

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

OXIDAÇÃO DE PROPENO EM CATALISADORES DE CuO
SUPOSTADOS EM CeO₂ / γ -ALUMINA / CORDIERITA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SIDIMAR RUI VIANA SANTOS

PORTO ALEGRE
2002

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OXIDAÇÃO DE PROPENO EM CATALISADORES DE CuO
SUPPORTADOS EM CeO₂ / γ -ALUMINA / CORDIERITA**

SIDIMAR RUI VIANA SANTOS

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Área de concentração : Pesquisa e Desenvolvimento de Processos – Cinética Heterogênea

Orientador :

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Co-orientador : Prof. Dr. Renato Cataluña Veses

PORTO ALEGRE
2002

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OXIDAÇÃO DE PROPENO EM CATALISADORES DE CuO
SUPPORTADOS EM CeO₂ / γ-ALUMINA / CORDIERITA**

Este trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e co-orientado pelo Prof. Dr. Renato Cataluña Veses do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Celso Camilo Moro

Prof^a Dr^a Sibeles B. Castellã Pergher

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

Coordenador do Curso de Pós-Graduação:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

A Andrea Santana e Juan Ignacio

Agradecimentos

Aos meus pais, pela compreensão e ajuda nos momentos difíceis que passei durante a confecção deste trabalho.

Aos meus amigos Luciano Lopes e Daniel de Souza pelo companheirismo demonstrado há tanto tempo.

Aos companheiros de mestrado do Departamento de Engenharia Química e Instituto de Química da UFRGS.

Aos alunos de doutorado Carlos Piccinini e Rogério pela ajuda prestada durante a realização deste trabalho.

Aos professores Dr. Nilson Romeu Marcilio e Dr. Renato Cataluña Veses pela ajuda prestada e a oportunidade dada a mim para a realização deste trabalho.

A CAPES e FAPERGS pelo amparo financeiro na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	X
RESUMO	XI
ABSTRACT.....	XII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 HISTÓRICO.....	3
2.2 FONTES DE POLUIÇÃO DO AR E SUAS CONSEQUÊNCIAS	5
2.2.1 MONÓXIDO DE CARBONO.....	7
2.2.2 DIÓXIDO DE CARBONO.....	7
2.2.3 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO.....	7
2.2.4 ÓXIDOS DE ENXOFRE	8
2.2.5 HIDROCARBONETOS	9
2.2.6 CLOROFLUORCARBONOS-CFC(S)	9
2.3 MÉTODOS DE ELIMINAÇÃO DE CONTAMINANTES	9
2.3.1 PRODUÇÃO DE CFC(S) E ALQUILAÇÃO DE ISOBUTANO	10
2.3.2 PROCESSO NOXSO	11
2.3.3 THREE WAY CATALYST	12
2.4 CATALISADORES CUO SUPTADOS EM Al_2O_3 E CeO_2 / Al_2O_3	15
2.5 OXIDAÇÃO DE PROPENO COM NOX.....	17
2.6 OXIDAÇÃO DE PROPENO COM O_2	18
2.7 EFEITO DA ADIÇÃO DE CeO_2 NA OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS	29
2.8 DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES POR SOX.....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	34
3.1.1 PREPARAÇÃO DO MONOLITO	34
3.1.1.2 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	35
3.1.2 FORMAÇÃO DE γ - ALUMINA SOBRE AS PARTÍCULAS DE MONOLITO	36
3.1.3 DEPOSIÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO	36
3.1.4 DEPOSIÇÃO DE ÓXIDO DE COBRE	37
3.1.5 OS CATALISADORES OBTIDOS	37
3.2 CINÉTICA QUÍMICA	38
3.2.1 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO	38
3.2.2 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.....	39
3.2.3 BALAÇO MATERIAL GLOBAL	40
3.2.4 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE AVANÇO DA REAÇÃO	42
3.2.5 O REATOR DIFERENCIAL	43
3.2.6 O REATOR INTEGRAL	44
3.2.7 OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS	46
3.2.7.1 REATOR DIFERENCIAL	46
3.2.7.2 REATOR INTEGRAL	47
3.2.8 TRANSFERÊNCIA DE MASSA INTERNA.....	49
3.2.8.1 INTERFERÊNCIA DA T. M. INTERNA NA DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS	50
3.2.9 TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA	50
3.3 EXPERIMENTO DE TPR.....	52
3.3.1 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO	52

3.3.2 PROCEDIMENTO E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	53
3.3.3 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	54
3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	55
3.5 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	55
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	56
4.2 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	58
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	58
4.4 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA-TPR.....	61
4.5 CINÉTICA QUÍMICA	64
4.5.1 REATOR DIFERENCIAL	65
4.5.2 REATOR INTEGRAL	69
4.5.3 T . M. INTERNA E EXTERNA	73
4.5.4 DISCUSSÕES	75
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	77
5.1 CONCLUSÕES	77
5.2 SUGESTÕES	78
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
ANEXO 1	84
ANEXO 2	89
ANEXO 3	93

Lista de figuras

Figura 2.1 : Processo NOXSO	11
Figura 2.2 : TWC aquecido eletricamente	14
Figura 3.1 : Equipamento para produção de monolitos	35
Figura 3.2 : Sistema reacional utilizado no trabalho	39
Figura 3.3 : Esquema do método de busca seccionada	48
Figura 3.4 : Sistema utilizado para o ensaio de TPR	53
Figura 4.1 : XRD para a argila precursora cordierita (normal).....	57
Figura 4.2 : XRD para a argila precursora cordierita (glicolada)	58
Figura 4.3 : Microscopia eletrônica de varredura do suporte de cordierita.....	59
Figura 4.4 : Microscopia eletrônica de varredura do catalisador M20.....	60
Figura 4.5 : Microscopia eletrônica de varredura da superfície do catalisador M210	61
Figura 4.6 : TPR para os catalisadores M20 e M210 à taxa de aquecimnto de 10K/min.....	63
Figura 4.7 : Energia de ativação para os catalisadores M20 e M210.....	64
Figura 4.8 : Obtenção da ordem de reação do propeno para os catalisadores M20 e M210.....	65
Figura 4.9 :Gráfico do Ln k versus 1/T utilizado para a obtenção da energia de ativação e fator pré-exponencial para os catalisadores M20 e M210	66
Figura 4.10 : Obtenção da ordem de reação do propeno para os catalisadores M20 e M210 com $D_p < 0,106$ mm.....	68
Figura 4.11 : Gráfico representando a equação de Arrhenius para os catalisadores M20 e M210.com $D_p < 0,106$ mm.....	69
Figura 4.12 : Conversão versus temperatura para os catalisadores M20 e M210 com $D_p < 0,106$ mm.....	70

Figura 4.13 : Obtenção de E_a/R ótimo, em reator integral, para o catalisador M210.....	71
Figura 4.14 : Obtenção de A (ótimo), em reator integral, para M210	72
Figura 4.15 : Obtenção da ordem de reação para o catalisador M210 em reator integral.....	72

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Fontes de poluição do ar	6
Tabela 2.2: Determinação de E_a e ordens parciais de reação em relação ao oxigênio e ao propeno para catalisadores à base de tungstênio	19
Tabela 2.3: Determinação das ordens parciais m e n para catalisadores Sb/Fe na oxidação de C_3H_6	21
Tabela 2.4: Ordens parciais de reação de catalisadores Bi/Mo para oxidação de propeno	24
Tabela 2.5: Energias de ativação para catalisadores Bi/Mo para oxidação de C_3H_6	25
Tabela 4.1: Espaçamento basal detectados na argila precursora da cordierita.....	56
Tabela 4.2: Dados para o cálculo de E_a para o ensaio de TPR.....	63
Tabela 4.3: Dados de reator diferencial para o cálculo de $n_{C_3H_6}$ com $0,297 < D_p < 0,590$ mm.....	65
Tabela 4.4: Dados para o gráfico de Arrhenius para $0,297 < D_p < 0,590$ mm	66
Tabela 4.5: Dados de reator diferencial para o cálculo de $n_{C_3H_6}$ com $D_p < 0,106$ mm.....	67
Tabela 4.6: Dados de reator diferencial para cálculo de $k(T)$ para os catalisadores M20 e M210 com $D_p < 0,106$ mm.....	68
Tabela 4.7: Dados de conversão do propeno em função da temperatura	70
Tabela 4.8: Fator de eficiência para M20 e M210 a $0,297 < D_p < 0,590$ mm.....	73
Tabela 4.9: Dados de T. M . externa para M20 e M210	74

Resumo

No presente trabalho, procedeu-se a preparação e caracterização de catalisadores ambientais à base de óxido de cobre suportado em γ -alumina (suporte)/cordierita (substrato) e que tinham como promotor o óxido de cério.

A argila foi conformada via eletroforese na forma de monolitos. Após queima à 1100°C, estes foram triturados, selecionado-se partículas com diâmetro entre $0,297 < D_p < 0,590$ mm. Para a obtenção de γ -alumina e óxidos de cério e cobre sobre as partículas, utilizou-se a técnica de impregnação a seco (umidade incipiente), usando soluções de $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ce}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Após cada impregnação, os catalisadores foram secos e calcinados.

A caracterização dos catalisadores foi feita através de experimentos de TPR (Redução à Temperatura Programada), microscopia eletrônica de varredura e espectrofotometria de absorção atômica, tendo como reação teste a oxidação de propeno com excesso de oxigênio. A caracterização da argila precursora da cordierita foi realizada através da difratometria de raios X.

Procurou-se determinar neste trabalho os tipos de sítios de óxido de cobre (através do ensaio de TPR) e valores de ordens de reação e energia de ativação para a reação de oxidação de propeno através de estudos de cinética aplicada, relacionando-se os resultados com valores da literatura. Os valores de energia de ativação obtidos neste trabalho, para a oxidação de propeno, variaram de 82 kJ/mol à 100 kJ/mol e as ordens parciais de reação do propeno de 0,73 à 1,11. Todos os resultados acima foram obtidos em reator diferencial.

O efeito da adição de óxido de cério nestes catalisadores também foi abordado neste trabalho.

Abstract

In this work, we proceeded to preparation and characterization of environmental catalysts that they were made of copper oxide supported on γ - alumina / cordierite , and the cerium oxide was used like a promotion agent .

The clay was conformed by electrophoretic phenomenon in the monoliths form. After cooked at 1100°C, the monoliths were crashed and separated in particle diameter of $0,297 < D_p < 0,590$ mm. The obtainment of γ - alumina and copper and cerium oxide on the particles surface, we made use of incipient wetness impregnation technique and $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{NO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ water solution respectively. After each water solution impregnation , the catalysts were dried and calcined .

The catalysts characterizations were performed by TPR (Temperature Programmed Reduction) experiments, the scanning electron microscopy observations, atomic absorption chemical analysis and propene oxidation reaction in excess of oxygen . The clay characterization was made through powder X ray diffraction .

Here we were looking for discover what kind of copper oxide sites were present (through TPR experiments) and the reactions orders and activation energies for propene oxidation, through kinetic studies, to do a relationship to literature's values. The values of activation energies in this work, for propene oxidation, varied from 82 kJ/mol to 100 kJ/mol and the partial reaction order of propene from 0,73 to 1,11 . All the results above was obtained in differential conditions .

The effect of cerium oxide addition, in these catalysts, it was part of this work too.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O sucesso obtido nas últimas décadas pelas indústrias químicas e pelas indústrias de combustíveis é atribuído, em larga escala, ao desenvolvimento de catalisadores para a produção economicamente viável de polímeros, produtos farmacêuticos e combustíveis em geral. Catalisadores são usados em mais de 90% dos processos industriais. Portanto, é essencial que possuam alta atividade e seletividade a fim de tornar os processos industriais economicamente viáveis. Os catalisadores também começaram a ter um papel significativo no controle das emissões de poluentes atmosféricos, provenientes de automóveis e de plantas de geração de energia.

Nos últimos anos, vêm se observando um crescimento da consciência humana sobre o impacto de produtos químicos no meio ambiente. Com este intuito, iniciou-se o desenvolvimento de produtos e processos que apresentem o mínimo impacto sobre o meio ambiente. Os desafios propostos pela necessidade de produtos e processos ambientalmente benignos, oferece uma oportunidade interessante para a descoberta e desenvolvimento de novos catalisadores e novas tecnologias.

Assim sendo, este trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização de catalisadores ambientais à base de óxido de cobre, suportados em cordierita (conformada via eletroforese) e γ - alumina, bem como avaliar os efeitos da adição de óxido de cério como promotor.

No Capítulo 2 deste trabalho que aborda a Revisão Bibliográfica será mostrada como a catálise ambiental está inserida no contexto histórico e como ela é importante atualmente. Serão apresentadas as maiores fontes de poluição do ar bem como algumas tecnologias existentes para o seu tratamento. Dar-se-á ênfase aos catalisadores de cobre suportados em alumina e óxido de cério, mostrando-se que tipo de centros ativos estão presentes nestes catalisadores. Um estudo sobre oxidação de propeno para vários catalisadores e o efeito da adição de óxido de cério na oxidação de hidrocarbonetos também são apresentados neste capítulo.

No Capítulo 3 referente a Materiais e Métodos será descrita a preparação dos catalisadores, desde a confecção do substrato cerâmico de cordierita até a deposição dos metais ativos. A caracterização da superfície será realizada por vários ensaios, entre eles a microscopia eletrônica de varredura, para se observar como estão dispersas as partículas de cobre e cério na superfície do catalisador. Experimentos de redução à temperatura programada - TPR objetivam identificar os sítios ativos presentes nestes catalisadores através da análise do perfil obtido e pelo valor da energia de ativação calculada segundo a equação de Kissinger. Dados de cinética aplicada, obtidos via reator diferencial e via reator integral, são importantes para a análise do mecanismo que melhor se ajusta aos modelos cinéticos clássicos citados na literatura.

No Capítulo 4 de Resultados e Discussão serão apresentados os resultados obtidos nos testes catalíticos de oxidação de propeno e, também, os resultados de caracterização dos catalisadores preparados neste trabalho.

No Capítulo 5 apresentam-se as Conclusões obtidas com o trabalho desenvolvido e serão indicadas novas linhas de pesquisa para catalisadores ambientais à base de cobre.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO.

O fenômeno da catálise tem sido extensamente estudado desde as primeiras décadas do século XIX e foi usado inconscientemente por um longo período. Berzelius introduziu o termo catálise pela primeira vez em 1836 e classificou o catalisador como uma substância que possuía qualidades misteriosas.

Antes disso, em 1814, Kirchhoff observou a hidrólise catalítica do amido por ácidos, um clássico exemplo de catálise homogênea. Em 1817, Humphry Davy descobriu que a introdução de platina aquecida dentro de uma mistura de ar e combustível fazia com que a platina se tornasse branca. Em 1824, Henry demonstrou o primeiro caso de envenenamento de um catalisador, ou seja, a presença de etileno inibiu a reação entre hidrogênio e oxigênio sobre platina.

Grove, em 1845, demonstrou que um filamento de platina aquecido era bom para a decomposição de vapor d'água em oxigênio e hidrogênio. Como Henry, Faraday também observou que outros gases desativavam a platina e citou o monóxido de carbono como um deles. Poucas décadas depois, outro cientista inglês, Phillips, patenteou o uso da platina para a oxidação do dióxido de enxofre à trióxido de enxofre com a utilização de ar.

Bertholet, em 1879, trabalhando com esterificação de ácidos orgânicos e hidrólise de ésteres catalisados por ácidos, descobriu que o catalisador não influencia a posição de equilíbrio, uma observação chave para o entendimento da natureza da catálise.

Um acontecimento marcante na história da catálise aplicada foi em dois de julho de 1909. Naquele dia, em Karlsruhe, Fritz Haber conseguiu preparar grandes quantidades de amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio na presença de um catalisador à base de magnetita (Fe_3O_4) reduzida, usando para isto um equipamento que operava a altas pressões.

Este catalisador foi aperfeiçoado por Bosch e Mittasch nos laboratórios da Badische Anilin & Soda Fabrik (BASF) em Oppau, Alemanha, poucos anos antes da primeira guerra mundial.

A primeira planta industrial para a produção de metanol, usando reatores a alta pressão, foi desenvolvida pela BASF em 1923. O processo operava a cerca de 400°C e 200 bar e usava um catalisador à base de óxido de zinco e óxido de cromo. Pouco tempo depois, o processo Fischer-Tropsch, que converte gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) em hidrocarbonetos e álcoois, tornou-se operacional, usando catalisadores de cobalto ou ferro. Em 1937 a companhia Union Carbide comercializou a oxidação catalítica do etileno a óxido de etileno usando catalisador de prata.

Em 1941, as unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) tornaram-se uma realidade comercial devido ao revolucionário trabalho dos americanos Lewis e Gilleland. Em unidades FCC, partículas finas de catalisador são mantidas em suspensão por uma corrente de hidrocarbonetos pesados vaporizados que são soprados através do leito do reator e, subseqüentemente, são levadas para o regenerador. Zeólitas sintéticas usadas por Rabo em 1960 para a isomerização de hidrocarbonetos foram as primeiras que se mostraram especialmente ativas e seletivas para esta reação.

A quebra e polimerização de alquenos assumiram grande significado a partir de 1960. Propileno, por exemplo, pode ser convertido em etileno e buteno por uma típica reação de metátese usando catalisadores $\text{Mo}(\text{CO})_6$ e $\text{W}(\text{CO})_6$ suportados em alumina. Um esquema desta reação é mostrado abaixo:



Os melhores exemplos de polimerizações são as conversões Ziegler – Natta que permitem a produção de polietileno e polipropileno cristalino a partir dos respectivos monomôros. Isto é conseguido usando-se uma mistura de triálquil-alumínio e o componente chave destes catalisadores, o cloreto de titânio (TiCl_3). Nos dias de hoje, TiCl_3 suportado em cloreto de magnésio (MgCl_2) é o catalisador mais utilizado.

Estimulada pela legislação da Califórnia, a indústria automobilística começou a se preocupar em diminuir a poluição proveniente dos automóveis no final dos anos 60. A lei

do ar limpo dos EUA de 1970 levou gradualmente a utilização de catalisadores automotivos. O objetivo inicial era reduzir a emissão de CO e hidrocarbonetos não queimados (C_xH_y). Os catalisadores de três vias (TWC) começaram a ser usados a partir de 1979. O seu nome é devido ao fato de poderem simultaneamente oxidar CO e hidrocarbonetos (C_xH_x) e reduzir o NO_x , desde que a razão ar/combustível seja mantida próxima da estequiométrica.

Desde 1974, uma série de novos processos baseados nas propriedades das zeólitas sintéticas ZSM-5 tem sido introduzidos. Estes catalisadores possuem abertura de poros na ordem de 5,5 Angstroms e exibem boa seletividade em relação ao tamanho da molécula e atividade ácida. Um dos processos que utilizam zeólitas como catalisador é a isomerização do xileno, sendo que o uso destes catalisadores maximizam a produção de p-xileno (Thomas e Thomas, 1997).

2.2 FONTES DE POLUIÇÃO DO AR E SUAS CONSEQUÊNCIAS.

Os poluentes do ar podem ser gases como o dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, ozônio, hidrocarbonetos e monóxido de carbono, entre outros ou material particulado, tais como, partículas de fumaça e aerossóis (Sackheim et al,1994). A principal fonte dos três poluentes gasosos (CO, NO_x e hidrocarbonetos) é o automóvel (Sackheim et al, 1994). Segundo Marshall e Owen (1995) existem dois tipos de emissões veiculares: emissões evaporativas e de pós queima. Emissões evaporativas ocorrem quando a gasolina evapora e vai para a atmosfera, consistindo principalmente dos componentes mais voláteis da mesma. Estas emissões podem vir do tanque do veículo, do carburador ou de outras partes do sistema de circulação do combustível. As emissões de pós queima, que consistem basicamente de CO_2 , CO, NO_x e hidrocarbonetos parcialmente queimados e não queimados são emitidos nos escapamentos dos automóveis (Marshall e Owen,1995).

Estações de geração de energia elétrica com combustíveis fósseis são grandes emissoras de SO_x (Sackheim et al,1994). Segundo Maurício Alvarenga (Sobral, 2001), diretor da Onip (Organização Nacional da Indústria do Petróleo), hoje 63% da geração de energia elétrica provêm da transformação de petróleo ou de gás natural. Além disso, 27% da geração é viabilizada pelo carvão fóssil e apenas 10% são oriundas de outras fontes de

energia. Abaixo é mostrado na Tabela 2.1 as porcentagens de emissão de CO, NO_x e hidrocarbonetos como uma função da fonte de poluição.

Tabela 2.1. Fontes de poluição do ar.

	CO	NO _x	HC
Automóveis	90%	50%	40%
Doméstico	5%	3%	2%
Geração de Energia	1%	26%	< 1%
Indústria	4%	16%	56%
Outros	0%	5%	1%

Fonte: Marshall e Owen, 1995.

Alguns produtos são introduzidos no mercado devido a necessidade da sociedade, e seu impacto no meio ambiente não é previsível (Bell et al, 1995). Um exemplo recente disso envolve o reconhecimento de que a camada de ozônio está sendo destruída por clorocarbonos sintéticos tais como tetracloreto de carbono, metilclorofórmio e clorofluorcarbonos (CFCs) (Manzer, 1990 e 1992). Embora estes compostos químicos tenham servido muito bem a sociedade, o desenvolvimento das ciências do meio ambiente no final dos anos oitenta, provaram, cientificamente, que estes compostos eram responsáveis pela destruição do ozônio desde a sua introdução no mercado, ocorrida aproximadamente há 50 anos atrás (Bell et al, 1995). Pode-se citar, como algumas aplicações dos CFCs, nos aparelhos de refrigeração, fabricação de inseticidas, aerossóis, tintas, etc (Machado e Krüger, 1997).

Segundo Sackheim et al (1994) cada poluente pode constituir uma diferente ameaça ao meio ambiente e a vida humana. A seguir, mostrar-se-á o que cada contaminante atmosférico é capaz de provocar no homem e no meio ambiente.

2.2.1. MONÓXIDO DE CARBONO.

O monóxido de carbono é um contaminante mortal, pois interfere no transporte de oxigênio no sangue devido a competição nos sítios de ferro da hemoglobina. Evidências mostram que a exposição contínua, mesmo com baixos níveis de concentração, levam à hipertensão. Altas concentrações de monóxido de carbono causam dor de cabeça, sonolência, coma, insuficiência respiratória e morte (Sackheim et al, 1994).

2.2.2. DIÓXIDO DE CARBONO.

Para Marshall e Owen (1995), o dióxido de carbono é o principal contaminante responsável pelo efeito estufa. O efeito estufa consiste no aquecimento da terra devido ao aumento das emissões deste gás, além de outros como óxidos de nitrogênio, CFCs e metano. O aquecimento da terra acontece segundo o seguinte mecanismo: durante o dia, raios de pequeno comprimento de onda vindos do sol passam pela atmosfera e são absorvidos pelas plantas, estradas, casas, etc enquanto raios com comprimento de onda maior são refletidos. Gases como o CO_2 , absorvem alguma quantidade deste calor e irradiam de volta para a terra causando o aumento da sua temperatura. Com relação aos seres humanos, o dióxido de carbono leva ao envenenamento do sistema nervoso.

2.2.3. ÓXIDOS DE NITROGÊNIO.

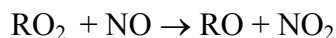
Os primeiros efeitos dos óxidos de nitrogênio nos seres humanos são a irritação nos olhos e nas passagens respiratórias. A exposição por uma hora em concentrações de óxidos de nitrogênio de 1,6 a 5 ppm causam a diminuição da capacidade difusiva dos pulmões. Concentrações de 25 a 100 ppm levam a pneumonia e bronquite reversíveis e concentrações maiores que 100 ppm levam a morte por edema pulmonar (Sackheim et al, 1994).

No meio ambiente, os óxidos de nitrogênio podem proporcionar diferentes danos. Por exemplo, o NO_2 pode reagir com água para formar ácido nítrico, que é um dos constituintes

da chuva ácida. Já o NO é responsável pela formação de ozônio terrestre segundo o seguinte mecanismo (Sackheim et all,1994):

Degradação e/ou oxidação de hidrocarbonetos, na presença de luz, para formar radicais livres peróxido (RO₂);

(a) Reação destes radicais com NO formando NO₂, segundo a reação



(b) O NO₂ se decompõe na presença de luz, ou seja, NO₂ → O + NO

(c) O ozônio é então formado segundo a reação O + O₂ → O₃

De acordo com uma pesquisa do Journal of the American Medical Association publicada por Zero Hora (Chaves, 2001), quando a cidade de Atlanta estabeleceu rígidas regras de trânsito durante os jogos olímpicos de 1996, a poluição do ar caiu, também diminuindo o número de crianças à procura de tratamento para asma aguda. As hospitalizações devido a esta doença diminuíram 40 % e os pesquisadores concluíram que a doença era agravada devido ao ozônio formado devido a poluição causada pelos automóveis.

2.2.4. ÓXIDOS DE ENXOFRE.

Concentrações de 8 a 10 ppm causam irritações na garganta, e concentrações de 20 ppm causam tosse imediata. Material particulado pode absorver SO₂, e resultar em pequenas partículas que podem entrar em pequenas passagens de ar dos pulmões, causando espasmos e destruição de células. No meio ambiente, o SO₂ é oxidado a SO₃ pelo oxigênio do ar e este reage com a água para formar o outro constituinte da chuva ácida, o ácido sulfúrico (Sackheim et all ,1994).

2.2.5. HIDROCARBONETOS.

Os hidrocarbonetos causam, principalmente, irritações nos olhos, tosse e sonolência. No meio ambiente seu maior papel está na formação do ozônio superficial como foi mostrado anteriormente (Marshall e Owen,1995).

