

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EFEITO DIFUSIVO EXTERNO SOBRE A ATIVIDADE CATALÍTICA  
DOS CATALISADORES  $Al_2O_3/ZnO$  E  $Cr_2O_3/ZnO$

ALTAIR MARQUES DA SILVA

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

SETEMBRO DE 1990

ALTAIR MARQUES DA SILVA

EFEITO DIFUSIVO EXTERNO SOBRE A ATIVIDADE CATALÍTICA  
DOS CATALISADORES  $Al_2O_3/ZnO$  E  $Cr_2O_3/ZnO$

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CURSO  
DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
EM CUMPRIMENTO ÀS EXIGÊNCIAS PARA  
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

Área de Concentração: OPERAÇÕES E PROCESSOS

Professor Orientador: MICHEL FRANÇOIS FOSSY

Professor CO-Orientador: RAMDAYAL SWARNAKAR

CAMPINA GRANDE

SETEMBRO DE 1990



S586e Silva, Altair Marques da.  
Efeito difusivo externo sobre a atividade catalítica dos catalisadores Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO/ Altair Marques da Silva. - Campina Grande, 1990.  
79 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 1990.  
"Orientação: Prof. Michel François Fossy, Prof. Ramdayal Swarnakar".  
Referências.

1. Catalisadores. 2. Atividades Catalíticas. 3. Cinética - Reação. 4. Temperatura. 5. Dissertação - Engenharia Química. I. Fossy, Michel François. II. Swarnakar, Ramdayal. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB). IV. Título

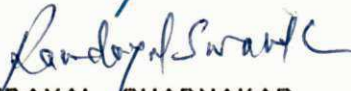
CDU 66.097.3(043)

EFEITO DIFUSIVO EXTERNO SOBRE A ATIVIDADE CATALÍTICA  
DOS CATALISADORES  $Al_2O_3/ZnO$  E  $Cr_2O_3/ZnO$


ALTAIR MARQUES DA SILVA

Dissertação Aprovada em

  
MICHEL FRANÇOIS FOSSY  
Orientador

  
RAMDAYAL SWARNAKAR  
CO-Orientador

  
MIGUEL JAFELICCI JÚNIOR  
Componente da Banca

  
KEPLER BORGES FRANÇA  
Componente da Banca

CAMPINA GRANDE

SETEMBRO DE 1990

DEDICATÓRIA

A Hortência, minha esposa, e a minha vida: Emanuelle, Camila  
e Rodrigo.

## AGRADECIMENTOS

Aos professores Dr. Michel F. Fossy e Dr. Ramdayal Swarnakar por terem me dado esta oportunidade, sendo não apenas orientadores e sim verdadeiros amigos. Eu tenho orgulho ter sido orientado por eles.

Aos meus pais e aos pais de minha esposa pelo constante incentivo, amizade e apoio.

A Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, na pessoa do professor Dr. Kepler B. França.

Ao Professor Severino Ermenegildo, carinhosamente "Biu-zinho", pelo exemplo do profissional e da pessoa humana que é e o faz grande.

A ALCLOR Química de Alagôas S.A. nas pessoas do Dr. F. Ermi R. Ferrari e Dr. José Augusto da Costa Fonseca pela realização da análise de área específica no catalisador  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ .

A CAPES pela bolsa de estudo.

A todas as pessoas que participaram comigo desta caminhada.

## INDICE

- Abreviações e Simbologia	
- Índice de Tabelas e Figuras	
- Introdução.....	01
I - Revisão Bibliográfica.....	02
I.1 - A Teoria do Filme Laminar.....	06
I.2 - A Influência da Temperatura.....	11
I.3 - Influência do Tipo de Reator.....	12
I.3.1 - O Reator Tubular Ideal.....	13
I.3.2 - O Reator Diferencial.....	14
I.3.3 - O Reator Integral.....	15
I.4 - Avaliação do Coeficiente de Transporte de Massa.....	15
II - Parte Experimental.....	18
II.1 - Materiais.....	18
II.2 - Métodos.....	19
II.2.1 - Preparação.....	19
II.2.2 - Caracterização.....	20
II.2.3 - Testes Catalíticos.....	21
II.2.3.1 - Descrição da Unidade.....	21
II.2.3.2 - Método do Teste Catalítico.....	22
II.2.3.2.1 - Preparo do Reator.....	22

II.2.3.2.2 - Ensaio de Estabilidade.....	23
II.2.3.2.3 - Ensaio de Difusão Externa...	23
II.2.4 - Parâmetros Avaliados e Metodologia de Cálculo.....	24
II.2.4.1 - Influência do Fator Tempo (W/Fa) Sobre o Efeito Difusivo Externo.....	24
II.2.4.2 - Influência da Concentração do Reagente Sobre o Efeito Difusivo Externo.	25
II.2.4.3 - Influência da Temperatura Sobre -Efeito Difusivo Externo.....	25
III - Resultados e Discursões.....	27
III.1 - Caracterização.....	27
III.2 - Ensaio de Estabilidade e Seletividade.....	27
III.3 - Ensaio de Difusão Externa.....	28
III.3.1 - O Catalisador Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO.....	28
III.3.2 - O Catalisador Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO.....	29
III.4 - Influência da Composição do Reagente.....	29
III.5 - Influência da Temperatura.....	30
IV - Verificação do Efeito do Transporte Externo de Massa Utilizando Correlações para Determinação de (Cab - Cas).....	33
IV.1 - Para o Catalisador Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO.....	34
IV.1.1 - Cálculo do Rep.....	35



IV.1.2 - Cálculo do $J$ .....	36
IV.1.3 - Cálculo do $Sc$ .....	36
IV.1.4 - Cálculo de $S$ .....	37
IV.1.5 - Cálculo de $(Cab - Cas)$ .....	38
IV.2 - Para o Catalisador $Cr_0 / ZnO$ .....	39
2 3	
V - Conclusões e Sugestões .....	41
V.1 - Conclusões .....	41
V.2 - Sugestões .....	43
- TABELAS .....	44
- FIGURAS .....	50
- APÊNDICE I .....	67
- APÊNDICE II .....	70
- BIBLIOGRAFIA .....	72

TABELAS.....	45
Tabela 01 - Lista de equipamentos e instrumentos do sistema de desidrogenação catalítica do isopropanol.....	45
Tabela 02 - Resultados obtidos no teste de estabilidade com relação a temperatura em ambos os catalisadores.....	46
Tabela 03 - Dados obtidos para verificação do efeito difusivo externo para o catalisador Al/ZnO para uma alimentação de 100 % de isopropanol.....	46
Tabela 04 - Dados obtidos para verificação do efeito difusivo externo para o catalisador Cr/ZnO para uma alimentação de 100 % de isopropanol.....	47
Tabela 05 - Dados obtidos para verificação do efeito difusivo externo para o catalisador Al/ZnO para uma alimentação de 60 % de isopropanol.....	47
Tabela 06 - Dados obtidos para verificação do efeito difusivo externo para o catalisador Al/ZnO para uma alimentação de 40 % de isopropanol.....	48
Tabela 07 - Dados obtidos para verificação do efeito difusivo externo para o catalisador Cr/ZnO para uma alimentação de 60 % de isopropanol.....	48
Tabela 08 - Dados obtidos para verificação do efeito difusivo externo para o catalisador Cr/ZnO para uma alimentação de 40 % de isopropanol.....	49
Tabela 09 - Dados para determinação da temperatura inicial da reação para o catalisador Al/ZnO para diversos valores de fator de tempo W/Fa.....	49

Tabela 10 - Dados para determinação da temperatura inicial da reação para o catalisador Cr/ZnO para diversos valores de W/Fa.....	50
Tabela 11 - Variação da velocidade inicial de reação com a temperatura para o catalisador Al/ZnO .....	50
Tabela 12 - Variação da velocidade inicial de reação com a temperatura para o catalisador Cr/ZnO.....	50
<b>FIGURAS.....</b>	<b>51</b>
Figura 01 - Etapas do processo:(A) difusão externa de reagentes;(B) difusão interna de reagentes;(C) adsorção de reagentes;(d) reação química na superfície do catalisador;(E) dessorção dos produtos;(F) difusão interna dos produtos;(G) difusão externa dos produtos.....	51
Figura 02 - Gradientes de Inter-Intrafase.....	51
Figura 03 - Perfís de concentração de reagentes.....	52
Figura 04 - Comportamento do Kc e Km com a temperatura.....	53
Figura 05 - Influência do fluxo de reagentes sobre a velocidade da reação.....	53
Figura 06 - Esquema da Unidade Utilizada.....	44
Figura 07 - Verificação da estabilidade dos catalisadores Al/Zn e Cr/Zn com relação ao tempo de ensaio.....	54
Figura 08 - Verificação do efeito difusivo externo no catalisador Al/Zn para uma alimentação de 100 % de Ip.....	55
Figura 09 - Verificação do efeito difusivo externo no catalisador Cr/Zn para uma alimentação de 100 % de Ip.....	56

Figura 10 - Verificação do efeito difusivo externo no catalisador Al/Zn para uma alimentação de 60 % de $I_p$ .....	57
Figura 11 - Verificação do efeito difusivo externo no catalisador Cr/Zn para uma alimentação de 60 % de $I_p$ .....	58
Figura 12 - Verificação do efeito difusivo externo no catalisador Al/Zn para uma alimentação de 40 % de $I_p$ .....	59
Figura 13 - Verificação do efeito difusivo externo no catalisador Cr/Zn para uma alimentação de 40 % de $I_p$ .....	60
Figura 14 - Determinação da temperatura inicial da reação para o catalisador Cr/Zn para diversos valores de W/Fa.....	61
Figura 15 - Determinação da temperatura inicial da reação para o catalisador Al/Zn para diversos valores de W/Fa.....	62
Figura 16 - Curvas de determinação das velocidades iniciais $V_0$ para cada temperatura para o catalisador Cr/Zn.....	63
Figura 17 - Curvas de determinação das velocidades iniciais $V_0$ para cada temperatura para o catalisador Al/Zn.....	64
Figura 18 - Curva do $\log(V_0)$ versus $1/T$ para o catalisador Al/Zn.....	65
Figura 19 - Curva do $\log(V_0)$ versus $1/T$ para o catalisador Cr/Zn.....	66

## RESUME

The external mass transport is one of the steps that can be present in a heterogeneous catalytic process. However, the majority of the work are performed out of limits in which this effect may be present. This is because, being a physical process, it does not reveal information about structure of the catalyst or the kinetics of the reaction. On consequence, very few data of external diffusion are found in the literature.

On the present study effect of parameters: time factor ( $W/Fa$ ), reagent composition and reaction temperature on external diffusion in the catalysts  $Al_2O_3/ZnO$  and  $Cr_2O_3/ZnO$ , have been evaluated. The decomposition of isopropanol has been used as a model reaction. The activity tests have been made in a tubular reactor at atmospheric pressure and 300°C.

A strong effect of reagent concentration has been observed on the external diffusion, which is reduced to nil for the concentration of 40 mole % of the alcohol feed for both the catalysts. For the feed of alcohol only the external mass transport was not observed below the 1.0 gcat.h/mol and 3.0 gcat.h/mol values of  $W/Fa$  for  $Al_2O_3/ZnO$  and  $Cr_2O_3/ZnO$  catalysts respectively. The low activation energy values; 19.46 Kcal/mol for  $Cr_2O_3/ZnO$  and 26.98 Kcal/mol for  $Al_2O_3/ZnO$  also indicated the presence of external diffusion effect in these catalysts within the temperature range studied.

## RESUMO

O Transporte Externo de Massa é uma das etapas que pode estar presente num processo catalítico heterogêneo, entretanto, a maioria dos trabalhos são desenvolvidos fora das condições nas quais este efeito possa estar presente, isto porque sendo um processo físico não revela informações sobre a estrutura do catalisador ou cinética da reação. Em consequência disso poucas publicações são encontradas na literatura com dados de ensaio de difusão externa.

Neste estudo avaliou-se o efeito da variação dos parâmetros fator tempo (W/Fa), composição do reagente e temperatura da reação sobre a difusão externa nos catalisadores  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ , utilizando como reação modelo a decomposição do isopropanol. Os testes foram realizados num reator tubular à pressão atmosférica e 360°C.

Observou-se uma forte influência da concentração do reagente sobre o efeito difusivo externo chegando-se a anular totalmente este efeito para concentração de 40 % em moles de álcool na alimentação para ambos os catalisadores. Não foi observado efeito do transporte externo de massa para valores de W/Fa abaixo de 1.0 gcat.h/mol reag. para o catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  e abaixo de 3.0 gcat.h/mol reag. para o catalisador  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ , para uma alimentação de 100 % de álcool. As baixas energias de ativação ( $E_a$ ) obtidas, 26.98 Kcal/mol para o

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  e  $19.46 \text{ Kcal/mol}$  para o  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  também indicam a  
presença do efeito difusivo externo nestes catalisadores para  
a faixa de temperatura estudada.

## INTRODUÇÃO

Os processos catalíticos heterogêneos alcançaram uma posição de excepcional destaque na economia mundial. Basta observar que centenas de catalisadores são usados na prática, ou seja saíram dos laboratórios onde foram desenvolvidos ou simplesmente aprimorados. Hoje eles são peças importantes nos processos industriais como por exemplo a produção de ácido sulfúrico, obtenção e oxidação da amônia, refinação de petróleo, processos petroquímicos, no controle da poluição ambiental por emissão de gases nas indústrias e veículos automotivos (1-5). Uma tabela bastante completa contendo catalisadores e reações catalíticas utilizadas na obtenção de produtos finais de grande importância para a economia mundial é apresentada por Mukhlyonov(1).

Na síntese orgânica, a desidrogenação catalítica é uma reação usual na preparação de compostos e na elucidação de estruturas de catalisadores (6,7). Esta última referência trás reações de desidrogenação de vários compostos orgânicos descrevendo também métodos de preparação dos diversos catalisadores empregados.

Na desidrogenação de álcoois, mais precisamente, muitos trabalhos têm sido publicados ao longo de vários anos tanto sobre o aspecto cinético (8-10) quanto ao aspecto da preparação e definições das condições de trabalho dos catalisadores (11-16).



## I-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nas reações catalíticas heterogêneas, a atividade do catalisador apenas manifesta-se caso os reagentes atinjam a superfície do catalisador. Embora estas reações possam ser de diversos tipos, uma atenção especial é dada as reações do tipo gás-sólido por ser este o sistema onde se encontra grande parte das reações catalíticas verificadas nas indústrias. Ao se estudar uma reação gás-sólido catalítica, deve-se levar em conta as diversas etapas envolvidas quando moléculas do reagente se deslocam do seio (bulk) do fluido até o sítio ativo no interior do catalisador, reagem e as moléculas dos produtos se movem de volta para o seio do fluido. LE PAGE et alii (17) descrevem estas etapas da seguinte forma:

- a) transporte do reagente do seio do fluido até a superfície do catalisador
- b) transporte do reagente ao longo dos poros do catalisador
- c) adsorção dos reagentes nos sítios ativos do catalisador
- d) reação química entre as espécies adsorvidas nos sítios ativos
- e) desorção dos produtos dos sítios ativos do catalisador
- f) transporte dos produtos ao longo dos poros do catalisador
- g) transporte dos produtos da superfície do catalisador até o seio do fluido.

