equação esta que tem a mesma forma que a equação empírica usada.

Comparando a equação (5.3) com os resultados apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2, observa-se que:

a) A ordem do O₂, tal como prevista pela equação (5.3) coincide

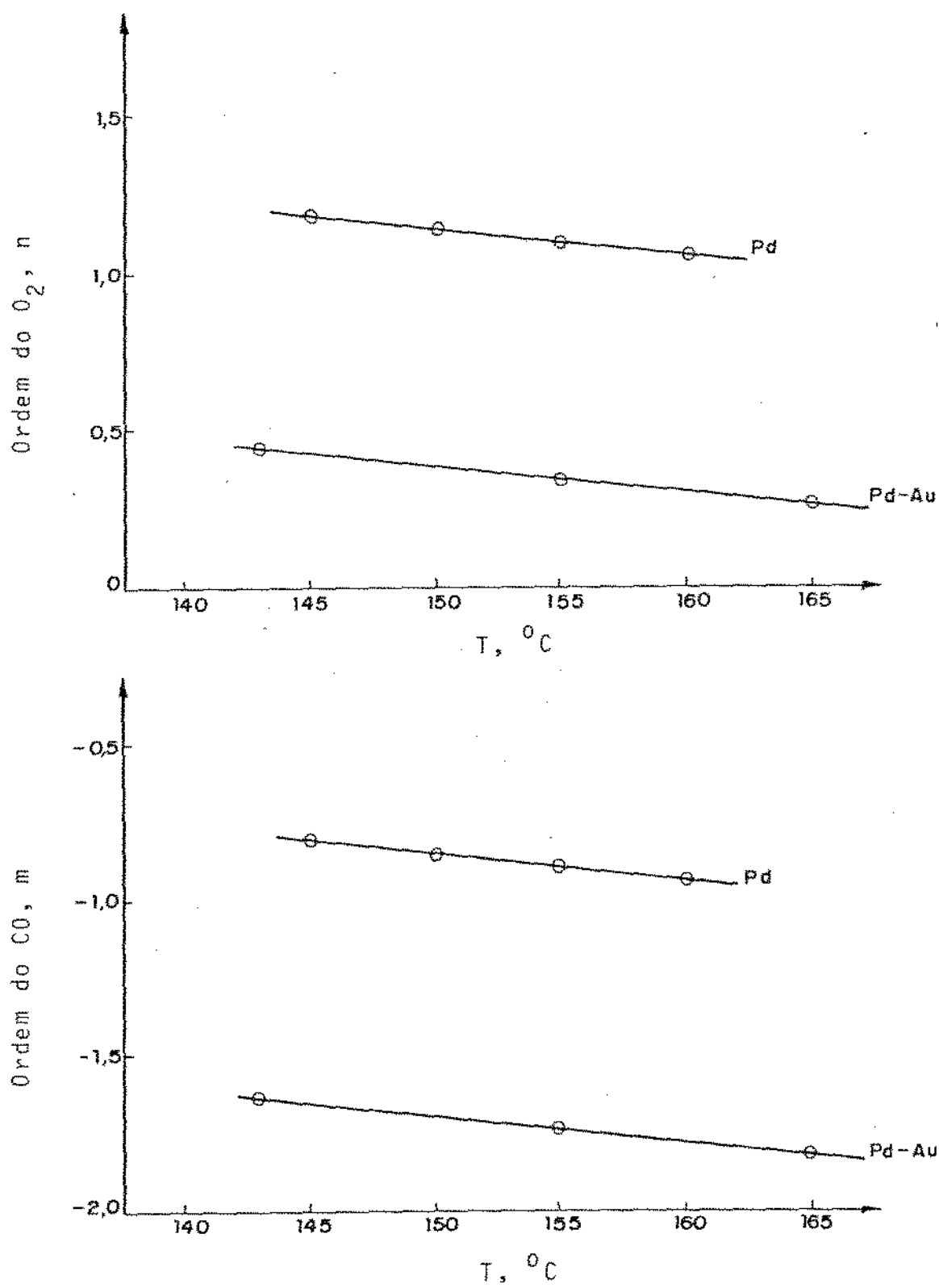


Figura 5.1 - Comparação das ordens da reação para os catalisadores Pd/SiO_2 e $\text{Pd-Au}/\text{SiO}_2$.

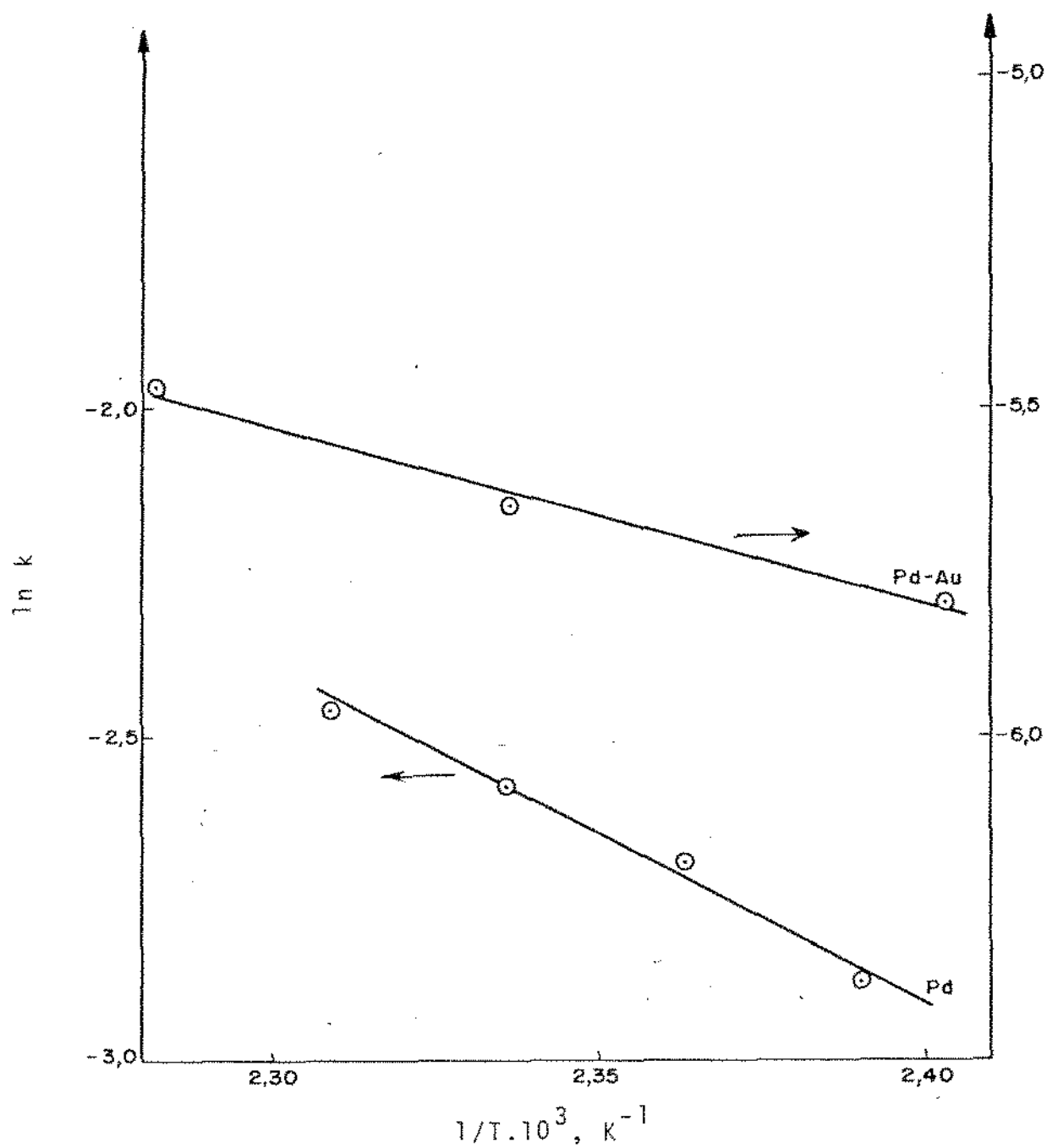


Figura 5.2 - Comparação das constantes da taxa para os catalisadores Pd/SiO₂ e Pd-Au/SiO₂.