2.2.6. CLOROFLÚORCARBONOS – CFC's.

No meio ambiente, os CFCs se difundem do nível do solo até a camada de ozônio por serem muito estáveis. Chegando lá, sofrem a ação de raios ultravioletas e se decompõem liberando átomos de cloro. Esses átomos livres se combinam com as moléculas de ozônio produzindo oxigênio e óxido de cloro (Cl_2O). O óxido de cloro, pôr sua vez, reage com átomos livres de oxigênio, formando moléculas de O_2 e deixando o cloro livre novamente. Este reinicia o processo, consumindo continuamente o ozônio (Machado e Krüger, 1997).

2.3 MÉTODOS DE ELIMINAÇÃO DE CONTAMINANTES.

Segundo Avila (2000), as tecnologias desenvolvidas para evitar a emissão de contaminantes na atmosfera, podem ser classificadas em dois grandes grupos: medidas primárias, cujo objetivo é evitar a formação dos contaminantes e as medidas secundárias, cujo objetivo consiste em evitar que saiam contaminantes para a atmosfera. Além destes, pode-se distinguir um terceiro grupo de medidas que tratam de evitar a acumulação dos contaminantes em certas zonas. Entre estas últimas pode-se mencionar as tecnologias baseadas na dispersão dos contaminantes e as medidas legislativas relativas a localização de indústrias ou de circulação de veículos.

Segundo Falabella (2000), a eliminação de contaminantes do meio ambiente pode ser classificada em duas rotas, ou seja rotas de reparo e novas rotas. As rotas de reparo

podem ser classificadas em dois casos: no primeiro, o processo é poluente e os efluentes são agressivos ao meio ambiente. Um catalisador é, então, adicionado para promover a transformação dos efluentes em produtos não agressivos, porém, sem valor econômico. No segundo, o processo é poluente e os efluentes são agressivos. Uma rota é adicionada para promover a transformação dos efluentes em produtos menos agressivos, todavia, com interesse econômico.

Com relação as novas rotas, elas podem ser classificadas também em dois casos: no primeiro, um novo catalisador é introduzido no processo tradicional, com dupla função, isto é maximização do produto e minimização das emissões ao meio ambiente. No segundo, um processo totalmente novo e não poluente é desenvolvido.

A seguir, serão mostrados alguns exemplos de tecnologias desenvolvidas para solucionar problemas ambientais.

2.3.1 PRODUÇÃO DE CFC's E ALQUILAÇÃO DE ISOBUTANO.

Novos tipos de CFC's, como o HFC-134a (CF_3CFH_2), usado como fluido de refrigeração, tem sido produzidos a fim de se solucionar o problema de contaminação ambiental causado por eles. A maioria dos CFC's são produzidos em reações com uma única etapa catalítica. Entretanto, os alternativos, como o mencionado acima, precisam de duas a cinco etapas para serem produzidos. A disponibilidade destas novas alternativas para os CFCs é resultado do desenvolvimento de novos catalisadores. A chave para eles não serem agressivos em relação a destruição da camada de ozônio é a incorporação de átomos de hidrogênio na molécula, que faz com que estes compostos tenham um tempo de vida menor na atmosfera (Bell et al, 1995).

O isooctano é um dos principais componentes da gasolina, e é produzido pela alquilação do isobutano. Os catalisadores em uso para este processo são o HF ou H_2SO_4 , sendo que ambos apresentam um perigo ambiental associado com o seu transporte, armazenagem e remoção da lama ácida produzida durante o processo. Uma solução para este problema, seria usar um processo no qual o isobutano e as olefinas pequenas sofreriam uma combinação de alquilação e oligomerização em presença de catalisadores sólidos-

ácidos, minimizando assim o impacto ambiental (Bell et al, 1995 e Thomas e Thomas , 1997).

2.3.2. PROCESSO NOXSO.

Como já foi mencionado anteriormente, os compostos SO_x e NO_x são os causadores da chuva ácida. Existe uma considerável procura em desenvolver-se uma tecnologia que seja capaz de remover simultaneamente estes dois contaminantes. Uma aproximação deste objetivo, é o processo NOXSO mostrado na Figura 2.1 (Bell et al,1995).

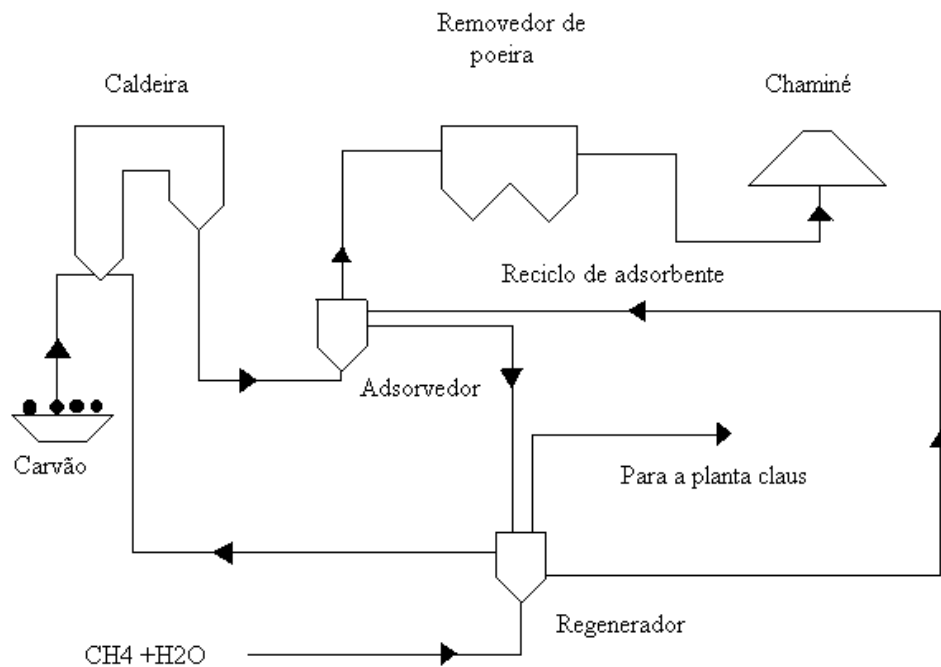
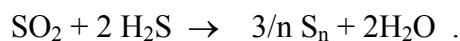
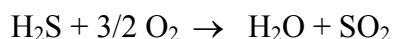


Figura 2.1: Processo NOXSO

Um leito fluidizado com esferas de alumina impregnadas com carbonato de sódio e outros ingredientes inorgânicos (para aumentar a estabilidade) são usados para adsorver SO_x e NO_x , com eficiência acima de 90 %. O adsorvente é continuamente retirado do leito fluidizado e enviado para um aquecedor, onde ar à 650°C desorve o NO_x . Uma corrente concentrada de NO_x , com 1600 ppm, é então mandada de volta para a caldeira, onde é reequilibrada ou reduzida a N_2 . O adsorvente, agora livre de NO_x , move-se continuamente do aquecedor para o regenerador onde irá entrar em contato com um gás redutor (metano, ou gás de síntese, obtido via reforma do metano) para formar uma mistura de enxofre elementar, H_2S e SO_2 . O adsorvente regenerado passa através de um resfriador e é reinjetado no leito fluidizado. Os gases sulfurosos efluentes do regenerador vão na direção da planta do processo Claus, o qual é responsável em transformá-los em enxofre elementar, segundo o seguinte esquema de reações (Falabella, 2000):



Uma das vantagens do processo NOXSO é a baixa quantidade de efluentes sólidos gerados. Para se ter uma idéia, o material sólido resultante do atrito das esferas no leito fluidizado equivale a menos de 1% do peso das cinzas produzidas no processo (Bell et al, 1995).

2.3.3 THREE WAY CATALYST.

O nome *three way catalyst* (TWC) reflete o simultâneo tratamento pelo catalisador de dois poluentes redutores, CO e HC e um oxidante, NO_x (Thomas e Thomas, 1997). Um conversor catalítico consiste, portanto, de um suporte cerâmico ou metálico, na forma de colmeia, o qual é revestido com alumina estabilizada e óxido de cério, sendo que sobre os quais são impregnados metais nobres tais como platina, paládio e ródio (Bell et al, 1995).

Um conversor catalítico típico contém de 1 a 2 gramas de platina e de 0,2 a 0,3 gramas de ródio. Alguns autores falam em uma porcentagem de 1 a 2% em peso de metais

nobres no catalisador e outros, em 0,05 a 0,1 % (Thomas e Thomas, 1997). A quantidade de óxido de cério, segundo Cant et al (1998) pode ser de 20 % em peso. Segundo Geus e Giesen, 1999 os monolitos cerâmicos usados na fabricação de TWCs são principalmente produzidos a partir da cordierita, uma combinação de óxidos com a composição $2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{SiO}_2$. A cordierita tem um baixo coeficiente de expansão térmica e fica ainda mais estável após aquecimento devido ao crescimento orientado dos cristais.

A catálise *three way* é possível quando a relação combustível/ar, determinada pelo parâmetro λ , é estequiométrica. Para valores de $\lambda < 1$ a atividade para a redução de NO é alta, todavia baixa para oxidação de CO e HC. Para valores de $\lambda > 1$ acontece o contrário. Assim, um sistema eletrônico para controlar a relação combustível/ar foi desenvolvido nos motores dos veículos que possuem este tipo de catalisadores.

As emissões de automóveis caíram drasticamente desde o começo do uso dos catalisadores *TWC*. Entretanto, a inspeção de dados de emissão de veículos equipados com estes catalisadores revelaram que 80 % das emissões de HC e CO durante os *test drive* são emitidas nos primeiros 2 minutos após a partida do carro. Isto acontece por duas razões: partidas frias emitem mais HC e CO do que partidas quentes e o catalisador não funciona abaixo de sua temperatura de operação. Alguns trabalhos têm sido direcionados em catalisadores feitos com aço inox, revestidos com alumina estabilizada e impregnados com metais ativos (platina, paládio e ródio). Uma corrente elétrica passa através deste dispositivo, que *ohmicamente* aquece a superfície do catalisador, onde a reação acontece (Bell et al, 1995 e Thomas e Thomas, 1997). A figura 2.2 mostra este catalisador.



Figura 2.2 : TWC Aquecido Eletricamente .

Testes realizados com veículos rodados com poucas milhas mostraram que a emissão de hidrocarbonetos (não-metano) e de CO ficaram abaixo dos *níveis ULEV (ultra-low-emission-vehicle)* convencionados de 0,04g/milha para hidrocarbonetos (não metano), 1,7 g/milha para o CO e 0,2g/milha para NO_x. Simulação realizada em dinamômetro de chassi com 50.000 e 100.000 milhas, para verificar a durabilidade hidrotérmica, mostraram que o impacto do uso da corrente elétrica é o mesmo para catalisadores frescos e usados. O equipamento requer corrente elétrica da mesma magnitude que a obtida na partidas dos automóveis. Assim, as baterias usadas hoje em dia estão aptas a serem usadas com essa tecnologia.

Os conversores com aquecimento elétrico estão em desenvolvimento por várias indústrias automobilísticas. O uso desta tecnologia em escala comercial depende dos níveis de controle requeridos e do ajuste das legislações ambientais (Bell et al, 1995).

Segundo Baldi et al (1998) o uso de metais nobres na formulação de catalisadores *TWC* possui algumas restrições tais como o preço (são caros), a toxicidade e a perda de atividade devido a sinterização. Logo, óxidos de metais de transição como os óxidos de ferro e de manganês são materiais menos agressivos ao meio ambiente e mais baratos. Para Prasad et al (1984) o óxido de cobre é um dos óxidos de metais de transição mais ativos nas reações de controle de emissões atmosféricas. Catalisadores baseados em óxidos de cobre são úteis para oxidação total de CO, HC (Yao e Kummer, 1977) e álcoois (Ozkan et al, 1990). Com isso, a pesquisa com catalisadores baseados em óxido de cobre tem tomado força, devido ao seu baixo custo e por agredir menos ao meio ambiente.

2.4 CATALISADORES CuO SUPORTADOS EM Al₂O₃ E Al₂O₃/CeO₂.

A estrutura dos catalisadores CuO/Al₂O₃ depende de dois aspectos: quantidade de metal ativo adicionado e temperatura de calcinação (Wolberg e Roth, 1969). Para pequenas quantidades de metal depositado (< 8-10% em peso sobre γ -Al₂O₃ com 200 m²/g), o cobre está presente como uma fase superficial bem dispersa. Suscetibilidade magnética e medidas de ESR tem sido usadas para distinguir duas espécies de cobre: a espécie isolada e a interativa. Os íons de cobre isolados contribuem com a suscetibilidade magnética e absorção resonante e espécies de cobre interativas (ou clusters de íons) contribuem menos com o sinal de ESR, devido a interações com íons de cobre vizinhos.

A formação de um espinel superficial de cobre é resultado da difusão de íons de cobre para dentro da alumina ou pela interação de complexos de íons Cu⁺² com grupos hidroxil da alumina (Garbowski e Primet, 1991). Strohmeir et al (1985) relataram em seu trabalho que o estado químico do espinel é diferente do estado do óxido de cobre e CuAlO₄ bulks. Realmente, resultados de espectroscopia de refletância difusa mostraram que íons de cobre no espinel superficial ocupavam predominantemente sítios octaédricos tetragonalmente torcidos (> 90%) com somente uma pequena fração localizada em sítios tetraédricos (Freeman e Friedman, 1978). A espécie CuAlO₄ bulk (60 % tetraédrica e 40 %

octaédrica) pode ser formada somente em altas temperaturas de calcinação ($> 700^{\circ}\text{C}$) (Friedman e Freeman, 1978).

Para catalisadores com alta porcentagem em massa de cobre ($> 10\%$), cristais de CuO se formam na superfície da alumina. Isto ocorre, porque o suporte se torna saturado com cobre na superfície e a adição de mais metal leva a formação de cristais de CuO (Friedman e Freeman, 1978 e Strohmeir et al., 1985).

Park e Ledford (1998) investigaram catalisadores Cu/Al₂O₃ com diferentes quantidades de cobre e chegaram as seguintes conclusões:

1. Para pequenas quantidades de cobre (Cu/Al $< 0,051$), este se encontra em uma fase superficial. Resultados de ESR indicaram que a relação de cobre isolado/cobre interagente, como fases superficiais, diminui com o aumento do teor de cobre.
2. Para catalisadores ricos em cobre (Cu/Al $> 0,077$), grandes cristais de CuO foram formados. A dispersão do cobre determinada por XPS diminui com o aumento do teor de cobre.

Ainda neste trabalho, os catalisadores foram testados através de reações de oxidação de CO e metano. Na oxidação de CO, os autores atribuíram a maior atividade aos catalisadores contendo maior teor de cobre devido a formação de cristais de CuO, sendo estes mais ativos para esta reação do que as fases superficiais. Isto ocorre, devido ao comportamento redox dos cristais de CuO pelo fato destes serem mais suscetíveis à ação de agentes redutores.

Com relação a oxidação de metano, os autores concluíram que a reação é melhor conduzida em sítios com íons de cobre isolados do que em sítios de espécies superficiais interagentes ou de cristais de CuO.

Com relação a catalisadores que usam como promotor o CeO₂ alguns trabalhos mostram que existe no mínimo dois tipos diferentes de partículas em catalisadores que têm a alumina como suporte (Shyu et al., 1988 e Soria et al., 1996). Uma consistiria em espécies de cério altamente dispersas, chamadas de 2D-Ce. Estas partículas têm uma interação importante com a alumina e, conseqüentemente, mostram significativas diferenças no comportamento químico, em relação ao Ce puro. O outro tipo de interação seria a de partículas de cério tridimensionalmente grandes, chamadas de 3D-Ce. Estas partículas

apresentam propriedades próximas ao cério, embora se espere algumas diferenças entre elas devido aos seus diferentes tamanhos (Cordatos et al, 1996).

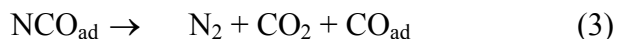
Em um estudo de catalisadores de cobre suportado em $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Martínez-Arias et al, 1998 mostraram que o cobre pode estar suportado em grande parte na alumina. Todavia, novas entidades de cobre que interagem com o cério foram notadas. Partículas de cobre interagindo com partículas de cério do tipo 3D-Ce foram evidenciadas devido a sua temperatura de redução com CO sendo menor do que 474 K e pela formação de espécies carbonil com comprimento de onda de 2086 e 2063 cm^{-1} no espectro de FTIR de CO adsorvido.

Por outro lado, espécies de cobre ligadas a partículas de cério 2D-Ce foram evidenciadas, pela diminuição da intensidade do espectro EPR das espécies de cobre Cu^{+2} clusters, mostrando que as partículas 2D-Ce participam no processo de redução destas espécies de cobre.

2.5. OXIDAÇÃO DE PROPENO COM NO_x .

A redução de NO por alquenos na presença de excesso de ar tem recebido muita atenção (Centi e Perathoner, 1995). Em 1987 foi realizado um dos primeiros trabalhos para a reação entre $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_6$ através da técnica de infravermelho (Anderson e Rochester, 1989). Neste estudo, acroleína e ácido acrílico foram identificados como produtos parciais de oxidação e a presença de cianeto (-CN) e isocianato (-NCO) foi detectada. Solymosi et al (1980) estudando esta reação, concluíram que o isocianato se localizava no suporte. Por outro lado, o cianeto que era formado durante a reação permanecia adsorvido no sítio metálico do catalisador em temperaturas acima de 623 K e agia como veneno dos sítios que antes eram responsáveis pela oxidação do propeno (Anderson e Rochester, 1989).

Um mecanismo para descrever esta reação foi proposto por Ukisu et al (1991) onde o isocianato seria formado pela reação de complexos nitro-orgânicos adsorvidos. O isocianato formado poderia se locomover entre o suporte e o metal ativo e neste reagir com o NO para formar N_2 , CO_2 e CO_{ad} na proporção de 2:1:1, respectivamente. O esquema reacional é mostrado abaixo:



Um trabalho de Anderson et al (1997) com catalisadores de cobre suportados em alumina, para o estudo da reação NO/propeno com excesso de ar, demonstrou que para este sistema a formação do isocianato segue o esquema reacional proposto por Ukisu et al (1991). Ele ainda descreveu a formação do complexo nitro-orgânico pela reação de espécies de hidrocarbonetos adsorvidos, com a incorporação simultânea dos átomos de N e O do NO para formar a molécula do complexo. Ele descartou a possibilidade do complexo ser formado a partir da adsorção dissociativa do NO seguida pela incorporação de oxigênio $[O]_{ad}$ na molécula de propeno. Segundo o autor esta rota não seria possível, pois a dissociação do NO em catalisadores CuO/Al_2O_3 , para a formação da espécie $[O_{ad}]$ é muito pequena. Neste trabalho os autores não chegaram a conclusão se o isocianato simplesmente se decompõe termicamente para formar N_2, CO_2 e CO_{ad} ou se ele reage com o NO para dar os mesmos produtos, como propuseram Ukisu et al (1991). Todavia, um de seus resultados suportou a idéia da formação dos produtos através da reação de isocianato com NO. Neste ensaio foram usados três catalisadores com diferentes quantidades de cobre sobre alumina e os autores obtiveram diferentes temperaturas de início de reação. Assim, os autores questionaram-se sobre a hipótese da formação dos produtos não ser devida a decomposição térmica, pois se isto ocorresse a temperatura de início de reação para todos os catalisadores deveria ser a mesma.

2.6 OXIDAÇÃO DE PROPENO COM O_2 .

De Rossi et al (1980) estudaram catalisadores do tipo M-W-O onde $M = Ti, Ta, Nb, Ge, Sb, Sn$, para o estudo da oxidação do propeno. A Tabela 2.2 mostra os dados experimentais obtidos pelos autores.

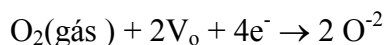
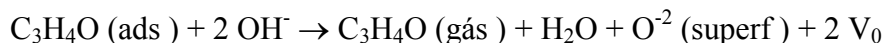
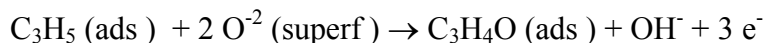
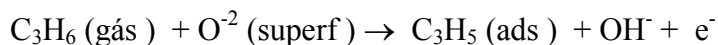
Tabela 2.2: Determinação de E_a e ordens parciais de reação em relação ao oxigênio e ao propeno

Catalisador	$E_a(\text{kJ/mol})$ (673K– 763K)	Ordem de Reação			
		(693 K)		(743 K)	
		O ₂	C ₃ H ₆	O ₂	C ₃ H ₆
Ti _{0,03} WO ₃	88	0,7	0,1	0,4	0,3
Ti _{0,06} WO ₃	79	0,5	0	0,3	0,5
Ta _{0,03} WO ₃	109	Não medido			
Nb _{0,03} WO ₃	100	Não medido			
Ge _{0,04} WO ₃	92	0,5	0,1	0,2	0,2
Ge _{0,08} WO ₃	92	1,0	0	1,2	0,5
Sb _{0,03} WO ₃	109	0,5	0,7	0	1,0
Sn _{0,01} WO ₃	134	0,8	0	0,8	0,2
Sn _{0,03} WO ₃	117	0,7	0	0,7	0,2
Sn _{0,04} WO ₃	134	0,8	0	0,8	0,2
Sn _{0,06} WO ₃	113	0,9	0,2	0,7	0,3
Sn _{0,08} WO ₃	142	0,9	0	0,9	0,1
Sn _{0,10} WO ₃	159	0,9	0	0,9	0,2
Sn _{0,14} WO ₃	146	1,0	0	0,9	0
Sn _{0,20} WO ₃	142	0,7	0	0,8	0,2

Fonte: De Rossi et all, 1980

Os parâmetros foram obtidos para a reação total ($\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}$).

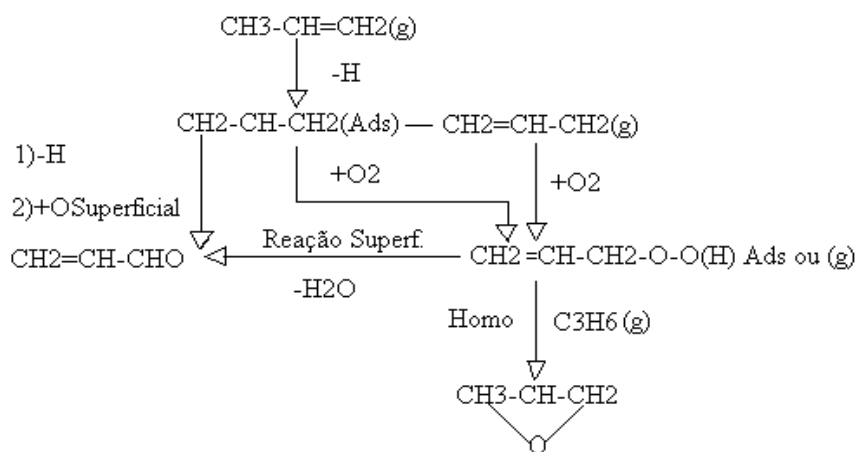
Os autores concluíram que os sistemas M-W-O com $M = \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ge}$ são oxidados rapidamente a WO_3 nas condições de operação e por isso não são seletivos à formação de acroleína ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$), sendo que os sistemas com Sb e Sn são seletivos e ativos para a sua formação. Com os resultados obtidos para todos os sistemas, os autores formularam o seguinte mecanismo para a formação de acroleína:



Onde V_0 é uma vacante aniônica.

Como pode-se observar, o mecanismo acima é do tipo redox. O propeno se adsorve em um sítio chamado de receptor onde reage com espécies óxidos (O^{-2}) provenientes dos sítios doadores, que ajudam na oxidação do propeno. Em contrapartida, existe um fluxo de elétrons dos sítios receptores para os doadores a fim de reoxidar a superfície do catalisador. Pelos resultados das ordens de reação obtidos, os autores concluíram que nos catalisadores do tipo Sb-W-O a etapa limitante da reação é a interação do propeno com a superfície. Já para os catalisadores Sn-W-O, a etapa limitante seria a reoxidação do catalisador.

Krenzke e Keulks (1980) realizaram um estudo com catalisadores $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e Bi_2MoO_6 a fim de elucidar o mecanismo da conversão do propeno. O esquema reacional abaixo, é geral para a conversão do propeno com oxigênio segundo dados de vários autores.



Assim, a acroleína pode ser produzida via um mecanismo redox e peróxido (esquerda e direita do esquema reacional acima, respectivamente). Os autores, realizando experimentos com $^{18}\text{O}_2$ e propeno modificado com deutério, concluíram que a produção de acroleína nos três catalisadores ocorre segundo o mecanismo redox. A etapa limitante da reação foi a abstração do primeiro hidrogênio da molécula de propeno.

A formação de CO_2 para os catalisadores $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e Bi_2MoO_6 se dá pela oxidação consecutiva da acroleína adsorvida por íons O^- , formados por transferência de carga nas condições da reação, a partir de íons óxidos. Portanto, a formação de CO_2 para estes catalisadores, se dá apenas por oxigênio superficial. Para o catalisador $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ a formação de CO_2 ocorre em duas etapas:

1. Oxidação consecutiva da acroleína adsorvida por oxigênio superficial;
2. Interação entre oxigênio adsorvido (proveniente da fase gás) e a dupla ligação do propeno.

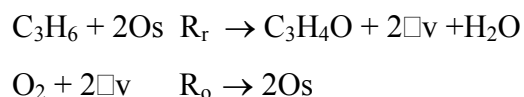
Um estudo de oxidação de propeno realizado por Aso et al (1980) teve como objetivo a determinação do mecanismo da reação do propeno à acroleína, utilizando catalisadores do tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SbO}_4$, com excesso de SbO_4 . A Tabela 2.3 mostra os resultados de ordens de reação aparente para a oxidação do propeno à acroleína e CO_2 , obtidos à 400°C . A equação utilizada para a taxa da reação foi do tipo $(-\text{Ra}) = k \cdot \text{P}_{\text{C}_3\text{H}_6}^m \cdot \text{P}_{\text{O}_2}^n$, sendo $(-\text{Ra})$ expresso em $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$.