Todas estas etapas são mostradas na Figura 1. As etapas (a), (c), (d), (e), e (g) são processos consecutivos e podem ser analisadas separadamente e, para um sistema em regime estacionário apresentam as mesmas taxas. As etapas (a), (b), (f) e (g) são processos físicos enquanto que as etapas (c), (d) e (e) são químicos. Se o catalisador for uma partícula não porosa, as etapas (b) e (f) não são consideradas. Quando o sistema em estudo envolve reações rápidas com grande desprendimento ou absorção de calor, uma outra etapa, que seria o fluxo de calor no sistema, deverá ser considerada.

Para alguns autores, Levenspiel(18), Borwankar et alii (19), as etapas citadas anteriormente são denominadas fenômenos de resistência da reação.

Em um reator catalítico de leito fixo podem existir tanto gradientes radiais como axiais de temperatura e concentração para sistemas gás-sólido. Quando estes gradientes surgem entre duas fases, isto é, na região adjacente a duas fases distintas, são denominados gradientes de interfase. Desta forma, Carberry(20) refere-se aos processos difusivos-convectivos do seio dos reagentes para o local da reação como transporte de interfase e aos gradientes confinados à zona de reação como gradientes de intrafase, cujo comportamento de ambos é mostrado na Figura(2).

O transporte de reagente do seio do fluido para a superfície do catalisador requer uma "força motriz", a diferença de concentração. Entretanto, esta diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície da partícula pode ser significativa ou desprezível. Sob determinadas condições a concentração do reagente na superfície externa do catalisador não difere apreciavelmente da que prevalece no seio do fluido. Sob outras condições, uma diferença significativa de concentração pode surgir. Essas diferenças surgem geralmente em consequência de limitações físicas sobre a velocidade na qual as moléculas do reagente possam ser transportadas do seio do fluido até a superfície externa da partícula catalítica. Isto é, a velocidade intrínseca da reação na superfície pode ser tão rápida que se estabelece um gradiente de concentração apreciável entre a superfície externa do catalisador e o seio do fluido. Ou seja, esta diferença de concentração depende das condições de escoamento do fluido próximo à superfície da partícula, das propriedades físicas do fluido, da partícula e da velocidade intrínseca da reação química na superfície do catalisador. Isto significa que ela depende do coeficiente de transferência de massa na interfase fluido-superfície e da constante de velocidade da reação catalítica.

Quando em um sistema qualquer ocorrem limitações por transporte inter ou intrapartícula, o catalisador exibe uma cinética modificada pelos processos de transporte. Os dados obtidos nessas condições são chamados de valores aparentes.

Caso esses efeitos não sejam tomados em conta, Forni et alii (21), Lombardo, Miró e Petunch (22) alertam que sérios erros de interpretação poderão ocorrer. Um exemplo de erro que se pode cometer ao se desprezar o efeito do transporte externo em uma reação catalítica de segunda ordem, quando se desconhece que a etapa de difusão é a limitante do processo, é apresentado por Smith (23). Hill (24) ilustra para transferência de massa em leito fixo o cálculo do gradiente de concentração entre o seio do fluido e a superfície externa do catalisador utilizando os dados experimentais apresentados por Shuler, Olson e Smith (25). A mesma aplicação é apresentada por Smith (23).

Mckay et alii (26) mostraram o desenvolvimento de um modelo matemático para transferência de massa baseado no transporte de massa no filme externo, na difusão em macroporos e difusão em microporos, utilizando as equações básicas da teoria dos poros ramificados desenvolvida por Peel et alii (27) para explicar a adsorção de poluentes de soluções aquosas em partículas adsorventes.

Gonzo e Gottifredi (28) publicaram um interessante trabalho com um tratamento matemático mais simplificado para verificação do efeito do transporte externo de massa. Porém, este método requer o conhecimento do coeficiente de transferência e constante de velocidade da reação .

Outros trabalhos têm sido publicados envolvendo o estudo das limitações por transporte de forma bastante cuidadosa (29-33). No entanto, a maioria dos resultados obtidos não têm tido grandes aplicações nos trabalhos de rotina devido , muitas vezes , a sua complexidade matemática ou então ao grande número de variáveis envolvidas. Satterfield (34) apresenta uma obra bastante completa a respeito dos fenômenos de difusão envolvidos nos processos catalíticos heterogêneos. Os artigos de Dowden e Bridger (35) , Zotin e Della Nina (36) são alguns dos poucos encontrados na literatura que apresentem dados de ensaios de difusão externa em partículas catalíticas.

#### I.1-A Teoria do Filme Laminar

O estudo dos fenômenos de transferência envolve um conjunto de várias teorias. Uma delas, a teoria do filme laminar leva a modelos matemáticos simples e facilita uma melhor aproximação intuitiva do problema. Apesar da simplicidade , esta teoria contribui satisfatoriamente para a interpretação dos resultados do tema abordado.

Segundo Astarita (37), a idéia central da teoria do filme considera que, em toda área de contato entre duas fases sendo uma fluida e a outra um sólido ou um fluido, existe uma camada imóvel de espessura  $e$ . Admite-se que a transferência de calor e de massa através desse filme possa ser feita apenas por difusão molecular e que a concentração e a temperatura sejam homogêneas em cada fase.

Dentro do filme, a força motriz presente excita as moléculas causando um movimento que é traduzido para difusão linear pela bem conhecida lei de Fick. Para o caso em estudo, considerando apenas difusão unidimensional no filme, este fluxo causado pela difusão molecular é proporcional ao gradiente de concentração local em cada ponto através do filme.

$$J_a = -D \frac{dC_a}{dX} \quad (1)$$

Condições de contorno

- para  $X = 0 \implies C_a = C_{ab}$ , concentração na fase fluida
- para  $X = e \implies C_a = C_{as}$ , concentração na superfície

Para um sistema gás-sólido, da equação 1, integrada nas condições acima, resulta:

$$N_a = K_m \cdot S \cdot (C_{ab} - C_{as}) \quad (2)$$

onde  $K_m = D/e$  coeficiente de transporte de massa no filme gasoso.

$S =$  superfície específica do catalisador

A Equação (2) representa a equação da taxa de difusão do reagente na camada gasosa.

Uma vez que a taxa de reação química intrínseca é dada por:

$$(-r)_i = K_c \cdot C_{as} \quad (3)$$

onde  $K_c =$  constante cinética

evidencia-se que a taxa intrínseca da reação depende da concentração junto à superfície ( $C_{as}$ ) que pode ser relacionada com a concentração no seio do fluido usando a Equação (2) considerando-se o regime estacionário, ou seja:

$$(-r)_i = K_c \cdot C_{as} = K_m \cdot S \cdot (C_{ab} - C_{as}) = (-V)_i \quad (4)$$

sendo,  $(-V)_i =$  velocidade de reação observada

deduz-se que :

$$C_{as} = C_{ab} / (1 + Dk) \quad (5)$$

onde ,

$$Dk = \text{No de Damköhler (38)} = K_c / K_m \cdot S$$

A Equação (5) mostra que a concentração na superfície é sempre menor que a concentração no seio do fluido e, essa diferença será tanto maior quanto menor for o coeficiente de transferência de massa  $K_m$  ou, em outras palavras, quanto maior for a resistência à transferência de massa.

Substituindo o valor de  $C_{as}$  encontrado na equação 5, considerando  $K_a$  e  $K_p$  muito pequenos, ou seja, que as resistências a adsorção e desorção sejam desprezíveis (39) a velocidade observada ( $-V_i$ ) será, então denominada velocidade global pois trás os termos cinético e difusivo existentes no sistema e é dada por:

$$(-V_i) = K_g \cdot C_{ab} \quad (6)$$

$$\text{onde } K_g = 1/[ (1/K_c) + (1/K_m \cdot S) ], \quad (7)$$

denominado resistência global do processo, o que indica poder ser o processo representado por um sistema de resistências em série.

A Equação (6) apresenta a velocidade global da reação em termos da concentração no seio do fluido e dos parâmetros cinéticos e difusivos, ou seja, ela mostra que a equação da velocidade pode ser modificada pelo efeito da difusão. Desta forma, pode-se verificar a existência de dois casos limites:

1)  $K_m \gg K_c$

isto é,  $K_c/K_m \implies 0$  portanto,

da Equação (5)  $\implies C_{as} \implies C_{ab}$

$$\text{da Equação (6) } \implies (-V_i) = K_c \cdot C_{ab} \quad (7)$$



Neste caso, diz-se que a reação química na superfície é a etapa controladora do processo.

2)  $K_c \gg K_m$

isto é,  $K_m/K_c \implies 0$  portanto

da Equação (5)  $\implies C_{as} \implies 0$

da Equação (6)  $\implies (-V)_i = K_m \cdot S \cdot C_{ab}$  (8)

Nestas condições a taxa de transporte de massa é a etapa de maior resistência do processo.

Com isso, verifica-se que nos dois casos limites a influência da concentração no seio do fluido e dos coeficientes de velocidade e de transporte são fundamentais no desempenho da reação. Logo, os fatores que poderão influenciar esses coeficientes e a forma como eles influenciam são de grande importância no estudo da cinética catalítica heterogênea, pois é de extrema necessidade o conhecimento da(s) etapa(s) que realmente está regendo o processo e como controlá-la(s).

Deve-se notar que o limite  $C_{as} \implies 0$  é próprio das reações irreversíveis. Caso se considere uma reação reversível, o limite correspondente será  $C_{as} \implies C_{ae}$ , a concentração de equilíbrio. A Figura (3) resume estas considerações.

## I.2- Influência da Temperatura

Para a maioria das reações químicas a velocidade específica varia com a temperatura absoluta (T) de acordo com a equação de Arrhenius:

$$K_c = A \exp (-E/RT) \quad (9)$$

onde:

- A = fator de frequência
- E = Energia de ativação
- R = Constante dos gases
- K<sub>c</sub> = Constante de velocidade

sendo

$$E = -R [d(\ln K_c)/d(1/T)] \quad (10)$$

Efeitos de difusão quando presentes podem falsificar a interpretação, quando a equação 9 é utilizada. Nesta equação, observamos que K<sub>c</sub> cresce exponencialmente com o aumento da temperatura, logo K<sub>c</sub>/K<sub>mS</sub> aumentará da mesma forma. No entanto, a variação de D com a temperatura é dada por uma potência de 3/2, conforme mostrada por Hirschfelder, Curtiss e Bird (40). Esta variação pode ser desprezada quando comparada com a dependência exponencial de K<sub>c</sub> com T, que pode ser observada na Figura (4).

Já foi visto que no caso limite quando  $K_c/K_m S \gg 1$ , a Equação (6) tende a Equação (8) onde, a medida que a temperatura aumenta, a velocidade torna-se independente de  $K_c$  e  $E$  tende zero, tornando-se a transferência externa de massa a etapa limitante do processo. Funazucuri, Silveston e Wakao (41) alertam que decisões acerca do controle por transporte externo para reações endotérmicas não podem ser feitas apenas a partir da avaliação da energia de ativação e demonstram que a variação do calor de reação com a temperatura do fluido e a temperatura do fluido precisam ser consideradas.

Levenspiel (42) sugere que uma variação da energia de ativação ( $E$ ) com a temperatura indica uma mudança do mecanismo controlador da reação e conclui que uma elevação de  $E$  com a temperatura indica que o mecanismo variou para um curso alternado ou paralelo. Por outro lado, uma queda no valor de  $E$  indica que o mecanismo controlador mudou de uma sucessão de etapas elementares para outra em série.

### I.3-Influência do Tipo de Reator

O desempenho de um dado sistema reacional (por exemplo a conversão atingida) depende basicamente da taxa da reação química em estudo e das características fluido-dinâmicas e térmicas do reator utilizado. Essas últimas afetam diretamente os processos de transferência de massa e calor.

Desta forma ,quando o objetivo é a determinação dos efeitos do transporte externo de massa, é aconselhável que se empregue um reator cujas características permitam que a sua modelagem seja simplificada de forma a evitar a introdução de parâmetros adicionais.

Em virtude de durante a execução deste trabalho o reator apresentar um comportamento ora diferencial e ora integral, faz-se necessário distingüir o comportamento destes dois tipos de reatores.

#### I.3.1-Q Reator Tubular Ideal

É o reator contínuo no qual não existem gradientes radiais ,isto é ,as propriedades são uniformes em uma dada secção reta ,particularmente a concentração e a temperatura. Embora Monteiro (43) afirme que gradientes longitudinais não contrariem a hipótese do reator tubular ideal, eles devem ser evitados de modo a simplificar a análise e a interpretação dos resultados.

Em um reator tubular ideal isotérmico, a concentração e a taxa de reação variam ao longo do mesmo. Do balanço de massa, em uma dada secção do reator, obtemos a seguinte equação integrada.

$$W/Fa = \int_{x_0}^{x_1} dx / (-r) \quad (11)$$

onde: W = massa do catalisador em gramas (g)

Fa = velocidade molar de alimentação (mols/h)

Essa equação é a base para a análise dos dados obtidos, pois quando a variação da velocidade no interior do reator for considerável, teremos um reator integral, caso contrário, o reator em uso será diferencial.

### I.3.2-Q Reator Diferencial

Um reator de leito fixo é dito diferencial quando a velocidade de reação pode ser considerada constante durante a passagem através do reator. Como a velocidade é uma função da composição dada pela Equação (3), esta hipótese só será válida para pequenas conversões. Logo, um reator diferencial nada mais é do que um reator tubular operando a baixas conversões.

Com isso a taxa média do leito pode ser dada pela integração da Equação (11).

$$(-V) = x_a / (W/F_a) \quad (12)$$

A razão  $W/F_a$  denominado de Fator de Tempo indica o tempo de contato de um mol de reagente com um grama de catalisador.

A Equação (12) mostra que se a difusão no filme gasoso não apresenta resistência significativa, e portanto, a taxa não é afetada pelas variações da vazão, o produto  $F_a \cdot X_a$  deve ser independente da vazão de alimentação. Caso isto não ocorra, é uma indicação que a difusão interpartícula afeta a taxa da reação, como mostra a Figura (5).

### I.3.3-Q Reator Integral

Diz-se que um reator tem um comportamento integral quando a velocidade da reação apresenta variações consideráveis ao longo do reator, de maneira que a expressão da mesma deva permanecer no interior da integral da Equação (11). Como a velocidade depende da concentração, para reações cuja ordem seja diferente de zero, uma grande variação na velocidade deve corresponder a uma variação significativa também na concentração do reagente na superfície do catalisador o que significa uma situação de altas conversões.

Le Page et alli (17) citam a utilização deste tipo de reator para detecção de limites difusionais que normalmente precedem aos estudos cinéticos e para o estudo da seletividade e estabilidade de catalisadores sob condições hidrodinâmicas semelhantes as industriais. Levenspiel (18) afirma que no estudo de fatores físicos de transporte de massa e calor, o reator integral é o que melhor representa as grandes unidades de leito fixo.

### I.3.4-Avaliação do Coeficiente de Transporte de Massa

Na realidade, poucas reações industriais são exclusivamente controladas por transferência de massa, sendo a oxidação da amônia sobre tela de platina o exemplo mais usual (24, 34, 43, 44).

Com isso, a transferência de massa torna-se mais importante devido a sua presença nas investigações em laboratório, dada as baixas velocidades de reagentes com as quais se opera.

A avaliação do coeficiente médio de transporte de massa no filme externo numa reação catalítica gás-sólido pode ser feita utilizando correlações empíricas ou semi-empíricas.

Desta forma, pode-se determinar a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície da partícula. Olson, Shuller e Smith (25) fizeram um interessante trabalho baseado neste método. Levenspiel (18) apresenta um método bastante semelhante ao anterior, sendo que neste último ele calcula o valor da razão entre a resistência à reação química na superfície e a resistência ao transporte de massa no filme.