de praticamente com a ordem do O_2 obtida para o catalisador de Pd; para o catalisador de Pd-Au a ordem do O_2 obtida pela análise dos dados cinéticos é substancialmente menor que a prevista pela equação (5.3);

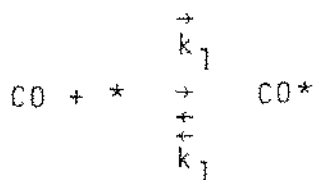
- b) A ordem do CO, tal como prevista pela equação (5.3) é da mesma ordem de grandeza que a ordem do CO obtida para o catalisador Pd-Au; a ordem do CO obtida para o catalisador de Pd a partir da análise dos dados cinéticos experimentais é maior do que a prevista pela equação (5.3).

Estas observações podem, até certo ponto, serem interpretadas em termos da equação da taxa (5.1), a partir das seguintes hipóteses:

- c) Para as condições experimentais empregadas, e para o catalisador de Pd, os termos dominantes do denominador da equação (5.1) seriam $K'_1 P_{CO}$ e $K'_3 P_{CO}^2 P_{O_2}^{-1/2}$;
- d) Para as condições experimentais empregadas, e para o catalisador de Pd-Au, os termos dominantes do denominador da equação (5.1) seriam $K'_2 P_{O_2}^{1/2}$ e $K'_3 P_{CO}^2 P_{O_2}^{-1/2}$.

Por sua vez, como mostra a Figura 5.2, o valor da constante da taxa aparente para o catalisador de Pd-Au é menor do que para o catalisador de Pd.

Para o mecanismo em questão, de acordo com a análise apresentada no Capítulo 2, o efeito "ligand" afeta essencialmente a etapa de formação da forma linear do CO adsorvido.



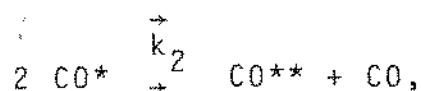
Para esta etapa, a constante de equilíbrio de adsorção, K_1 , é dada como se sabe, por:

$$K_1 = \frac{\vec{k}_1}{\overleftarrow{k}_1} = \frac{s}{k_{d,o} \sqrt{2 \pi \mu \bar{K} T}} \exp\left(\frac{Q_{1,ads}}{RT}\right) \quad (5.4)$$

Nesta equação o termo dominante, $\exp\left(\frac{Q_{1,ads}}{RT}\right)$, é fortemente influenciado pelo efeito "ligand". Em virtude deste efeito, o valor do calor de adsorção $Q_{1,ads}$, deve diminuir com a formação da liga Pd-Au, como foi visto já. Sendo assim, é de esperar que o valor da constante K_1 para o catalisador de Pd-Au seja menor do que para o catalisador de Pd,

$$(K_1)_{Pd-Au} < (K_1)_{Pd} \quad (5.5)$$

Uma outra etapa do mecanismo, a formação da forma de ponte do CO adsorvido,



é, como foi visto no Capítulo 2, influenciada pelo efeito "ensemble". Em virtude deste efeito, a taxa desta etapa, e por conseguinte o valor de \vec{k}_2 , deve ser tanto menor quanto maior for a percentagem de Au na liga, pois a probabilidade de encontrar sítios ativos adjacentes diminui neste caso. Sendo assim, é de esperar que se tenha:

$$(\vec{k}_2)_{Pd-Au} < (\vec{k}_2)_{Pd} \quad (5.6)$$

Contudo, como os valores de taxa da reação obtidos estão expressos em termos de unidade de massa de catalisador, e como tanto a concentração do elemento ativo, o Pd, como a sua dispersão nos dois catalisadores são diferentes, não é possível aplicar diretamente estas conclusões à análise dos valores experimentais da taxa. Para se poderem comparar as equações da taxa com os dados experimentais, estes deveriam ser expressos em termos do "turnover" para os dois catalisadores. Além disso, exatamente pelos mesmos argumentos que foram empregados acima, é de se esperar que o efeito de liga afete igualmente tanto o valor de K_3 , a constante de equilíbrio para a adsorção do O_2 , como o valor de k_4 .

Por outro lado, a relação (5.5) permitiria explicar qualitativamente o fato de para o catalisador de Pd a importância do termo $K'_1 P_{CO}$ no denominador da equação (5.1) ainda ser apreciável.

Como se observa ainda pela Figura 5.2, a energia de ativação aparente para a liga Pd-Au é menor do que para o Pd. Tendo em consideração a equação (5.3), a energia de ativação aparente da reação seria :

$$E_{ap} = 2 E_{4,a} - Q_{3,ads} - E_{2,a} + 2 Q_{1,ads} \quad (5.7)$$

Esta relação mostra que vários efeitos podem ser responsáveis pela diminuição observada da energia de ativação da reação, E_{ap} . Em princípio, os efeitos dominantes deveriam estar associadas à variações de $Q_{3,ads}$ e $Q_{1,ads}$, ou seja, dos calores de adsorção do oxigênio e do CO linear, como efeito de liga.

Como se vê, a diminuição de $Q_{1,ads}$ provocada pelo efeito "ligand" é compatível com a diminuição de E_{ap} observada.

Em virtude das limitações inerentes à própria natureza do trabalho, o número de dados cinéticos experimentais usado na análise cinética foi bastante reduzido.

Por outro lado, o mecanismo proposto neste trabalho, embora apoiado numa evidência experimental razoável, não esgota certamente todos os possíveis aspectos mecanicistas da reação. Em particular, a hipótese da existência de apenas duas formas adsorvidas do CO, sendo a forma de ponte a única reativa, ainda é objeto de discussão. Do mesmo modo, não foram incorporados no mecanismo as possíveis formas de adsorção do O_2 , discutidas por vários autores. Além disso, as hipóteses feitas para a dedução da equação da taxa usada, embora coerentes, não são as únicas possíveis, pelo que, em princípio, do mesmo mecanismo poderiam ter sido deduzidas outras formas alternativas da equação da taxa, não consideradas aqui.

A faixa de temperatura explorada neste trabalho (140 a 165°C) foi relativamente estreita, devido a limitações de tempo e de natureza experimental. Como se viu no Capítulo 2, para temperaturas da ordem de 200°C a evidência experimental favorece a hipótese de um mecanismo do tipo Eley-Rideal para a reação. Não há, em princípio, razão para desprezar a priori a influência deste mecanismo alternativo para a faixa de temperaturas usada neste trabalho, embora os resultados obtidos indiquem que tal aproximação é válida. Para temperaturas intermediárias (160-220°C), a importância relativa dos dois mecanismos poderia, em princípio, ser deduzida a partir das va

riações dos valores da ordem do CO e do O₂, m e n, da equação da taxa empírica.

Deve salientar-se aqui que o método de análise integral dos dados cinéticos usado se revelou um instrumento muito valioso, permitindo obter resultados coerentes de um conjunto limitado de dados experimentais.

A análise cinética, com vista à discriminação de mecanismos, exige um conjunto de dados cinéticos suficientemente completo. Sugere-se pois que, de acordo com o que foi discutido acima, se obtenham dados cinéticos para a reação para uma faixa de temperatura mais ampla (140-200°C), e para um conjunto mais extenso de composições iniciais da mistura reagente.