Tabela 2.3 :Determinação das ordens parciais de reação m e n para catalisadores Sb/Fe

Catalisador	Formação de $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$		Formação de CO_2	
	m	n	m	n
1 (Sb/Fe=1)	0,23	0,80	0,21	0,65
2 (Sb/Fe=2)	0,12	0,89	-	-
Fe_2O_3	-	-	0,04	0,74

Fonte : Aso et al, 1980

Segundo os autores, para a oxidação do propeno à acroleína, a dependência da taxa da reação em relação ao oxigênio é muito grande para ambos catalisadores, pois, se o consumo de oxigênio fosse via adsorção dissociativa o valor máximo admitido seria de 0,5. Assim, foi assumido que esta reação acontece via um mecanismo redox em estado estacionário como mostrado abaixo:

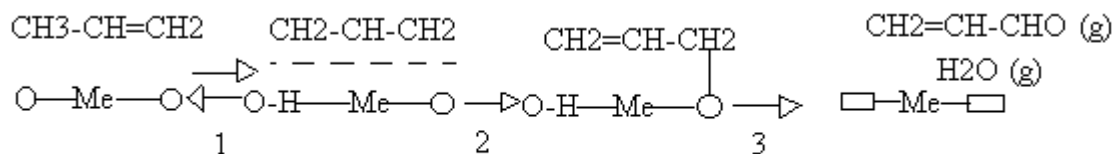


Onde Os e □v correspondem a um átomo de oxigênio superficial e um sítio de adsorção vacante, respectivamente. As taxas individuais R_r e R_o , que representam a taxa de redução e oxidação da superfície, foram escritas em termos de θ (fração da superfície recoberta por Os), logo:

$$\begin{aligned} R_r &= k_r P_{\text{C}_3\text{H}_6} \theta^2 \\ R_o &= k_o P_{\text{O}_2} (1-\theta)^2 \end{aligned}$$

Os autores testaram a equação da taxa resultante do mecanismo descrito acima, no estado estacionário, e concluíram que houve uma boa correlação para os dois catalisadores. Em relação às ordens de reação para a conversão a CO_2 , os autores apenas diagnosticaram que diferentes mecanismos estariam agindo em cada catalisador, devido a diferença nos valores de ordem de reação encontrados para o propeno.

Um experimento de redução da superfície recoberta por propeno, também, foi realizado. Os autores chegaram a conclusão, através deste ensaio, que a etapa de redução da superfície segue o seguinte mecanismo:



Onde a etapa limitante da reação seria a segunda. Os autores calcularam os valores de ordem de reação em relação ao propeno e ao oxigênio superficial que foram, respectivamente, 1 e 2. Caso a segunda etapa seja a etapa limitante, a taxa de consumo de oxigênio superficial seguirá a tendência experimental. Segundo os autores, esta tendência é diferente para os catalisadores do tipo $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, onde a etapa limitante é a primeira. Nestes catalisadores ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$) há abundância de oxigênio superficial, o que faria com que a segunda etapa fosse mais rápida do que a primeira. Todavia, esta hipótese foi apenas uma interpretação não conclusiva dos autores. Concluíram, ainda, que o catalisador 2 ($\text{Sb/Fe} = 2$) é seletivo para obtenção de acroleína, o catalisador 1 ($\text{Sb/Fe} = 1$) forma quantidades substanciais de acroleína e CO_2 e o catalisador Fe_2O_3 é seletivo para a formação de CO_2 .

Krenzke e Keulks (1980) utilizaram os catalisadores $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e Bi_2MoO_6 para o estudo da reação de oxidação de propeno e obtiveram parâmetros cinéticos mostrados, na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Ordens parciais de reação para oxidação de C_3H_6 utilizando catalisadores Bi-Mo

Catalisadores	Temperatura (°C)	Formação de C_3H_4O		Formação de CO_2	
		C_3H_6	O_2	C_3H_6	O_2
$Bi_2Mo_3O_{12}$	475	1	0	1	0,4
	450	1	0	1	0,4
	425	1	0	1	0,4
	400	1	0	1	0,4
	375	0,7	0	0,7	0,4
	350	0	0	0	0,4
	325	0	0	0	0,4
Bi_2MoO_6	450	1	0	1	0,4
	435	1	0	1	0,4
	420	1	0	1	0,4
	400	0,8	0	0,8	0,4
	375	0,2	0,4	0,2	0,4
	350	0	0,4	0	0,4
	325	0	0,4	0	0,4
$Bi_3FeMo_2O_{12}$	475	1	0	1	0,4
	450	1	0	1	0,4
	425	1	0	1	0,5
	400	1	0,3	1	0,7
	375	1	0,4	1	0,8
	350	0,5	1	0,7	1
	325	0,2	1	0,6	1

Fonte : Krenzke e Keulks, 1980

Como pode-se observar, a ordem de reação em relação ao propeno diminui quando a temperatura diminui. A ordem de reação em relação ao oxigênio aumenta com a diminuição da temperatura e tem valor positivo para a formação de CO₂. A Tabela 2.5 mostra dados de energia de ativação (Ea) obtidos para a formação de CO₂ e acroleína, utilizando estes catalisadores.

Tabela 2.5 : Energia de Ativação para formação de C₃H₄O e CO₂

Catalisadores	Temperatura (°C)	Ea (kJ/mol)	
		C ₃ H ₄ O	CO ₂
Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂	>410	75	54
	<410	221	205
Bi ₂ MoO ₆	>419	63	50
	<419	180	180
Bi ₃ FeMo ₂ O ₁₂	>379	63	42
	<379	201	96

Fonte: Krenzke e Keulks, 1980 .

Como pode-se observar, existem duas zonas distintas em função do aumento ou diminuição da temperatura, com distintos valores de energia de ativação para cada zona. Com os resultados obtidos acima e o conhecimento do mecanismo de reação, os autores propuseram as seguintes equações para a taxas de redução e oxidação da superfície:

$$- d_{C_3H_6}/dt = k_r P_{C_3H_6}^x \theta_{ox} \quad (\text{taxa de redução da superfície}) \quad (1)$$

onde:

k_r = constante de redução da superfície

$P_{C_3H_6}$ = pressão parcial de C₃H₆

x = ordem de reação do C₃H₆ para a redução da superfície

θ_{ox} = fração de sítios oxidados

$$-d_{O_2}/dt = k_{ox}P_{O_2}^y(1-\theta_{ox}) \quad (\text{taxa de oxidação da superfície}) \quad (2)$$

onde:

k_{ox} = constante de oxidação da superfície

P_{O_2} = pressão parcial de O_2

y = ordem de reação do O_2 para a oxidação da superfície

$(1-\theta_{ox})$ = fração de sítios reduzidos

No estado estacionário, a equação para a taxa de consumo de propeno é igual a:

$$-d_{C_3H_6}/dt = k_r P_{C_3H_6}^x [(k_{ox}P_{O_2}^y / k_r P_{C_3H_6}^x) / (1 + k_{ox}P_{O_2}^y / k_r P_{C_3H_6}^x)] \quad (3)$$

Assim, duas situações são possíveis de ocorrer:

1. Se $k_{ox}P_{O_2}^y / k_r P_{C_3H_6}^x \gg 1$, a equação 3 reduz-se a:

$$-d_{C_3H_6}/dt = k_r P_{C_3H_6}^x$$

e neste caso a taxa de oxidação do propeno é igual a taxa de redução do catalisador.

2. Se $k_{ox}P_{O_2}^y / k_r P_{C_3H_6}^x \ll 1$, a equação 3 se reduz a:

$$-d_{C_3H_6}/dt = k_{ox}P_{O_2}^y$$

e neste caso a taxa de oxidação de propeno é controlada pela taxa de reoxidação do catalisador.

Desta maneira, os autores mostraram que a cinética de oxidação do propeno pode mudar drasticamente, quando mudam as condições de reação. Na região limitada pela redução do catalisador, a ordem de reação em relação ao propeno apresenta valor positivo e a ordem de reação em relação ao oxigênio é zero. Na região governada pela reoxidação do catalisador acontece o inverso, enquanto que na região de transição, a cinética envolve uma mistura das duas situações anteriores.

Os autores concluíram, ainda, que para a oxidação do propeno à acroleína, os dados cinéticos obtidos mostraram que o mecanismo descrito acima é o que governa todos os catalisadores estudados. Com relação a formação de CO_2 , o único problema encontrado pelos autores estaria no valor de ordem de reação em relação ao oxigênio, cujos valores experimentais para os catalisadores $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e Bi_2MoO_6 foram positivos, na zona limitada pelo processo de redução (altas temperaturas). Isto não estaria de acordo, pois estes catalisadores utilizam somente oxigênio da superfície para oxidar propeno, consecutivamente, a $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ e a CO_2 , nas condições mencionadas (redução). A explicação da ordem de reação positiva em relação ao O_2 para a oxidação do propeno a $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ e a CO_2 , utilizando oxigênio superficial, seria a utilização de íons O^- formados via transferência de carga de íons óxidos. Para este processo, segundo os autores, a ordem de reação para a pressão parcial do O_2 seria 0,5, valor bem próximo do valor obtido experimentalmente. Assim, toda a cinética da oxidação do propeno nestes catalisadores estaria explicada via o mecanismo oxidação-redução.

Inui et al (1980) estudaram catalisadores do tipo $\text{CuO-Cu}_2\text{O-Cu}$ para a oxidação do propeno à acroleína e CO_2 . Em seus estudos eles concluíram que o melhor catalisador para a produção de acroleína foi o $\text{Cu}_{2,17}\text{O}$, sendo a formação de CO_2 obtida seletivamente pelo catalisador CuO . O suporte usado na preparação destes catalisadores foi $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Freriks et al (1980) estudaram a conversão do propeno em catalisadores do tipo Ag/SiO_2 . Os autores concluíram que o propeno adsorve na superfície do catalisador formando acroleína, que polimeriza e sofre uma oxidação profunda a CO_2 e H_2O com oxigênio gasoso. A formação da acroleína seria a responsável pela não formação do óxido de propileno nestes catalisadores e em sistemas similares.

Choi et al (1986) estudaram o mecanismo da oxidação de propeno à acroleína em catalisadores Cu_2O . Até então pensava-se que estes catalisadores tinham o mesmo comportamento que aqueles à base de bismuto–molibdênio. Trabalhos anteriores, usando-se isótopos de hidrogênio, nas moléculas de propeno, mostraram que o E-propeno- 1d_1 era oxidado a E-acroleína- 3d_1 , Z-acroleína- 3d_1 e acroleína- 1d_1 na proporção de 1:1:1, em catalisadores bismuto–molibdênio e na proporção de 1:1:1,6 utilizando catalisador Cu_2O . A diferença no comportamento entre estes catalisadores, em relação a proporção dos produtos formados, foi explicada pela diferença na formação das espécies intermediárias da reação.

Nos catalisadores bismuto–molibdênio, as espécies σ -alil adsorvidas estão em equilíbrio entre si ($\sigma_E \Leftrightarrow \sigma_{3dl} \Leftrightarrow \sigma_Z$) e com cada precursor ($\Pi_Z \Leftrightarrow \sigma_Z$). Por isto, os produtos são formados na mesma proporção nestes catalisadores. Já nos catalisadores de Cu_2O não há equilíbrio em nenhuma das etapas mencionadas acima, isto é, $\Pi_Z \rightarrow \sigma_Z$ e $\sigma_E \rightarrow \sigma_{3dl}$ são reações irreversíveis. Isto explicaria as diferentes proporções de produtos obtidas para estes catalisadores. Deve-se salientar que as espécies Π alil se formam a partir da adsorção do propeno, com a eliminação do primeiro hidrogênio, e as espécies σ -alil formam-se quando as espécies Π alil incorporam o oxigênio na molécula, com posterior desorção em acroleína. Segundo os autores, a diferença entre estes dois sistemas pode estar na natureza dos sítios ativos. Os catalisadores à base de cobre tem estrutura semelhante aos catalisadores de antimônio, sendo que a diferença em relação aos catalisadores de bismuto–molibdênio é explicada pela presença de grupos $\text{Mo}=\text{O}$ (com insaturações) em um grupo de catalisadores e a presença de Sb-O-Sb no outro. Assim, a conversão de um intermediário Π alil ($\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$) em um σ -antimônio ($\text{Sb-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$) é menos reversível do que a formação de um intermediário σ -molibdênio a partir de um Π alil. Os autores verificaram, também, que o oxigênio incorporado à acroleína, quando se utiliza o catalisador Cu_2O , provém da fase gás e não da superfície do catalisador como acontece no caso dos catalisadores bismuto–molibdênio. Logo, o mecanismo da reação passaria pela perda do primeiro hidrogênio para o oxigênio superficial e a reação do intermediário Π alil formado com uma espécie de oxigênio adsorvido (O_2^- ou O^-) para formar o intermediário σ -alil, que dessorverá para formar acroleína. Embora isto seja diferente do que acontece com os catalisadores de antimônio, onde a acroleína formada possui o oxigênio superficial, os autores concluíram que independentemente do tipo de oxigênio que é incorporado à acroleína, as diferenças mencionadas acima entre os catalisadores de cobre e bismuto–molibdênio são válidas, isto é, a formação dos intermediários acontece de forma reversível quando se utiliza catalisador bismuto–molibdênio e de forma irreversível quando se utiliza catalisador Cu_2O .

Anderson et all (1997) sustentam que em catalisadores $\text{CuO} / \text{ZSM5}$ a formação de acroleína é detectada na oxidação do propeno como um produto parcial de oxidação. Os autores ainda salientam que estes catalisadores podem oxidar o propeno à acroleína, como produto parcial, até mesmo na ausência de oxigênio na fase gás. Também admitiram que

CuO é conhecido por formar alil óxidos quando da adsorção de alquenos e que a acroleína é oxidada com grande seletividade a CO₂ e CO sobre estes catalisadores.

2.7. EFEITO DA ADIÇÃO DE CeO₂ NA OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS.

O óxido de cério é amplamente usado como promotor em catalisadores de três vias (TWC), para a eliminação de gases tóxicos provenientes dos automóveis (Martínez-Arias et al, 1998). Entre os benefícios da adição de óxido de cério estão a melhoria na dispersão do metal ativo (Yao et al, 1982), aumento na capacidade de armazenar oxigênio (Su et al, 1985), estabilização da alumina (Silver et al, 1991), promoção da reação $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (*water gas shift reaction*) (Diwell et al, 1991), provisão de oxigênio da rede cristalina para a reação com reagentes adsorvidos (Oh et al, 1991) e estabelecimento do comportamento redox após o contato entre o metal ativo e o CeO₂ (Trovarelli et al, 1996).

Muitos autores afirmam que a presença de CeO₂ melhora a oxidação de CO em metais nobres pré reduzidos (Summers e Ausen, 1979). Entretanto, artigos conflitantes sobre o efeito da adição de óxido de cério em metais nobres para oxidação de hidrocarbonetos tem sido publicados. Em condições oxidantes, o catalisador Pt/CeO₂/Al₂O₃ apresentou menor atividade catalítica do que o catalisador Pt/Al₂O₃ para a oxidação de alcanos (Yao et al, 1980). Isto foi atribuído ao aumento da oxidação de sítios de platina superficiais na presença de óxido de cério, ou na melhoria da dispersão das partículas de platina, evitando a formação de partículas metálicas grandes, necessárias para a oxidação de hidrocarbonetos.

Para catalisadores Pd/Al₂O₃, a adição de óxido de cério resultou em diminuição da atividade catalítica para a oxidação de alcenos em ambientes oxidantes. Isto foi atribuído a conversão do paládio em uma forma menos ativa PdO. Em condições não oxidantes, o efeito da adição de CeO₂ foi considerado menos drástico. Neste caso, Shyu et al (1988) consideraram que a adição de CeO₂ somente causa desativação do Pd para a oxidação de C₃H₈ quando a concentração de oxigênio excede a relação estequiométrica. Similarmente, Oh et al (1991) descobriram que em condições redutoras, a principal consequência da

adição de óxido de cério na oxidação de metano, em catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃, foi a diminuição da quantidade de CO produzido em altas temperaturas. Em baixas temperaturas, a oxidação de metano não foi tão afetada em condições oxidantes.

O efeito do pré tratamento por redução em catalisadores contendo metais nobres e óxido de cério, utilizados para a oxidação de hidrocarbonetos, tem sido estudada por vários autores. Yao et al (1980) reportaram que a atividade para a oxidação de alcanos C₁-C₄, em catalisadores Pd/CeO₂/Al₂O₃ e Pt/CeO₂/Al₂O₃, com relações O₂/alcano igual a duas vezes a estequiométrica, foram melhoradas após pré-redução do catalisador. Melhora na atividade de catalisadores de três vias, contendo CeO₂, foi reportada por Nunan et al (1992) após uma ativação *in situ* com uma mistura sintética de escapamento de automóveis. A ativação foi associada com a redução de sítios Pt/CeO₂, por hidrogênio contido em baixo teor na mistura gasosa testada, resultando na produção de sítios com alta atividade, envolvendo platina reduzida em contato com Ce superficial reduzido. O principal benefício do óxido de cério, presente como suporte ou aditivo, foi diminuir a temperatura de início de reação para a oxidação de CO, após a ativação, com conseqüente aumento na remoção de hidrocarbonetos devido a perda de inibição pelo CO (Nunan et al, 1992).

Diwell et al (1991) verificaram uma pequena melhora na conversão, em baixas temperaturas, para as reações envolvendo CO, C₃H₆ e NO, sobre catalisadores Pt/CeO₂ pré-reduzidos, enquanto que a oxidação de metano e de propano foram adversamente afetadas por uma mistura gasosa ligeiramente rica em combustível. Estas mudanças foram atribuídas a existência de uma interação da platina com o óxido de cério durante a redução do catalisador. Pirault et al (1995), também, verificaram que os efeitos da adição de óxido de cério, na oxidação de hidrocarbonetos, utilizando catalisadores Pt/Al₂O₃ foram alterados após pré-redução do catalisador.

Bunluesin et al (1995) verificaram que a oxidação de CO sobre catalisadores de metais nobres é favorecida devido a doação do oxigênio da rede cristalina. Mendelovici e Steinberg (1985) evidenciaram a participação do oxigênio da rede cristalina na oxidação de C₂H₄, em catalisadores Pt/CeO₂, através da técnica de ESR (dizer o que significa). Isto foi suportado em testes realizados em reator de pulso, sem a presença de oxigênio. Entretanto, a participação do oxigênio da rede cristalina estaria restrita a reações que ocorrem em temperaturas acima de 300°C.

Tiernan e Finlayson (1998) estudaram a oxidação de i-butano, com catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂/Al₂O₃, após pré-tratamento dos catalisadores com H₂ ou com mistura contendo hidrocarboneto, e observaram que a atividade melhora com a adição de óxido de cério. Esta melhora, segundo os autores pode ser devida a doação de oxigênio do óxido de cério, que está intimamente ligado ao sítio de platina, para a reação. Uma possibilidade para explicar este fenômeno seria dada por Serre et al (1993) que afirmam que um pequeno aumento no estado de oxidação do metal poderia ocorrer devido a transferência de carga do mesmo para o cério, levando a diminuição da força de ligação Ce-O.

Um estudo de oxidação de etano e propano com catalisadores CuO/Al₂O₃ e CuO/CeO₂/Al₂O₃ contendo 1% de cobre e 10% de cério em massa, realizado por Cataluña et al (1998) mostra que o catalisador suportado apenas em alumina é mais ativo para as duas reações. Isto acontece porque as partículas de cobre sobre a alumina são mais facilmente reduzidas pela corrente reativa do que as partículas de cobre sobre o óxido de cério, sendo este capaz de até estabilizar a forma de Cu⁺¹. A pequena diferença de reatividade encontrada é devido ao fato que poucas partículas de cobre estão em contato com o CeO₂ no catalisador que usa este tipo de suporte. Portanto, neste catalisador a maioria dos sítios são semelhantes aos do catalisador suportado apenas em alumina.

2.8 DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES POR SO_x.

Enxofre existe na maioria dos combustíveis fósseis que são usados em processos de produção de energia. Como resultado, o enxofre é tipicamente convertido em SO₂ nas condições oxidantes destas unidades. Isto implica que na utilização de catalisadores comerciais para diminuir a emissão de poluentes, tais como hidrocarbonetos, NO_x e CO, estes possam manter sua performance no tratamento destas correntes quando SO₂ estiver presente.

Li e Armor (1995) examinaram o efeito da adição de SO₂ na alimentação de uma corrente gasosa que consistia de NO/CH₄/O₂ no teste de catalisadores Co-ZSM5 e Co-ferrierita. A adição de SO₂ aumentou a atividade quando o catalisador Co-ZSM5 foi testado em temperaturas elevadas, mas inibiu a redução de NO no catalisador Co-ferrierita. Estudos de termodesorção a temperatura programada – TPD, mostraram que uma significante

fração dos sítios ativos de ambos catalisadores foram recobertos por SO_2 adsorvido. Os autores atribuíram o comportamento catalítico dos dois catalisadores, à inibição da reação de oxidação de metano, pelo SO_2 adsorvido. Os autores, também, enfatizaram que o SO_2 se adsorve preferencialmente em sítios localizados na parte externa de um catalisador poroso. Portanto, a localização dos centros ativos em um catalisador pode determinar o efeito da adição de SO_2 sobre a atividade dele. Por outro lado, os dados experimentais de Amiridis et al (1996) mostraram que a performance dos catalisadores II-Fe-Silicato e Cu-ZSM5 foram fortemente afetados pela presença de SO_2 em uma corrente gasosa contendo $\text{NO/C}_3\text{H}_6/\text{O}_2$. O SO_2 causou uma pequena perda inicial de atividade catalítica em um catalisador $\text{Sn/Al}_2\text{O}_3$ quando foi utilizada uma corrente gasosa consistindo de $\text{NO/O}_2/\text{CH}_3\text{OH/H}_2\text{O/SO}_2$, sendo que após o catalisador se manteve estável por 60 horas de operação contínua (Tabata et al, 1994).

Efthimiadis et al (1998) mostraram que quando a alumina reage com o SO_2 e o O_2 da mistura gasosa, sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e sulfito de alumínio ($\text{Al}(\text{SO}_3)_3$) podem ser formados. O volume molar do sulfato ou do sulfito de alumínio é significativamente maior do que o da alumina. Portanto a formação deles levaria a uma grande perda de área superficial e de espaço vazio de poros no catalisador, causando perda de atividade inicial. No mesmo trabalho, os autores utilizaram vários catalisadores contendo metais nobres e óxidos de metais de transição para avaliar a influência da adição de SO_2 , na atividade catalítica, usando uma corrente gasosa reagente de $\text{NO/C}_3\text{H}_6/\text{O}_2$. Os autores concluíram, então, que existem três classes de catalisadores:

(a) Catalisadores tolerantes a SO_2 , como é o caso do catalisador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ cuja atividade permaneceu inalterada pela adição de SO_2 na corrente de alimentação. O mesmo pode ser dito em relação ao consumo de propeno.

(b) Catalisadores desativados por SO_2 , tais como, $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{In/Al}_2\text{O}_3$ que perderam uma significativa fração da sua atividade inicial quando foram expostos a SO_2 . Uma possível explicação para este comportamento é o recobrimento dos sítios ativos por SO_2 e, provavelmente, a formação de sulfatos metálicos, o que poderia explicar a perda irreversível de atividade de catalisadores inicialmente expostos a SO_2 .

(c) Catalisadores ativados por SO_2 onde a presença deste gás na corrente de alimentação melhorou a redução de NO e a oxidação do propeno para o caso do catalisador $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$.

Uma possível explicação para este comportamento é que sulfatos facilitam a adsorção dissociativa do propeno em catalisadores Rh/Al₂O₃. Todavia esta explicação precisa de mais estudos para ser completamente aceita.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.

Neste trabalho a preparação dos catalisadores foi realizada em diversas etapas. Primeiramente houve a conformação da argila via eletroforese para a formação do monolito. Após seco e sinterizado o monolito foi moído obtendo-se um sólido com diâmetro de partícula entre $0,297 \text{ mm} < D_p < 0,590 \text{ mm}$.

Através do método da umidade incipiente impregnou-se na superfície do monolito partículas de γ -alumina e óxido de cobre. Este catalisador denominou-se M20.

Empregando-se a mesma metodologia obteve-se, também, um catalisador tendo γ -alumina como suporte, óxido de cério como promotor e cobre como metal ativo. Este catalisador foi denominado de M210.

3.1.1 PREPARAÇÃO DO MONOLITO.

Para a conformação da argila na forma de monolito foi utilizada a técnica da eletroforese. Esta técnica consiste na aplicação de um campo elétrico retificado em uma pasta de argila e água. As partículas de argila migram em direção do eletrodo positivo, ocorrendo desta forma a compactação. A argila utilizada foi um produto comercial, fornecida pela Eliane S/A . Figura 3.1 mostra esquematicamente o protótipo desenvolvido para obtenção dos monolitos cerâmicos através da técnica de conformação eletroforética.