Usualmente estas correlações apresentam o número de Sherwood(Sh) como uma função do número de Reynolds(Re) e de Schmidt(Sc) ou utilizam o Fator J da analogia de Chilton-Colburn (45). Encontram-se na literatura várias correlações para esta finalidade. Algumas delas estão listadas a seguir, para aplicação em leitos fixos e sistemas gasosos.

- Wang, Y.Y. et alli (46)

$$Z \cdot \frac{J}{D} = 0,5 \cdot Re^{-0.5} \quad \text{para } Re > 1$$

- Petrovic ,L .J ..& Thodos (47)

$$E.J = 0,357 \cdot Re^{-0,359} \quad \text{para } 3 < Re < 2000$$

D

- Hidajat, K.. eti alli (48)

$$J = 1,26 \cdot Re^{-0,45} \quad \text{para } 0,01 < Re < 0,1$$

D

- Yoshida, F.. et alli (49)

$$J = 0,84 \cdot Re^{-0,51} \quad \text{para } 0,01 < Re < 50$$

D

$$J = 0,57 \cdot Re^{-0,41} \quad \text{para } 50 < Re < 1000$$

D

- Hising & Thodos (50)

$$J = 1,33 \cdot Re^{-0,4} \quad \text{para } Re = 0,1$$

D

Entretanto, Le Page et alli (17) alertam que estes tipos de correlações baseadas em números adimensionais são geralmente confiáveis, na determinação de efeitos difusivos externos, somente para valores do número de Reynolds acima de 40, valores estes dificilmente obtidos em micro-reatores de laboratório, sendo preferível, nestes casos, a determinação das limitações por transporte externo através de métodos experimentais. Chambers e Boudart (51) justificam essas considerações devido a fraca dependência entre o coeficiente de transporte de massa e o fluxo de reagentes para vazões muito baixas.



## II-Parte Experimental

### II.1-Materiais

Neste trabalho foram utilizados os catalisadores  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{ZnO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZnO}$ , preparados "em situ".

Estes catalisadores foram testados utilizando-se como reação modelo a reação de decomposição do isopropanol, Apêndice I.

Baumgartner (14), estudando diversas técnicas de preparação de catalisadores óxidos, observou que os catalisadores obtidos pelo método da evaporação do solvente apresentaram um melhor desempenho nos testes catalíticos em condições semelhantes aos preparados por outros métodos. Optamos então pela utilização deste método na preparação dos catalisadores aqui citados.

Os produtos utilizados tanto para preparação dos catalisadores como nos testes catalíticos foram todos de grau analítico P.A..

Os catalisadores foram preparados a partir dos nitratos dos respectivos metais evitando-se, portanto, a presença do elemento sódio que mesmo em pequenas quantidades já seria suficiente para modificar de maneira intensa, não somente a atividade, mas também a seletividade do catalisador, devido a uma aparente maior sensibilidade dos sítios ácidos na presença do elemento sódio, o que favoreceria o mecanismo de desidratação de álcoois (52,53).

## II.2- Métodos

### II.2.1- Preparação

A preparação consistiu de três (03) etapas:

- 1a. preparo das soluções
- 2a. evaporação e secagem
- 3a. calcinação.

Na primeira etapa foram preparadas soluções individuais com os nitratos de zinco, cromo e alumínio tendo como prováveis reações ( ):



a segunda etapa decorreu-se após as misturas das soluções de forma a se obter os catalisadores desejados. Evaporou-se as misturas em placa aquecedora a temperatura média de 70 °C, conforme sugerido por Ciola (10), até a secar. Procurou-se sempre manter uma boa homogeneização por agitação manual obtendo-se ao final uma massa pastosa verde-escura para o catalisador à base de cromo e branca para o catalisador à base de alumínio. O processo de secagem prosseguiu em estufa a 110 ± 5 °C até verificar que as massas permaneciam constantes. Logo após, as amostras foram trituradas e peneiradas à 200 mesh .

Na terceira etapa, as amostras foram calcinadas por um processo cerâmico conforme sugerido por Baumgartner (14), até uma temperatura máxima de 400 °C onde permaneceu por quatro horas. Procurou-se evitar temperaturas elevadas, acima de 500 °C, que diminuiriam a presença de ZnO livre na superfície o qual está ligado a reação de desidrogenação, pela formação de uma terceira fase, o aluminato de zinco para o catalisador  $Al_2O_3/ZnO$  e cromito de zinco para o catalisador  $Cr_2O_3/ZnO$ , fases que são inertes (6,15,52,53,54,55) e ainda favoreceriam a difusão de átomos de Zn na rede de  $Al_2O_3$  e de  $Cr_2O_3$ , diminuindo a razão de Zn/Al e Zn/Cr, respectivamente, na superfície dos catalisadores (52).

Ao término da calcinação obtivemos os catalisadores  $Cr_2O_3/ZnO$  e  $Al_2O_3/ZnO$  na composição 40:60 e 50:50, respectivamente, em óxidos dos respectivos metais. Os catalisadores foram guardados em vidros de amostragem e postos em lugar adequado até serem solicitados para uso.

### II.2.2- Caracterização

Durante este trabalho não pretendeu-se justificar o desempenho dos catalisadores aqui citados e sim determinar de várias formas as melhores condições de obter-se dados reais, ou seja, que possam descrever o comportamento da superfície catalítica sem a influência dos efeitos do transporte externo de massa.

Não sendo necessário para isso dados de caracterização, foram obtidos apenas dados referentes a área específica.

A área do catalisador envolvida na conversão catalítica pode ser menor que a área total do mesmo, entretanto, para uma comparação preliminar do catalisador, uma avaliação da área total do mesmo é pelo menos interessante. Neste trabalho, a área total do catalisador  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  foi determinada pelo método de Brunauer, Emmet e Teller (56) utilizando-se um medidor de superfície CG 2000 da CG Instrumentos Científicos Ltda. O dado de área específica do catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  foi obtido da literatura (6).

### II.2.3-Testes Catalíticos

Nesta seção será apresentada a unidade onde foram realizados os testes catalíticos, e o procedimento experimental adotado para o estudo dos catalisadores.

#### II.2.3.1-Descrição da unidade

Um esquema da unidade com a lista de equipamentos e instrumentos utilizados pode ser observado, respectivamente, na Figura (6) e Tabela (1).

O reator consistiu de um tubo em "U", de vidro pirex de diâmetro interno de 6mm com duas entradas, sendo uma para o reagente e a outra servia de opção para entrada de inertes ou outros reagentes. Num pequeno bulbo localizava-se o leito catalítico.

O aquecimento do reator era feito por um forno tubular com uma resistência elétrica ao seu redor ligado a um sistema de controle de temperatura composto de um controlador de tensão, com o qual regulava-se a taxa de aquecimento do forno, um controlador de temperatura com ação proporcional derivativo (PD) e termopares. Os termopares de níquel - cromo eram colocados no leito catalítico e próximo à parede do forno. Desta forma, era possível manter um controle satisfatório da temperatura do leito catalítico.

A alimentação do reagente no reator era realizada por uma bomba peristáltica, sendo que o reservatório do reagente ficava numa balança analítica de forma a nos garantir medidas exatas do fluxo mássico que chegava ao reator durante cada ensaio. Na saída do reator havia um condensador onde realizava-se a coleta dos produtos condensáveis para análise. Na saída do condensador, era conectado um bolhómetro para determinar a evolução do gás da reação.

#### II.2.3.2-Método do Teste Catalítico

##### II.2.3.2.1-Preparo do Reator:

O catalisador foi colocado no bulbo do reator num sistema sanduiche de esferas de vidro e lã de vidro cujas finalidades eram diminuir os gradientes de temperatura no reator e sustentar o leito catalítico evitando-se o arraste do catalisador, respectivamente.

#### II.2.3.2.2-Ensaio de estabilidade

Os catalisadores utilizados foram ensaiados em condições drásticas de temperatura e conversão, conforme sugerido por Le Page et alli (17). Segundo Anderson e Boudart (57), às vezes pequenas variações na atividade podem ocorrer com grandes mudanças na seletividade, por isso, foram realizados também testes de atividade e seletividade com relação ao tempo de uso dos catalisadores.

#### II.2.3.2.3-Ensaio de difusão externa

Inicialmente foi necessária a verificação experimental da existência ou não do efeito do transporte externo de massa nos catalisadores utilizados, dentro das condições operacionais do laboratório.

O método experimental utilizado foi descrito por Corrigan (58) e Ciola (10). Determinou-se curvas de conversão do isopropanol contra o fator tempo ( $W/Fa$ ) para duas massas distintas de cada catalisador, avaliou-se a influência do transporte externo de massa através do deslocamento ou não das referidas curvas.

Sendo verificada a existência do efeito difusivo externo nos catalisadores utilizados, passou-se então a estudar de que forma os parâmetros fator tempo, concentração do reagente e a temperatura da reação influenciam no efeito difusivo externo e, desta forma determinar suas condições limites.

## II.2.4-Parâmetros avaliados e metodologia de cálculo

Através da expressão global da velocidade dada pela Equação (6), verificamos a existência de dois casos limites, um onde a velocidade intrínseca é a controladora do processo ,Equação (7), e outro onde a taxa de transferência de massa é a etapa mais lenta do processo (equação 8). Essas condições dependem da concentração do reagente, da temperatura de reação e das condições hidrodinâmicas do sistema.

Nesta etapa, será apresentada a metodologia empregada para avaliação da influência da variação dos parâmetros; fator de tempo ( $W/Fa$ ), concentração do reagente e temperatura da reação na taxa global de decomposição do álcool. As conversões foram calculadas conforme descrito no Apêndice I.

### II.2.4.1-Influência do $W/Fa$ sobre o efeito difusivo externo

Como foi dito anteriormente, utilizamos o método descrito por Corrigan (58) e Ciola (10) que consiste em fazer duas séries de experiências variando-se os valores de  $W/Fa$ , mas com duas massas de catalisadores distintas em cada série. Para o catalisador  $CrO_2/ZnO$  tomou-se 0,5g e 1,0g em cada corrida e para o catalisador  $Al_2O_3/ZnO$  0,25 e 0,5g em cada corrida. Construiu-se gráficos de conversão (X) contra  $W/Fa$  para cada uma das séries, para cada catalisador.

#### II.2.4.2-Influência da concentração do reagente sobre o efeito difusivo externo.

O procedimento foi baseado na verificação do deslocamento ou não das curvas de conversão(X) contra  $W/Fa$ , realizando várias corridas mantendo-se constante as variações de  $W/Fa$  para diversas composições do álcool através da introdução de um inerte, no caso nitrogênio super seco. A composição da mistura álcool/nitrogênio era determinada conforme descrito no Apêndice ( II ).

#### II.2.4.3-Influência da temperatura sobre o efeito difusivo externo

Inicialmente variou-se a temperatura de 300 a 360 C determinando as conversões ( $X_a$ ) para diversos valores do fator tempo  $W/Fa$  . Com os dados obtidos construiu-se curvas de  $X_a / (W/Fa)$  contra  $W/Fa$  , obtendo assim os valores das velocidades iniciais de decomposição do álcool ( $v_0$ ), para cada temperatura, por extrapolação das curvas, evitando desta forma efeitos indesejáveis, como sugere Corrigan (58) que apresenta outros três métodos para determinação de  $v_0$  . Segundo Ciola (10), todos os quatro métodos têm as suas desvantagens e não existe um exclusivamente melhor que os outros três.

Determinado os valores de  $v_0$  para cada temperatura resta construir o gráfico de Arrhenius e verificar o seu comportamento.



É importante citar que, para uma mesma experiência, diversas corridas foram realizadas investigando-se assim a reprodutibilidade do sistema. O dado experimental final representa uma média dos valores registrados.

### III-Resultados e discussões

A seguir serão apresentados os resultados obtidos na etapa de caracterização e referentes aos testes de estabilidade e seletividade, da existência do efeito difusivo externo e da variação dos parâmetros composição, W/Fa e temperatura e sua influência sobre o efeito difusivo externo.

#### III.1-Caracterização

Determinou-se para o catalisador  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  uma área  $47,23 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ , estando a mesma próxima dos valores determinados por Kraus et al<sup>(55)</sup> e Bastos<sup>(15)</sup>,  $45,5 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  e  $46,0 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ , respectivamente para catalisadores  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ , obtidos pelo mesmo método utilizado neste trabalho.

O valor da área específica encontrado em (6) para um catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  preparado pelo mesmo método utilizado aqui, próximo a  $100 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ , justifica, em primeiro plano a maior atividade catalítica encontrada neste catalisador em relação ao comentado anteriormente.

#### III.2-Ensaio de estabilidade e seletividade

Este ensaio foi realizado de duas formas diferentes para cada catalisador. A primeira delas foi efetuada a  $360^\circ\text{C}$  e composição inicial do álcool igual a 100%, fixando os valores de W/Fa em  $1,0 \text{ gcat.h/molreag.}$  e  $2,0 \text{ gcat.h/molreag.}$  para os catalisadores  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ , respectivamente. O produto condensado foi analisado por cromatografia gasosa.

Observou-se que a estabilidade e a seletividade de ambos catalisadores mantiveram-se constantes durante mais de 10 horas de teste (Figura 7) sendo os únicos produtos acetona, hidrogênio e isopropanol não convertido.

O segundo método consta de três etapas : uma corrida na temperatura desejada de reação logo após, uma nova corrida a uma temperatura superior e por último, um novo teste a temperatura de reação da primeira etapa. A tabela (2) mostra que não houve alteração considerável para ambos catalisadores.

Não se pretendeu nestes ensaios avaliar a vida dos catalisadores, mas sim garantir que não houvessem variações de seletividade e de estabilidade durante os ensaios de decomposição do isopropanol, o que poderia mascarar totalmente os resultados obtidos.

### III.3-Ensaio de difusão externa

Os resultados obtidos nos testes de difusão externa realizados estão apresentados na Tabela (3), Figura (8), e Tabela (4), Figura (9), para os respectivos catalisadores, e uma composição na alimentação de 100% de isopropanol a 360 °C e 1,0 atmosfera.

#### III.3.1-O catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

Observamos um nítido aumento da conversão do álcool ao se utilizar uma maior massa de catalisador para um mesmo valor de W/Fa.

Uma análise interessante pode ser feita baseada na Equação (11), uma vez que  $W/Fa$  manteve-se constante,  $X_a$  variou devido a uma variação da reação global ( $-V_i$ ). Logo, a partir da Equação (6), verificamos que esta variação apenas poderia ocorrer caso houvesse uma variação na resistência global da reação. Sendo  $K_c$  uma função apenas da temperatura e como esta manteve-se constante, podemos concluir que a variação da velocidade da reação global ( $V_i$ ) deveu-se a uma variação do coeficiente de transferência de massa ( $K_m$ ) o que comprova a existência dos efeitos difusivos externos para valores de  $W/Fa$  superiores a  $1,0 \text{ gcat.h/molreag}$ , sendo para valores inferiores a  $1,0 \text{ gcat.h/molreag}$  a reação na superfície a etapa limitante, Figura (8).

### III.3.2-O catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

Observamos que para valores de  $W/Fa$  superiores a  $3,0 \text{ gcat.h/molreag}$  o efeito da difusão externa tornava-se a etapa controladora do processo e para valores inferiores a  $3,0 \text{ gcat.h/molreag}$  a reação química na superfície era a etapa limitante do processo, Figura (9).