O recurso a um conjunto de dados cinéticos mais completo deveria permitir uma análise discriminatória de mecanismos alternativos. Sugere-se pois que, a partir de um estudo mais detalhado da adsorção do CO e do O₂, se amplie ou corrija o mecanismo proposto, estabelecendo-se, eventualmente, um conjunto de mecanismos alternativos, incorporando esses aspectos de adsorção dos reagentes, que parecem ser de fundamental importância.

O recurso a um conjunto de dados cinéticos mais completo deveria, por outro lado, possibilitar o ajuste de equações da taxa com maior número de parâmetros, eliminando a necessidade de partir de formas simplificadas das equações da taxa, tal como foi no presente trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Anderson, J.R. "Structure of Metallic Catalysts, N.Y. , Academic Press. INC., 1975. Cap. 1 e 4 .
- 2 - Anderson, R.B. e Dawson, T. "Experimental Methods in Catalytic Research", N.Y., Academic Press INC., 1976. vol. I,II e III.
- 3 - Hair, M.L. "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, N.Y., Marcel Dekker, INC., 1967 .
- 4 - Miyazaki., E., Journal of Catalysis, 65, 84-94 1980 .
- 5 - Butt, J.B., AIChE Journal, V.22., nº 1, January,2 1976.
- 6 - Wynblatt, P. e Ku, R.C., "Surface Segregation in Alloys", Proceedings of the 1977 ASM Materials Science Seminar Interfacial Segregation.
- 7 - Sachtler, W.M.H., Catal. Rev. - Sci. Eng., 14 (2),193 - 210 , 1976.
- 8 - Kuijers, F. J. e Ponec, V., Journal of Catalysis 60, 100 - 109, 1979.
- 9 - Burton, J.J. e Garter, R.L., "Advanced Materials in Catalysis", N.Y., Academic Press, 1977, Cap. 1 e 2.
- 10 - Wise, M., Journal of Catalysis, 43, 373 - 375 , 1976.
- 11 - Bowman, R. e Sachtler, W.M. H., Journal of Catalysis, 19, 127, 1970.
- 12 - Lam, Y.L., Criado, J. e Boudart, M., "Enhancement by inactive gold of the rate of the H_2-O_2 reaction on active

- Palladium: a ligand effect", Stauffer Laboratories of Chemistry and Chemical Engineering, Stanford University, Stanford, CA.
- 13 - Matsushima, T., Musset, C.J. e White, J.M., Journal of Catalysis, 41, 397 - 404 , 1976.
 - 14 - Eischens, R.P. e Pliskin, W.A., Advances in Catalysis , (1-54), Academic Press, 1958, N.Y.
 - 15 - Kugler, E.L., e Boudart, M., Journal of Catalysis 59 , 201 - 240, 1979.
 - 16 - Soma-Noto , Y. e Sachtler , W. M. H., Journal of Catalysis 32, 315, 1974.
 - 17 - Engel, T., e Ertl , G., Advances in Catalysis, 28, 2 - 78, 1979.
 - 18 - Hori , G.K. e Schmidt, L.D., Journal of Catalysis, 38 , 335 - 350 , 1975.
 - 19 - Close, J.S., e White., J.M., Journal of Catalysis, 36, 185 - 198, 1975.
 - 20 - Ertl, G. e Koch., J., Catalysis, Proceedings of the fifth . International Congress on Catalysis, Miami, V.2, 67 , 969, 1972.
 - 21 - Langmuir, I., Trans. Faraday Soc., 17, 621, 1922
 - 22 - Cant, N.W.; Hicks, P.C. e Lennon, B.S., Journal of Catalysis 54, 372 - 383, 1978.
 - 23 - Engel, T., e Ertl, G., Journal Chem. Phys. 69 (3), 1 Aug., 1978.

- 24 - Bonzel, H.P., e Ku, R., Surface Science, 33, 1972. 91 - 106.
- 25 - Strozier, J.A., Cosgrove, G.J. e Fischer, D.A., Surface Science, 82, 1972 481 - 499.
- 26 - Jayaraman, V.K., Ravikumar, V., Kul Karni, B.D., Chemical Engineering Science, V. 36, nº 10, 1731 - 1734, 1981.
- 27 - Sheintuch, M. e Schmitz, R.A., Catal. Rev.- Sci. Eng., 15 (1), 107 - 172, 1977.
- 28 - Slin'ko, M.G. e Slin'ko, M.M., Catal. Rev.-Sci. Eng., 17(1), 119 - 153, 1978.
- 29 - Haines, G.S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 69, 1942.
- 30 - Sankar, M.K., Haselden, G.G., Journal of Chromatography 104, 1975, 425 - 428.
- 31 - Beard, W.E., Geunzi, W.D., Soil Sci. Soc. Am. J., vol. 40, 1976.
- 32 - Thompson, Brian, Fundamentals of Gas Analysis by Gas Chromatography, 1977, Varian.
- 33 - Dietz, W.A., Journal of Gas Chromatography, Feb., 1967.
- 34 - Froment, G.F., Hosten, C.H., "Catalytic Kinetics": Modelling", in "Catalysis Science and Technology", V.2, Anderson e Boudart (edit.), Springer Verlag, N.Y., 1981.
- 35 - Mendes, M.J., Rodrigues, M.T.M., 1º Seminário de Catalise, Rio de Janeiro, julho de 1981.
- 36 - Rodrigues, M.T.M., Tese de Mestrado (em acabamento),

DEQ/UNICAMP.

- 37 - Smith, J.M., "Chemical Engineering Kinetics", Mc Graw-Hill Book Company, 1981, 3ª Edição.

ANEXO IMÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS DE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

Um problema básico da catálise heterogênea é o de correlacionar o comportamento do catalisador com a sua estrutura física e química. Alguns métodos de caracterização de catalisadores, como a determinação da área superficial (BET), da porosidade e da distribuição de tamanho de poros estão hoje padronizados. Além destes, existe ainda uma enorme variedade de técnicas instrumentais extremamente poderosas, tanto para examinar e caracterizar a estrutura do catalisador e a da sua superfície como para estudar a natureza das espécies adsorvidas. Algumas destas técnicas: Leed, Auger, Raio X, etc., exigem contudo equipamentos sofisticados e um elevado grau de preparação do experimentador na interpretação dos resultados. Apesar do rápido desenvolvimento observado nas últimas duas décadas, não se pode ainda afirmar que muitas destas técnicas tenham já atingido a sua maturidade.

Neste anexo serão rapidamente descritas duas técnicas citadas frequentemente no presente trabalho, a do estudo das espécies adsorvidas à superfície por espectroscopia de infra-vermelho e a da determinação da dispersão e da área específica do metal por quimisorção seletiva. Na literatura existem numerosos trabalhos sobre estes problemas de caracterização de catalisadores que podem servir como uma boa introdução a este domínio².

A1.1 - Espectroscopia de infra-vermelho

Pela sua importância nos processos catalíticos, o estudo do fenômeno de interação gás-sólido mereceu desde há muito anos o interesse de técnicos e cientistas, e um enorme vo

lume de trabalhos foi realizado, na tentativa de se compreender as etapas dos processos de adsorção e catálise. Contudo, até há cerca de 20 anos não se dispunha de nenhuma técnica adequada para identificar as espécies adsorvidas, e a maioria dos mecanismos propostos eram baseados em esquemas reacionais que não podiam ser diretamente comprovados.