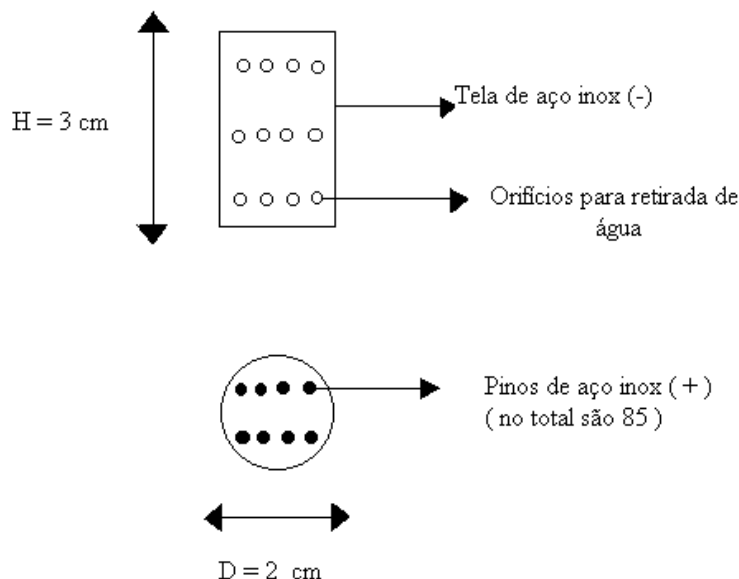


Figura 3.1: Equipamento para produção de monolitos

Uma matriz com 85 pinos foi usada como polo positivo do campo elétrico retificado. A tela cilíndrica de aço inoxidável, com abertura de 150 mesh, foi usada como polo negativo. Esta tela tinha 3cm de altura e 2cm de diâmetro, possuindo várias aberturas laterais, a fim de deixar a água escoar para fora .

3.1.1.2 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.

Na preparação da pasta de argila usou-se 0,6 %, em base seca, de dispersante (silicato de sódio) e 32,3 % de água em massa total. O uso do dispersante é para melhorar a retirada de água do sistema, pois, com ele essa retirada pode ser feita em tensões menores, diminuindo assim a temperatura de operação e evitando a formação de vapor de água. As tensões usadas ficaram na faixa de 30 V e a corrente elétrica em 200 mA.

Após o desmolde os monolitos foram secos à 110°C durante doze horas e foram sinterizados à 1100 °C por duas horas com uma taxa de aquecimento de 100°C/h, desde a temperatura ambiente até a temperatura de sinterização.

Os monolitos após preparação foram moídos a um diâmetro de partícula entre 0,297 mm < D_p < 0,590 mm, a fim de se conseguir partículas pequenas, com o objetivo de estudar a cinética química.

3.1.2 FORMAÇÃO DE γ -ALUMINA SOBRE AS PARTÍCULAS DE MONOLITO.

Para a síntese de γ -alumina na superfície das partículas moídas de monolito usou-se uma solução aquosa ácida (pH=2,5) de hidróxido de alumínio (Merck). Como agente ácido foi usado o ácido nítrico (Synth). A concentração da solução variou de 8,54 à 9,52 % em massa de hidróxido de alumínio. A solução foi aquecida à 50°C e mantida sob agitação por 20 minutos para facilitar a solubilização do hidróxido de alumínio.

Foram feitas três impregnações do monolito com solução de hidróxido de alumínio a fim de obter γ -alumina. Entre cada impregnação, o sólido resultante foi seco em estufa à 80°C por 15 horas e calcinado em presença de ar atmosférico à 350 °C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 22°C/min, desde a temperatura ambiente até a temperatura de calcinação.

A variação da concentração da solução de hidróxido de alumínio se deve a mudança do volume incipiente medido entre cada impregnação.

3.1.3 DEPOSIÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO.

Após a deposição de γ -alumina sobre as partículas de monolito, uma parte foi separada para a adição de óxido de cério. Como precursor usou-se o nitrato de cério hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$) da Merck.

A concentração da solução aquosa de nitrato de cério foi de 34,91 % em peso de nitrato a fim de obter-se 10 % em peso de óxido de cério na superfície das partículas.

O sólido foi seco em estufa à 80°C por 15 horas e calcinado em presença de ar atmosférico à 350 °C por 1 hora com taxa de aquecimento de 22 °C/min, desde a temperatura ambiente até a temperatura de calcinação.

3.1.4 DEPOSIÇÃO DE ÓXIDO DE COBRE.

Para a deposição de óxido de cobre sobre as partículas usou-se como precursor o nitrato de cobre tri-hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) da Merck. A deposição foi feita nos dois suportes obtidos, isto é, cordierita/ γ -alumina e cordierita/ γ -alumina/ CeO_2 .

As soluções aquosas utilizadas foram de 11,38 % em peso de nitrato de cobre para o suporte com γ -alumina/óxido de cério e 9,7 % em peso para o suporte com apenas γ -alumina. As soluções foram preparadas com concentração adequada visando impregnar uma quantidade teórica de CuO sobre as partículas de 2 % em peso (1,60% em peso de cobre).

Os sólidos obtidos foram secos em estufa à 80°C por 15 horas e calcinados na presença de ar atmosférico, à 550°C por 1 hora , com taxa de aquecimento de 18 °C/min, desde a temperatura ambiente até a temperatura de calcinação.

3.1.5 OS CATALISADORES OBTIDOS.

Utilizando os métodos de preparação descritos anteriormente, foram obtidos dois catalisadores, ou seja, um com 2 % em peso de CuO suportado em γ -alumina/cordierita, que foi denominado M20 (M= monolito, 2= 2% de óxido de cobre, 0= óxido de cério não esta presente) e outro, contendo o mesmo teor de CuO, porém suportado em γ -alumina/ CeO_2 /cordierita denominado M210 (M= monolito, 2= 2% de óxido de cobre, 10= 10% de óxido de cério). A preparação das soluções utilizadas nas impregnações dos catalisadores deste trabalho estão disponíveis no anexo 1 .

No final do processo de preparação obteve-se 4 gramas de cada catalisador. Deste total, 500 mg foram moídos a um diâmetro de partícula $D_p < 0,106$ mm a fim de realizar-se ensaios de redução à temperatura programada – TPR e ensaios de avaliação da cinética química com a finalidade de verificar a ausência de delimitações da cinética da reação devido à transferência de massa interna.

3.2 CINÉTICA QUÍMICA.

No estudo cinético optou-se pela reação de oxidação de propeno com oxigênio para o teste dos catalisadores. Para isto, foram utilizados os métodos diferencial e integral a fim de verificar a validade dos modelos cinéticos e, assim, obter os parâmetros cinéticos respectivos com a finalidade de comparar o comportamento de cada catalisador.

Usou-se dois diâmetros de partícula para observar a influência da transferência de massa interna no sistema e uma vazão total bastante grande a fim de evitar a resistência à transferência de massa externa.

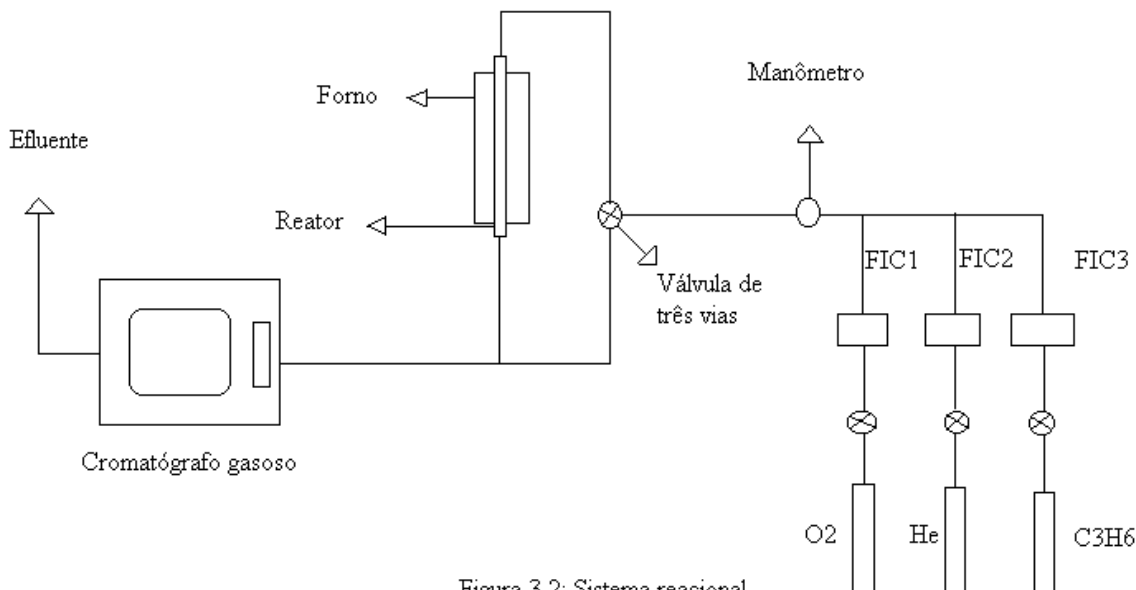
3.2.1 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO.

O equipamento usado para o estudo cinético consistiu de um reator de quartzo com diâmetro interno de 5,4 mm e 660 mm de comprimento no qual se instalou um termopar do tipo K na zona de reação. Acima do leito catalítico, colocou-se uma camada de carbetto de silício a fim de evitar a existência de gradientes de velocidade dentro do reator. Para aquecer o reator usou-se um forno controlado eletronicamente por um controlador da marca Novus modelo N 1000.

O gás usado para a reação foi uma mistura rica em oxigênio com propeno diluída em hélio. Para obter essa mistura usou-se três controladores fluxométricos de alta precisão, da marca BronkHorst, que foram previamente calibrados.

Para a análise dos gases usou-se um cromatógrafo gasoso da marca Shimatzu, modelo G17A, equipado com detector de condutividade térmica - TCD e uma coluna Porapak N com 1/8 in de diâmetro e 3 m de comprimento. O gás de arraste utilizado foi o hélio. A Figura 3.2 mostra o sistema utilizado para o estudo cinético. Os gases utilizados para formarem a mistura reacional foram de alta pureza, 99,99 %, e fornecidos pela White Martins.

FIC1, FIC2 E FIC3
SÃO CONTROLADORES
FLUXOMÉTRICOS DA MARCA
BRONKHORST



3.2.2 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.

No início do experimento, o reator foi aquecido até à temperatura inicial de reação, em fluxo de He, a uma vazão de 20 NmL/min. Após isto, a mistura reacional foi ajustada nos controladores de fluxo e injetada no leito catalítico. A velocidade espacial utilizada foi de 90.000 h^{-1} , a vazão total foi de 79,5 NmL/min e o volume reacional de 0,053 mL. Estes valores foram mantidos iguais em todos os ensaios. A proporção de propeno e oxigênio ficou em seis vezes o estequiométrico, e esta relação foi mantida em todos os experimentos.

Os ensaios de obtenção da ordem de reação do propeno foram realizados à 290°C, com três distintas concentrações iniciais de propeno (0,75; 0,63 e 0,50 % em fração molar).

Para a obtenção da energia de ativação e do fator pré-exponencial fez-se ensaios com concentração de entrada de propeno de 0,50 % em fração molar, sendo que a temperatura variou de 300 à 320 °C, com intervalo de 10 °C para cada medida. Para ambos

catalisadores e granulometrias utilizados, os experimentos descritos acima foram feitos utilizando-se a técnica de reator diferencial.

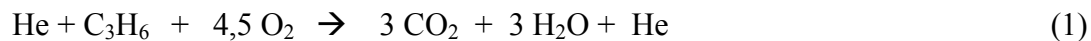
O ensaio usando a técnica de reator integral aconteceu em um intervalo de temperatura de 300 à 510 °C, com variação de 30 °C entre cada ensaio. A alimentação tinha uma concentração inicial de propeno de 0,50 % molar e permaneceu constante durante a realização dos ensaios. Estes experimentos foram realizados com os dois catalisadores preparados na granulometria de $D_p < 0,106$ mm. Os demais parâmetros, tais como, volume reacional, velocidade espacial, vazão total e proporção propeno:oxigênio foram mantidas iguais como mencionado anteriormente. Em todas as medidas realizadas, tanto para o reator diferencial quanto para o reator integral, foi admitida a condição de estado estacionário para a reação. O tempo para a medida da conversão, após a estabilização das variáveis do processo (vazão e temperatura reacional), foi de 25 minutos. A pressão total do sistema reacional em todos os ensaios foi de 1 atm.

Para a análise dos gases usou-se um programa de temperatura na coluna, onde a temperatura inicial era 70 °C e mantida neste valor durante 14 minutos. Após isto, havia um aquecimento até 120 °C, à uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, a fim de eliminar traços de água que eventualmente poderiam estar presentes nos gases. Esta temperatura era mantida constante por um minuto e, então, a análise era finalizada.

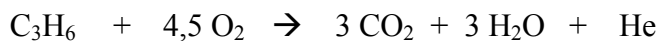
Durante a análise, a temperatura do detector de condutividade térmica era mantida constante no valor de 150 °C e a vazão total de gás de arraste (He) era de 30 NmL/min. O volume de amostra injetada no cromatógrafo em todas as análises foi de 1 mL.

3.2.3 BALANÇO MATERIAL GLOBAL.

Para ilustrar melhor o balanço material deste sistema, considerar-se-á uma mistura reagente com a seguinte composição: propeno 0,50 %, oxigênio 13,59 % e He 85,91 % molar. Tomando-se como base de cálculo 100 mols de mistura reagente e sabendo-se que a reação química é dada pela equação



pode-se resolver o balanço material da seguinte maneira:



Início	0,50	13,59	0	0	85,91
Reagem	x	4,5 x	3 x	3 x	85,91
Final	0,50-x	13,59-4,5x	3 x	3 x	85,91 .

Portanto, no efluente do reator tem-se um número de mols final dado por:

$$N_f = (0,50-x) + (13,59-4,5x) + (3x) + (3x) + 85,91 = 100 + 0,5x \quad (2)$$

Onde x é o grau de avanço da reação.

A partir daí, sabendo-se o valor do grau de avanço da reação, pode-se determinar a fração molar de todos os componentes no efluente do reator, como por exemplo o propeno:

$$Y_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,50 - x / 100 + 0,5 x \quad (3)$$

A equação 3 foi obtida pela relação do número de mols *final* do propeno e o valor de N_f . Este exemplo diz respeito aos ensaios que usaram fração molar do propeno de 0,50 %. As demais composições (O_2 e He) levaram em consideração a vazão total e a proporção $\text{C}_3\text{H}_6:\text{O}_2$, conforme mencionado anteriormente. Para os ensaios visando determinar a ordem de reação do propeno, onde outras frações molares iniciais foram usadas, o procedimento experimental utilizado foi semelhante.

3.2.4 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE AVANÇO DA REAÇÃO.

O grau de avanço da reação é determinado através dos dados de cromatografia gasosa e do balanço material global do sistema. Nos cálculos considerou-se a variação de área dos picos do propeno e do dióxido de carbono nos cromatogramas obtidos. Os fatores de resposta utilizados foram, respectivamente 64,5 e 48 para o propeno e o dióxido de carbono. A técnica utilizada na análise dos cromatogramas (áreas e fatores de resposta) afim de calcular-se a composição do efluente do reator foi a do fator de resposta relativo (Kitson et al, 1996).

O cálculo consiste na consideração de uma mistura binária entre estes dois componentes, que através das áreas dos cromatogramas e do fator de resposta (FR), fornece a fração molar do propeno na mistura como mostra a equação 4.

$$Y_{biC_3H_6} = (\text{Área}_{C_3H_6} / FR_{C_3H_6}) / [(\text{Área}_{C_3H_6} / FR_{C_3H_6}) + (\text{Área}_{CO_2} / FR_{CO_2})] \quad (4)$$

Na condição descrita acima, o balanço material global dá o resultado mostrado pela equação 5, no caso onde a fração molar inicial do propeno é 0,50 %.

$$Y_{biC_3H_6} = (0,50 - x) / [(0,50 - x) + (3x)] = 0,50 - x / 0,50 + 2x \quad (5)$$

Isolando o grau de avanço da reação, tem-se que:

$$x = 0,50 [(1 - Y_{biC_3H_6}) / (2 * Y_{biC_3H_6} + 1)] \quad (6)$$

onde $Y_{biC_3H_6}$ é o valor calculado pela equação 4.

Portanto, tendo-se calculado o grau de avanço da reação, pode-se determinar $Y_{C_3H_6}$ no efluente do reator com o uso da equação 3.

3.2.5 REATOR DIFERENCIAL.

A equação utilizada para o cálculo da taxa de reação, no caso do reator diferencial, foi obtida através de um balanço material de propeno em um elemento finito de volume, tal como é mostrado a seguir:

$$\{\text{Entra}\} - \{\text{Sai}\} - \{\text{Consumido}\} = 0 \quad (7)$$

$$F \cdot Y_{eC3H6} - F \cdot Y_{sC3H6} - (-R_{C3H6}) \cdot M_{cat} = 0 \quad (8)$$

onde Y_{eC3H6} e Y_{sC3H6} são, respectivamente, as frações molares de entrada e saída de propeno do reator e F a vazão molar de propeno. Sabendo que F é constante, tem-se:

$$F \cdot (Y_{eC3H6} - Y_{sC3H6}) - (-R_{C3H6}) \cdot M_{cat} = 0 \quad (9)$$

Mas a conversão de propeno é dada por:

$$X = (Y_{eC3H6} - Y_{sC3H6}) / Y_{eC3H6} \quad (10)$$

$$(Y_{eC3H6} - Y_{sC3H6}) = X \cdot Y_{eC3H6} \quad (11)$$

Substituindo a equação 11 na equação 9 e reagrupando obtem-se:

$$(-R_{C3H6}) = F_{A0} \cdot X / M_{cat} \quad (12)$$

onde

$$F_{A0} = F \cdot Y_{eC3H6} = \text{m mols de propeno} / \text{s}$$

X é a conversão de propeno

M_{cat} é a massa de catalisador utilizada em gramas.

Logo a taxa de reação será dada por:

$$(-R_{C_3H_6}) = m \text{ mols de } C_3H_6 \text{ consumidos} / g_{\text{cat.s}}$$

Esta equação só é válida para baixas conversões, pois à medida que a conversão aumenta o erro também aumenta. Levenspiel (1974) usa para reatores diferenciais uma conversão em torno de 8 %.

O cálculo da conversão mostrado pela equação 10, pode ser simplificado para o caso onde a fração molar de propeno na entrada do reator é 0,50 %.

$$X = (Y_{eC_3H_6} - Y_{sC_3H_6}) / Y_{eC_3H_6} = \{(0,005 - [(0,50-x) / (100 + 0,5x)])\} / 0,005 \quad (13)$$

Toda via como $100 + 0,5x \cong 100$, tem-se que:

$$X = 0,005 - 0,005 + 0,01x / 0,005 = 0,01x / 0,005 = x / 0,50 \quad (14)$$

Substituindo a equação 14 na equação 12 obtem-se a taxa da reação em função do grau de avanço da reação para o caso do reator diferencial, onde a fração molar de propeno na entrada do reator é 0,50%.

3.2.6 REATOR INTEGRAL.

Para obter-se uma expressão que associe a fração molar de propeno na saída do reator com os parâmetros cinéticos, deve-se primeiramente obter a equação diferencial que rege o processo. Assim, um balanço material de propeno em um elemento diferencial de volume é dado por:

$$\{\text{Entra}\} - \{\text{Sai}\} - \{\text{Consumido}\} = 0$$

$$F.Y_{C_3H_6} - F.(Y_{C_3H_6} + D_{YC_3H_6}) - (-R_{C_3H_6}).D_m = 0 \quad (15)$$

onde

$F = m$ mols totais injetados / s;

$D_{YC_3H_6}$ = diferencial da fração molar de C_3H_6 no leito catalítico;

D_m = diferencial da massa de catalisador em gramas.

Isolando a taxa da reação, obtém-se:

$$(-R_{C_3H_6}) = F \cdot D_{YC_3H_6} / D_m \quad (16)$$

Obtida a equação diferencial que governa o processo, deve-se escolher modelos cinéticos que expressem a taxa da reação, separar as variáveis e integrar. Neste trabalho, foi utilizado apenas um modelo para a taxa de reação, pois a mistura reacional era rica em um dos reagentes. Logo, a taxa de reação pode ser expressa por:

$$(-R_{C_3H_6}) = k(T) \cdot (Y_{C_3H_6})^n \quad (17)$$

onde

$k(T) = m$ mols de C_3H_6 consumidos / $g_{cat} \cdot s$

$n =$ ordem da reação

$Y_{C_3H_6} =$ fração molar de propeno no leito catalítico

Substituindo a equação 17 na equação 16, separando as variáveis e integrando obtém-se:

$$Y_{sC_3H_6} = \{[(Y_{eC_3H_6})^{1-n}] - [(M_{cat} \cdot k(T)) / F] \cdot (1-n)\}^{1/1-n} \quad (18)$$

3.2.7 OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS.

3.2.7.1 REATOR DIFERENCIAL.

O cálculo dos parâmetros cinéticos, considerando o reator diferencial, é muito simples. Basta o cálculo da taxa de reação e o conhecimento da composição de propeno no efluente do reator. Isto é feito conhecendo-se o grau de avanço da reação, que é calculado pela equação 6 e o posterior uso deste valor nas equações 3 e 12. Deve-se salientar que as equações 3 e 6 foram obtidas para o caso em que a fração molar inicial de propeno é de 0,50 %. Para outros valores de fração molar de propeno diferentes deste, deve-se refazer o balanço material global e obter as respectivas equações para a solução de cada caso.

Linearizando a equação 17 e sabendo que a temperatura é constante, pode-se determinar a ordem de reação do propeno, ou seja:

$$\ln(-R_{C_3H_6}) = \ln[k(T)] + n \cdot \ln(Y_{sC_3H_6}) \quad (19)$$

Assim, a declividade desta reta dá o valor n da ordem de reação para o propeno. Para calcular-se o fator pré-exponencial e a energia de ativação, usar-se-á o resultado obtido acima.

$$k(T) = (-R_{C_3H_6}) / (Y_{sC_3H_6})^n \quad (20)$$

Assim, plotando $\ln[k(T)]$ versus T^{-1} obtém-se os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial, pois:

$$k(T) = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (21)$$

A equação 21 é a equação de Arrhenius, que linearizada fornece:

$$\ln[k(T)] = \ln(A) - E_a / RT \quad (22)$$

O coeficiente linear desta reta fornece o valor de $\ln A$ e o coeficiente angular fornece o valor de $-E_a/R$. A constante dos gases ideais utilizada para o cálculo da energia de ativação foi $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

3.2.7.2 REATOR INTEGRAL.

A obtenção dos parâmetros cinéticos usando um reator integral, tem um comportamento distinto do anterior. A fim de minimizar o erro no cálculo da conversão usou-se uma função objetivo, sendo escolhida a dos mínimos quadrados. Assim, tem-se:

$$F_o = (X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}})^2 \quad (23)$$

onde X_{exp} e X_{calc} são, respectivamente, a conversão experimental e a conversão calculada. A conversão calculada é obtida pela combinação das equações 10 e 18, pois são conhecidas a composição de entrada, o fluxo molar total e a massa de catalisador utilizada durante o experimento.

O ajuste teve como objetivo calcular a ordem de reação do propeno, o fator pré-exponencial e a energia de ativação simultaneamente, através da minimização da função objetivo descrita acima.

O cálculo destes parâmetros foi realizado através do método da busca seccionada (Himmelblau et al, 2001) que é um método de otimização de funções sem restrições e multivariável. A Figura 3.3 ilustra a idéia da busca de um ponto de mínimo utilizando esta técnica.

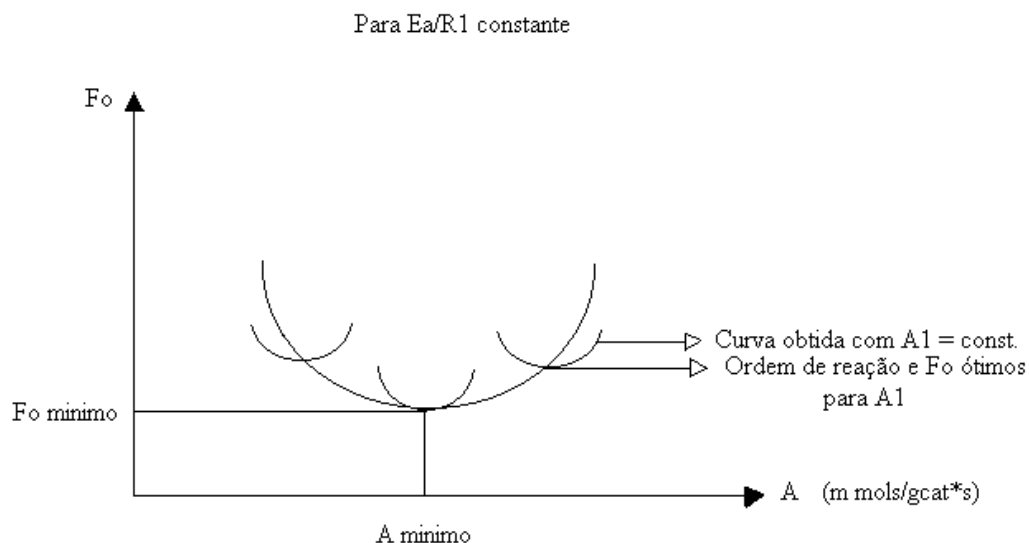


Figura 3.3 : Método da busca seccionada

Primeiramente, fixa-se um valor E_a/R_1 na função objetivo. Após isto, com um valor constante A_1 , procede-se a uma variação no valor da ordem de reação até obter-se um valor $F_{01 \text{ min}}$ através da equação 23. Este valor é armazenado $(F_{01 \text{ min}}, A_1)$, e o procedimento é repetido com vários valores A_n formando, assim, a curva F_0 versus A . Tendo-se esta curva, determina-se o valor de $(F_{0 \text{ min}}, A_{\text{min}})$ representado na figura 3.3.

Conhecido este ponto, varia-se E_a/R para obter-se outros valores de $(F_{0 \text{ min}}, A_{\text{min}})$, afim de calcular-se o valor ótimo para E_a/R . Após conhecido este valor, basta fixa-lo e fazer o procedimento descrito acima para o cálculo de $(F_{0 \text{ min}}, A_{\text{min}})$ obtido com E_a/R_1 . O valor do fator pré-exponencial estará assim determinado. Com os valores da energia de ativação e fator pré-exponencial determinados basta variar a ordem de reação e obter o seu valor ótimo.