### III.4-Influência da composição do reagente

Estes ensaios foram realizados nas mesmas condições de temperatura e pressão total do ensaio anterior variando-se apenas a composição do isopropanol até uma composição na qual

fosse notada alguma alteração no comportamento das curvas de  $X_a$  em função de  $W/F_a$  que pudesse significar uma alteração também na etapa limitante do processo. Esta variação foi obtida através da introdução de um gás inerte (nitrogênio super seco) no fluxo do reagente, no interior do reator. Nas tabelas (3-8) e figuras (8-13) são mostrados os comportamentos das curvas obtidas. Verificamos a existência de uma forte influência da concentração do álcool sobre o transporte externo de massa, chegando a anular totalmente este efeito na composição de 40% de isopropanol para ambos os catalisadores.

Este efeito pode ser atribuído à diluição causada pelo nitrogênio ao isopropanol durante a concorrência para difusão diminuindo as forças de atração entre as moléculas do álcool, ou ainda devido a um provável aumento da turbulência em decorrência do aumento do fluxo global, ou mesmo pelo simples arraste do filme de álcool da superfície externa do catalisador .

### III.5-Influência da temperatura

Em princípio, foram realizados ensaios utilizando-se isopropanol puro com o objetivo de verificar o desempenho dos catalisadores em estudo com a temperatura e desta forma se obter uma temperatura ideal de trabalho.

Os resultados obtidos estão nas Tabelas 9 e 10. Com estes dados foi possível, utilizando regressão linear, verificar a temperatura inicial da reação para cada catalisador, Figuras (14) e (15), sendo encontrado aproximadamente 265 °C para ambos catalisadores. Concluiu-se que este valor independe do fator tempo (W/Fa), o que propõe ser, a esta temperatura, a taxa de decomposição do álcool uma etapa controlada pela reação química na superfície.

Com estas evidências procurou-se determinar um valor limite de temperatura para o efeito difusivo externo utilizando-se os dados das Tabelas 9 e 10 rearranjando-os de forma a se construir um gráfico de  $X_a/(W/Fa)$  contra W/Fa, Figuras 16 e 17, obtendo-se os valores da velocidade inicial ( $v_0$ ) pelo método já citado anteriormente, veja as Tabelas 11 e 12.

Com os valores de  $v_0$  construiu-se um gráfico de Arrhenius para cada catalisador, figuras 18 e 19.

Levenspiel (42), Bond(2), Satterfield (59) descrevem o comportamento das curvas encontradas como típicos das reações onde os efeitos difusivos externos são marcantes. Dados baixos valores das energias de ativação encontrados, 26,98 Kcal/mol para o catalisador Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO e 19,46 Kcal/mol para o catalisador Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO. Bastos (15) encontrou para mesma reação utilizando um catalisador Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO de mesma composição um valor de  $E_a$  de 15,53 Kcal/mol. Kraus et alii (55)

encontraram uma energia de ativação para desidrogenação do isopropanol, no mesmo catalisador, de 31 Kcal/mol. Para o sistema em estudo, para temperaturas acima de 330 °C estes efeitos são mais marcantes em ambos catalisadores.

A mesma interpretação foi dada por Satterfield e Huff Jr. (61) ao estudar a extensão do efeito da transferência de massa sobre a síntese de Fischer-Tropsch num reator de lama, reanalizando os dados obtidos por Schlesinger et alii (62), ao comportamento do diagrama de Arrhenius onde a energia de ativação diminui com o aumento da temperatura.

IV - Verificação do Efeito do Transporte Externo de Massa  
 Utilizando Correlações para Determinação de  $(C_{ab} - C_{as})$ .

As limitações de intrafase, podem ser desprezíveis devido ao pequeno diâmetro das partículas aqui utilizadas,  $55,5 \times 10^{-4}$  cm aproximadamente, obtidas em peneiras malha -200 e + 400 mesh.

No entanto, as limitações de interfase, podem ser avaliadas estimando-se a diferença de concentração entre a superfície da partícula e o seio do fluido através do uso de correlações empíricas ou semi-empíricas (24) para determinação do coeficiente de transporte de massa  $(K_m)$ .

Temos que

$$(C_{ab} - C_{as}) = \frac{(-V_i)^{2/3} \cdot S_c}{S \cdot (G/d) \cdot J_d} \quad (\text{IV.1}) \quad (23,24)$$

onde :

- $C_{ab}$  = concentração no seio do fluido, mol/cm<sup>3</sup> ;
- $C_{as}$  = concentração na superfície da partícula, mol/cm<sup>3</sup> ;
- $(-R_i)$  = velocidade observada de decomposição do isopropanol, mol.g.s<sup>-1</sup> ;
- $\nu_c$  = viscosidade do fluido, g.cm<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> ;
- $d$  = massa específica do fluido, g/cm<sup>3</sup> ;
- $S$  = área externa específica da partícula, cm<sup>2</sup>/g ;
- $G$  = velocidade mássica superficial do fluido g.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> ;



D = difusividade molecular, cm . s;

dp = diâmetro da partícula, cm;

onde J depende do número de Reynolds da partícula, Rep,  
definido como :

$$Rep = dp.G/Vc , \quad (IV.2)$$

e do número de Schmidt, Sc definido como:

$$Sc = Vc/d.dp , \quad (IV.3)$$

Verifica-se o cálculo dos valores de  $(C_{ab} - C_{as})$  para o isopropanol em uma dada situação experimental.

IV.1 = Para o Catalisador  $Al_2O_3/ZnO$

\* - Dados obtidos da Figura (8), para 0,5g do catalisador:

- Composição = 100 % Ip
- W/Fa = 4,10 g cat.h/mol reag.
- X(%) = 52,06
- $(-V)_i$  =  $3,525 \times 10^{-5}$  mol reag. s. g cat. <sup>-1 -1</sup>
- FIp = 9,3964 ml/h
- W = 0,50 g
- P. total = 1,0 atm.
- Temp. = 633.15 K

IV.1.1 = Cálculo do Reo.

Para a vazão volumétrica de isopropanol líquido dada, a 25 C, temos a seguinte vazão molar:

$$F_a = 9,3964(\text{ml/h}) \cdot 0,78(\text{g/ml}) \cdot 1/60(\text{mol/g})$$

$$F_a = 0,1219 \text{ mol/h}$$


---

$$Q_m (\text{vazão mássica (g/s)}) = F_a \cdot PM/3600(\text{s})$$

$$Q_m = 2,035 \times 10^0 (\text{g/s})$$


---

$$S_r (\text{área da secção do reator}) = 0,2827 \text{ cm}$$

$$G = Q_m/S_r = 7,1975 \times 10^{-3} \text{ g.s.cm}^{-1}$$


---

a viscosidade ( $V_c$ ) do fluido no interior do reator foi determinada pelo método de Chung et alli descrito por Reid (62), onde encontrou-se o seguinte valor:

$$V_c = 1,7 \times 10^{-1} (\text{g.cm.s})$$


---

O valor do diâmetro da partícula foi obtido considerando um valor médio entre 200 mesh e 400 mesh.

$$d_p = 55,5 \times 10^{-4} \text{ cm}$$


---

com isso,

$$Re_p = \frac{55,5 \times 10^{-4} (\text{cm}) \cdot 7,1975 \times 10^{-3} (\text{g.s.cm}^{-1})}{1,7 \times 10^{-1} (\text{g.cm.s})}$$

$$Re_p = 0,2349$$


---

IV.1.2 = Cálculo de  $J_d$

Utilizando a correlação apresentada por Yoshida et alii (48):

$$J_d = 0,84 \cdot \text{Rep}_d^{-0,51} \quad \text{válida para} \quad 0,01 < \text{Rep} < 50$$

$$J_d = 1,7584$$


---

IV.1.3 = Cálculo de  $Sc_d$

Admitindo que o fluido no interior do reator apresente comportamento de um gás ideal, tem-se:

$$\frac{n}{v} = P / R \cdot T = 1,0 \text{ atm} / 0,0821 (\text{l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}) \cdot 633,15 (\text{K})$$

$$n/v = 19,2375 \times 10^{-3} \text{ (mol/l)}$$

$$d = 19,2375 \times 10^{-3} \text{ (mol/l)} \cdot 60,1 \text{ (g/mol)} \cdot 1 \times 10^{-3} \text{ (l} \cdot \text{cm}^{-3})$$

$$d = 1,1561 \times 10^{-3} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$


---

No cálculo de  $D$  consideraremos apenas a difusividade molecular do isopropanol em isopropanol, uma vez que a alimentação é 100% de álcool e, temos ainda a presença de isopropanol não convertido o que aumenta a proporção do álcool no filme gasoso. Logo, o erro é relativamente pequeno em relação ao cálculo da difusividade molecular do isopropanol sobre os produtos.

O valor do coeficiente de difusividade molecular do isopropanol nele mesmo foi determinado pelo método apresentado por Hirschfelder, Curtiss e Bird (40) .

$$D = \frac{0,398 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{I_p - I_p}$$

Substituindo-se os valores obtidos para  $V_c$ ,  $d$  e  $D$  na equação IV.3 ,tem-se :

$$Sc = \frac{1,7 \times 10^{-4} \text{ (g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1})}{0,389 \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \cdot 1,1561 \times 10^{-3} \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3})}$$

$$Sc = 0,3780$$

#### IV.1.4 = Cálculo de S

Sendo a massa específica do catalisador  $Al_2O_3/ZnO$  igual a  $1,8767 \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3})$  determinada pelo método do picnometro, estima-se S fazendo:

$$S = \frac{(0,00555 \text{ cm}^2)^2}{1,8767 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot (4/3) \cdot (0,00555/2)^3}$$

$$S = 144,37 \text{ cm}^2/\text{g}$$

IV.1.5 = Cálculo de  $(C_{ab} = C_{as})$

Na saída do reator :

$$P_{Ip} = (1 - 0,5206) = 0,4794 \text{ atm}$$

Substituindo os dados estimados na equação IV.1 ,tem-se:

$$(G/d) = \frac{7,1975 \times 10^{-3} (\text{g.s.cm}^{-1})}{1,1561 \times 10^{-3} (\text{g.cm}^{-1})}$$

$$(G/d) = 6,2256 (\text{cm.s}^{-1})$$

$$(C_{ab} - C_{as}) = \frac{3,525 \times 10^{-5} (\text{mol.s.gcat.}) \cdot (0,3780)^{(2/3)}}{144,37 (\text{cm}^2 \cdot \text{gcat.}) \cdot 6,2256 (\text{cm.s}^{-1}) \cdot 1,7584}$$

$$(C_{ab} - C_{as}) = 1,1660 \times 10^{-8} (\text{mol.cm}^{-3})$$

como:

$$(P_{Ip} - P_{as}) = (C_{ab} - C_{as}) \cdot R \cdot T \cdot 10^3 (\text{cm}^3)$$

$$(P_{Ip} - P_{as}) = 6,0610 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$\text{logo; } [(P_{Ip} - P_{as})/P_{Ip}] \times 100 = 0,1269 \%$$

o que significa ser a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície da partícula, para as condições experimentais estudadas, desprezível.

IV.2 = Para o Catalisador  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

\* - Dados obtidos da Figura (9):

$$W/F = 6,6 \text{ (g.cat.h/mol reag.)}$$

$$X(\%) = 45,08$$

$$(-V)_i = 1,897 \times 10^{-5} \text{ (mol reag./s.g.cat.)}$$

$$F_{ip} = 11,6550 \text{ (ml/h)}$$

$$W = 1,0 \text{ (g)}$$

$$P. \text{ total} = 1,0 \text{ (atm)}$$

$$\text{Temp.} = 633,15 \text{ (K)}$$

dando a estes dados um tratamento análogo aos do catalisador

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ , chega-se a:

$$(C_{ab} - C_{as}) = 6,12 \times 10^{-9-3} \text{ (mol.cm}^{-3}\text{)}$$

sendo que

$$P_{ip} \text{ (pressão de isopropanol na saída do reator)} = 0,5492 \text{ atm}$$

$$(P_{ip} - P_{as}) = 3,18 \times 10^{-4} \text{ (atm)}$$

$$\text{logo, } [(P_{ip} - P_{as})/P_{ip}] \times 100 = 5,79 \times 10^{-2} \%$$

com este resultado verifica-se que a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície da partícula é praticamente inexistente assim como, o efeito do transporte externo de massa sobre a velocidade da reação nas condições experimentais estudadas.

Observa-se que os resultados encontrados para ambos os catalisadores difere totalmente do verificado experimentalmente, Figuras (8) e (9). Esta possibilidade já havia sido alertada por Le page et alii (17) e por Chambers e Boudart (51), segundo estes últimos, este comportamento deve-se a fraca dependência entre o coeficiente de transporte de massa e o fluxo de reagentes para vazões muito baixas o que torna as correlações pouco sensíveis para o sistema em estudo.

## V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### V.1- Conclusões

Os efeitos difusivos externos estiveram presentes no catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  sempre que o fator tempo ( $W/Fa$ ) foi superior a  $1,0 \text{ gcat.h/mol}$  de reagente para uma alimentação de 100% de álcool a  $360^\circ\text{C}$  e  $1,0 \text{ atm}$  de pressão total. Para concentrações de álcool na alimentação inferiores a 40% em moles o efeito da difusão externa foi totalmente anulado. O transporte externo de massa modificou o comportamento da curva de Arrhenius por um abaixamento da energia de ativação ( $E_a$ ), ficando esta, em torno de  $27 \text{ Kcal/mol}$  a  $300^\circ\text{C}$ .

Para o catalisador  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  o efeito do transporte externo de massa influenciou de diversas formas a velocidade da reação global. Para valores de  $W/Fa$  superiores a  $3 \text{ gcat.h/mol}$  reagente, notou-se uma forte variação da conversão para um mesmo valor de  $W/Fa$ , a qual foi interpretada como um efeito do transporte externo de massa sobre a atividade catalítica do catalisador, no entanto este efeito anulou-se totalmente ao diluir-se o álcool a uma concentração de 40% em moles na alimentação. Para temperaturas em torno de  $300^\circ\text{C}$  encontrou-se um valor de  $E_a$  na ordem de  $19 \text{ Kcal/mol}$ , o que também é evidenciado pelo comportamento da curva de Arrhenius, como devido a presença do efeito da difusão externa no catalisador utilizado.



Logo, quando o objetivo do trabalho for observações acerca do comportamento cinético do catalisador como desempenho da superfície catalítica ou do estudo cinético da própria reação estudada, tornou-se evidente que independente do sistema estudado, o transporte externo de massa, quando presente, pode modificar totalmente os valores obtidos e por isso devem ser evitados.

Para o sistema em estudo, operações com fatores de tempo ( $W/Fa$ ) inferiores a  $1,0 \text{ gcat.h/mol}$  de reagente, concentrações de isopropanol abaixo de 40% em moles e temperaturas abaixo de  $300^\circ\text{C}$  para o catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  podem levar a dados reais do comportamento do catalisador e da cinética da reação. A mesma conclusão é válida para o catalisador  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  sendo que neste o limite do fator tempo é em torno de  $3,0 \text{ gcat.h/mol}$  de reagente.

## V.2 = Sugestões

- Uma vez que foi distinguida a região onde o termo cinético é dominante, podem ser desenvolvidos trabalhos visando obter o "Modelo Cinético da Reação".
- Desenvolver trabalhos para verificar se a reação de desidrogenação do isopropanol é influenciada ou não pela estrutura dos catalisadores.
- Verificar o efeito do transporte externo de massa na desativação dos catalisadores utilizados.
- Verificar a influência da difusão interna de massa sobre a atividade dos catalisadores utilizados.