A aplicação da espectroscopia de infra-vermelho aos estudos de superfície, apesar de não permitir uma resposta completa às inúmeras questões postas, veio contribuir decisivamente para o conhecimento das reações à superfície, fornecendo uma identificação positiva de muitas espécies adsorvidas³.

Como se sabe, a espectroscopia de infra-vermelho (I.R.) está sobretudo relacionada com os fenômenos das oscilações dos núcleos atômicos em torno das suas posições de equilíbrio. A interpretação dos espectros vibracionais de moléculas diatômicas é relativamente simples; no caso de moléculas poliatômicas recorre-se normalmente ao conceito da "frequência de grupo" para identificar grupos característicos da molécula e, portanto, a natureza desta.

Quando uma molécula é adsorvida numa superfície ela sofre normalmente uma restrição de alguns dos seus graus de liberdade (translação e rotação) e, se a molécula for quimisorvida, alguns dos seus modos de vibração podem ser e são normalmente profundamente afetados, com o aparecimento de novas bandas do espectro devidas a ligações adsorbato-adsorvente.

Apesar das suas enormes potencialidades, a aplicação da espectroscopia de I.R. é ainda agravada por problemas de natureza experimental, sobretudo relacionados com a preparação de amostras "transparentes" à radiação, e de natureza teórica, relacionados com a interpretação do espectro obtido.

O estudo da quimisorção do CO é um exemplo típico das dificuldades apontadas. A interpretação apresentada neste trabalho, baseada nos estudos de Eischens e Pliskin e de Kugler e Boudart, conduzindo à existência de duas formas adsorvidas do CO, a forma de ponte e a forma linear, tem sido contestada por vários autores, que pretendem que a existência de uma única forma de adsorção, a forma linear, permite explicar o espectro observado².

A1.2 - Adsorção seletiva e dispersão

Uma quantidade considerável de informações a respeito da natureza química e do número de sítios ativos para várias classes de catalisadores foi desenvolvida através do uso de técnicas de quimisorção.

Para os metais aos quais se pode associar sítios ativos com os átomos na superfície do metal tanto individualmente como em alguma combinação, estas técnicas são particularmente úteis por fornecerem uma idéia da dispersão do metal, expressa em termos da área do metal. A área do metal aqui considerada é substancialmente diferente da área total medida por métodos de adsorção física, os quais incluem a área do suporte.

A quimisorção seletiva como método de medida para as

áreas dos metais depende das condições de temperatura e pressão nas quais o gás será quimisorvido em monocamada sobre o metal. As condições experimentais e os adsorbatos empregados são bastante variados, sendo os adsorbatos mais comuns o hidrogênio e o monóxido de carbono e a quantidade de gás quimisorvida geralmente medida por métodos volumétricos.

A conversão do volume de gás quimisorvido em área específica do metal requer o conhecimento da estequiometria do processo de adsorção, ou seja da relação:

$$\frac{\text{Número de átomos na superfície do metal}}{\text{Número de átomos de H ou moléculas de CO adsorvidos}}$$

representada por M_s/H ou M_s/CO , e determinada, por exemplo, por espectroscopia de infra-vermelho das espécies adsorvidas.

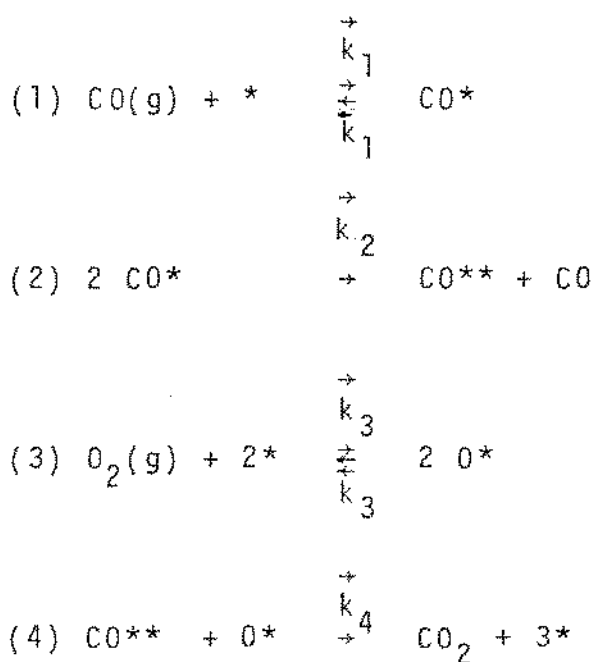
Uma vez conhecida a estequiometria de adsorção, o volume de gás quimisorvido pode ser relacionado com o número de átomos do metal na superfície e a área do metal. A área do metal pode ser calculada conhecendo-se a relação:

$$\frac{\text{Número de átomos na superfície}}{\text{Área do metal}}$$

a qual varia de acordo com o tipo de cristal do metal em questão. O número médio de sítios por centímetro quadrado para metais cfc e ccc são respectivamente, $1,91 \times 10^{16}/a^2$ e $1,35 \times 10^{16}/a^2$ onde a é o parâmetro da rede cristalina em Å .

ANEXO 2ESTABELECIMENTO DA EQUAÇÃO DA TAXA

A dedução de uma equação da taxa a partir da sequência de reações elementares proposta para o mecanismo envolve, como foi dito no Capítulo 4, o recurso a um certo número de formalismos, como a hipótese da espécie abundante, a da etapa determinante ou a da aproximação do estado estacionário. Neste Anexo é feita a dedução da equação da taxa já apresentada no Capítulo 4, a partir do mecanismo formado pelas seguintes reações:



Supondo que estas reações são elementares, as taxas respectivas, de acordo com o modelo de Langmuir, são dadas por:

$$r_1 = k_1 P_{\text{CO}} \theta_v - k_1 \theta_l \quad (\text{A2.1})$$

$$r_2 = k_2 \theta_l^2 \quad (\text{A2.2})$$

$$r_3 = k_3 P_{\text{O}_2} \theta_v^2 - k_3 \theta_o^2 \quad (\text{A2.3})$$

$$r_4 = k_4 \theta_p \theta_o \quad (\text{A2.4})$$

onde: θ_v = fração de sítios ativos vazios à superfície
 θ_l = grau de cobertura da superfície correspondente ao CO adsorvido na forma linear
 θ_p = grau de cobertura da superfície correspondente ao CO adsorvido na forma de ponte
 θ_o = grau de cobertura correspondente ao O_2 adsorvido dissociativamente

Admitindo que todas as espécies adsorvidas competem pelos mesmos sítios ativos à superfície ter-se-á:

$$\theta_v + \theta_l + \theta_p + \theta_o = 1 \quad (A2.5)$$

Para o estabelecimento da equação da taxa admitir-se-á que as reações (1) e (2) são intrinsecamente mais rápidas que as outras reações do mecanismo, encontrando-se praticamente em equilíbrio. Deste modo, de (A2.1) obtêm-se:

$$k_1 P_{CO} \theta_v = k_{-1} \theta_l$$

ou:

$$\theta_l = \frac{k_1}{k_{-1}} P_{CO} \theta_v = K_1 P_{CO} \theta_v, \quad (A2.6)$$

onde K_1 é a constante de equilíbrio para a adsorção do CO na forma linear.