Para a determinação dos parâmetros cinéticos usando a técnica descrita acima, foi feita uma planilha eletrônica Microsoft Excel, pois são muitos cálculos e bastante repetitivos.

3.2.8 TRANSFERÊNCIA DE MASSA INTERNA.

Definido o fator de eficiência η como sendo a igual a razão entre taxa global de reação e a taxa determinada nas condições da superfície da partícula, tem-se:

$$\eta = R_p / R_s \quad (24)$$

Para reações isotérmicas os valores de η situam-se entre 0,01 e a unidade. Para pellets com tamanho normal (1/8 a 1/2 in) o valor de η varia de 0,7 à 1,0 para reações lentas, como por exemplo a síntese da amônia, e chega a 0,10 para reações rápidas como a hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados. Para sistemas isotérmicos, η é função da difusividade efetiva (D_e) e das constantes da taxa associadas com a reação química. Em sistemas não isotérmicos, pode-se observar valores de η bem maiores que a unidade, como por exemplo em reações exotérmicas.

É possível determinar-se o valor de η sem precisar conhecer o valor de D_e . Assim, fazendo-se medidas da taxa de reação para dois ou mais tamanhos de pellets do mesmo catalisador e usando a equação de definição de η , tem-se:

$$R_{P2} / R_{P1} = \eta_2.R_{S2} / \eta_1.R_{S1} \quad (25)$$

Se um *pellet* para o qual R_p foi medido é pequeno, isto é, na forma de pó, pode-se dizer que $\eta \rightarrow 1,0$ para este tamanho de partícula. A partir da equação 25 pode-se escrever:

$$R_{P2} / R_{P1} = \eta_2.R_{S2} / 1,0.R_{S1} \quad (26)$$

Como $R_{S1} = R_{S2}$, pois ambos possuem os mesmos parâmetros cinéticos, a equação 26 se transforma em:

$$\eta_2 = R_{P2} / R_{P1} \quad (27)$$

Assim, o fator de eficiência pode ser determinado pela medida da taxa de reação, para o *pellet* requerido, a partir da medida da taxa de reação para partículas pequenas (pó) do mesmo catalisador usando-se as mesmas temperatura e concentração do reagente. A taxa medida para partículas pequenas refere-se à reação química, no sítio do catalisador, sem resistência de difusão no *pellet* (Smith, 1970).

3.2.8.1 INTERFERÊNCIA DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA INTERNA NA DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS.

Quando existe transferência de massa interna no sistema, os parâmetros cinéticos calculados sofrem um desvio do valor real para a reação estudada. A literatura mostra que a energia de ativação observada ($E_{a_{obs}}$) experimentalmente, em sistemas com difusão interna, é aproximadamente a metade do valor real (Levenspiel, 1974).

Assim, de posse dos parâmetros cinéticos obtidos com ausência de difusão interna, pode-se analisar a extensão deste fenômeno em sistemas similares onde este fenômeno ocorre.

3.2.9 TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA.

O efeito da resistência à transferência de massa externa na taxa de reação pode levar a conclusões erradas a respeito de dados cinéticos obtidos em laboratório. Isto acontece porque em um experimento consegue-se apenas medir a concentração *bulk* do fluido. Porém quando existe resistência no filme externo, a concentração no sítio do catalisador não é igual a concentração medida experimentalmente.

Para verificar a existência ou não de transferência de massa externa, Mears(1971) desenvolveu uma inequação que quando satisfeita garante a não existência deste fenômeno.

$$(-R_A) \cdot \rho \cdot r_p \cdot n / K_C \cdot C_A < 0,15 \quad (28)$$

onde

$(-R_A)$ = taxa de reação (kmol / kg_{cat}.s)

ρ = densidade do leito catalítico (kg_{cat} / m³)

r_p = raio da partícula (m)

n = ordem de reação

K_C = coeficiente de transferência de massa (m / s)

C_A = concentração do componente que reage (kmol / m³)

Como pode-se observar, determinando-se o coeficiente de transferência de massa e a densidade do leito catalítico, as demais propriedades para o cálculo da inequação só dependem dos resultados dos ensaios catalíticos ($-R_A$, n e C_A). Para determinar o coeficiente de transferência de massa, Chilton e Colburn (Apud Smith, 1970) plotaram J_D versus $D_p \cdot G / \mu_M$ definindo J_D como:

$$J_D = (K_C \cdot \rho_M / G) \cdot (\mu_M / \rho_M \cdot D_{AM})^{2/3} \quad (29)$$

onde

G = velocidade mássica baseada na área da seção reta do reator (kg / m².s)

μ_M = viscosidade do fluido (kg / m.s)

ρ_M = densidade do fluido (kg / m³)

D_{AM} = difusividade do componente que está sendo transportando (m² / s)

D_p = diâmetro da partícula (m)

K_C = coeficiente de transferência de massa (m / s)

J_D = fator de Chilton e Colburn (adimensional)

O índice M nas propriedades físicas foi usado porque o fluido utilizado neste trabalho, era uma mistura.

Para o cálculo de J_D , Froment (1990) fornece uma correlação para leito de esferas, como é mostrado a seguir:

$$J_D = 1,66 \cdot (R_{EP})^{-0,51} \quad \text{para } R_{EP} < 190 \quad (30)$$

$$J_D = 0,983.(R_{EP})^{-0,41} \text{ para } R_{EP} > 190 \quad (31)$$

Onde

R_{EP} é o número de Reynolds para partícula, definido como $D_P.G / \mu_M$.

Como pode-se ver, para o cálculo de K_C , precisa-se determinar as propriedades físicas (μ, ρ, D_{AB}) dos componentes puros e da mistura. A obtenção destas propriedades físicas para o cálculo do coeficiente de transferência de massa serão discutidos no Anexo 2.

A determinação da densidade do leito catalítico foi realizada através de várias medidas da massa de catalisador e do volume ocupado por esta massa em uma proveta. Para minimizar o erro, plotou-se o gráfico massa de catalisador versus volume. A declividade da reta obtida forneceu o valor da densidade do catalisador no leito, isto é, a relação da massa utilizada e o volume total ocupado pela mesma (sólido + vazios). Este resultado, também foi utilizado para determinar-se a massa de catalisador a ser utilizada nos ensaios catalíticos, conhecendo-se o volume do sistema reacional.

3.3 EXPERIMENTO DE TPR.

O objetivo deste experimento foi determinar as reações de redução do óxido de cobre (CuO) na superfície do catalisador bem como a energia de ativação destas reações.

3.3.1 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO.

O equipamento utilizado para a determinação da TPR era constituído por um forno com controle eletrônico de temperatura, reator e termopar (os mesmos utilizados no ensaio de oxidação de propeno), um detector de condutividade térmica - TCD, um controlador fluxométrico de alta precisão da marca Bronkhorst previamente calibrado e um rotâmetro .

Uma peneira molecular foi acoplada ao conjunto para a retirada de água do efluente do reator.

Os gases usados foram fornecidos pela White Marthins e consistiam de um cilindro de argônio com pureza 99,99%, um de 5 % de oxigênio diluído em argônio e um de 5 % de hidrogênio diluído em argônio. Para a coleta dos dados usou-se um microcomputador e uma placa de aquisição de dados. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 3.4.

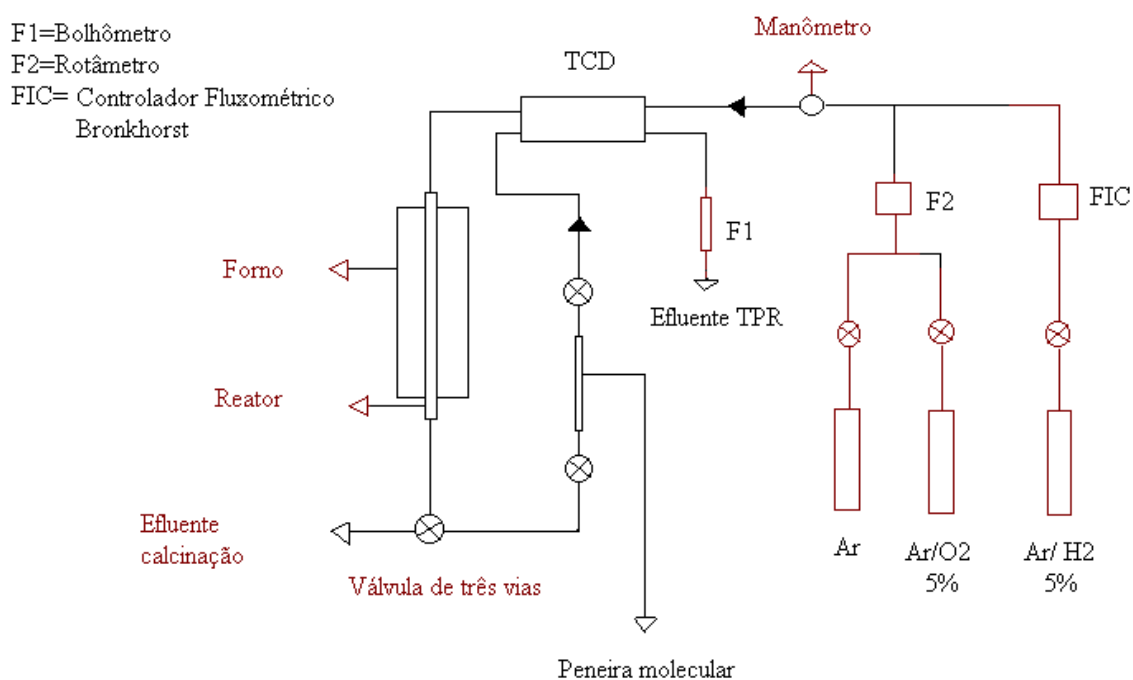


Figura 3.4: Sistema para TPR.

3.3.2 PROCEDIMENTOS E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.

Primeiramente pesou-se 30 mg dos catalisadores (mesma quantidade usada para ambos) com granulometria $D_p < 0,106$ mm e colocou-se no interior do reator. Em seguida colocou-se o reator no equipamento, procedendo-se a calcinação da amostra, que foi

efetuada à 500°C durante uma hora, com uma corrente de 30 mL/min de oxigênio a 5 % em argônio.

Após a calcinação do catalisador, deixou-se o reator esfriar até a temperatura ambiente na presença do mesmo fluxo de oxigênio a 5% em argônio. A seguir, desligou-se o fluxo de gás e colocou-se um fluxo de 30 mL/min de argônio, durante 5 minutos, a fim de purgar o sistema. Terminada a purga, uma corrente de hidrogênio a 5 % em argônio com uma vazão igual a 16,22 NmL/min foi introduzida no sistema até o detector (TCD) estabilizar. A temperatura usada no detector foi de 70 °C. A taxa de aquecimento escolhida foi de 10 °C/min desde a temperatura ambiente até a temperatura final de aproximadamente 500 °C. Assim obteve-se um espectro de TPR para cada catalisador estudado.

O mesmo procedimento anterior foi realizado para determinar-se a energia de ativação de redução do CuO. A única diferença foi realizar um número maior de ensaios para cada catalisador com taxas de aquecimento de 6 e 8 °C/min.

3.3.3 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO.

A determinação da energia de ativação da reação de redução do CuO consiste na utilização dos resultados obtidos nos ensaios de TPR em várias taxas de aquecimento β . Para cada taxa de aquecimento β , tem-se uma temperatura máxima ($T_{MÁX}$) no espectro associada a ela. De posse dos valores de $T_{MÁX}$ e β usa-se a equação de Kissinger (Malet e Caballero, 1988) mostrada abaixo, para o cálculo da energia de ativação:

$$L_N(\beta / T_{MÁX}^2) + L_N(E_A / R.A) = -E_A / R.T_{MÁX} + L_N(D_{F(\alpha)} / D_{\alpha}) \quad (32)$$

Plotando-se $L_N(\beta / T_{MÁX}^2)$ versus $T_{MÁX}^{-1}$, a declividade da reta fornece o valor de $-E_A / R$ e, assim, a energia de ativação para a reação de redução. O valor de R utilizado nos cálculos foi de 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹.

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIO-X.

A amostra de argila precursora cordierita foi submetida ao experimento de XRD normal e glicolado . O experimento normal tem o objetivo de identificar quais argilominerais estão presentes na amostra em questão e o glicolado para verificar a existência de argilominerais expansivos, não detectáveis no primeiro ensaio .

O equipamento utilizado foi um difratômetro , modelo D5000 , da marca Siemens equipado com filtro de ferro . A tensão e a corrente utilizados nos ensaios foram de 40KV e 30mA e a radiação utilizada foi do tipo $CuK\alpha$. Ambas amostras foram analisadas seguindo-se o método orientado e a velocidade do goniômetro foi de 0,60 e 0,40 graus/min para o ensaio normal e glicolado respectivamente . O etileno glicol utilizado no ensaio glicolado foi do tipo P.A. da marca Synth .

3.5 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.

Esta análise foi realizada para ambos os catalisadores a fim de avaliar o teor de cobre em cada amostra. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo 3300 que possui um limite de detecção de 2,00 $\mu\text{g/g}$. O método de digestão utilizado foi o da digestão em bombas de Tolg, realizada sob pressão, com uma solução cuja composição era de ácido nítrico 4 % e ácido fluorídrico 0,5 %.

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado para realizar a análise foi um equipamento modelo JSM 5800 com capacidade de aumento de 300.000 vezes e uma tensão máxima de 30 KV. Previamente à análise as amostras foram coladas no suporte, secas em estufa à 110°C durante duas horas e metalizadas com ouro.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização e da atividade catalítica dos catalisadores preparados à base de cobre, suportados em cordierita/ γ -alumina e cordierita/ γ -alumina/óxido de cério .

4.1 DIFRATOMETRIA POR RAIOS X.

Na figura 4.1 é mostrado um difratograma da argila precursora da cordierita. Ela não sofreu qualquer tratamento adicional em relação ao normal para este ensaio. Observa-se que distintos argilominerais fazem parte desta argila, podendo-se citar a caolinita, muscovita, microcline, gibbsita, talco e o silicato hidratado de magnésio e alumínio. A tabela 4.1 mostra o espaçamento basal para cada tipo de argilomineral detectado no ensaio. O espaçamento basal está expresso em angstroms e o seu cálculo se baseou na aplicação da equação de Bragg .

Tabela 4.1
Espaçamento basal dos argilominerais detectados na argila precursora da cordierita .

Argilominerais	Espaçamento basal (Å)
Caolinita	7,1762
Muscovita	9,8869
Microcline	3,2450
Gibbsita	4,8355
Talco	9,3691
Silicato	14,2371

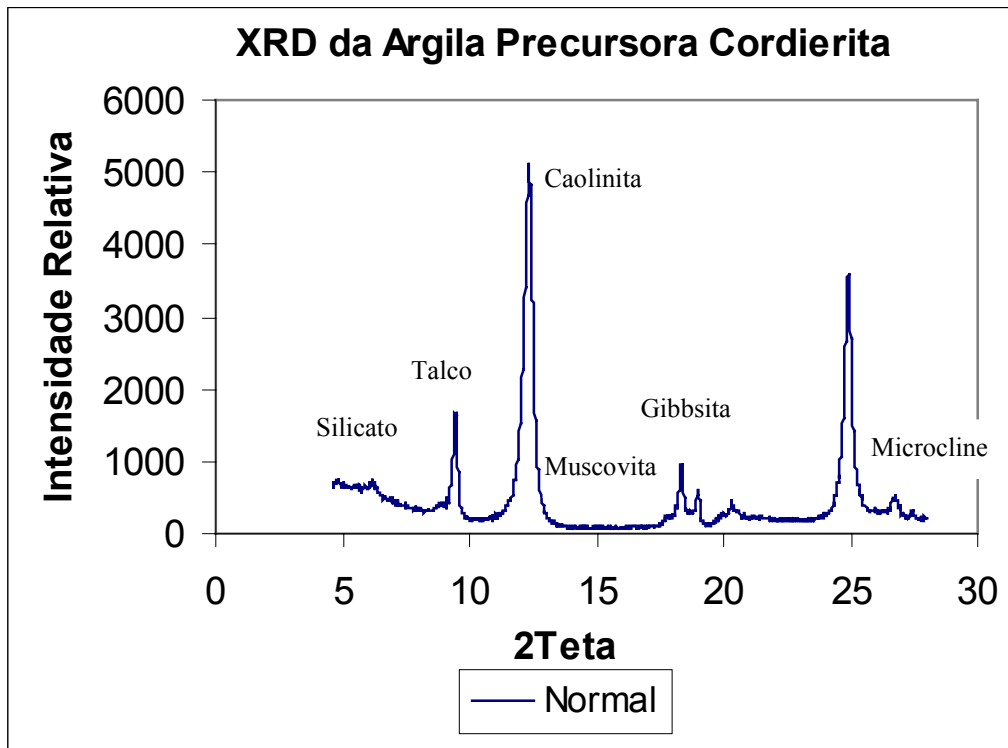


Figura 4.1: XRD da argila precursora da cordierita (normal).

A figura 4.2 mostra o difratograma da argila após um tratamento com solução de etileno glicol. Este tratamento permitiria a detecção de outros argilominerais que não seriam detectados em um ensaio normal de raios-X. Verifica-se que os argilominerais detectados na amostra são os mesmos encontrados antes do tratamento com o álcool. Assim, fica evidente através deste resultado que não existem argilominerais passíveis de sofrerem expansões na amostra de argila analisada .

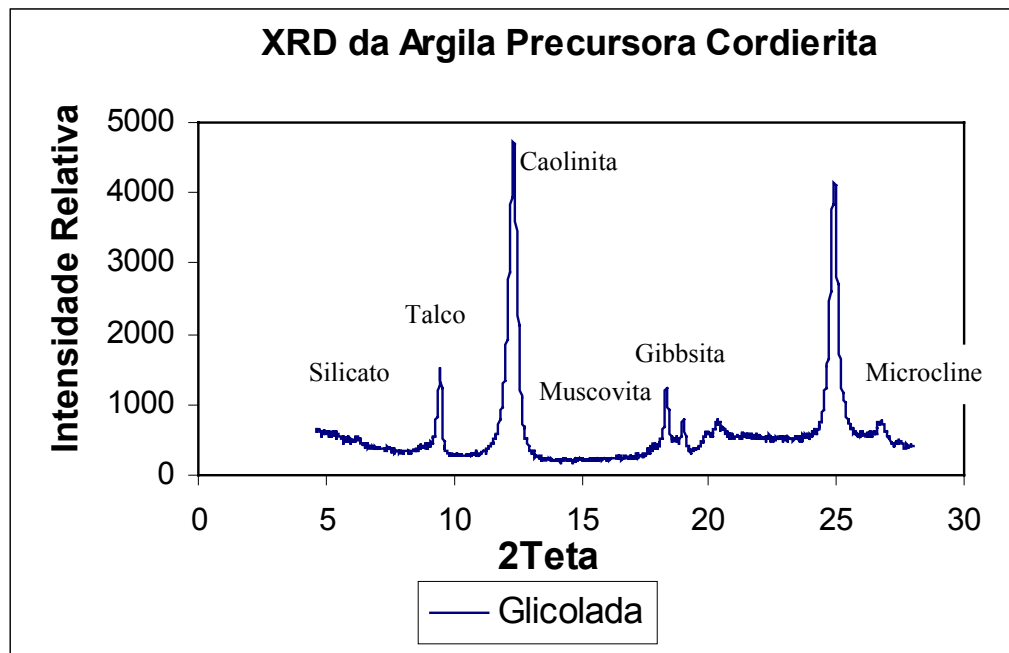


Figura 4.2: XRD da argila precursora cordierita (glicolada).

4.2 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA .

Os resultados da análise química realizada por espectrofotometria de absorção atômica nas amostras dos catalisadores M210 e M20 foram, respectivamente, 1,71% e 1,73 % em massa de cobre por massa total de catalisador analisado . Conforme mencionado no capítulo anterior, referente a preparação dos catalisadores, ambas deveriam apresentar 1,60 % em massa de cobre .

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .

A figura 4.3 mostra a superfície da cordierita isenta de qualquer outro componente, tais como γ -alumina, óxido de cério e óxido de cobre. A imagem está ampliada em 800 vezes. É possível observar os poros formados devido a conformação eletroforética bem como a rugosidade característica da cordierita.

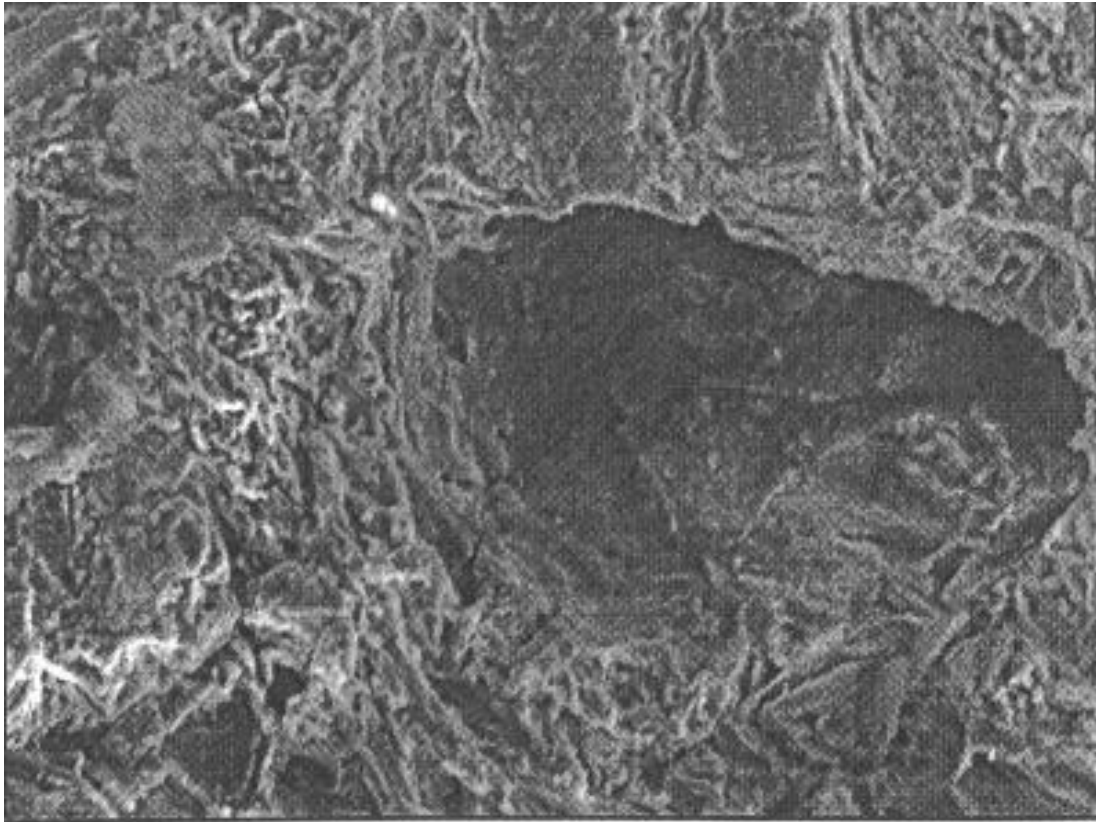


Figura 4.3: Microscopia eletrônica de varredura do suporte de cordierita.

A figura 4.4 é uma imagem da superfície do catalisador M20. A ampliação da foto é de 1000 vezes. Nesta região não é possível visualizar poros como na figura 4.3, apesar do aumento da ampliação da foto. Isto nos faz acreditar que esta região esteja com um bom recobrimento de γ - alumina . Não é possível observar partículas de cobre na superfície do catalisador. Isto pode ter acontecido devido ao grau de dispersão do cobre que deve estar bem disperso na superfície por causa da presença de γ - alumina .

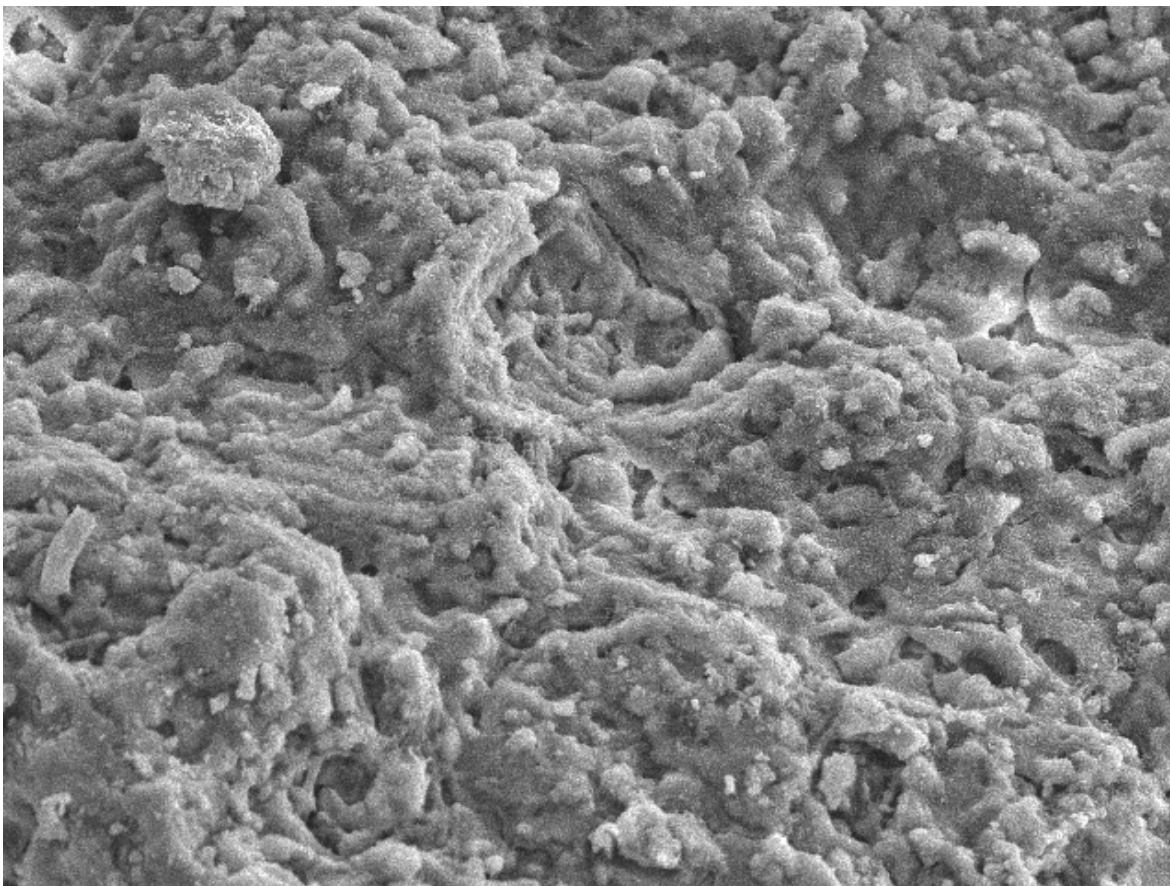


Figura 4.4: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador M20.