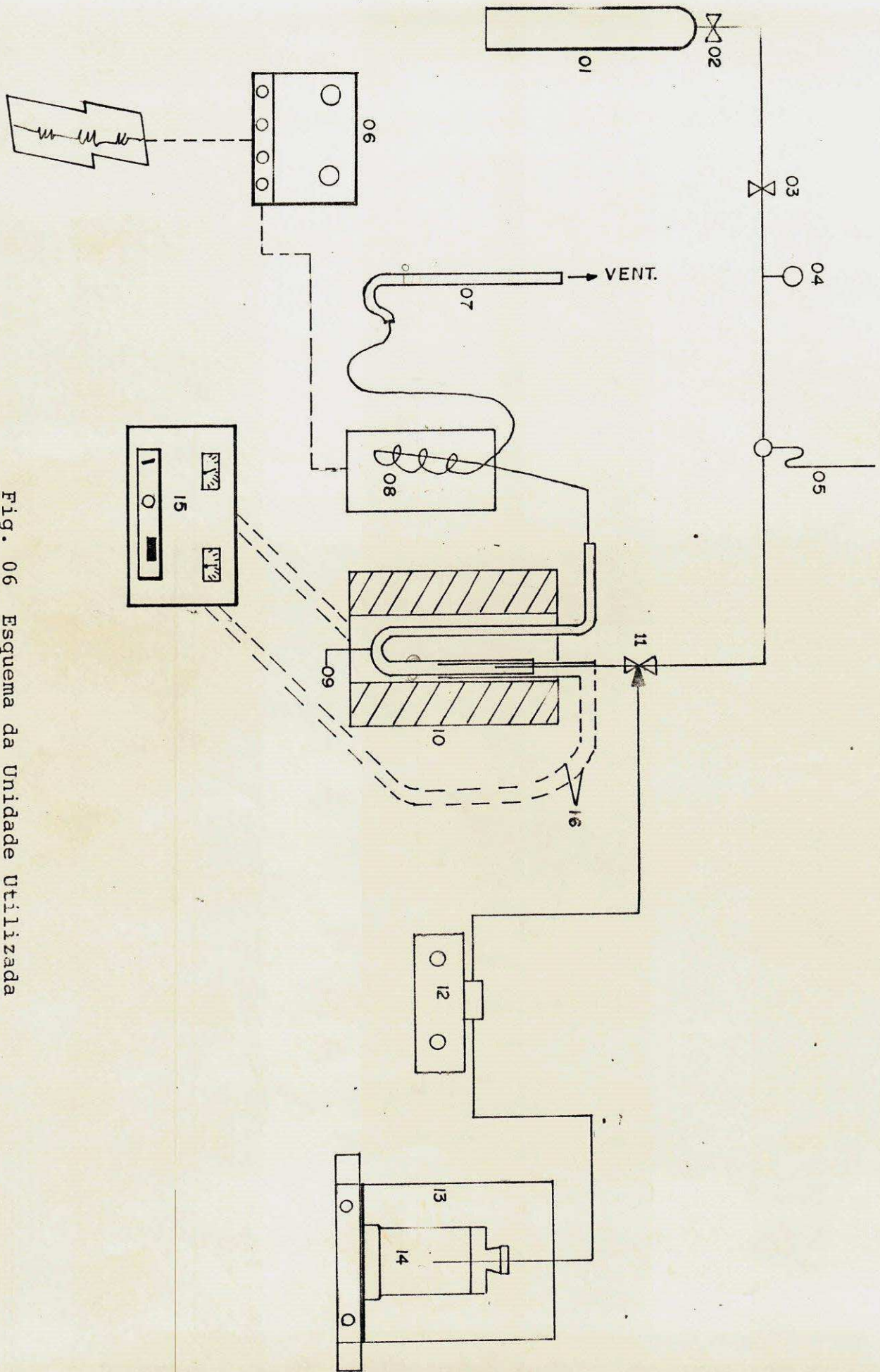


Fig. 06 Esquema da Unidade Utilizada

<b>EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA UNIDADE</b>	
01	- CILINDRO DE NITROGENIO
02	- VÁLVULA DE ABERTURA
03	- MICRO-VÁLVULA PARA CONTROLE DA VAZÃO DE H <sub>2</sub>
04	- MANOMETRO
05	- MEDIDOR DE FLUXO DE NITROGENIO
06	- CROMATOGRAFO A GÁS
07	- BOLHOMETRO
08	- CONDENSADOR
09	- REATOR EM "U"
10	- FORNO
11	- VÁLVULA DE TRÊS VIAS
12	- BOMBA DOSADORA
13	- BALANÇA ANALÍTICA
14	- RESERVATÓRIO DE ISOPROPANOL
15	- SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA
16	- TERMOPARES

TABELA 01 - Lista de equipamentos e instrumentos, do sistema de desidrogenação catalítica do isopropanol.

catalisador	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO	
	alimentação	100 % Ip	100 % Ip	100 % Ip
pressão total	1.0 atm	1.0 atm	1.0 atm	1.0 atm
W/Fa	3.5 g.h/mol	3.2 g.h/mol	3.2 g.h/mol	3.2 g.h/mol
massa de catal.	1.0 g	0.5 g	0.5 g	0.5 g
Temp. °C	X(%)		X(%)	
360	21.0		59.1	
380	27.3		58.9	
360	21.6		49.3	

Tabela 02 - Resultados obtidos no teste de estabilidade com relação a temperatura em ambos os catalisadores.

catalisador		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO	
alimentação	100% de Ip	100% de Ip	100% de Ip
pressão total	1.0 atm	1.0 atm	1.0 atm
temperatura	360°C	360°C	360°C
massa do catal. 0.25g		massa do catal. 0.50g	
X(%)	W/Fa	X(%)	W/Fa
10.0	0.0	10.0	1.04
18.0	0.0	18.0	1.46
33.0	0.0	33.0	2.00
41.0	0.0	41.0	2.00
44.0	0.0	44.0	1.90
45.0	0.0	45.0	1.90

Tabela 03 - Dados obtidos para verificação da efeito difusivo externo para o catalisador Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO para uma alimentação de 100% de isopropanol.

catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$			
alimentação 100% Ip			
temperatura 360 °C			
pressão total 1,0 atm			
massa do catal. 1.0g		massa do catal. 0.50g	
X(%)	W/Fa	X(%)	W/Fa
12.4	2.00	15.6	2.50
15.2	2.50	19.2	3.00
21.6	3.50	23.2	3.50
28.8	4.10	28.0	4.00
44.0	6.70	31.2	5.00

Tabela 04 - Dados obtidos para verificação do efeito difusivo externo para o catalisador  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  para uma alimentação de 100% de isopropanol.

catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$			
alimentação 60% Ip em moles			
pressão total 1,0 atm			
temperatura 360°C			
massa do catal. 0.25g		massa do catal. 0.50g	
X(%)	W/Fa	X(%)	W/Fa
27.30	0.90	23.93	0.91
40.00	2.56	41.51	2.43
46.99	4.16	58.09	4.52
47.85	4.98		

Tabela 05 - Dados obtidos para verificação do efeito difusivo externo para o catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  para uma alimentação de 60% de isopropanol.

catalisador $Al_2O_3/ZnO$		alimentação 40% Ip em moles	
pressão total 1 atm.		temperatura 360°C	
massa do catal. 0.25g		massa do catal. 0.50g	
X(%)	W/Fa	X(%)	W/Fa
13.00	1.15	14.40	1.40
24.00	2.00	24.61	2.14
31.20	3.50	31.20	3.20
36.80	6.00	36.80	6.10

Tabela 06 - Dados obtidos para verificação do efeito difusivo externo para o catalisador  $Al_2O_3/ZnO$  para uma alimentação de 40% de isopropanol.

catalisador $Cr_2O_3/ZnO$		alimentação 60% Ip	
temperatura 360°C		pressão total 1 atm.	
massa do catal. 1.0g		massa do catal. 0.50g	
X(%)	W/Fa	X(%)	W/Fa
13.00	1.46	14.40	1.55
24.00	3.00	24.61	3.05
31.20	4.90	31.20	4.90
46.80	6.60	36.80	6.40

Tabela 07 - Dados obtidos para verificação do efeito difusivo externo para o catalisador  $Cr_2O_3/ZnO$  para uma alimentação de 60% de isopropanol.

catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$			
alimentação 40% Ip em moles			
temperatura 360°C			
pressão total 1 atm.			
massa do catal. 1.0g		massa do catal. 0.50g	
X(%)	W/Fa	X(%)	W/Fa
22.0	2.00	22.8	2.25
28.0	3.50	34.8	3.50
48.8	5.50	44.0	5.50
51.2	6.70	50.0	6.50

Tabela 08 - Dados para verificação da existência do efeito difusivo externo no catalisador  $\text{Cr}/\text{ZnO}$  para uma alimentação de 40% de isopropanol.

catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$			
alimentação 100% Ip			
temperatura 360°C			
pressão total 1,0 atm			
	W/Fa 2,0	W/Fa 4,25	W/Fa 6,0
temp. (°C)	X(%)	X(%)	X(%)
300	17.62	20.00	20.00
310	22.54	24.10	24.50
320	27.41	29.59	30.58
330	32.30	35.00	37.20
340	37.30	40.00	42.80
350	42.09	44.50	48.00
360	47.00	51.00	54.00

Tabela 09 - Dados para determinação da temperatura inicial da reação para catalisador  $\text{Al}/\text{ZnO}$  para diversos valores de fator de tempo W/Fa.



catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$			
alimentação	100% Ip		
temperatura	360 °C		
pressão total	1.0 atm		
	W/Fa = 2.1	W/Fa = 3.60	W/Fa = 8.0
temp. (°C)	X(%)	X(%)	X(%)
300	12.0	15.0	17.2
310	15.3	20.5	24.6
320	18.0	24.0	29.6
330	22.6	28.1	34.3
340	26.0	32.0	40.6
350	28.7	36.6	45.0
360	32.6	41.3	51.8

Tabela 10 - Variação da composição de isopropanol convertido conversão com a temperatura para diversos valores de W/Fa.

catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$							
alimentação	100% Ip						
pressão	1.0 atm.						
massa do catal.	0.50g						
Temp. °C	300	310	320	330	340	350	360
Vo mol/h	0.132	0.198	0.237	0.270	0.302	0.325	0.345

Tabela 11 - Variação da velocidade inicial de reação com a temperatura para catalisador Al/ZnO.

Tabela 12 - Variação da velocidade inicial de reação com a temperatura para o catalisador Cr/ZnO.

catalisador $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$	
alimentação	100% Ip
pressão total	1.0 atm.
massa do catal.	1.0g
temp °C	Vo mol/h
300	0,090
310	0,116
320	0,140
330	0,160
340	0,185
350	0,202
360	0,225

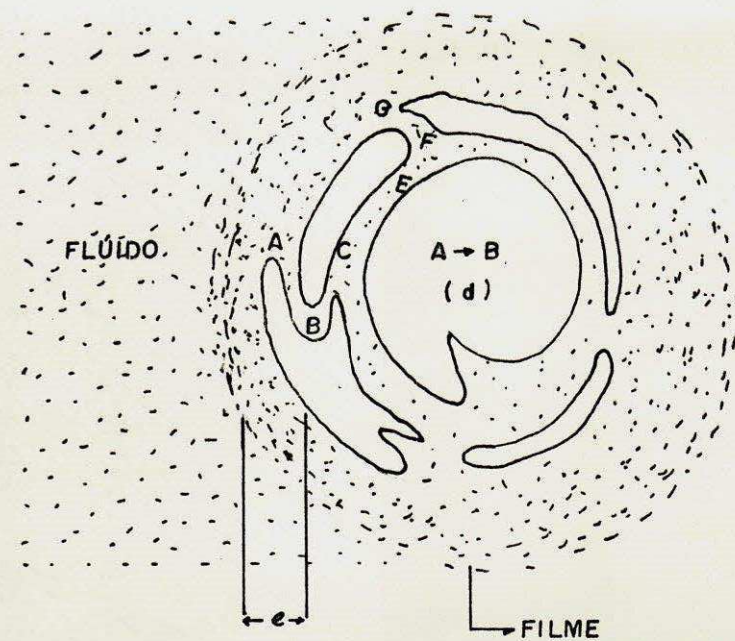


Fig. 01 Etapas do processo: (A) Difusão Externa de Reagentes; (B) Difusão Interna de Reagentes; (C) Adsorção de Reagentes; (d) Reação Química na Superfície do Catalisador; (E) Desorção dos Produtos; (F) Difusão Interna dos Produtos; (G) Difusão Externa dos Produtos.

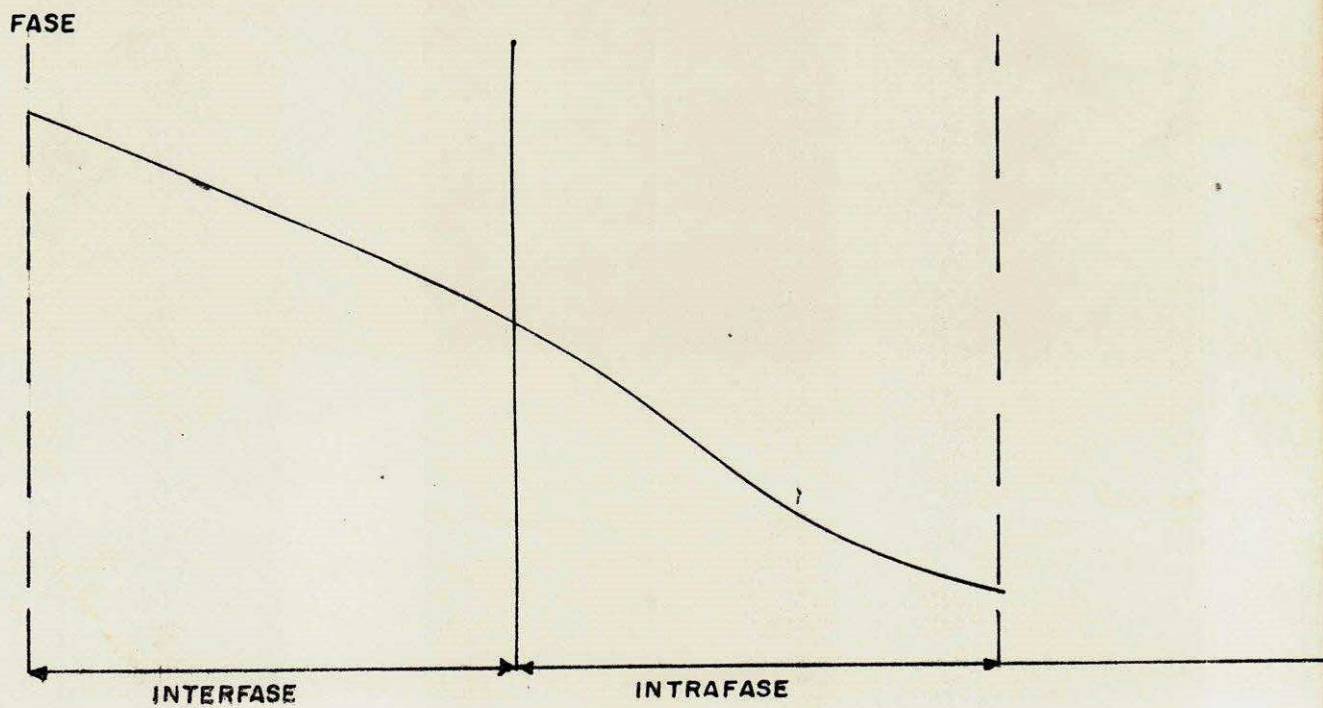
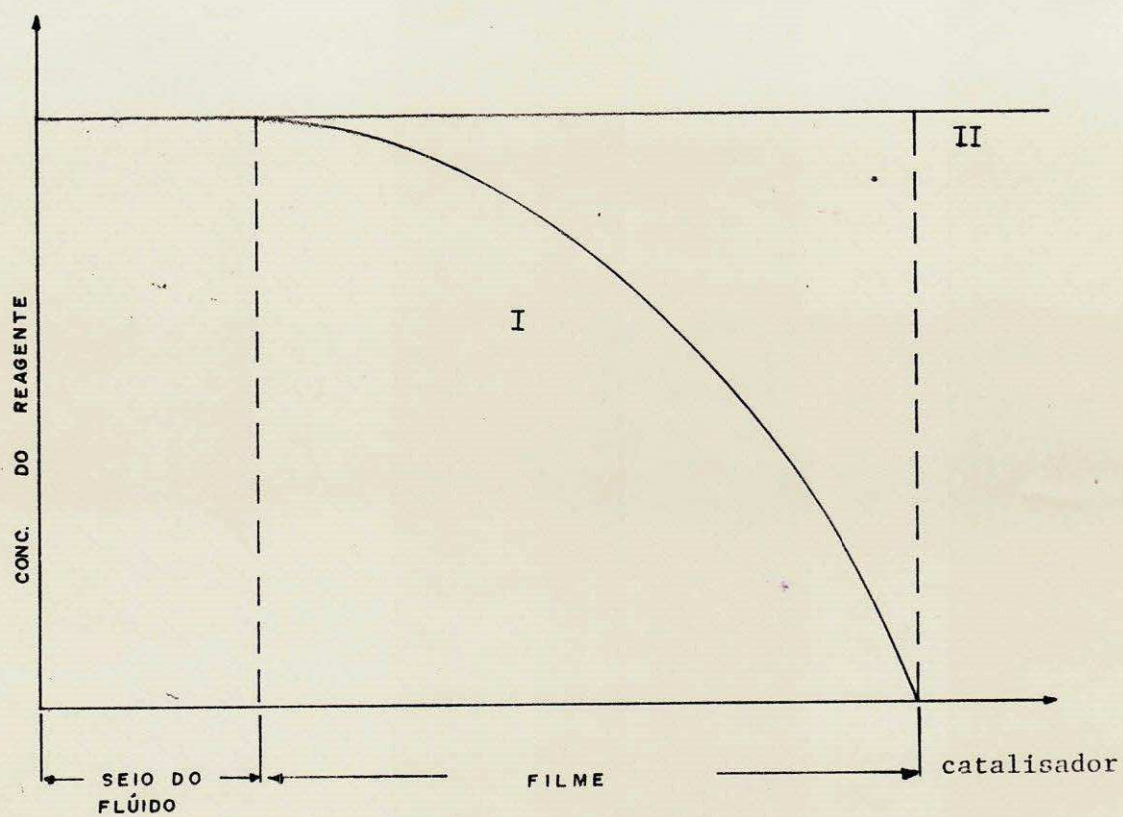