Do mesmo modo, de (A2.3) obtêm-se:

$$k_3 P_{O_2} \theta_v^2 = k_{-3} \theta_o^2,$$

ou:

$$\theta_o = \left(\frac{k_3}{k_{-3}} P_{O_2} \right)^{1/2} \theta_v = K_3^{1/2} P_{O_2}^{1/2} \theta_v \quad (A2.7)$$

onde K_3 é a constante de equilíbrio para a adsorção do O_2

Por outro lado, no regime estacionário deverá ter-se $r_2 = r_4$, ou seja, de (A2.2) e (A2.4):

$$\vec{k}_2 \theta_l^2 = \vec{k}_4 \theta_p \theta_o \quad (A2.8)$$

Substituindo em (A2.8) θ_l e θ_o pelos valores dados por (A2.6) e (A2.7), obtêm-se:

$$\vec{k}_2 K_1^2 P_{CO}^2 \theta_v^2 = \vec{k}_4 K_3^{1/2} P_{O_2}^{1/2} \theta_v \theta_p,$$

ou:

$$\theta_p = \frac{\vec{k}_2 K_1^2 P_{CO}^2 P_{O_2}^{-1/2}}{\vec{k}_4 K_3^{1/2}} \theta_v \quad (A2.9)$$

Substituindo θ_o , θ_l e θ_p em (A2.5) obtêm-se finalmente:

$$\left[1 + K_1 P_{CO} + \frac{\vec{k}_2 K_1^2}{\vec{k}_4 K_3^{1/2}} P_{CO}^2 P_{O_2}^{-1/2} + K_3^{1/2} P_{O_2}^{1/2} \right] \theta_v = 1,$$

ou:

$$\theta_v = \frac{1}{\left(1 + K_1 P_{CO} + K_3^{1/2} P_{O_2}^{1/2} + \frac{\vec{k}_2 K_1^2}{\vec{k}_4 K_3^{1/2}} P_{CO}^2 P_{O_2}^{-1/2} \right)} \quad (A2.10)$$

Com o valor de θ_v dado por (A2.10) pode-se calcular os valores de θ_p e θ_o a partir de (A2.9) e (A2.7), e substituindo-se em (A2.4) obtêm-se:

$$r = r_4 = \frac{(k_4 k_3^{1/2}) P_{O_2}^{1/2} (k_2 k_1^2 / k_4 k_3^{1/2}) P_{CO}^2 P_{O_2}^{-1/2}}{(1 + K_1 P_{CO} + K_3^{1/2} P_{O_2}^{1/2} + K_4 P_{CO}^2 P_{O_2}^{-1/2})^2}$$

ou:

$$r = \frac{\vec{k}_2 k_1^2 P_{CO}^2}{(1 + K_1 P_{CO} + K_3^{1/2} P_{O_2}^{1/2} + K_4 P_{CO}^2 P_{O_2}^{-1/2})^2} \quad (A2.11)$$

Fazendo-se: $k = \vec{k}_2 k_1^2$, $K'_2 = K_3^{1/2}$ e $K'_3 = K_4$,

a equação (A2.11) torna-se:

$$r = \frac{k P_{CO}^2}{(1 + K'_1 P_{CO} + K'_2 P_{O_2}^{1/2} + K'_3 P_{CO}^2 P_{O_2}^{-1/2})^2} \quad (A2.12)$$

Pela dedução apresentada fica claro que a equação da taxa (A2.12), que foi adotada neste trabalho, está baseada num certo número de hipóteses que são podem ser justificadas, em última instância, pela comparação com dados experimentais.

ANEXO 3MÉTODO DE AVALIAÇÃO DOS DADOS CINÉTICOS

A equação de balanço de massa para o reator, apresentada no Capítulo 4,

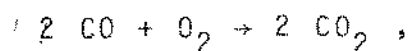
$$\frac{df_A}{d\tau} = -r_A(f_A, T, \vec{Y}), \quad (\text{A3.1})$$

pressupõe o conhecimento da expressão da taxa da reação em função da fração de conversão do reagente de referência A. Normalmente, contudo, a equação da taxa é estabelecida em termos das pressões parciais dos reagentes e, eventualmente, dos produtos da reação,

$$r_A = r_A(P_A, P_B, \dots, T, \vec{Y}) \quad (\text{A3.2})$$

No presente caso, as equações da taxa usadas são funções das pressões parciais do CO e do O₂, P_{CO} e P_{O₂}.

Para a reação de oxidação do CO,



ocorrendo num reator tubular, define-se como se viu no Capítulo 3, um grau de progressão modificado (grau de progressão por unidade de tempo),

$$\xi = \frac{\dot{n}_j - \dot{n}_j^0}{\nu_j}, \quad (\text{A3.3})$$

por sua vez, a fração de conversão para o reagente A será:

$$f_A = \frac{\dot{n}_A^o - \dot{n}_A}{\dot{n}_A^o} \quad (\text{A3.4})$$

\dot{n}_j^o e \dot{n}_j são as vazões molares do componente j , respectivamente à entrada do reator e numa posição axial qualquer do reator correspondente a um dado valor do tempo espacial modificado.

Aplicando-se as relações (A3.3) e (A3.4) à reação de oxidação do CO, tem-se:

$$\xi = \frac{\dot{n}_{CO}^o - \dot{n}_{CO}}{2} = \frac{\dot{n}_{O_2}^o - \dot{n}_{CO}}{1} = \frac{\dot{n}_{CO_2} - \dot{n}_{CO_2}^o}{2} \quad (\text{A3.5})$$

e:

$$f_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO}^o - \dot{n}_{CO}}{\dot{n}_{CO}^o} \quad (\text{A3.6})$$

Atendendo a que a alimentação do reator não contém CO_2 , e contém o inerte N_2 , ter-se-á de (A3.5):

$$\begin{aligned} \dot{n}_{CO} &= \dot{n}_{CO}^o - 2\xi \\ \dot{n}_{O_2} &= \dot{n}_{O_2}^o - \xi \\ \dot{n}_{CO_2} &= 2\xi \\ \dot{n}_{N_2} &= \dot{n}_{N_2}^o \\ \dot{n}_T &= \dot{n}_T^o - \xi \end{aligned} \quad (\text{A3.7})$$

onde \dot{n}_T é a vazão molar de fase gasosa no reator.

Por outro lado, de (A3.6) obtêm-se:

$$\dot{n}_{CO} = \dot{n}_{CO}^0 (1 - f_{CO}),$$

expressão que, comparada com (A3.7) dá:

$$\xi = \frac{\dot{n}_{CO}^0}{2} f_{CO} \quad (A3.8)$$

Substituindo (A3.8) em (A3.7), obtêm-se para as frações molares de CO e de O₂ na fase gasosa:

$$y_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO}}{\dot{n}_T} = \frac{2 y_{CO}^0 (1 - f_{CO})}{2 - y_{CO}^0 f_{CO}}$$

$$y_{O_2} = \frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_T} = \frac{2 y_{O_2}^0 - y_{CO}^0 f_{CO}}{2 - y_{CO}^0 f_{CO}} \quad (A3.9)$$

onde y_{CO}^0 e $y_{O_2}^0$ são as frações molares do CO e do O₂ na alimentação do reator.

Supondo que a pressão total P no reator é constante, atendendo às definições $P_{CO} = y_{CO} P$ e $P_{O_2} = y_{O_2} P$ e às relações (A3.9), é possível exprimir P_{CO} e P_{O_2} apenas em função de f_{CO} , a fração de conversão do CO.

Descrição do programa de cálculo

O programa construído para avaliação dos dados cinéticos consta de um programa principal e das seguintes subrotinas:

- Subrotina SISTEM
- Subrotina RUNGE 1
- Subrotina MARQ
- Subrotina SISEQ
- Subrotina DERIV 1

O programa principal, cuja diagrama de blocos é dado a seguir, destina-se à entrada dos dados do problema e à saída dos resultados.