A figura 4.5 é uma imagem da superfície do catalisador M210. A ampliação da foto é de 5000 vezes. Nesta região é possível observar dois tipos de formações: placas e partículas mais claras sobre as anteriores. Provavelmente, as placas são de γ - alumina já que não espera-se observar a presença de óxido de cério nesta foto devido a sua dispersão. As partículas claras poderiam ser de óxido de cobre, todavia como sua dispersão aumenta com a adição de óxido de cério, não é esperado que seja o mesmo. Assim, as partículas claras podem ser da própria γ - alumina na forma de uma segunda fase.

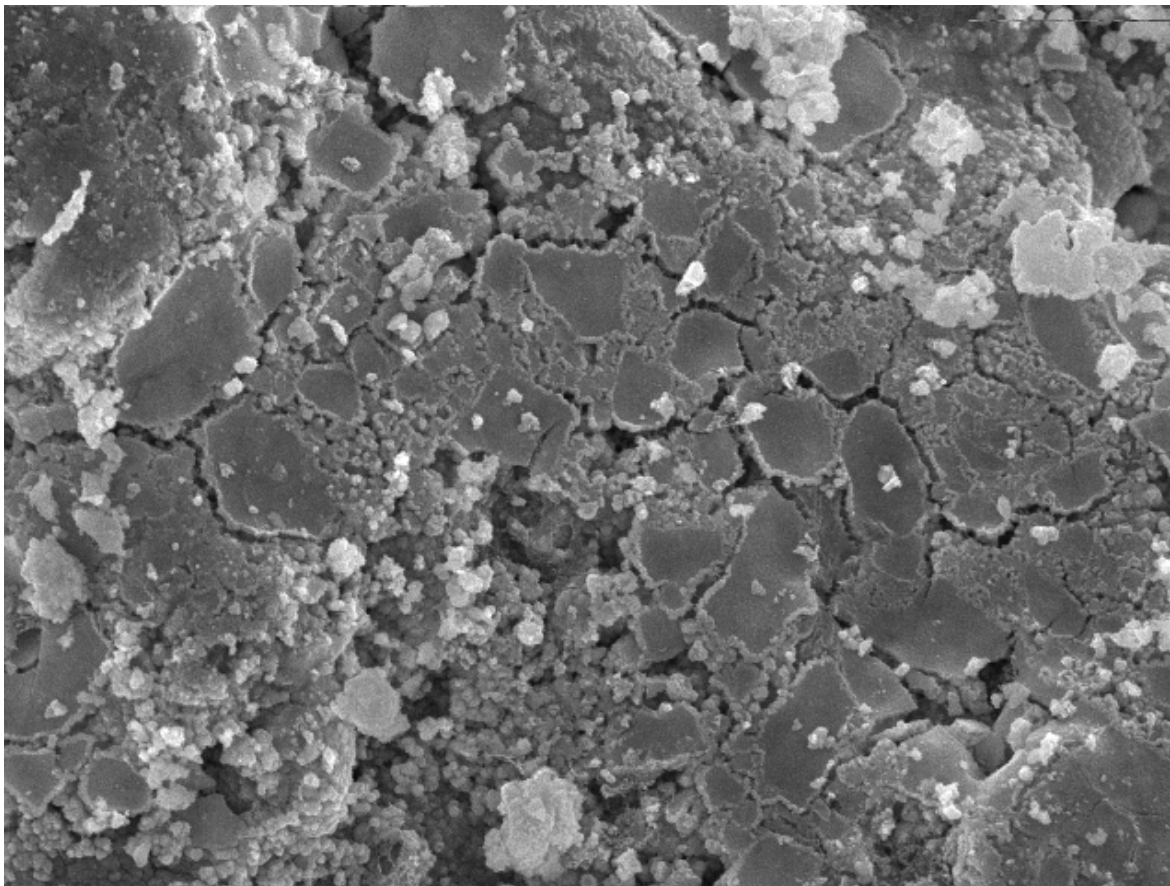


Figura 4.5: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do catalisador M210.

4.4 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA -TPR .

A figura 4.6 mostra o perfil de TPR para os catalisadores M20 e M210 a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Observa-se para o catalisador M20 um sinal principal na temperatura de 278 °C e um pequeno ombro, à esquerda, em 216 °C . Para o catalisador M210 o perfil mostra um sinal principal em 255 °C e um ombro à 205 °C .

No trabalho de Yao et al. (1998) é mencionado que experimentos de TPR com hidrogênio, em catalisadores à base de cobre suportados em alumina, dois tipos de sinais podem ser observados. O primeiro, em uma temperatura menor, é atribuído a espécies altamente dispersas. O segundo é atribuído a espécies que se comportam basicamente como óxido de cobre *bulk* e são definidas como grandes *clusters* tridimensionais. No mesmo

trabalho, todos os catalisadores foram preparados por impregnação, independentemente da quantidade de cobre utilizada.

Como é possível verificar na figura 4.6, o ombro para o catalisador M210 observado no perfil de TPR, caracteriza um consumo de hidrogênio bem maior do que o similar no catalisador M20. Isto está de acordo com os resultados apresentados por Yao et al. (1998), que afirmam que é no primeiro sinal que as espécies dispersas são detectadas. Assim, o consumo de hidrogênio, no primeiro sinal do perfil de TPR, é maior para o catalisador M210 pois a presença do óxido de cério provoca dispersão das partículas de CuO tornando mais fácil a sua redutibilidade com o hidrogênio.

As partículas maiores, representadas pelos sinais principais no perfil de TPR, possuem praticamente o mesmo consumo de hidrogênio para ambos catalisadores, pois este tipo de partícula possui uma interação oxidação–redução maior apenas na interface. Todavia, no restante da partícula de cobre, o comportamento pode ser similar nos dois suportes utilizados.

Anderson et al. (1997), utilizando catalisadores à base de cobre, obtiveram um sinal a 352 °C em um experimento de TPR com hidrogênio e concluíram que se tratava de aluminato de cobre superficial. Sua aparição foi induzida pela alta temperatura de calcinação, utilizada na preparação do catalisador. Para os catalisadores M20 e M210 se observou um sinal tipo curva de Gauss entre 300°C e 500°C, o que nos leva a concluir que este tipo de sítio está presente nestes catalisadores.

O óxido de cério deve sofrer redução, em algum momento, por parte do hidrogênio. Segundo Rogemond et al. (1997) a temperatura de redução do óxido de cério suportado em alumina é de 604 °C, quando se usa o hidrogênio como agente redutor. Como a temperatura máxima utilizada nos ensaios de TPR foi de 500°C, não foi possível observar a temperatura de redução do óxido de cério nos experimentos realizados.

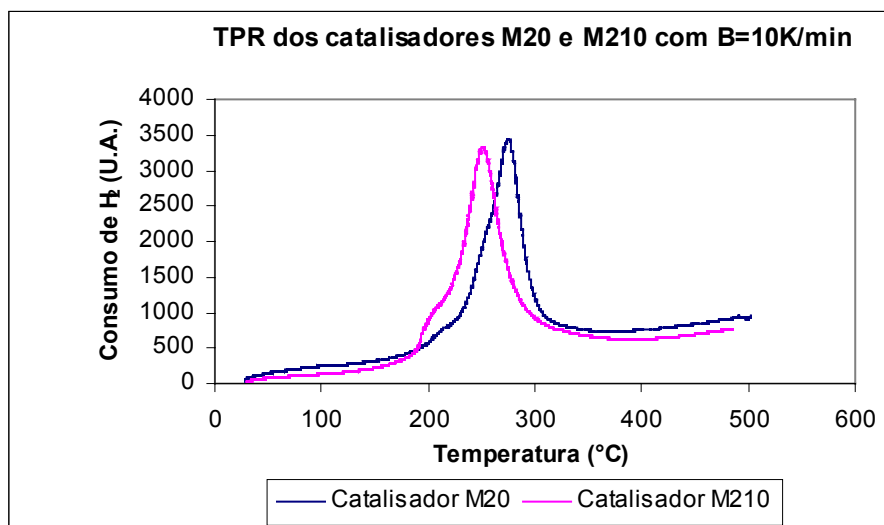


Figura 4.6: TPR para os catalisadores M20 e M210 à taxa de aquecimento de 10 K/min.

A figura 4.7 ilustra a obtenção da energia de ativação do experimento de TPR para os catalisadores M20 e M210, com base nos resultados da tabela 4.2. Os valores obtidos foram 31 e 24 kJ/mol, respectivamente. Como pode-se observar, desta figura, a correlação dos dados não foi boa. Isto aconteceu devido às imprecisões na medida das taxas de aquecimento. Todavia, a tendência observada nos valores é válida, isto é, a maior energia de ativação é a obtida pelo catalisador M20.

Tabela 4.2: Dados para a obtenção de E_a para os experimentos de TPR.

Catalisador	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura máxima (°C)
M20	6	249
	8	270
	10	278
M210	6	223
	8	245
	10	255

Malet e Caballero (1988) encontraram uma energia de ativação para o óxido de cobre, sem suporte, de 100 kJ/mol. Uma possibilidade para explicar a diferença nos valores obtidos de energia de ativação para os dois catalisadores estudados, em relação aos da literatura, poderia ser a interação metal-suporte. Massa et all. (2000) obtiveram para o óxido de cobre uma temperatura de redução de 330°C e para o óxido de cobre suportado ($\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) uma temperatura de redução de 250°C. Estes autores afirmam que a interação do óxido de cobre com o suporte facilita o processo de redução. Apesar dos valores encontrados na literatura serem diferentes, os mesmos mostram que a interação metal-suporte é importante para a avaliação da energia de ativação. Assim, neste trabalho, o valor menor da energia de ativação para a redução do óxido de cobre, no catalisador M210, pode ser devido sua interação com o óxido de cério.

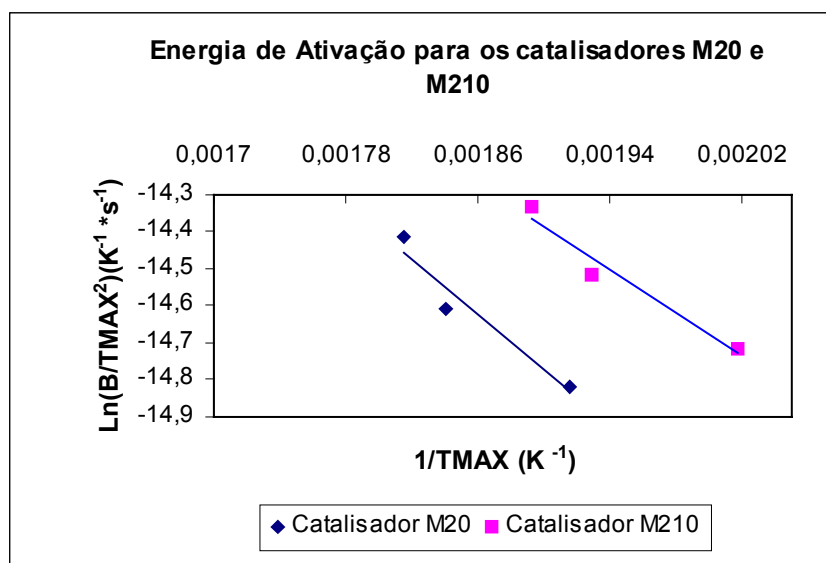


Figura 4.7 : Energia de ativação para os catalisadores M20 e M210 .

4.5 CINÉTICA QUÍMICA.

Os valores da densidade do leito catalítico para os catalisadores M20 e M210, na faixa granulométrica $0,297\text{mm} < D_p < 0,590\text{mm}$, foram 0,948 e 1,035 g/mL, respectivamente. Para partículas com $D_p < 0,106\text{mm}$ os valores obtidos para a densidade do leito catalítico foram 1,045 g/mL para o catalisador M20 e 1,474 g/mL para o catalisador M210 .

4.5.1 REATOR DIFERENCIAL .

Na tabela 4.3 são apresentados os dados experimentais que foram utilizados na determinação da ordem de reação para os catalisadores M20 e M210 na faixa granulométrica de $0,297\text{mm} < D_p < 0,590\text{mm}$. A figura 4.8 mostra o gráfico da taxa de reação versus a fração molar do efluente do reator. Como pode-se observar, existe uma boa correlação dos dados experimentais com a equação de uma reta. Os valores obtidos para a ordem de reação dos catalisadores M20 e M210 foram, respectivamente, 0,96 e 1,11 .

Tabela 4.3 : Dados utilizados para obtenção da ordem de reação utilizando catalisadores na faixa granulométrica $0,297\text{mm} < D_p < 0,590\text{mm}$.

Catalisador	$Y_{C_3H_6}$ (entrada)	x (grau de avanço)	$-R_{C_3H_6}$ (mmols/g _{cat} *s)	$Y_{C_3H_6}$ (saída)
M20	0,0075	0,0111	0,000132	0,00739
	0,0063	0,00897	0,000106	0,00621
	0,0050	0,00750	0,000089	0,00492
M210	0,0075	0,01406	0,000152	0,00736
	0,0063	0,01156	0,000124	0,00618
	0,0050	0,00895	0,000097	0,00491

Os dados foram obtidos na temperatura reacional de 290°C .

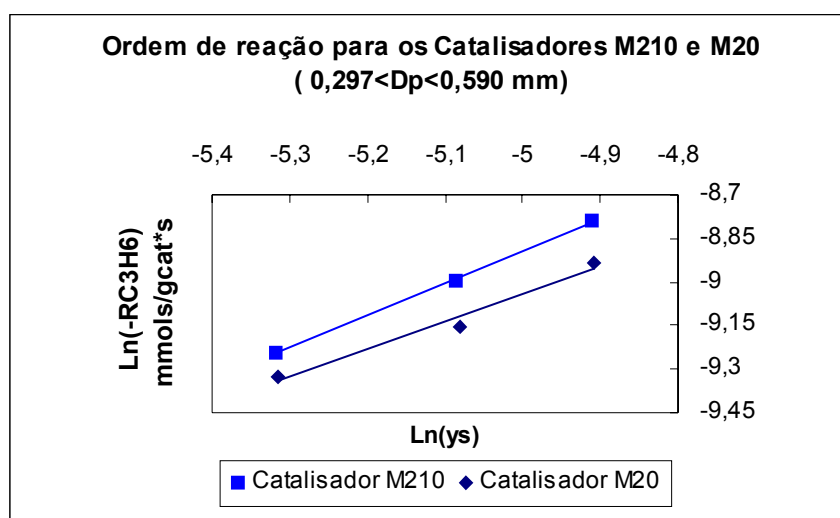


Figura 4.8: Obtenção da ordem de reação para os catalisadores M20 e M210 .

Utilizando-se os valores de ordem de reação com relação ao propeno calculados acima, determinou-se os valores de fator pré-exponencial e da energia de ativação para os catalisadores M20 e M210. A tabela 4.4 apresenta os dados utilizados para traçar o gráfico que representa a equação de Arrhenius ($\ln k$ versus $1/T$), que é mostrado na figura 4.9 .

Tabela 4.4 : Dados para o gráfico de Arrhenius .

Catalisador	Temperatura reacional (°C)	x (grau de avanço)	$-R_{C_3H_6}$ (mmols/g _{cat} *s)	$Y_{C_3H_6}$ (saída)
M20	300	0,01085	0,000129	0,00489
	310	0,01440	0,000171	0,00485
	320	0,01924	0,000229	0,00481
M210	300	0,01181	0,000128	0,00488
	310	0,01578	0,000171	0,00484
	320	0,02088	0,000226	0,00479

A fração molar de entrada do propeno foi sempre 0,0050

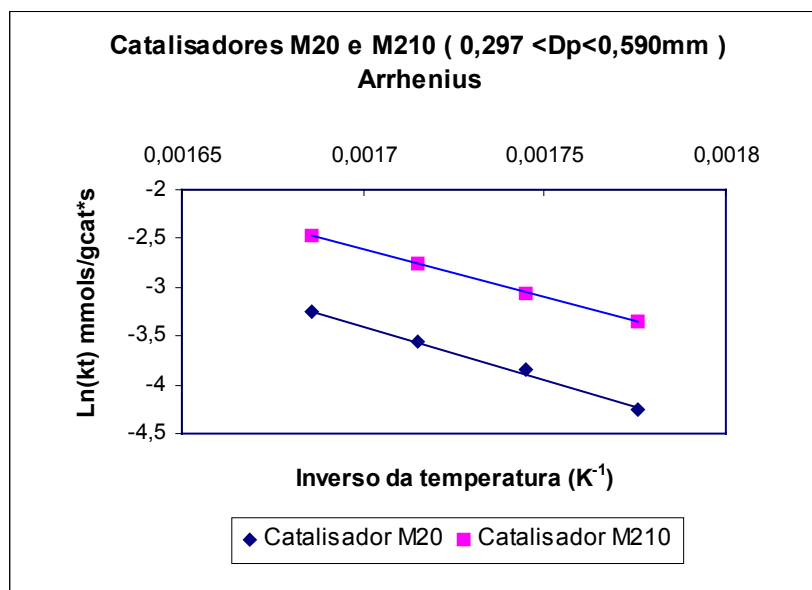


Figura 4.9 : Gráfico do $\ln k$ versus $1/T$ utilizado para a obtenção da energia de ativação e do fator pré-exponencial para os catalisadores M20 e M210.

Uma análise da figura 4.9 mostra que possuímos quatro pontos para o cálculo dos parâmetros cinéticos. Isto acontece pois utilizamos o valor de $\ln k$ obtido para a temperatura de 290°C, quando calculamos o valor da ordem de reação do propeno nesta temperatura. Como vemos, a correlação dos dados experimentais é boa, assim os valores obtidos são confiáveis. Para o catalisador M20 a energia de ativação apresenta um valor de 91 kJ/mol e o fator pré-exponencial de $4,1 \cdot 10^6$ mmols/g_{cat}*s. Para o catalisador M210 a energia de ativação foi de 82 kJ/mol e o fator pré-exponencial foi de $1,5 \cdot 10^6$ mmols/g_{cat}*s.

Com os resultados acima, pode-se determinar os parâmetros cinéticos para as partículas maiores de catalisador. A tabela 4.5 mostra os dados experimentais utilizados para a determinação da ordem de reação para os catalisadores M20 e M210, com diâmetro de partícula $D_p < 0,106$ mm.

Tabela 4.5 : Dados utilizados para obtenção da ordem de reação dos catalisadores M20 e M210 com $D_p < 0,106$ mm .

Catalisador	$Y_{C_3H_6}$ (entrada)	x (grau de avanço)	$-R_{C_3H_6}$ (mmols/g _{cat} *s)	$Y_{C_3H_6}$ (saída)
M20	0,0075	0,01142	0,000123	0,00738
	0,0063	0,00963	0,000103	0,00620
	0,0050	0,00846	0,000091	0,00491
M210	0,0075	0,01750	0,000132	0,00732
	0,0063	0,01638	0,000122	0,00613
	0,0050	0,01161	0,000087	0,00488

A temperatura reacional foi de 290°C .

A figura 4.10 mostra o gráfico que relaciona a taxa de reação com a composição final no leito catalítico para ambos catalisadores. Os valores de ordem de reação obtidos a partir do gráfico, foram de 0,73 para o catalisador M20 e de 1,05 para o catalisador M210. Apesar de a correlação dos dados ser apenas razoável para o catalisador M210.

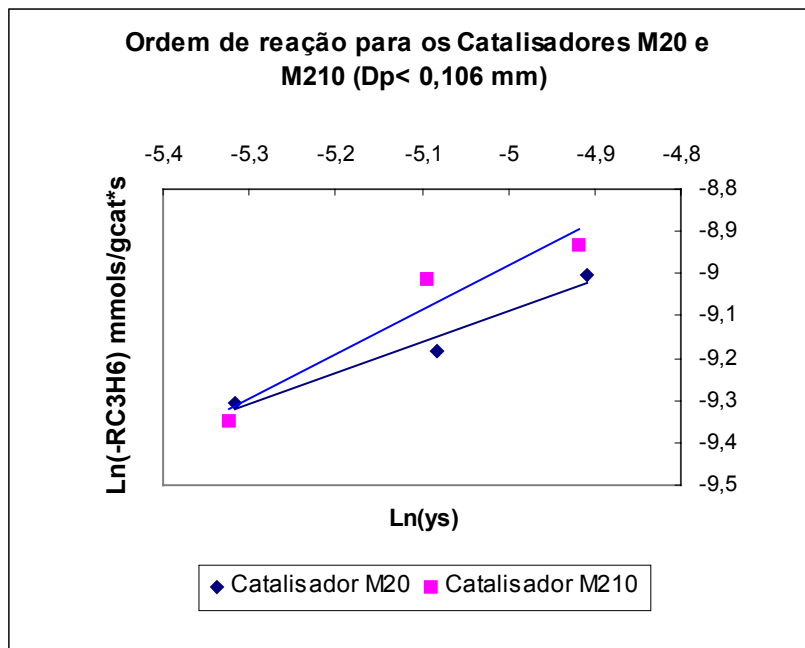


Figura 4.10: Ordem de reação para os catalisadores M20 e M210 com Dp < 0,106 mm.

A tabela 4.6 mostra os valores calculados para a taxa de reação e os demais parâmetros necessários para a determinação da velocidade específica da reação $k(T)$, para ambos catalisadores, no diâmetro de partícula estudado.

Tabela 4.6 : Dados utilizados para o cálculo de $k(T)$ para os catalisadores M20 e M210 com Dp < 0,106 mm.

Catalisador	Temperatura reacional (°C)	x(grau de avanço)	-R _{C₃H₆} (mmols/g _{cat} *s)	Y _{C₃H₆} (saída)
M20	300	0,01102	0,000120	0,00489
	310	0,01634	0,000177	0,00484
	320	0,02345	0,000254	0,00476
M210	300	0,01551	0,000117	0,00484
	310	0,0215	0,000162	0,00478
	320	0,0296	0,000223	0,00470

A fração molar de entrada do propeno foi mantida constante em todos os ensaios no valor de 0,005.

O procedimento para o cálculo de $k(T)$ foi análogo ao feito anteriormente. Os valores obtidos de energia de ativação e do fator pré-exponencial para o catalisador M20 foram, respectivamente, 100 kJ/mol e $8,2 \cdot 10^6$ mmols/g_{cat}*s . Para o catalisador M210 os resultados foram de 89 kJ/mol para a energia de ativação e de $3,9 \cdot 10^6$ mmols/g_{cat}*s para o fator pré-exponencial. A figura 4.11 mostra o gráfico que representa a equação de Arrhenius para os sistemas estudados. Observa-se que a correlação dos dados experimentais ajusta-se muito bem com a equação de uma reta, denotando assim um bom grau de confiabilidade nos parâmetros cinéticos obtidos .

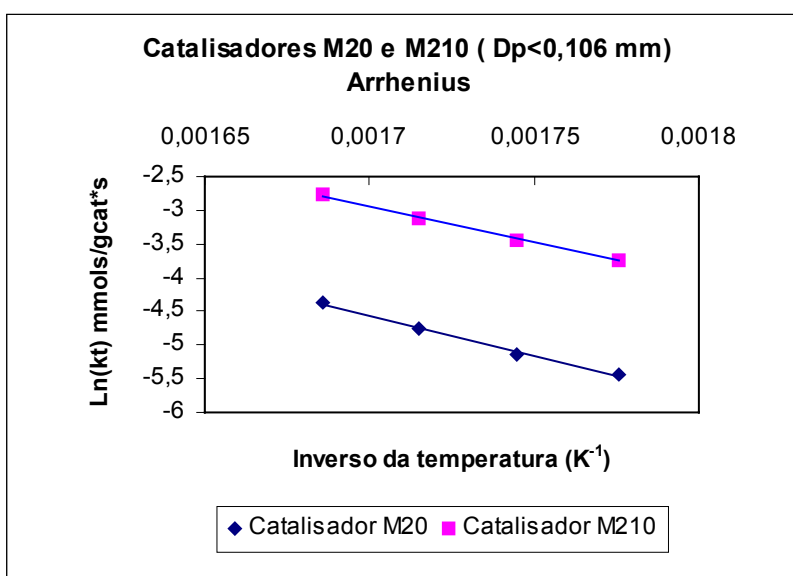


Figura 4.11 : Gráfico representando a equação de Arrhenius para os catalisadores M20 e M210 com Dp<0,106mm .

4.5.2 REATOR INTEGRAL .

Os resultados experimentais obtidos com o reator integral mostraram que, para ambos catalisadores, as curvas de variação da conversão de propeno com a temperatura tem um comportamento parecido com do tipo S . A figura 4.12 mostra estas curvas onde pode-se ver que o catalisador M210 é mais ativo que o catalisador M20 em toda a faixa de temperatura estudada. Os dados de conversão de propeno em função da temperatura estão apresentados na tabela 4.7.

Tabela 4.7 : Dados de conversão de propeno em função da temperatura.