Fig. 02 Gradientes de Inter-Intrafase



I - TRANSPORTE EXTERNO DE MASSA.

II - REAÇÃO QUÍMICA NA SUPERFÍCIE

Fig. 03 Perfís de Concentração de Reagentes

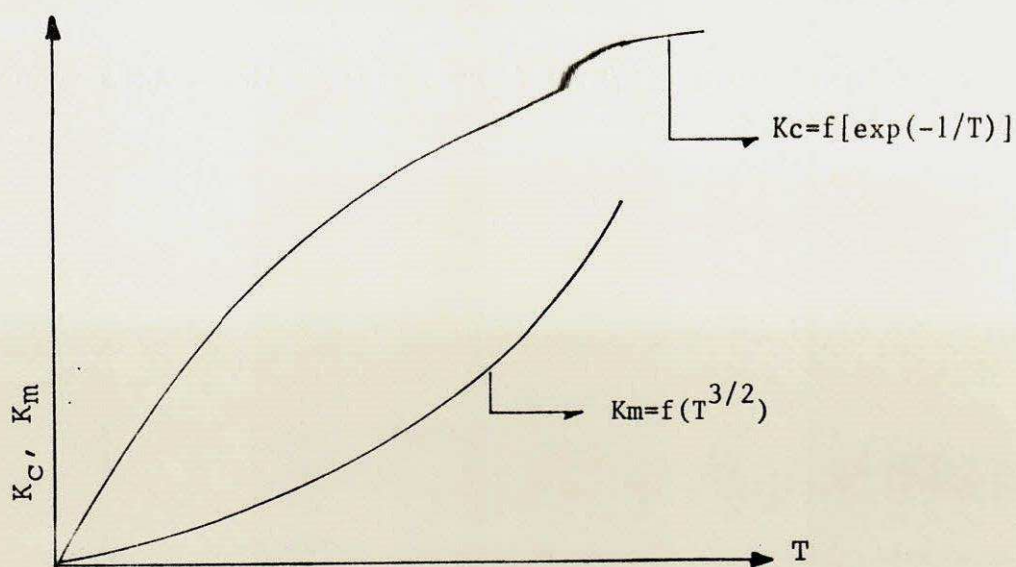


Fig. 04 Comportamento do  $K_c$  e  $K_m$  com a Temperatura

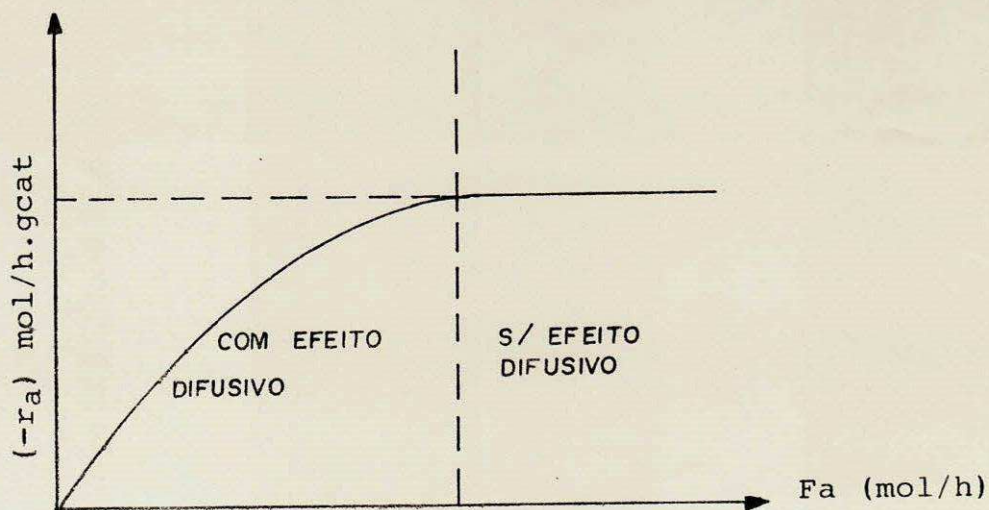


Fig. 05 Influência do fluxo de Reagente sobre a Velocidade da Reação

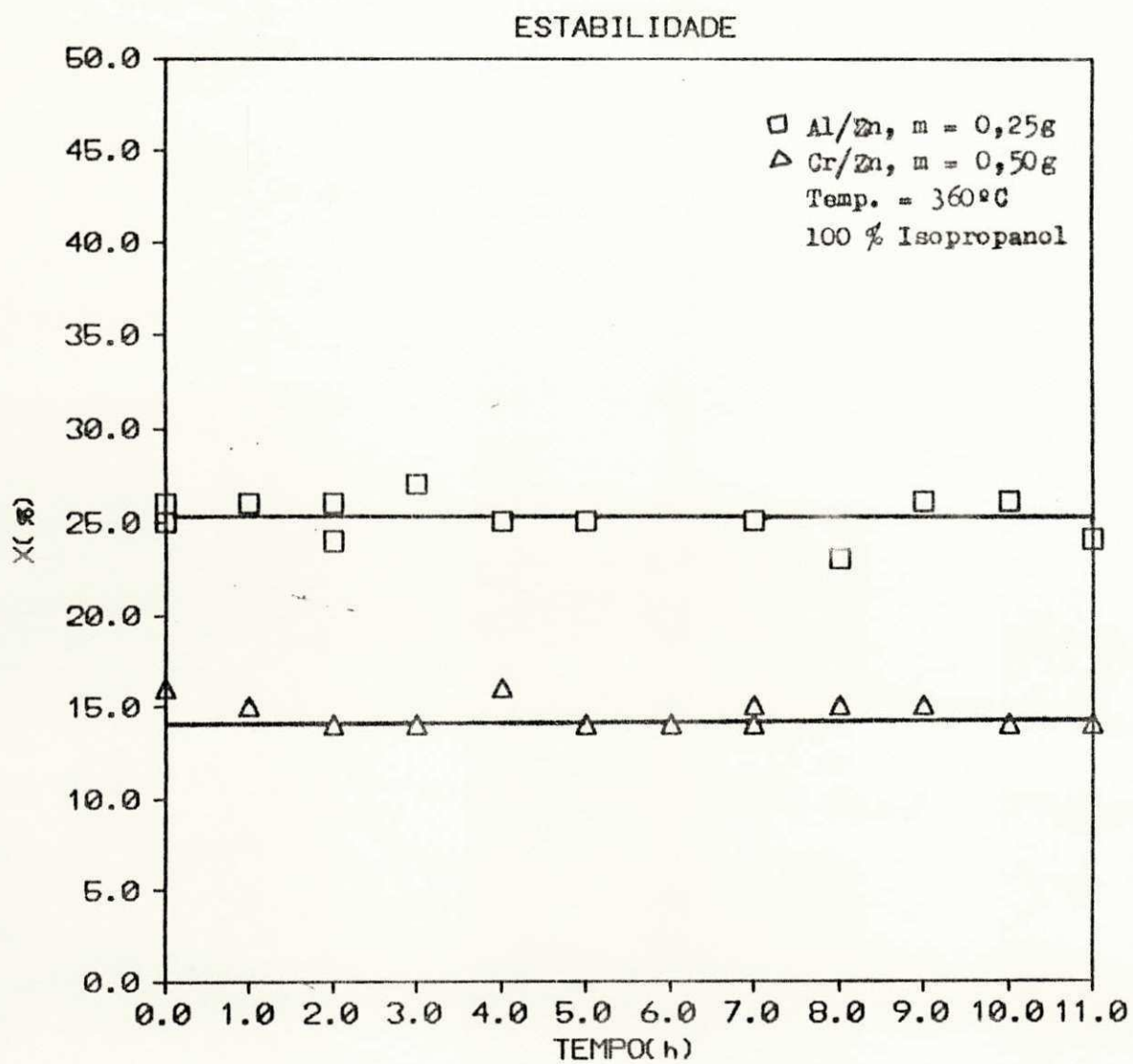


FIGURA 7 - Verificação da estabilidade dos catalisadores Al/Zn e Cr/Zn com relação ao tempo de ensaio.

### VERIFICAÇÃO DO EFEITO DIFUSIVO

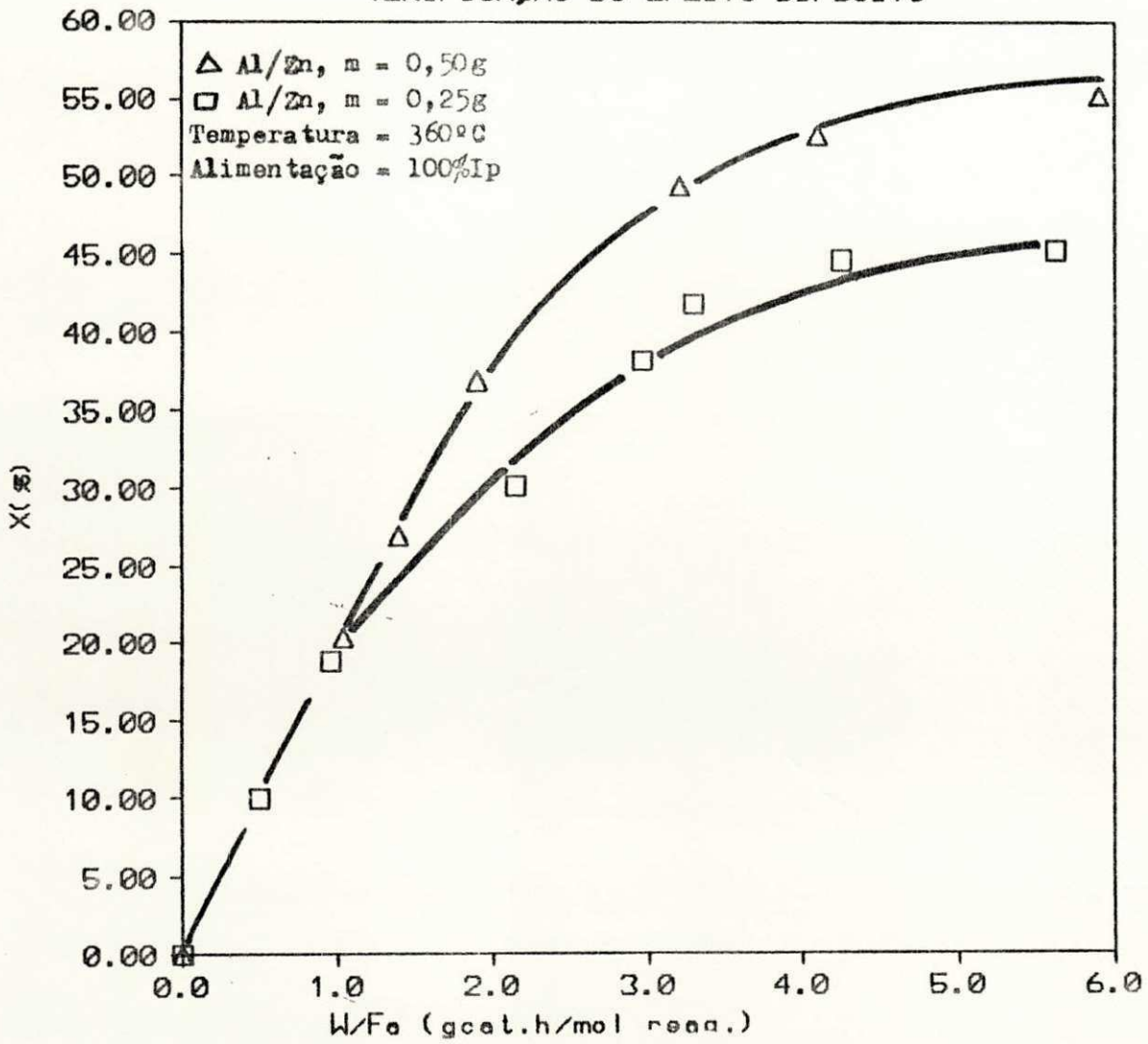


FIGURA 8 - Verificação do efeito difusivo externo para o catalisador  $Al_2O_3/ZnO$  para uma alimentação de 100% de Ip.