O significado dos nomes das variáveis mais importantes é o seguinte:

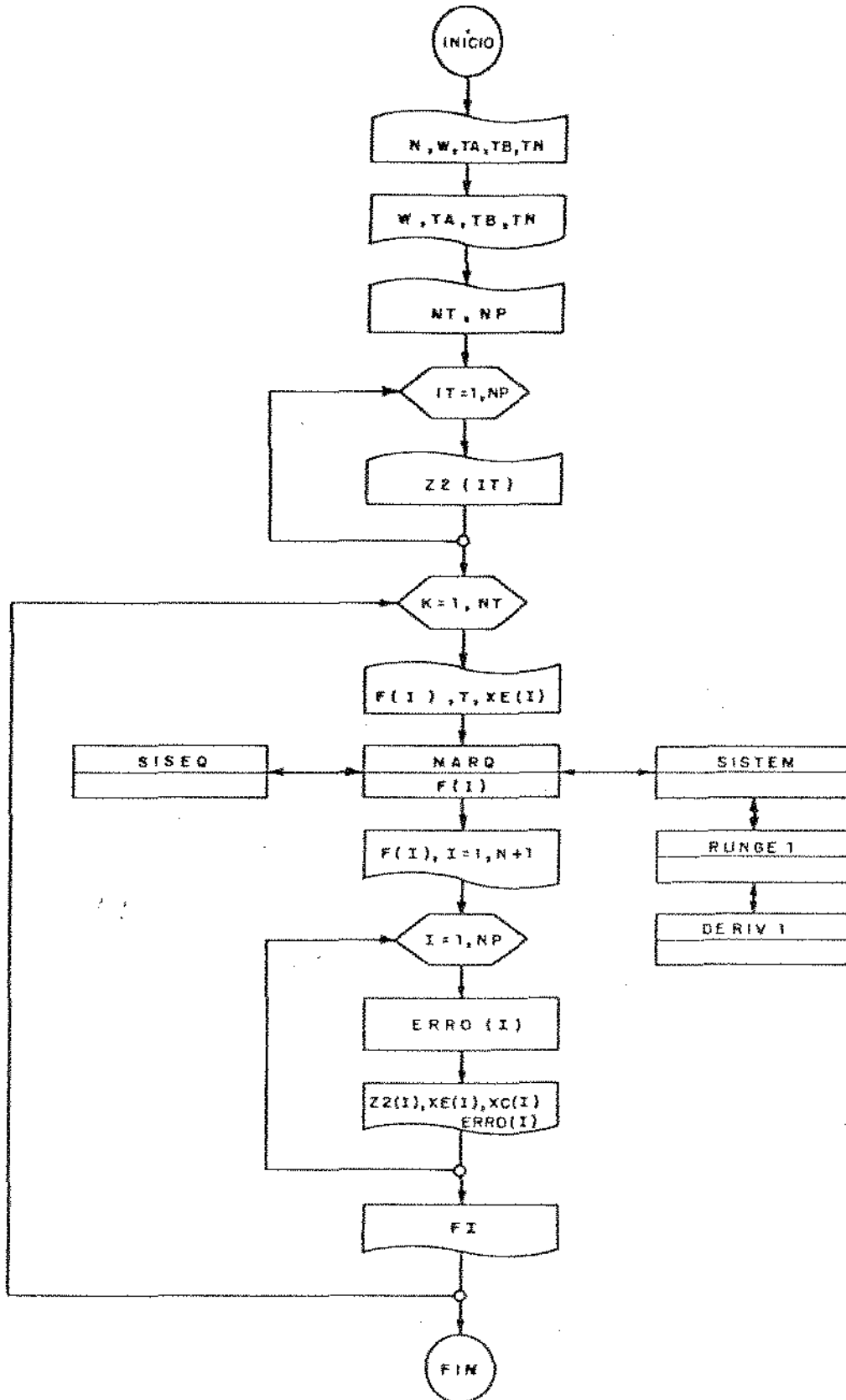
- W = massa de catalisador
- TA, TB, TN = percentagem molar dos gases CO, O₂ e N₂ à entrada do reator
- Z2(IT) = velocidade espacial modificada, τ
- NT = número de temperaturas
- NP = número de pontos experimentais para cada temperatura
- F(I) = valores dos parâmetros cinéticos a otimizar
- XE(I) = fração de conversão experimental
- XC(I) = fração de conversão calculada

Uma vez terminada a entrada de dados, o Programa Principal chama a subrotina MARQ, destinada à minimização de soma de quadrados pelo Método de Marquardt. Esta por sua vez, chama as subrotinas SISTEM e SISEQ.

A subrotina SISEQ resolve um sistema de equações li

neares, e a subrotina SISTEM em conjunto com a RUNGE 1 e DERIV 1 integra o sistema de equações diferenciais ordinárias, que constituem o método.

ESTRUTURA DO PROGRAMA



```

C PROGRAMA PRINCIPAL
C DETERMINACAO DOS PARAMETROS
C K1, K2 e K3, K4 DA EQUACAO DA TAXA (OXIDACAO DO
C MONOXIDO DE CARBONO)
DOUBLE PRECISION TA, TB, TH, F(10), Z2(40), XE(40), XC(40), ERRO
1(40), FI, FI1, T, W, TAP, TBP, TNP, G(10), H2, F1, F2(10)
COMMON/KUTTA/NP, Z2, H2, F1, F2
COMMON/DEH/N, TA, TB
COMMON/FUNK/F, FI, N
COMMON/SUB/XE, XC
CALL IFILE(22, 'DADOS')
F1=0.00
TYPE 100
100 FORMAT(2X, 'VALOR DE N')
ACCEPT 6, N
DO 110 I=1, N+1
F2(I)=0.00
110 CONTINUE
TYPE 120
120 FORMAT(2X, 'VALOR DE W')
ACCEPT 6, W
TYPE 130
130 FORMAT(2X, 'VALOR DA COMPOSICAO INICIAL')
ACCEPT 2, TA, TB
IN=1.00-(TA+TB)
H2=1.00-3
TAP=TA*100.
TBP=TB*100.
TNP=TH*100.
WRITE(5, 1) TAP, TBP, TNP, W
1 FORMAT(//, ' VALORES DOS PARAMETROS A TEMPERATURA CONSTANTE. '
1, //, ' NA ENTRADA DO REATOR TEM-SE A SEGUINTE COMPOSICAO: ' //
2, ' MONOXIDO DE CARBONO = ', G, ' %', //, ' OXIGENIO = ', G, ' %', //, ' N
3, ' ARGONIO = ', G, ' %', //, ' MASSA DO CATALISADOR = ', G, ' GRAMAS',
4, //, ' A CONVERSÃO REFERE-SE AO MONOXIDO DE CARBONO. ')
READ(22, 2) NT, NP
2 FORMAT(2G)
DO 6 IT=1, NP
READ(22, 6) Z2(IT)
6 FORMAT(G)
8 CONTINUE
DO 3 K=1, NT
TYPE 80
80 FORMAT(2X, 'VALORES INICIAIS')
ACCEPT 96, (F(I), I=1, 4)
90 FORMAT(4G)
READ(22, 10) T
10 FORMAT(G)
DO 20 I=1, NP
READ(22, 30) XE(I)
30 FORMAT(G)
20 CONTINUE
CALL MARG(FI1, G, NIT)
WRITE(5, 40) T, (G(I), I=1, N), (F(I), I=N+1, 4)
40 FORMAT(//, ' TEMPERATURA = ', G, //, ' K1 = ', G, //, ' K2 = ', G, //, ' K3 =
1, ' G, //, ' K4 = ', G, //)
WRITE(5, 50)
50 FORMAT(' TEMPO ESPACIAL, CONVERSÃO EXPERIMENTAL, CONVER
15ÃO CALCULADA, ERRO(%) ')
DO 60 I=1, NP