Temperatura Reacional (°C)	X (conversão)	
	M20	M210
300	0,022	0,026
330	0,052	0,066
360	0,114	0,146
390	0,218	0,276
420	0,374	0,476
450	0,558	0,684
480	0,729	0,837
510	0,860	0,932

A fração molar de entrada do propeno foi sempre 0,005 .

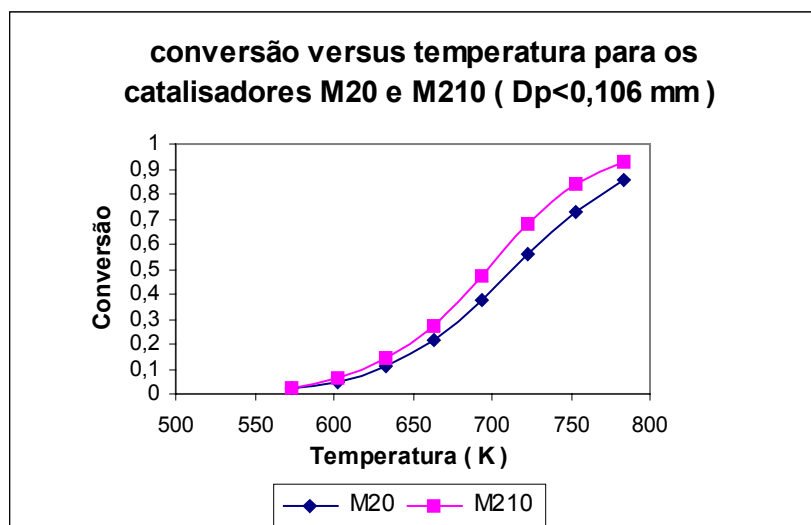


Figura 4.12 : conversão versus temperatura para os catalisadores M20 e M210 com $D_p < 0,106$ mm.

Utilizando os dados da tabela 4.7 e a metodologia de cálculo estabelecida anteriormente, obteve-se a energia de ativação, o fator pré-exponencial e a ordem de reação para os catalisadores M20 e M210. Os valores encontrados para o catalisador M20 foram

100 kJ/mol, 1,82 e $2 \cdot 10^9$ mmols/g_{cat}*s, respectivamente, para a energia de ativação, a ordem de reação e fator pré-exponencial. Para o catalisador M210 os valores obtidos foram 89 kJ/mol, 1,28 e $1,1 \cdot 10^7$ mmols/g_{cat}*s, para a energia de ativação, ordem de reação e fator pré-exponencial, respectivamente. No final do processo iterativo, a correlação (R^2) dos dados experimentais com os valores teóricos foi muito boa, ou seja, 0,9992 para o catalisador M20 e 0,9998 para o catalisador M210 .

A figura 4.13 mostra a obtenção do valor de E_a/R para o cálculo da energia de ativação. Pode-se observar que a forma da curva é do tipo parábola e que o mínimo passa pelo valor de 10666 K. O eixo das abscissas está dividido por 10^3 e o das ordenadas multiplicado por 10^4 para facilitar a visualização do gráfico.

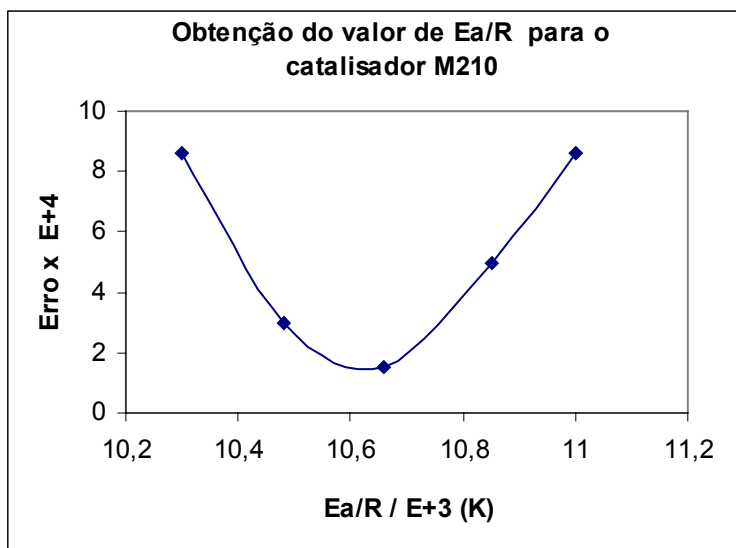


Figura 4.13: Obtenção de E_a/R ótimo para o catalisador M210.

A figura 4.14 mostra o gráfico obtido para o catalisador M210 durante o cálculo do fator pré-exponencial, tendo-se mantido constante o valor de E_a/R igual a 10666 K. É possível observar a forma parabólica da curva, que apresenta um mínimo no valor mencionado anteriormente. Neste gráfico, o eixo das abscissas está dividido por 10^6 para simplificar a escala e permitir uma melhor visualização da curva.

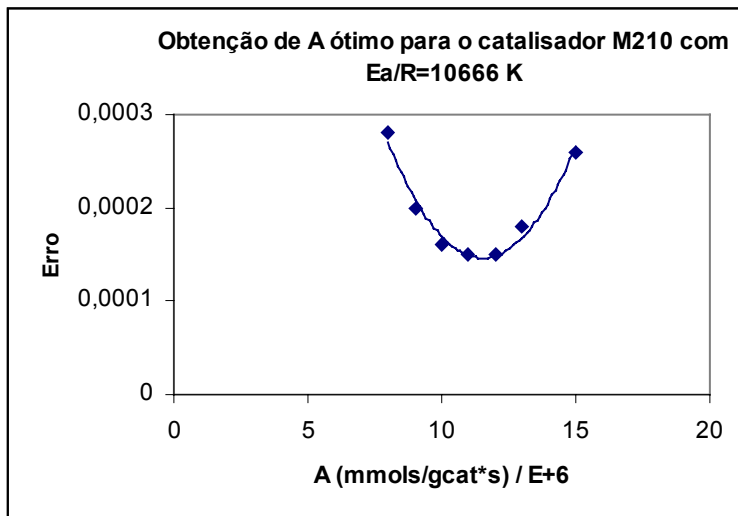


Figura 4.14 : Obtenção de A ótimo para o catalisador M210 .

A figura 4.15 mostra o cálculo da ordem de reação para o catalisador M210 utilizando-se o valor ótimo do fator pré-exponencial que foi determinado pela figura 4.14. Um comportamento parabólico também é observado nesta curva, sendo que o valor da ordem de reação é obtido no ponto de mínimo da mesma.

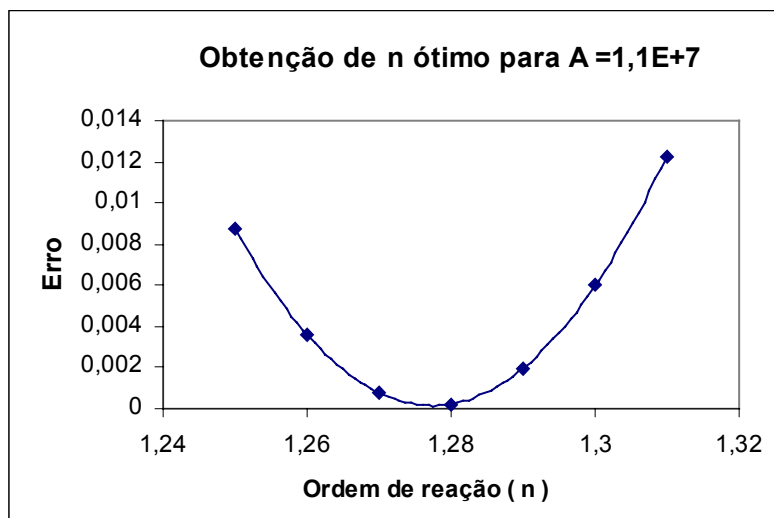


Figura 4.15 : Ordem de reação para o catalisador M210 .

Os gráficos obtidos para o catalisador M20 são similares aos mostrados para o catalisador M210 e por isso não serão mostrados aqui.

4.5.3 TRANSFERÊNCIA DE MASSA INTERNA E EXTERNA .

Inicialmente analisar-se-ão os resultados de transferência de massa interna e, posteriormente, os resultados de transferência de massa de massa externa. A tabela 4.8 mostra os valores do fator de eficiência (η), calculados a partir dos dados de reator diferencial, para várias temperaturas . O cálculo de η foi feito utilizando-se os dados de taxa de reação para as partículas na faixa granulométrica $0,297\text{mm} < D_p < 0,590\text{mm}$ e para as partículas com $D_p < 0,106\text{mm}$. Os dados na temperatura de 320°C não foram considerados porque os valores da fração molar de propeno no efluente do reator são bastante divergentes para os dois tamanhos de partículas estudados..

Tabela 4.8: Dados de η para os catalisadores M20 e M210.

Temperatura reacional ($^\circ\text{C}$)	η (fator de eficiência)	
	M20	M210
290	0,98	1,11
300	1,08	1,09
310	0,97	1,05

A fração molar do propeno na entrada do reator foi 0,005 para os dados utilizados .

Observando os dados da tabela 4.8 não é possível afirmar que algum processo difusivo esteja agindo nas partículas com diâmetro maior. Isto acontece porque todos os valores calculados de η estão próximos à unidade, e suas diferenças para $\eta=1$ estão dentro da ordem de grandeza do erro experimental.

Vale salientar que os valores de η mostrados na tabela 4.8 são apenas para as partículas maiores ($0,297\text{mm} < D_p < 0,590\text{mm}$). Os valores foram calculados levando-se em consideração que as partículas com $D_p < 0,106\text{mm}$ possuem $\eta=1$ e que as condições de operação (temperatura reacional e composição do efluente em relação ao propeno) são as mesmas para os dois tamanhos de partículas.

Os dados obtidos para a transferência de massa externa utilizando a inequação de Mears (1971) foram calculados com os valores de composição e taxa de reação apresentados nas tabelas 4.3 e 4.4. Escolheram-se estes dados porque o coeficiente de transferência de massa é menor para as partículas maiores. Assim, caso a transferência de massa não influir nestas condições experimentais, também não influirá nas demais. A ordem de reação usada para os cálculos foi aquela obtida para $D_p < 0,106\text{mm}$, que representa o valor para a cinética intrínseca, ou seja, sem interferência de difusão interna. O raio da partícula utilizado na inequação foi obtido da média aritmética entre $0,297\text{mm}$ e $0,590\text{mm}$ (D_p médio) e pela divisão deste resultado por dois (r_p médio). Os dados são mostrados na tabela 4.9.

Tabela 4.9: Dados de transferência de massa externa para os catalisadores M20 e M210.

Temperatura (°C)	$Y_{C_3H_6}$ (entrada)	Inequação de Mears	
		M20	M210
290	0,0075	0,00052	0,00095
290	0,0063	0,00049	0,00092
290	0,0050	0,00051	0,00088
320	0,0050	0,00133	0,00206

Como pode-se verificar, os resultados acima mostram que a transferência de massa externa não está influenciando na cinética da reação. Pode-se afirmar isso porque todos os valores medidos são bem menores do que 0,15 que é o limite máximo para satisfazer a inequação de Mears (1971). Um exemplo da aplicação da inequação de Mears, com o seu cálculo, é mostrado no anexo 3.

4.5.4 DISCUSSÕES .

Primeiramente analisar-se-á a influência da transferência de massa nos sistemas estudados. Levando-se em consideração a inequação de Mears (1971), a transferência de massa externa não influencia nenhum dos sistemas estudados. Outro indício de que não há interferência de transferência de massa externa são os resultados de energia de ativação obtidos em reator diferencial. Os valores encontrados são consideravelmente maiores do que os apresentados por Satterfield (1970) que variam de 4 a 12 kJ/mol quando a transferência de massa externa controla o sistema. Com relação à difusão nos poros, os resultados do fator de eficiência η não mostraram se as partículas na faixa granulométrica $0,297\text{mm} < D_p < 0,590\text{mm}$ sofrem alguma influência deste fenômeno. Para ter certeza de que a difusão interna age nas partículas maiores, basta observar os resultados de energia de ativação para o mesmo catalisador em diferentes tamanhos de partículas. Para os dois catalisadores estudados, os valores de energia de ativação são menores para as partículas na faixa granulométrica de $0,297\text{mm} < D_p < 0,590\text{mm}$. Isto mostra que neste tamanho de partícula o efeito difusivo existe. Caso contrário, a energia de ativação teria o mesmo valor que para as partículas pequenas ($D_p < 0,106\text{mm}$). Portanto, como as partículas maiores estão sob a influência da transferência de massa interna, as discussões sobre cinética química só levarão em conta os resultados obtidos com o diâmetro de partícula de $D_p < 0,106\text{mm}$, tanto em reator diferencial quanto em reator integral.

Com relação aos resultados de reator diferencial, como foram obtidos com excesso de oxigênio, podemos dizer que não é possível analisar a colaboração deste componente na cinética da reação. Em relação ao propeno, observa-se que a adição de óxido de cério no catalisador M210 fez com que a ordem de reação em relação a ele aumenta-se, mostrando assim o benefício da adição deste componente. É possível observar também que houve uma diminuição do valor da energia de ativação devido a adição de óxido de cério no catalisador M210, outro benefício observado com a adição deste componente.

Os resultados de reator integral mostraram que houve uma boa concordância com os valores calculados em reator diferencial para o catalisador M210. As diferenças observadas, nestes valores, podem ser creditadas a propagação do erro nos cálculos de reator integral. Já

para o catalisador M20, os dados calculados em reator diferencial e integral não tiveram um bom ajuste.

Para finalizar, não foi possível descobrir qual o mecanismo de reação que está agindo nos catalisadores estudados. Isto acontece porque pesquisamos apenas a influência do propeno na cinética da reação, sem procurar saber como age o oxigênio na oxidação do propeno nos catalisadores M20 e M210.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES.

A partir dos resultados obtidos no presente estudo conclui-se que:

- O método de preparação dos catalisadores mostrou-se eficiente, pois os resultados da análise química para M20 e M210 apresentaram, basicamente, os mesmos teores de cobre, ou seja, 1,73 e 1,71%, respectivamente.
- Os valores da energia de ativação (experimento de TPR) são distintos para os catalisadores estudados e foram de 31 kJ/mol e 24 kJ/mol para M20 e M210 respectivamente.
- Estes catalisadores possuem cobre na forma dispersa e partículas grandes. Esta conclusão advém do ensaio de TPR, que nos dois picos iniciais (de maior e menor temperatura) representam partículas grandes e pequenas respectivamente.
- Existe cobre na forma de aluminato nos dois catalisadores preparados, pois nos ensaios de TPR aparece um pico na forma de curva de Gauss nas temperaturas acima de 300°C.
- Para o catalisador M210 existe uma interação entre o cobre e o óxido de cério observada pelo aumento do consumo de H₂ no pico de TPR referente as partículas menores. Todavia não pode-se afirmar a existência de cobre estabilizado na forma Cu⁺¹.
- Pelos resultados obtidos nos ensaios cinéticos, pode-se afirmar que não existe a interferência de transferência de massa externa.
- Para um diâmetro de partícula maior do que 0,297mm existe a interferência de transferência de massa interna. Para a realização de estudos cinéticos deve-se trabalhar com $D_p < 0,106\text{mm}$.
- Nas condições estudadas, o catalisador M210 apresenta uma equação da taxa de reação (para conversão de propeno) dependente da temperatura e da pressão parcial de propeno.

- Pela análise dos valores encontrados para o fator pré-exponencial, para os dois catalisadores, não se pode analisar o efeito de dispersão do cobre, pois não estudou-se a interferência da pressão parcial de oxigênio na taxa de reação.
- A adição de óxido de cério melhorou o desempenho para oxidação de propeno nos catalisadores CuO/Al₂O₃/Cordierita.

5.2 SUGESTÕES.

A seguir são apresentadas algumas sugestões visando a continuidade da pesquisa realizada:

- Preparar e caracterizar catalisadores cobre/cério/alumina/cordierita na forma de monolitos, visando a obtenção de parâmetros cinéticos.
- Aperfeiçoar a metodologia de preparação dos catalisadores a fim de evitar perda de metal ativo.
- Testar outros tipos de suporte, como por exemplo, as zeólitas.
- Testar outros tipos de promotores, como por exemplo, o óxido de lantânio.
- Utilizar outros metais ativos associados ao cobre, tais como o ródio e o cromo, para evitar a desativação por Sox.
- Testar a reação de oxidação de propeno com NO_x a fim de caracterizar catalisadores à base de cobre.
- Testar outras técnicas de preparação de catalisadores à base de cobre.
- Projeto e simulação (cinética) em monolitos de substrato cerâmico compactado, via eletroforese, para uso em veículos ou em outras aplicações comerciais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMIRIDIS, M . D . ; ZANG, T . ; FARRAUTO, R . J . ; Applied Catalysis B : Environmental, 10,pág 203 , 1996.

ANDERSON, J . A . ; ROCHESTER, C . H . ; J . Chem . Soc. Faraday Trans. , 185 ,pág 1117-1129 , 1989.

ANDERSON, J . A . ; M . A . , CARLOS ; J. L . M., MARÍA ; R . R . A . , INMACULADA; G . R . , ANTONIO; Reduction of NO_x in C₃H₆/air Mixtures Over Cu/Al₂O₃ Catalysts , Applied Catalysis B: Environmental, 14 ,pág(s) 189-202 , 1997.

ASO, I . ; FURUKAWA, S . ; YAMAZOE, N . ; SEYAMA, T . ; Catalytic Properties of Fe₂O₃ – Sb₂O₄ Mixed Oxides – Mechanism of Propene Oxidation , Journal of Catalysis , 64, N^o 1 ,pág(s) 29-37, 1980.

AVILA G.,PEDRO ; Métodos Catalíticos de Descontaminación Ambiental ; editado pela CYTED (Ciencia Y Tecnología Para El Desarrollo, Sub Programa V : Catalisis Y Adsorbentes), 2000 .

BALDI, MARCO ; S . E . , VICENTE ; M . G . AMORES, JOSÉ ; M . , FÁBIO ; B . , GUIDO ; Characterization of Manganese and Iron Oxides as Combustion Catalysts for Propane and Propene , Applied Catalysis B: Environmental , 17 , pág(s) L175-L182 , 1998.

BELL, A . T . ; MANZER, L. E . ; CHEN, N. Y . ; WEEKMAN, V. W . ; HEGEDUS, L. L. ; PEREIRA, C. J . ; Protecting the Environment Through Catalysis , Chemical Engineering Progress , pág 26-34 , Feb 1995 .

BUNLUESIN, T . ; CORDATOS , H . ; GORTE , R . J . ; J . Catal. , 157 , pág 222 , 1995.

CANT,W. NOEL ; E . A . , DENNYS ; C.C.,CHAMBERS ; Nitrous Oxide Formation During the Reaction of Simulated Exhaust Streams Over Rhodium, Platinum and Palladium Catalysts , Applied Catalysis B: Environmental , 17 , pág(s) 63-73 , 1998.

CATALUÑA, R . ; ROMEU . M . , N. ; SORIA, J . ; CORBERÁN, V . CORTÉS ; M . A . , ARTURO ; Characterization and Catalytic Activity for the Oxidation of Ethane and Propane on Platinum and Copper Supported on Ce/Al₂O₃ , Brazilian Journal of Chemical Engineering , 15 , pág(s) 210-216 , 1998.

CENTI, G . ; PERATHONER, S . ; Applied Catal . A , 132 , pág 179 ,1995.

CHAVES, RICARDO ; Pesquisadores conseguem provar que poluição de automóveis agrava asma . Zero Hora , 3/03/2001 .

CHOI, H. S. ; LIN, J. T. ; KUCZKOWSKI, R. L. ; The Mechanism of the Oxidation of Propene to Acrolein over Copper Oxide , Journal of Catalysis , 99,pág(s) 72-78 , 1986.

CORDATOS, H. ; FORD, D. ; GORTE, R. J. ; J. Phys. Chem. ,100 , pág 18128, 1996.

DE ROSSI, S. ; IGUCHI, E. ; SCHIAVELLO, M. ; D. TILLEY, R. J. ; A Study of the Selective Oxidation of Propene Over a Series of Ternary Tungsten Oxide , Journal of Catalysis, 61 , N^o1 ,pág (s) 256-263 , 1980.

DIWELL, A. F. ; RAJARAM, R. R. ; SHAW, H. A. ; TRUEX, T. J. ; Catalysis and Automotive pollution Control II, Stud. Surf. Sci. Catal. , 71 , pág 139 , 1991.

EFTHIMIADIS, A. EVANGELOS ; D. L. , GESTHIMANI ; C. C. , SOPHIA ; A. V. , IACOVOS ; The Effect of CH₄, H₂O and SO₂ on the NO Reduction with C₃H₆ , Catalysis Today, 40, pág(s) 15-26, 1998.

FALABELLA S. A. , EDUARDO ; Problemas Ambientais Associados ao Processo de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC) ; editado pela CYTED (Ciencia Y Tecnologia Para El Desarrollo, Sub Programa V : Catalisis Y Adsorbentes), 2000 .

FREEMAN, J. J. ; FRIEDMAN, R. M. ; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. , pág 758, 1978.

FRERIKS, IVO L. C. ; BOUWMAN, R. ; GEENE, P. V. ; A Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of the Oxidation of Propylene Over Supported Silver Catalysts , Journal of Catalysis, 65,N^o 2, pág(s) 311-317, 1980.

FRIEDMAN, R. M. ; FREEMAN, J. J. ; LYTLE, F. W. ; J. Catal. , 55 , pág 10 , 1978.

FROMENT,F. G. ; B. BISCHOFF , K. ; Chemical Reactor Analysis and Design, Edited by John Wiley and Sons , New York , pág 128 , 1990 .

GARBOWSKI, E. ; PRIMET , M. ; J. Chem. Soc. , Chem. Commum , pág 11 , 1991.

GEUS, J.W.; GIEZEN,J.C.V. ; Monoliths in Catalytic Oxidation, Catalysis Today,47, pág(s) 169-180, 1999 .

HIMMELBLAU, D. M. ; EDGAR, T. F. ; LASDON, L. S. ; Optimazation of Chemical Processes , Edited by Mcgraw – Hill , Boston , pág 185 ,2001.

HIMMELBLAU , D. M. ; Engenharia Química : Princípios e Cálculos , Editora Guanabara Dois , Rio de Janeiro , pág 463 , 1984 .

INUI, T. ; UEDA, T. ; SUEHIRO, M. ; Influence of Retardation Caused by Partially Oxidized Adsorbate upon the Oxidation State of Copper Catalyst and Its Performance for Selective Propylene Oxidation , Journal of Catalysis , 65 , N^o 1 ,pág(s) 166-173 , 1980.

KERN,D . Q . ; Processos de Transmissão de Calor , Editora Guanabara Dois , Rio de Janeiro , pág 645 –646, 1980 .

KITSON,F.G. ; LARSEN,B.S. ; MCEWEN,C.N. ; Gas Chromatography and Mass Spectrometry – A PracticeGuide, Academic Press, San Diego, pág 36, 1996.

KRENZKE, L. D. ; KEULKES, G. W. ; The Catalytic Oxidation of Propylene – Mechanistic Studies Utilizing Isotopic Tracers , Journal of Catalysis, 61 ,N^o 2 ,pág(s) 316-325 , 1980.

KRENZKE, L. D. ; KEULKES, G. W. ; The Catalytic Oxidation of Propylene – An Investigation of the Kinetics over $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, Bi_2MoO_6 , and $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$, Journal of Catalysis, 64, N^o2 ,pág(s) 295-302, 1980 .

LEVENSPIEL, O . ; Engenharia das Reações Químicas (volume dois) , Editora Edgard Blücher ,São Paulo ,pág 408-415 , 1974 .

LI, Y . ; ARMOR, J . N . ; Applied Catalysis B : Environmental , 5 , pág L257 , 1995 .

MACHADO, L. V. CÉSAR ; KRÜGER , VERNÓ ; Poluição do Ar e do Lixo , editado pelo governo do RS , Porto Alegre, Pág 65-66 , 1997.

MALET, P . ; CABALLERO, A . ; The Selection of Experimental Conditions in Temperature Programmed Redution Experiments , J. Chem. Soc. Faraday Trans . 1 , pág 2369-2375 , 1988 .

MANZER, L. E. ; The CFC-Ozone Issue : Progress on the Development of Alternative CFCs , Science , pág(s) 31-35,1990 .

MANZER, L. E. ; An Overview of the Commercial Development of chloroflouorocarbon (CFC) Alternatives , Catalysis Today , 13 , pág(s) 13-22 , 1992.

MARSHALL, E.L. ; Owen, K. ; Motor Gasoline , Edited by Marshall , E.L. ; Owen, K. , Oxford , pág 217-238, 1995.

MARTÍNEZ ARIAS, ARTURO ; CATALUNA , R.; CONESA, J . C . ; SORIA, J . ; Effect of Copper-Ceria Interactions on Copper Reduction in a $\text{Cu/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst Subjected to Thermal Treatments in CO , J. Phys. B, 102 , pág(s) 809-817, 1998.

MASSA, P.; IVORRA, F.; CECHINI, J.; FENOGLIO, R.; GONZÁLES, F.; HAURE, P.; Catalizadores para el Tratamiento de Contaminantes Fenolicos; CYTED (Ciencia Y Tecnologia Para El Desarrollo, Sub Programa V: Catalisis Y Adsorbentes), 2000.

MEARS, D. E.; Ind. Eng. Chem. Processes Deg. Dev., 10, pág 541, 1971 .

MENDELOVICI, L . ; STEINBERG, M . ; J . Catal. , 93, pág 353 , 1985.

NUNAN, J . G . ; ROBOTA, H . J . ; COHN, M . J . ; BRADLEY , S . A . ; J . Catal. , 133, pág 309 , 1992.

OH, S . H . ; MITCHEL, P . J . ; SIEWERT, R . M . ; J . Catal. , 132 , pág 287 , 1991.

OZKAN, U . S . ; KUELLER, R . F . ; MOCTEZUMA, E . ; Ind. Eng.Chem.Res. , 29 , pág 1136 , 1990.

PARK, P . W . ; LEDFORD, J . S . ; The Influence of Surface Structure on the Catalytic activity of Alumina Supported Copper Oxide Catalysts . Oxidation of Carbon Monoxide and Methane , Applied Catalysis B: Environmental , 15 , pág(s) 221-231, 1998.

PIRAULT, L . ; E . IDRISSE, D . E . AZAMI ; MARÉCOT, P . ; DOMINGUEZ, J . M . ; MABILON, G . ; PRIGENT, M . ; BARBIER, J . ; Catalysis and Automotive Pollution Control III , Stud. Surf. Sci. Catal. , 96 , pág 193 , 1995.

PRASAD, R . ; KENNEDY, L . A . ; RUCKENSTEIN, E . ; Catal. Rev. Sci. Eng. , 26 ,pág 1, 1984.

ROGEMOND, E . ; FRÉTY,R . ; PERRICHON,V . ; PRIMET, M . ; SALASC,S . ; CHEVIER,M . ; GAUTHIER,C . ; MATHIS,F . ; Preparation of Alumina-Supported Ceria . Measurement of Ceria Surface Area after Impregnation With Platinum or Rhodium, Journal of Catalysis, 169,pág(s) 120-131, 1997 .

SACKHEIM,I.GEORGE ; D. LEHMAN, DENNIS ; Chemistry for the Health Sciences, Edited by Prentice-Hall, Inc. , New Jersey , pág 111-112 , 1994 .

SATTERFIELD, C . N . ; Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis , Edited by M . I . T . Press , Cambridge, pág 4 –12, 1970 .

SERRE, C . ; GARIN, F . ; BELOT, G . ; MAIRE, G . ; J . Catal. , 141 , pág 1 , 1993.

SHYU, J . Z . ; W . H . ,WEBER ; H . S . , GANDHI ; J . Phys . Chem. , 92 , pág 2561, 1988.

SHYU, J . Z . ; OTTO, K . ; WATKINS, W . L . H . ; GRAHAM, G . W . ; BELITZ, R . K . ; GANDHI,H . S . ; J . Catal., 114 , pág 23, 1988.

SILVER, R . G . ; SUMMERS, J . C . ; WILLIAMSON, W . B . ; Catalysis and Automotive pollution Control II, Stud. Surf. Sci. Catal. , 71 , pág 167, 1991.

SMITH, J . M . ; Chemical Engineering Kinetics , Mcgraw Hill , New York , pág 273-439, 1970 .

SOBRAL, ANTÔNIO; Petróleo e gás recebem US\$ 7 bi em cinco anos . Correio do Povo , 18/08/2001 .

SOLYMOSI, F . ; VÖLGYESI, L . ; RASK, J . ; Z . Phys. Chem. N . F . , 120 ,pág 79, 1980.

SORIA, J . ; CORONADO, J . M . ; CONESA, J . C . ; J. Chem. Soc. Faraday Trans. , 92 , pág 1619, 1996.

STROHMEIR, B . R . ; LEYDEN, D . E . ; FIELD, R . S . ; HERCULES, D . M . ; J . Catal., 94 ,pág 514 , 1985.

SU, E . C . ; MONTREUIL, C . N . ; ROTHSCHILD, W . G . ; Applied Catal. , 17 , pág 75, 1985.

SUMMERS, J . C . ; AUSEN, S . A . ; J . Catal . , 58 , pág 131, 1979.

TABATA, M . ; HAMADA, H . ; SUGANUMA, F . ; YOSHINARI, T . ; TSUCHIDA, H . ; KINTAICHI, Y . ; SASAKI, M . ; ITO, T . ; Catal. Lett. , 25, pág 55, 1994.

THOMAS, M.J . ; THOMAS, J.W . ; Principles And Practice of Heterogeneous Catalysis , Edited by V.C.H. , New York , pág 4 –11,121-122, 576 ,1997 .

TIERNAN, M . J . ; FINLAYSON, O . E . ; Effects of Ceria on the Combustion Activity and Properties of Pt/Al₂O₃ Catalysts , Applied Catalysis B : Environmental , 19 , pág(s) 23-35 , 1998.

TROVARELLI, A . ; Catal. Rev. Sci . Eng . , 38 , pág 439, 1996.

UKISU, Y . ; SATO, S . ; MURAMATSU, G . ; YOSHIDA, K . ; Catal . Lett. , 11 , pág 177,1991.

WELTY, R. J . ; E . WICKS, C . ; E . WILSON, R . ; Fundamentals of Momentum , Heat , and Mass Transfer , Edited by John Wiley and Sons , New York , pág 486-487 e 785-787 , 1984 .

WOLBERG, A . ; ROTH, J . F . ; J . Catal. , 15 , pág 250 , 1969.

YAO, H . C . ; GANDHI, H . S . ; SHELEF, M . ; Metal – Support and Metal - Additive Effects in Catalysis , Stud. Surf. Sci. Catal. , 11 , pág 159 , 1982 .

YAO, K . W . ; JAENICKE, S . ; LIN, J . Y . ; TAN, K . L . ; Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide On Grafted CuO / γ - Al₂O₃ Catalysts , Applied Catalysis B: Environmental , 16, pág 291-301, 1998 .

YU YAO, Y . F . ; KUMMER, J . T . ; J. Catal ., pág 388, 1977.

YU YAO, Y . F . ; Ind. Eng . Chem. Prod. Res. Dev.,19, pág 293, 1980.

Anexo 1

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Na preparação do primeiro banho de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobre as partículas de cordierita, primeiramente obtemos o valor da umidade incipiente (U.I.) ,isto é, de água retida em uma determinada massa de sólidos. Para obtermos U.I. , pesamos duas alíquotas de cinco gramas de partículas de cordierita e em cada uma colocamos água até umedecer todas as partículas no backer.

Por diferença de pesagem, determinamos a massa de água retida nas duas alíquotas de sólidos. A relação entre a massa de água retida e a massa de sólidos utilizada dá o valor de U.I. . Na primeira lavagem, a média do valor de U.I., para as duas alíquotas medidas foi de 0,6704 g sólidos/ g H_2O .

Assim, para colocar 5% em massa de Al_2O_3 em 5g de cordierita necessitamos de :

$$M \text{H}_2\text{O} = 0,6704 * 5 = 3,352 \text{ g de } \text{H}_2\text{O} .$$

A massa de Al_2O_3 em 5g de cordierita é:

$$\text{Fração mássica de } \text{Al}_2\text{O}_3 = M \text{Al}_2\text{O}_3 / M \text{Al}_2\text{O}_3 + M \text{cordierita}$$

Assim, como a fração mássica de $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,05$ e $M \text{cordierita} = 5\text{g}$, a massa de Al_2O_3 requerida é de 0,2631g.

A partir deste valor, calculamos a massa de $\text{Al}(\text{OH})_3$ necessária na solução para conter 0,2631g de Al_2O_3 . O cálculo da massa de $\text{Al}(\text{OH})_3$ é mostrado abaixo:

$$M \text{Al}(\text{OH})_3 = M \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{calculada}) * 2 * MM \text{Al}(\text{OH})_3 / MM \text{Al}_2\text{O}_3 * \text{pureza } \text{Al}(\text{OH})_3 .$$

O símbolo MM denota a massa molecular do componente associado .

Substituindo os valores na equação acima, podemos calcular a massa de $\text{Al}(\text{OH})_3$ logo:

$$M \text{ Al(OH)}_3 = 0,2631 * 2 * 78 / 102 * 0,99 = 0,4064\text{g} .$$

A massa de HNO_3 necessária é calculada em função da massa de Al(OH)_3 utilizada e é dada pela equação abaixo:

$$M \text{ HNO}_3 = 2,46 * 0,4064 = 1\text{g} .$$

O valor 2,46 foi obtido experimentalmente na temperatura de 50°C , na qual há a solubilização do Al(OH)_3 . Assim, nossa solução seria constituída da seguinte forma:

$$M \text{ H}_2\text{O} = 3,352\text{g}$$

$$M \text{ HNO}_3 = 1\text{g}$$

$$M \text{ Al(OH)}_3 = 0,4064\text{g} .$$

A concentração em massa de Al(OH)_3 na solução seria :

$$M \text{ Al(OH)}_3 = 0,4064 / 4,7574 = 0,0854 \text{ g Al(OH)}_3 / \text{g solução} .$$

Todavia, o manuseio desta solução é difícil, pois, possui pouco volume. Assim, fizemos uma solução com volume maior, com 12,037g de água, e em função deste valor e da concentração mássica de hidróxido (que deve ser mantida a mesma) calculamos as massas dos demais componentes pela equação :

$$0,0854 = M \text{ Al(OH)}_3 / M \text{ Al(OH)}_3 + 12,037 + 2,46 * M \text{ Al(OH)}_3 .$$

A massa calculada de hidróxido foi de 1,459g e assim a massa de ácido nítrico também ficou determinada e igual a 3,589g . Após o preparo desta solução, a massa de solução utilizada no catalisador foi de 3,806g . Outros dois banhos foram realizados para obtenção de γ - alumina sobre as partículas, após secagem e calcinação do primeiro .

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

O valor de U.I. após os três banhos de γ - alumina foi de 0,5271 g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ sólidos . Com quatro gramas destes sólidos, procurou-se colocar 10% em massa de CeO_2 nas partículas, logo:

$$0,10 = M \text{CeO}_2 / M \text{CeO}_2 + 4\text{g}$$

Assim , a massa de CeO_2 calculada foi de 0,444g . A massa de nitrato de cério foi calculada mediante a seguinte equação :

$$M \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = M \text{CeO}_2 \text{ (calculada)} * MM \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 / MM \text{CeO}_2 * \text{pureza } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 .$$

Substituindo os valores tem-se:

$$M \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,444 * 434,23 / 172,12 * 0,99 = 1,131\text{g} .$$

A massa de água que deve ser utilizada foi dada por :

$$M \text{H}_2\text{O} = 0,5271 * 4 = 2,1084\text{g} .$$

Logo, a concentração em massa de nitrato de cério foi de :

$$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1,131 / 3,2394 = 0,3491 \text{ g } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{g solução} .$$

Como o volume da solução é pequeno, usamos 5,011g de água, todavia utilizando a mesma concentração de nitrato de cério (mesmo procedimento feito na preparação da solução de $\text{Al}(\text{OH})_3$) . Assim, com 5,011g de água, precisamos de 2,6870g de nitrato de cério. A massa de solução usada no catalisador foi de 2,813g .

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

O valor de U.I. após a obtenção de 10% em massa de CeO_2 sob as partículas foi de 0,4869 g H_2O / g sólidos . Para colocarmos 2% em massa de CuO sobre as partículas deveremos ter a seguinte massa de CuO em 4g de sólidos :

$$0,02 = M_{\text{CuO}} / M_{\text{CuO}} + 4\text{g}$$

Logo, a massa de CuO é igual a 0,0816g .

A massa de nitrato de cobre que deve ser utilizada na preparação da solução foi de :

$$M_{\text{nitrato}} = M_{\text{CuO}} (\text{calculada}) * MM_{\text{nitrato}} / MM_{\text{CuO}} * \text{pureza do nitrato} .$$

Substituindo os valores obtém-se:

$$M_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 0,0816 * 241,6 / 79,54 * 0,99 = 0,25 \text{ g} .$$

A massa de água a ser utilizada foi de :

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4869 * 4 = 1,9476 \text{ g} .$$

Logo, a concentração da solução em massa de nitrato de cobre foi de :

$$\text{Fração mássica de nitrato} = \text{massa de nitrato} / \text{massa total} = 0,250 / 2,1976 = 0,1138 .$$

Como o volume da solução foi pequeno, utilizamos 5,037g de água todavia mantendo a mesma concentração de nitrato. A massa de nitrato utilizada na confecção da solução foi de 0,6468g e a massa de solução utilizada no catalisador foi de 2,230g .

Todos os procedimentos descritos acima, dizem respeito à preparação do catalisador M210.

Anexo 2

Aqui , será mostrado a obtenção das propriedades físicas para o cálculo de K_c .

1. DENSIDADES.

Para o cálculo das densidades usaremos a equação dos gases ideais, logo :

$\rho_M = P \cdot MM / R \cdot T$, onde , MM é a massa molar média da mistura (g / gmol), P é a pressão total (atm), R é a constante dos gases ideais(0,082 l*atm / gmol *K) e T é a temperatura absoluta (K) . O cálculo de MM é como mostrado a seguir :

$MM = \sum M_i \cdot Y_i$, onde M_i e Y_i são respectivamente a massa molar e a fração molar do componente na mistura .

2. VISCOSIDADES .

Para esta propriedade , precisamos do seu valor para os componentes puros na temperatura da reação. Foi utilizado um gráfico de Kern ,1980 para a obtenção das viscosidades dos componentes puros. A viscosidade da mistura foi determinada pela seguinte equação :

$\mu_M = \sum \mu_i \cdot Y_i$, onde, μ_i e Y_i são respectivamente a viscosidade e a fração molar do componente puro .

3. DIFUSIVIDADES.

A difusividade de misturas binárias é determinada pela equação de Chapman-Enskog (Welty et all ,1984) como é mostrado a seguir :

$$D_{AB} = \frac{0,0018583 \cdot (T^3 \cdot ((MA^{-1}) + (MB^{-1})))^{1/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{DAB}}, \text{ onde : } \underline{\hspace{2cm}}$$

D_{AB} : difusividade , cm^2 / s .

P : pressão , atm .

MA,MB : massas moleculares , g / gmol .

T: temperatura , K .

σ_{AB} : parâmetro molecular , Angstroms .

Ω_{DAB} : integral de colisão , adimensional .

A : sempre o propeno.

B: os demais componentes da mistura (He, CO₂ , H₂O ,O₂).

A determinação de Ω_{DAB} e σ_{AB} se procede como a seguir .

DETERMINAÇÃO DE σ_{AB} .

Este parâmetro é obtido a partir de tabelas que levam em consideração a viscosidade do gás. Welty et all,1984 mostra seus valores para os componentes puros . Para o cálculo de σ em componentes não tabelados é válida a seguinte equação :

$\sigma = 0,841 \cdot V_c^{1/3}$, onde V_c é o volume crítico em $\text{cm}^3 / \text{gmol}$. O volume crítico do propeno é $181 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ (Himmelblau , 1984) .

O cálculo de σ_{AB} , assumi-se sendo a média aritmética , logo :

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B) / 2 .$$

DETERMINAÇÃO DE Ω_{DAB} .

Este valor também é tabelado por Welty et all,1984 . Para sua determinação, precisamos calcular os valores de $(E/k)_{AB}$ para a mistura a partir de $(E/k)_A$ e $(E/k)_B$. Os

valores de $(E/k)_A$ e $(E/k)_B$ são dados na mesma tabela que contém os valores de σ_A e σ_B . No caso de o componente não constar da tabela, o valor de (E/k) pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$(E/k) = 0,77 * T_c$, onde T_c é a temperatura crítica do gás em K e k é a constante de Boltzmann (Welty et al., 1984). Para o propeno, a temperatura crítica é 365,1 K (Himmelblau, 1984).

O valor de $(E/k)_{AB}$ é a média geométrica dos valores para os componentes puros, logo:

$$(E/k)_{AB} = ((E/k)_A * (E/k)_B)^{1/2}.$$

Agora, com o valor de $(E/k)_{AB}$, podemos calcular Ω_{DAB} .

DIFUSIVIDADE EM MISTURAS MULTICOMPONENTES.

A difusividade de um componente em uma mistura multicomponente é determinada a partir das difusividades binárias. Uma equação usada com frequência é a fornecida por Satterfield, 1970 para o caso onde o componente que está se difundindo está diluído na mistura. Esta equação é mostrada abaixo:

$1 - Y_A / D_{AM} = \sum Y_J / D_{AJ}$, onde Y_A , Y_J são respectivamente as frações molares do componente que se difunde (no nosso caso o propeno) e a dos demais componentes (no nosso caso He, CO₂, H₂O, O₂). D_{AM} , D_{AJ} são a difusividade do componente que se difunde na mistura e a difusividade do componente que se difunde na mistura em relação aos demais componentes (valores obtidos pela equação de Chapman-Enskog).

A DETERMINAÇÃO DE $C_{C_3H_6}$ BULK.

Para o cálculo da concentração bulk do propeno , em cada ensaio , usamos a equação dos gases ideais . A seguir é mostrado o procedimento .

$Y_{C_3H_6} = C_{C_3H_6}/C_t$, logo $C_{C_3H_6} = Y_{C_3H_6} * C_t$, considerando uma mistura de gases ideais. O valor da concentração total da mistura é dada abaixo :

$$C_t = P_t / RT .$$

Assim , sabendo-se o valor da pressão total do sistema (P_t) e a temperatura (T) podemos calcular o valor da concentração total da mistura. A fração molar do propeno ($Y_{C_3H_6}$) , no efluente do reator , pode ser calculada para cada situação usando-se o respectivo valor do avanço da reação .

Anexo 3

CÁLCULO DA INEQUAÇÃO DE MEARS .

Como exemplo, utilizaremos os dados obtidos em reator diferencial para o catalisador M210 ($0,297 < D_p < 0,590$ mm) na temperatura de 320°C .

Primeiramente, como o valor do avanço da reação, calculamos as frações molares no efluente do reator para todos os componentes presentes . Assim, com x (avanço da reação) igual a 0,02088 obtemos :

$$Y_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,00479$$

$$Y_{\text{O}_2} = 0,1349$$

$$Y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,00063$$

$$Y_{\text{CO}_2} = 0,00063$$

$$Y_{\text{He}} = 0,8590$$

Sabendo-se a composição do efluente do reator, passamos agora a determinar as propriedades físicas de componentes puros e mistura .

DETERMINAÇÃO DAS VISCOSIDADES.

De Kern, 1980, obtemos os valores das viscosidades dos componentes puros para a temperatura de 320°C . Os valores são mostrados abaixo:

$$\mu_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,0165 \text{ cP}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0,021 \text{ cP}$$

$$\mu_{\text{He}} = 0,030 \text{ cP}$$

$$\mu_{\text{O}_2} = 0,0335 \text{ cP}$$

$$\mu_{\text{CO}_2} = 0,027 \text{ cP}$$

Agora o cálculo de μ_m é segundo as informações do anexo 2, logo:

$$\mu_m = \sum \mu_i * Y_i = 0,0304 \text{ Cp} = 3,04 * 10^{-4} \text{ g / cm * s .}$$

DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DA MISTURA.

Para o cálculo de ρ_m devemos determinar a massa molar média da mistura, logo:

$$MM = \sum M_i * Y_i = 7,99 \text{ g / gmol .}$$

Assim, pela equação dos gases ideais teremos:

$$\rho_m = P * MM / R * T = 1 * 7,99 / 0,082 * 593,15 = 0,164 \text{ g / L .}$$

DETERMINAÇÃO DAS DIFUSIVIDADES.

Primeiramente iremos determinar as difusividades das misturas binárias de propeno com os demais componentes. Agora, calcularemos a difusividade do propeno em relação a água para ilustrar o procedimento.

Para a água, os dados disponíveis nas tabelas de Welty et al, 1984 são :

$$(E/k)_{H_2O} = 356 \text{ K e } \sigma_{H_2O} = 2,649 \text{ \AA .}$$

Para o propeno, os valores devem ser calculados utilizando-se as equações que são funções da temperatura crítica e do volume crítico. Assim para o propeno teremos:

$$(E/k)_{C_3H_6} = 0,77 * 365,1 = 281,127 \text{ K e}$$

$$\sigma_{C_3H_6} = 0,841 * (181)^{1/3} = 4,76 \text{ \AA .}$$

Agora, podemos calcular (E/k) e σ da mistura, assim:

$$\sigma_{C_3H_6-H_2O} = 4,76 + 2,649 / 2 = 3,70 \text{ \AA .}$$

$$(E/k)_{C_3H_6-H_2O} = (281,127 * 356)^{1/2} = 316,36 \text{ K} .$$

Para calcularmos a integral de colisão $\Omega_{C_3H_6-H_2O}$ devemos saber o valor de $(k * T / E)_{C_3H_6-H_2O}$ na temperatura de 320°C , logo :

$$(k * T / E)_{C_3H_6-H_2O} = 593,15 / 316,36 = 1,875 .$$

Com este valor e usando a tabela de integrais de colisão de Welty et all, 1984 temos que :

$$\Omega_{DC_3H_6-H_2O} = 1,099 .$$

Agora podemos aplicar a equação de Chapman-Enskog, com as propriedades calculadas e $T = 593,15 \text{ K}$ e $P = 1 \text{ atm}$. O valor da difusividade do propeno em relação a água é igual a $0,503 \text{ cm}^2 / \text{s}$. As demais difusividades são mostradas abaixo :

$$D_{C_3H_6-He} = 1,406 \text{ cm}^2 / \text{s} \quad D_{C_3H_6-O_2} = 0,405 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

$$D_{C_3H_6-CO_2} = 0,304 \text{ cm}^2 / \text{s} .$$

Para o cálculo de $D_{C_3H_6-M}$ usamos a seguinte equação :

$1 - Y_{C_3H_6} / D_{C_3H_6-M} = \sum Y_J / D_{C_3H_6-J}$, onde J são os demais componentes que não o propeno . Assim teremos :

$$1 - 0,00479 / D_{C_3H_6-M} = 0,1349 / 0,405 + 0,00063 / 0,503 + 0,00063 / 0,304 + 0,8590 / 1,406$$

$$D_{C_3H_6-M} = 1,050 \text{ cm}^2 / \text{s} .$$

CÁLCULO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA .

Para isto, devemos calcular o número de Reynolds, o qual precisamos saber o valor da taxa mássica total no reator e calcular o fluxo mássico associado. A taxa mássica total é obtida com a vazão total utilizada e considerando o uso da equação dos gases ideais nas condições de CNTP . Assim teremos:

$$F = 79,5 \text{ mL / min} = 5,92 * 10^{-5} \text{ gmol / s}$$

$$F_m = 5,92 * 10^{-5} \text{ gmol / s} * 7,99 \text{ g / gmol} = 4,73 * 10^{-4} \text{ g / s} .$$

Como o diâmetro interno do reator é 5,4 mm a área da seção será igual a 0,229 cm² . O fluxo mássico é a relação entre a taxa mássica e a área da seção do reato, logo:

$$G = 4,73 * 10^{-4} / 0,229 = 2,06 * 10^{-3} \text{ g / cm}^2 * \text{s} .$$

Assim, o Rep pode ser calculado pela equação abaixo :

$$\text{Rep} = G * D_p / \mu_m = 2,06 * 10^{-3} * 0,044 / 3,04 * 10^{-4} = 0,298 , \text{ onde } D_p \text{ é dado por:}$$

$$D_p = 0,297 \text{ mm} + 0,590 \text{ mm} / 2 = 0,44 \text{ mm} = 0,044 \text{ cm} .$$

Assim, J_D será dado por :

$$J_D = 1,66 * (\text{Rep})^{-0,51} = 1,66 * (0,298)^{-0,51} = 3,08 .$$

Agora podemos calcular o valor de Kc :

$$J_D = \frac{K_c \cdot \rho_m}{G} \cdot (\mu_m / \rho_m \cdot D_{C_3H_6-M})^{2/3}$$

$$3,08 = \frac{K_c \cdot 0,164 \cdot 10^{-3}}{2,06 \cdot 10^{-3}} \left(3,04 \cdot 10^{-4} / 1,050 \cdot 0,164 \cdot 10^{-3} \right)^{2/3}$$

$\rho_m = 0,164 \text{ g/L} = 0,164 \cdot 10^{-3} \text{ g / cm}^3$, logo, K_c será :

$$K_c = 26,50 \text{ cm/s} = 0,265 \text{ m/s} .$$

AVALIAÇÃO DA INEQUAÇÃO DE MEARS.

Primeiramente devemos calcular a concentração do propeno no efluente do reator.

Logo:

$$C_t = P_t / R \cdot T = 1 / 0,082 \cdot 593,15 = 2,06 \cdot 10^{-2} \text{ gmol / L} = 2,06 \cdot 10^{-2} \text{ Kgmol / m}^3 .$$

A concentração de propeno será :

$$C_{C_3H_6} = C_t \cdot Y_{C_3H_6} = 2,06 \cdot 10^{-2} \cdot 4,79 \cdot 10^{-3} = 9,87 \cdot 10^{-5} \text{ Kgmol / m}^3 .$$

Temos agora todos os valores para o cálculo da inequação de Mears. Abaixo estão mostrados os demais parâmetros necessários.

$$\rho = 1,035 \text{ g / mL} = 1,035 \cdot 10^{+3} \text{ Kg / m}^3$$

$$n = 1,05$$

$$-R_{C_3H_6} = 0,000226 \text{ m mol / gcat} \cdot \text{s} = 2,26 \cdot 10^{-7} \text{ Kgmol / Kgcat} \cdot \text{s}$$

$$r_p = 0,44 \text{ mm} / 2 = 0,22 \text{ mm} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m} .$$

Assim teremos :

$$\frac{-R_{C_3H_6} \cdot \rho \cdot r_p \cdot n}{K_c \cdot C_{C_3H_6}} = \frac{2,26 \cdot 10^{-7} \cdot 1,035 \cdot 10^{+3} \cdot 2,2 \cdot 10^{-4} \cdot 1,05}{0,265 \cdot 9,87 \cdot 10^{-5}}$$

$$\frac{-R_{C_3H_6} \cdot \rho \cdot r_p \cdot n}{K_c \cdot C_{C_3H_6}} = 0,00206 < 0,15 .$$

Assim concluímos que a transferência de massa externa não atua no catalisador M210 nas condições estudadas .