```

```

ERRR(I) = ((XE(I) - XC(I)) / XE(I)) * 100.
WRITE(5,70) Z2(I), XE(I), XC(I), ERRR(I)
70  FORMAT(4G10.4)
60  CONTINUE
WRITE(5,61) FI
61  FORMAT(//, ' SOMA DOS QUADRADOS DOS ERROS = ', G, //)
3   CONTINUE
STOP
END

```

```

SUBROUTINE SISTEMA(LL)
  DOUBLE PRECISION FI, XE(40), XC(40), Z(40), Y(10,40),
  IA(10,11), F(10), Z2(40), H2, F1, F2(10)
  COMMON /KUTTA/ NP, ZK, H2, F1, F2
  COMMON /FUNK/ F, FI, H
  COMMON /SUB/ XE, XC
  COMMON /DER/ JJ, TA, TB
  JJ = LL
  IF (LL.EQ.1) GOTO 20
  FI = .000
  M = 1
  CALL RUNGE1(1, Z, Y)
  DO 12 I = 1, NP
  12  XC(I) = Y(1, I)
  CONTINUE
  DO 30 I = 1, NP
  30  F1 = FI + ((XE(I) - XC(I)) ** 2)
  CONTINUE
  IF (LL.EQ.2) GOTO 40
  20  CALL RUNGE1(N+1, Z, Y)
  DO 75 I = 1, N
  DO 45 K = 1, N+1
  45  A(I, K) = 0.00
  CONTINUE
  DO 75 I = 1, NP
  J = 1
  G1 = XE(I) - Y(1, I)
  DO 65 L = 1, N
  J = J + 1
  DO 45 K = 1, N
  45  A(L, K) = A(L, K) + Y(J, I) * Y(K+1, I)
  CONTINUE
  A(L, N+1) = A(L, N+1) + Y(J, I) * G1
  65  CONTINUE
  55  CONTINUE
  40  RETURN
  END

```

ANEXO 4RESISTENCIA INTERFASES A TRANSFERENCIA DE MASSA E CALOR

Uma das condições para a aplicabilidade do modelo do reator usado na análise dos dados cinéticos é a de que as diferenças de concentração e temperatura entre a fase gasosa e a superfície do catalisador sejam desprezíveis.

As diferenças de concentração e temperatura em questão podem ser estimadas pelas seguintes relações fornecidas por Smith³⁷:

$$C_b - C_s = \frac{r S_c^{2/3}}{a_t (G/\rho) j_D} \quad (\text{A4.1})$$

e:

$$T_s - T_b = - \frac{r (-\Delta H)_R Pr^{2/3}}{a_t C_p G j_H} \quad (\text{A4.2})$$

já apresentadas no Capítulo 4.

Neste anexo é apresentado o cálculo dos valores de $(C_b - C_s)$ e $(T_s - T_b)$ para uma situação típica, no caso da reação em presença do catalisador de paládio.

Os valores de j_D e j_H dependem do número de Reynolds do escoamento,

$$Re_p = \frac{G d_p}{\mu} \quad (\text{A4.3})$$

onde: G = velocidade mássica do gás, $\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
 d_p = diâmetros das partículas do catalisador, cm
 μ = viscosidade dinâmica do gás, $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$

Para o diâmetro das partículas, determinado por análise granulométrica, encontrou-se o valor de 0,02cm e para a

vazão total, Q , de $5\text{cm}^3/\text{s}$ a 24°C , fazendo-se a correção com a temperatura, para $T = 150^\circ\text{C}$, tem-se $Q = 7,12\text{cm}^3/\text{s}$.

Com o diâmetro do reator igual a $0,6\text{cm}$, o cálculo da velocidade superficial da mistura, v_m , fica:

$$v_m = \frac{Q}{A} = \frac{4 Q}{\pi D^2} = \frac{4 \cdot 7,12}{\pi (0,6)^2}$$

$$v_m = 25,18 \text{ cm/s.}$$

Assumindo que as propriedades da mistura gasosa podem ser consideradas como sendo as propriedades do N_2 , uma vez que este gás corresponde a cerca de 80% da mistura, vem:

$$\mu_{\text{N}_2} \text{ a } 150^\circ\text{C (Perry)} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\rho_{\text{N}_2} \text{ a } 150^\circ\text{C (Perry)} = 8,07 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$$

Substituindo em (A4.3) obtêm-se:

$$Re_p = \frac{d_p G}{\mu} = \frac{\rho v_m d_p}{\mu} = \frac{8,07 \cdot 10^{-4} \cdot 25,18 \cdot 0,02}{2,3 \cdot 10^{-4}}$$

1. Cálculo do fator j_D :

Usando-se a correlação:

$$j_D = \frac{0,458}{\epsilon_B} (Re_p)^{-0,407}$$

onde: ϵ_B = porosidade do leito catalítico.

$$j_H = \frac{0,458}{0,4} (1,77)^{-0,407}$$

$$j_H = 0,9076$$

2. Cálculo do número de Schmidt.

No número de Schmidt o valor correto de D seria a difusividade molecular do CO em N_2 , O_2 e CO_2 . Entretanto, o erro é pequeno quando se considera a difusividade do CO e do O_2 em N_2 .

Para o cálculo da difusividade do CO em N_2 , da Tabela 11.1, pg. 455 do livro do Smith, tem-se:

$$N_2 \text{ com P.M.} = 28,02, \quad \frac{\epsilon}{K_B} = 91,5K \text{ e } \tau_A = 3,681 \text{ A}^0$$

$$CO \text{ com P.M.} = 28,01, \quad \frac{\epsilon}{K_B} = 110K \text{ e } \tau_B = 3,59 \text{ A}^0$$

$$\text{portanto, } \tau_{AB} = \frac{1}{2} (\tau_A + \tau_B)$$

$$\tau_{AB} = 3,635 \text{ A}^0$$

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A \epsilon_B)^{1/2}$$

$$\epsilon_{AB} = K_B (91,5 \cdot 110)^{1/2}$$

$$\epsilon_{AB} = 100,32 K_B$$

A $T = 150^\circ C$ vem:

$$\frac{K_B T}{\epsilon_{AB}} = \frac{K_B 423}{100,32 K_B} = 4,2165$$

Da Tabela 11-3, pg. 458 - Smith, tem-se:

$$\Omega_{AB} = 0,875$$

$$(C_b - C_s)_{CO} = 1,1340 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$$

Convertendo a pressões parciais:

$$(P_b - P_s)_{CO} = RT (C_b - C_s)$$

$$(P_b - P_s)_{CO} = 0,082 \cdot 423 \cdot 1,134 \cdot 10^{-8}$$

$$(P_b - P_s)_{CO} = 3,93 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

$$\frac{P_b - P_s}{P_b}_{CO} = \frac{3,93 \cdot 10^{-4}}{0,0774} = 0,5\% \text{ de erro.}$$

Analogamente para o O_2 tem-se:

Cálculo do número de Schmidt

Da Tabela 11-1, pg. 455, para N_2 : $\frac{\epsilon}{K_B} = 91,5K$

$$\tau_A = 3,681 \text{ A}^0$$

para O_2 : $\frac{\epsilon}{K_B} = 113,0K$

$$\tau_B = 3,433 \text{ A}^0$$

$$\tau_{AB} = \frac{1}{2} (\tau_A + \tau_B) = 3,557 \text{ A}^0$$

$$G_{AB} = (\epsilon_A \epsilon_B)^{1/2} = K_B (113 \times 91,5)^{1/2} = K_B 101,68$$

Para $T = 150^\circ C$, $\frac{K_B T}{\epsilon_{AB}} = \frac{K_B 423}{101,68 K_B} = 4,16$

Com estes valores, o cálculo de D_{AB} fica:

$$D_{AB} = \frac{1,8583 \cdot 10^{-3} T^{3/2} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P_T \tau_{AB}^2 \Omega_{AB}}$$

$$D_{AB} = \frac{1,8583 \cdot 10^{-3} (423)^{3/2} (1/28,02 + 1/28,01)^{1/2}}{1 (3,635)^2 0,875}$$

$$D_{CO-N_2} = 0,374 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

e portanto:

$$\frac{\mu}{\rho D_{CO-N_2}} = \frac{2,3 \cdot 10^{-4}}{8,07 \cdot 10^{-6} 0,374} = 0,762$$

$$\frac{\mu}{\rho D_{CO-N_2}} = 0,762$$

3. Cálculo da taxa da reação, r .

Para Pd/SiO₂ com 5% de conversão do CO, e \bar{a} temperatura de 150°C, com a taxa da reação da forma: $r = k P_{CO}^m P_{O_2}^n$, tem-se os valores otimizados: $m = -0,8634$, $n = 1,138$ e $k = 0,6737 \cdot 10^{-1}$.

Sendo assim, a expressão de r em função da fração de conversão:

$$r = k \left[\frac{2 Y_{CO}^0 (1-f_{CO})}{2 - Y_{CO}^0 f_{CO}} \right]^m \left[\frac{2 Y_{O_2}^0 - Y_{CO}^0 f_{CO}}{2 - Y_{CO}^0 f_{CO}} \right]^n$$

com $Y_{CO}^0 = 0,0774$, $Y_{O_2}^0 = 0,0767$ e $f_{CO} = 0,05$, tem-se:

$$r = 0,6737 \cdot 10^{-1} \left[\frac{2 \cdot 0,0774 \cdot (1-0,05)}{2 - 0,0774 \cdot 0,05} \right]^{-0,8634} \quad \times$$

$$\times \left[\frac{2 \times 0,0767 - 0,0774 \cdot 0,05}{2 - 0,0774 \cdot 0,05} \right]^{1,138}$$

$$r = 3,3546 \cdot 10^{-2} \text{ kmol Kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

ou: $r = 9,318 \cdot 10^{-6} \text{ gmol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$

4. Cálculo de $C_b - C_s$

Para o CO:

$$C_b - C_s = \frac{r (\mu/\rho D)}{a_t (G/\rho) j_D} \quad \text{onde: } r = \text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$a_t = \text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

$$G/\rho = \text{cm s}^{-1}$$

Para se obter a_t , tem-se $\rho_{SiO_2} = 2,5 \text{ g cm}^3$

$$a_t = \left(\frac{1}{2,5} \right) \frac{3}{4 \pi (0,01)^3} \frac{\pi (0,02)^2}{4}$$

$$a_t = 30 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

Portanto:

$$(C_b - C_s)_{CO} = \frac{9,318 \cdot 10^{-6} (0,762)^{2/3}}{30 \cdot 25,18 \cdot 0,9076}$$

Da Tabela 11-3, pg. 438, vem: $\Omega_{AB} = 0,877$

$$D_{O_2-N_2} = \frac{1,8583 \cdot 10^{-3} \cdot (423)^{3/2} \cdot (1/28,02 + 1/32,00)^{1/2}}{1 \cdot (3,557)^2 \cdot 0,877}$$

$$D_{O_2-N_2} = 0,377 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{\mu}{\rho D_{O_2-N_2}} = \frac{2,3 \cdot 10^{-4}}{8,07 \cdot 10^{-4} \cdot 0,377} = 0,760$$

Para a mesma taxa de reação calculada para o CO, isto é, $r = 9,318 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$, tem-se:

$$C_b - C_s = \frac{r (\mu/\rho D)^{2/3}}{a_t (G/\rho) j_D}$$

$$(C_b - C_s)_{CO} = \frac{9,318 \cdot 10^{-6} (0,760)^{2/3}}{30 \cdot 25,18 \cdot 0,9076}$$

$$(C_b - C_s)_{O_2} = 1,132 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$$

Convertendo a pressões parciais:

$$\begin{aligned} (P_b - P_s)_{O_2} &= RT (C_b - C_s) \\ &= 0,082 \cdot 10^3 \cdot 423 \cdot 1,132 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

$$(P_b - P_s)_{O_2} = 3,925 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

$$\frac{P_b - P_s}{P_b} = \frac{3,925 \cdot 10^{-4}}{0,0774} = 0,512 \cdot 10^{-2},$$

ou seja, um erro de 0,512%.

Como para numerosos gases o número de Lewis é aproximadamente 1,0, pode tomar-se em primeira aproximação $j_H = j_D$.

5. Cálculo de ΔH_R , a entalpia de reação.

Para a reação: $2 \text{CO}_2 - 2 \text{CO} - \text{O}_2 \rightarrow 0$, com $T = 150^\circ\text{C}$, temos.

$$\Delta H_R^0 = \sum \nu_j \Delta H_{f,j}^0$$

$$\text{Para CO} = \Delta H_f^{298} = -26,416 \text{ Kcal/mole}$$

$$\text{O}_2 = \Delta H_f^{298} = -0,0$$

$$\text{CO}_2 = \Delta H_f^{298} = -94,052 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_R^{298} = -(-2) \cdot 26,416 + (2) \cdot 94,052 = -82,44 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

$$\text{mas: } \Delta H_R^{423} = \Delta H_R^{298} + \int_{298}^{423} \Delta C_p \, dT$$

$$\Delta C_p = \sum \nu_j C_{pj}$$

$$\text{Para: } C_{p\text{CO}} = 6,60 + 0,00120 T$$

$$C_{p\text{O}_2} = 8,27 + 0,000258 T - 187,700/T^2$$

$$C_{p\text{CO}_2} = 10,34 + 0,00274 T - 195,500/T^2$$

$$\text{onde: } C_p = \text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta C_p = (-2)(6,60 + 0,00120 T) + (-1)(8,27 + 0,000258 T - 187700/T^2) \\ + (2)(10,34 + 0,00274 T - 195500/T^2)$$

$$\Delta C_p = -0,79 + 0,002742 T + \frac{203,300}{T^2}$$

$$\Delta H_R^{423} = -82,44 \cdot 10^3 - \int_{298}^{423} (-0,79 + 0,002742 T) dT - \int_{298}^{423} \frac{203,300}{T^2} dT$$

$$\Delta H_R^{423} = -82\,440 + -0,79(423 \cdot 298) + \frac{0,002742}{2} (423^2 - 298^2) \\ + 203,300 \left(\frac{1}{423} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta H_R^{423} = -82\,616,79 \text{ cal mol}^{-1}$$

Usando-se: $C_p = C_{pN_2} = 6,50 + 0,00100 T$

$$\therefore C_p = 6,50 + 0,001 \cdot 423$$

$$C_p = 0,3829 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

e: $k_{N_2} = 0,0299 \text{ kcal h}^{-1} \text{ m}^{-1} (\text{°C})^{-1}$

$$k_{N_2} = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ cal s}^{-1} \text{ cm}^{-1} (\text{°C})^{-1}$$

pode-se calcular o número de Prandtl:

$$\frac{C_p \mu}{k} = \frac{0,3829 \cdot 2,3 \cdot 10^{-4}}{8,3 \cdot 10^{-5}}$$

$$\frac{C_p \mu}{K} = 1,06034$$

que substituído em (A4.2) leva a:

$$T_s - T_b = - \frac{9,318 \cdot 10^{-6} (82.616,79) (1,06034)^{2/3}}{30.0,9076 \cdot 8,07 \cdot 10^{-4} \cdot 25,18 \cdot 0,3829}$$

$$T_s - T_b = 3,8K$$