VERIFICAÇÃO EFEITO DIFUSIVO

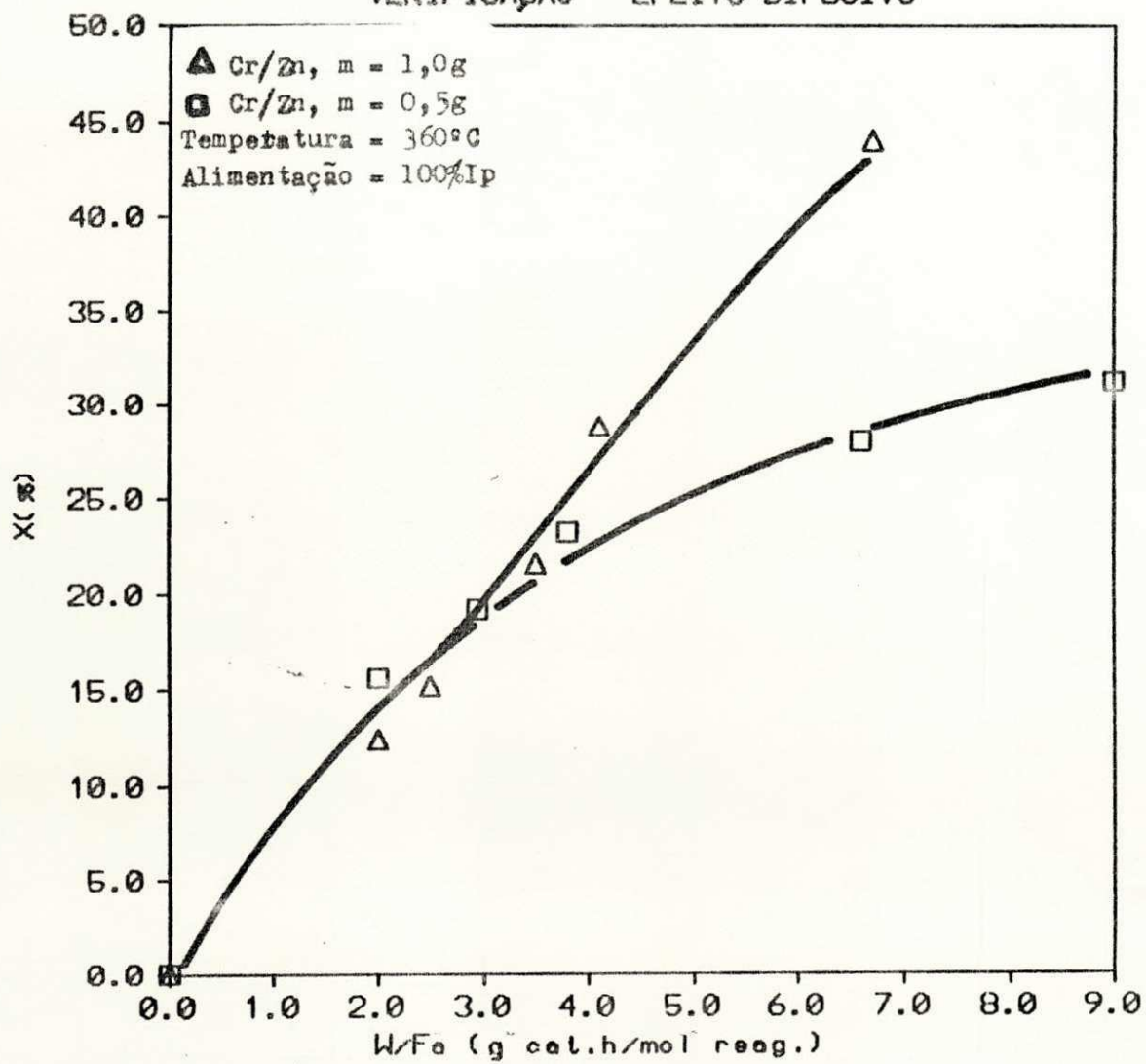


FIGURA 9 - Verificação do efeito difusivo externo para o catalisador  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  para uma alimentação de 100% de Ip.

VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO ÁLCOOL

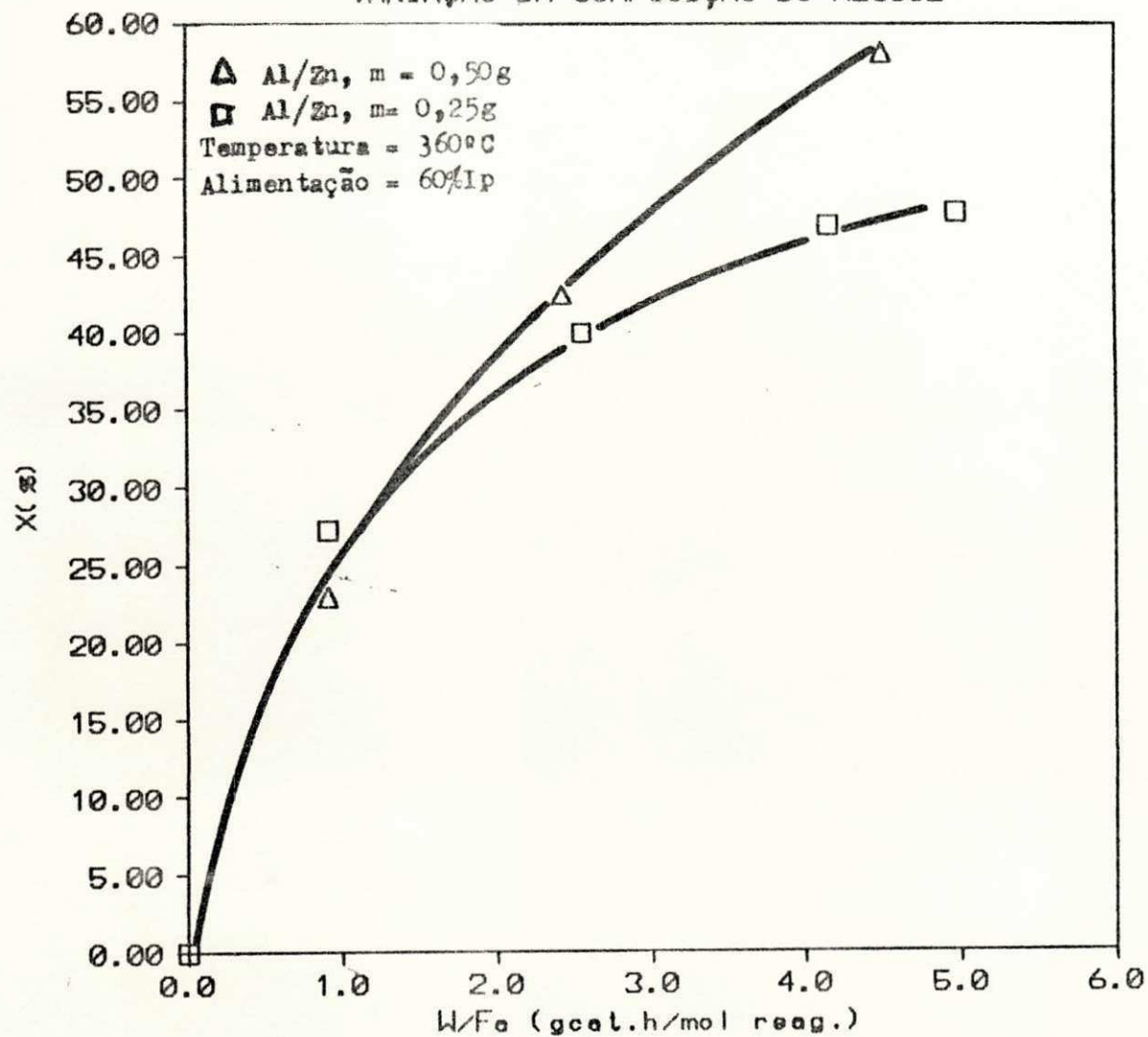


FIGURA 10 - Verificação do efeito difusivo externo para o catalisador  $Al_2O_3/ZnO$  para uma alimentação de 60% de Ip.



### VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO

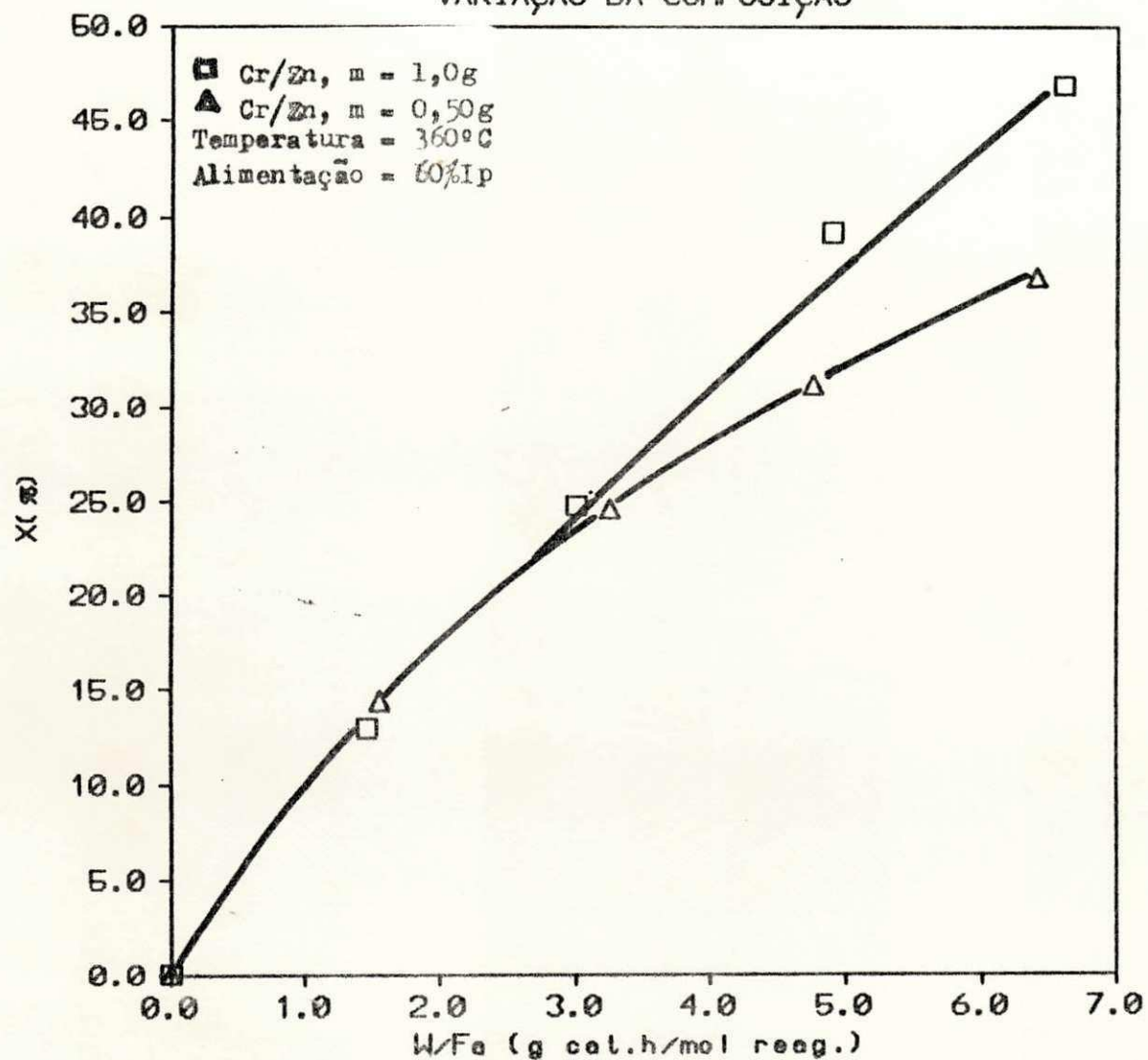


FIGURA 11 - Verificação da existência do efeito difusivo externo no catalisador  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  para uma alimentação de 60% de isopropanol.

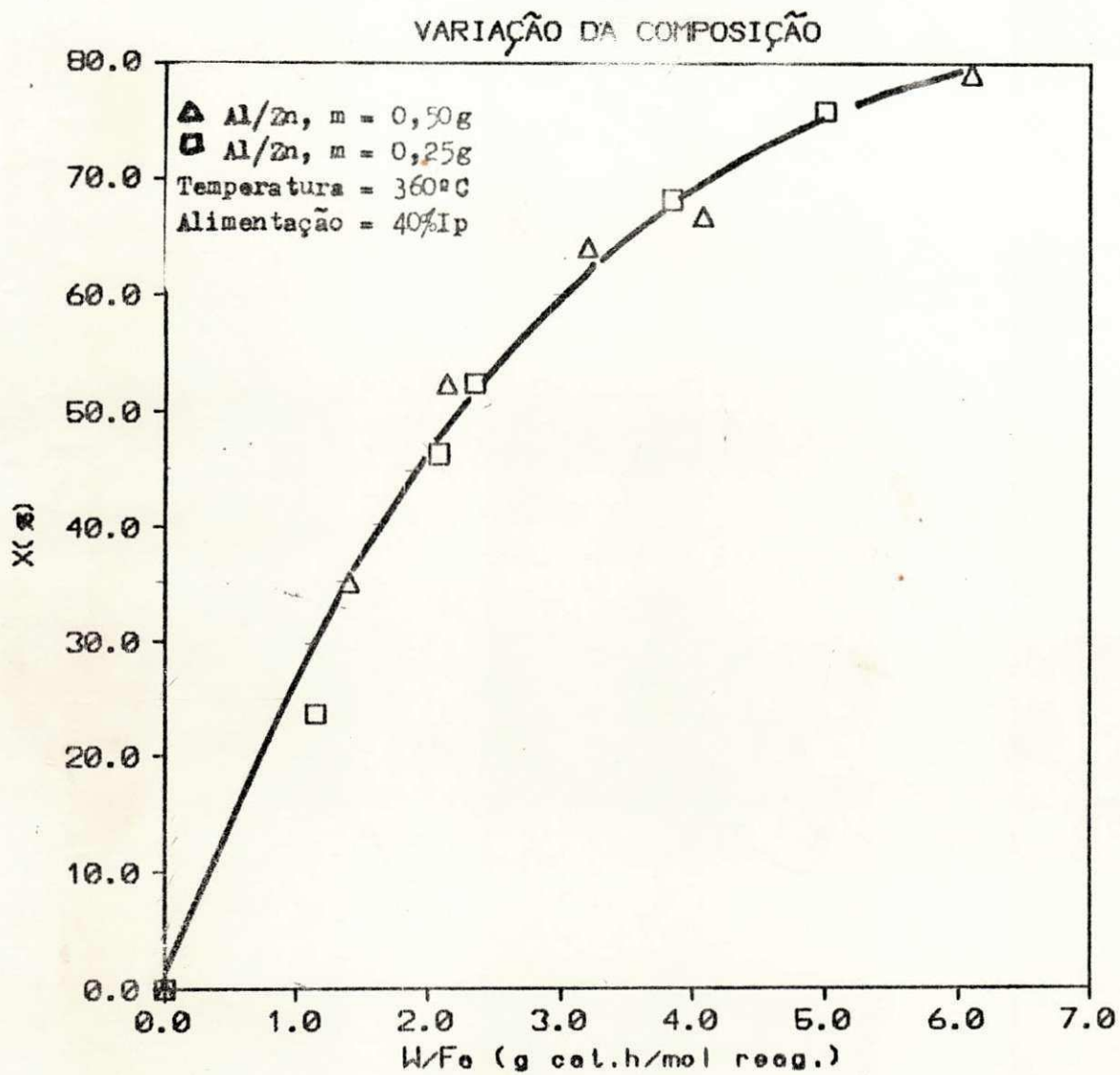


FIGURA 12 - Verificação da existência do efeito difusivo externo no catalisador  $Al_2O_3/ZnO$  para uma alimentação de 40% de isopropanol.

### VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO

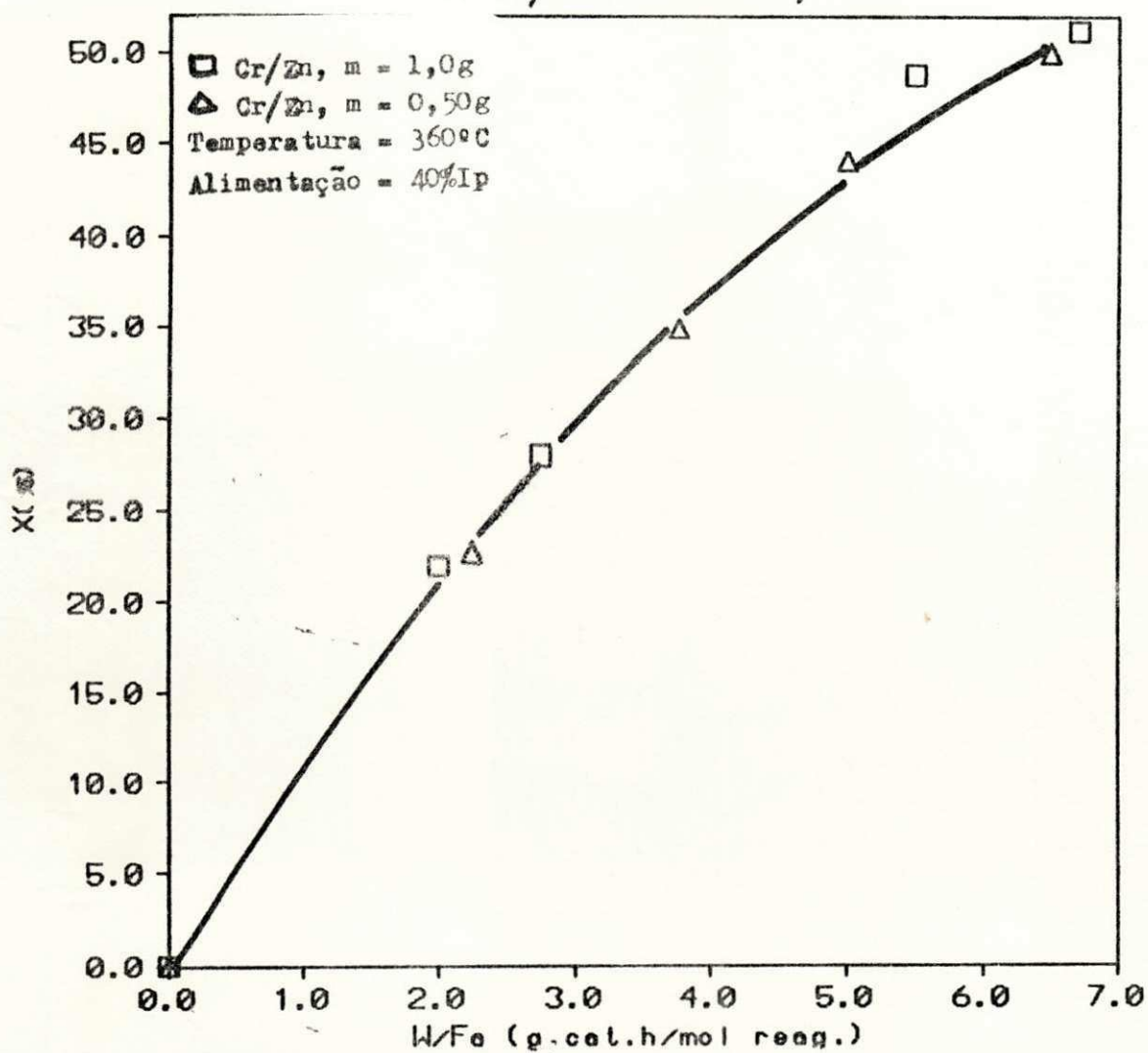


FIGURA 13 - Verificação da existência do efeito difusivo externo no catalisador  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  para uma alimentação de 40% de isopropanol.

### EFEITO DA TEMPERATURA

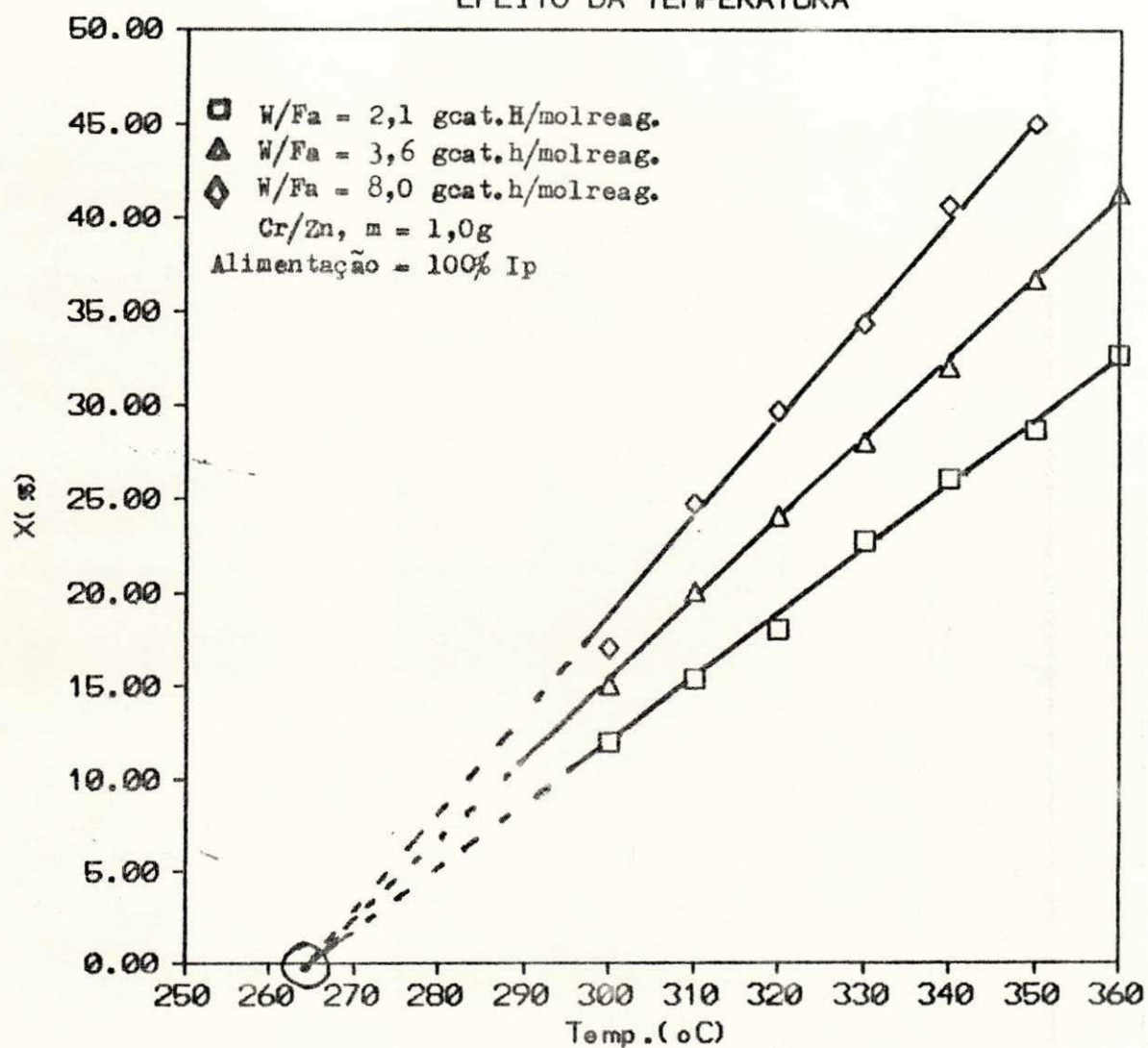


FIGURA 14 - Determinação da temperatura inicial da reação para o catalisador  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  para diversos valores de W/Fa.

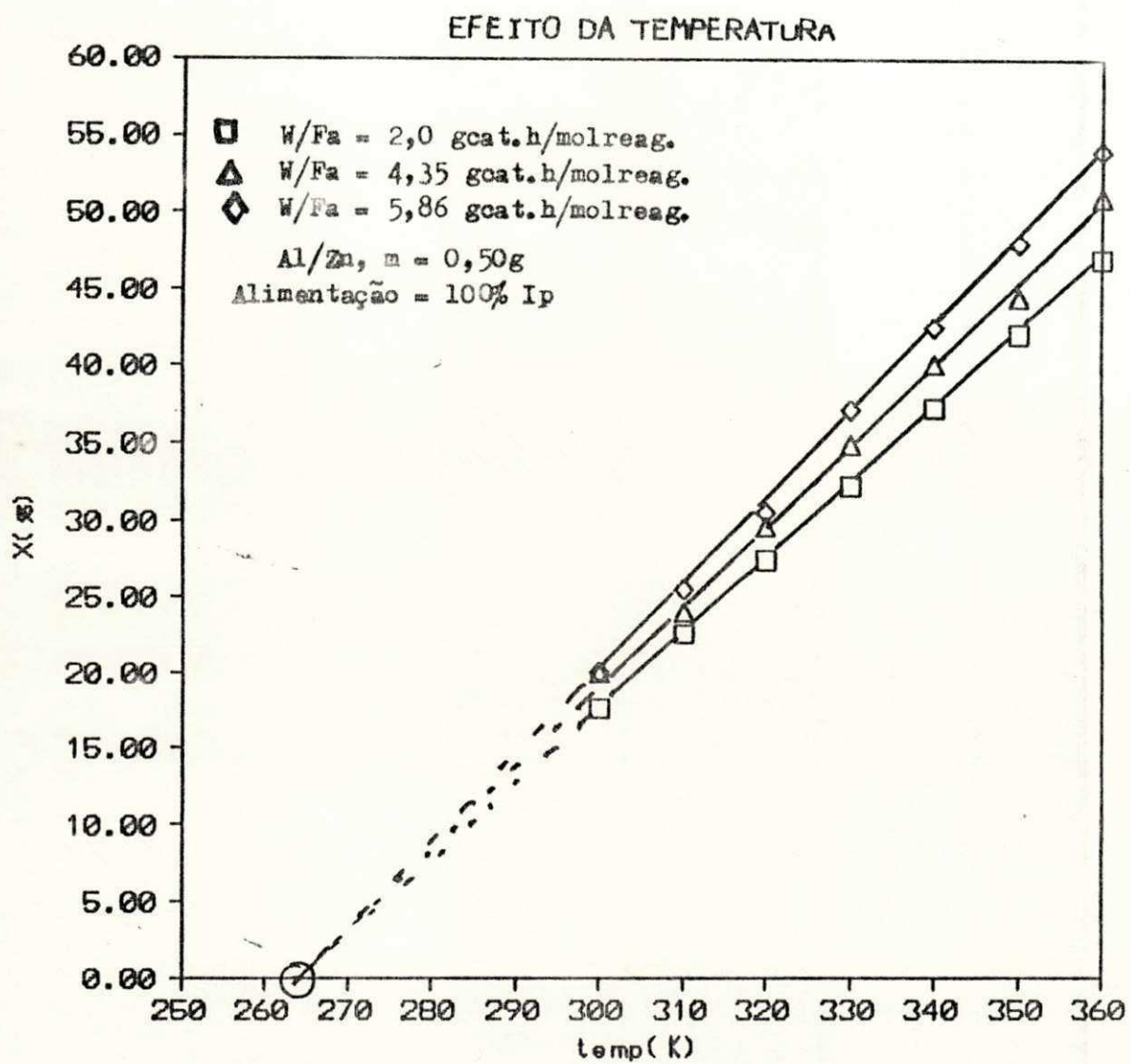


FIGURA 15 - Determinação da temperatura inicial da reação para o catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  para diversos valores de W/Fa.

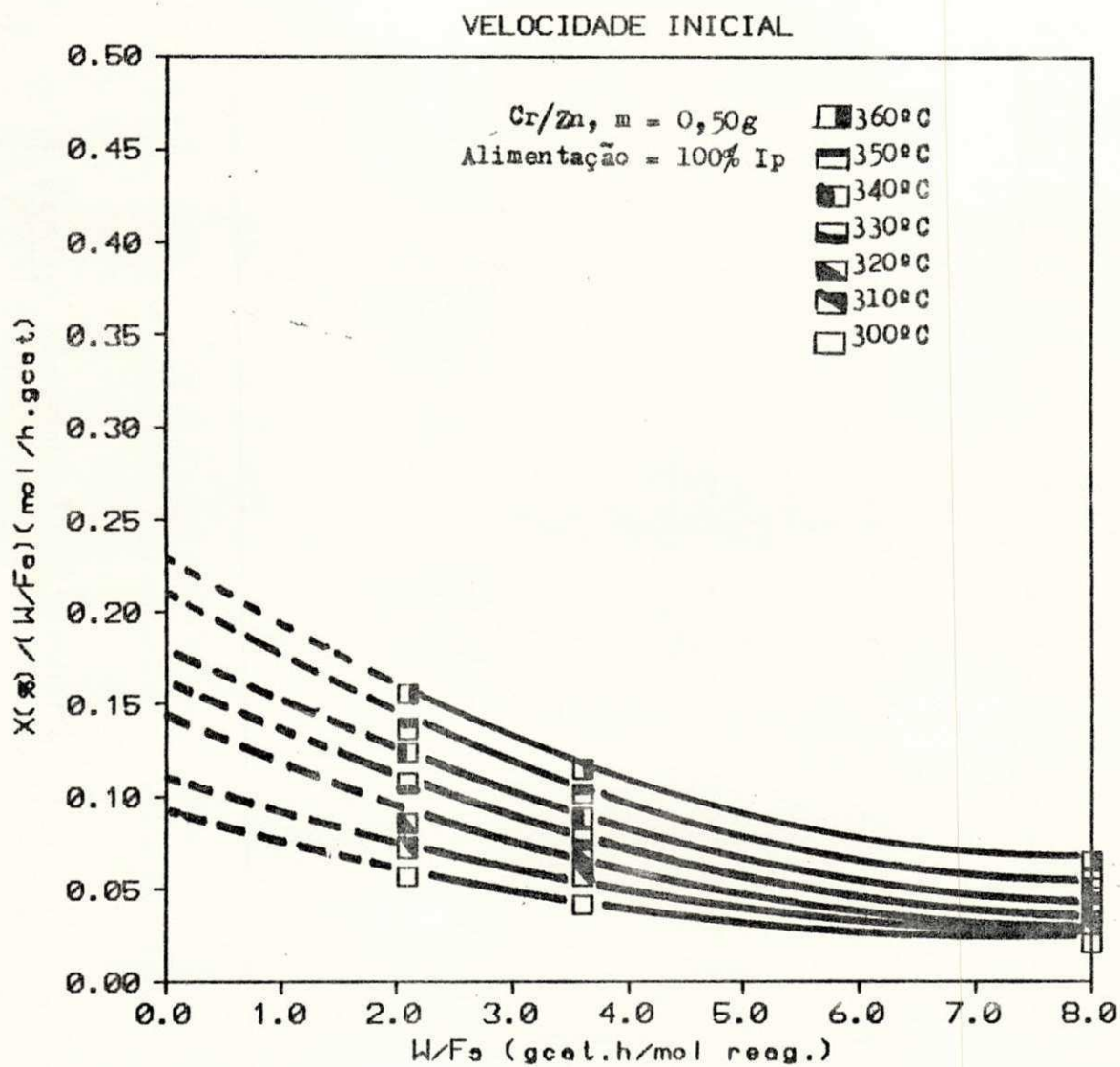


FIGURA 16 - Curvas de determinação das velocidades iniciais  $V_0$  para cada temperatura para o catalisador  $Cr_2O_3/ZnO$ .

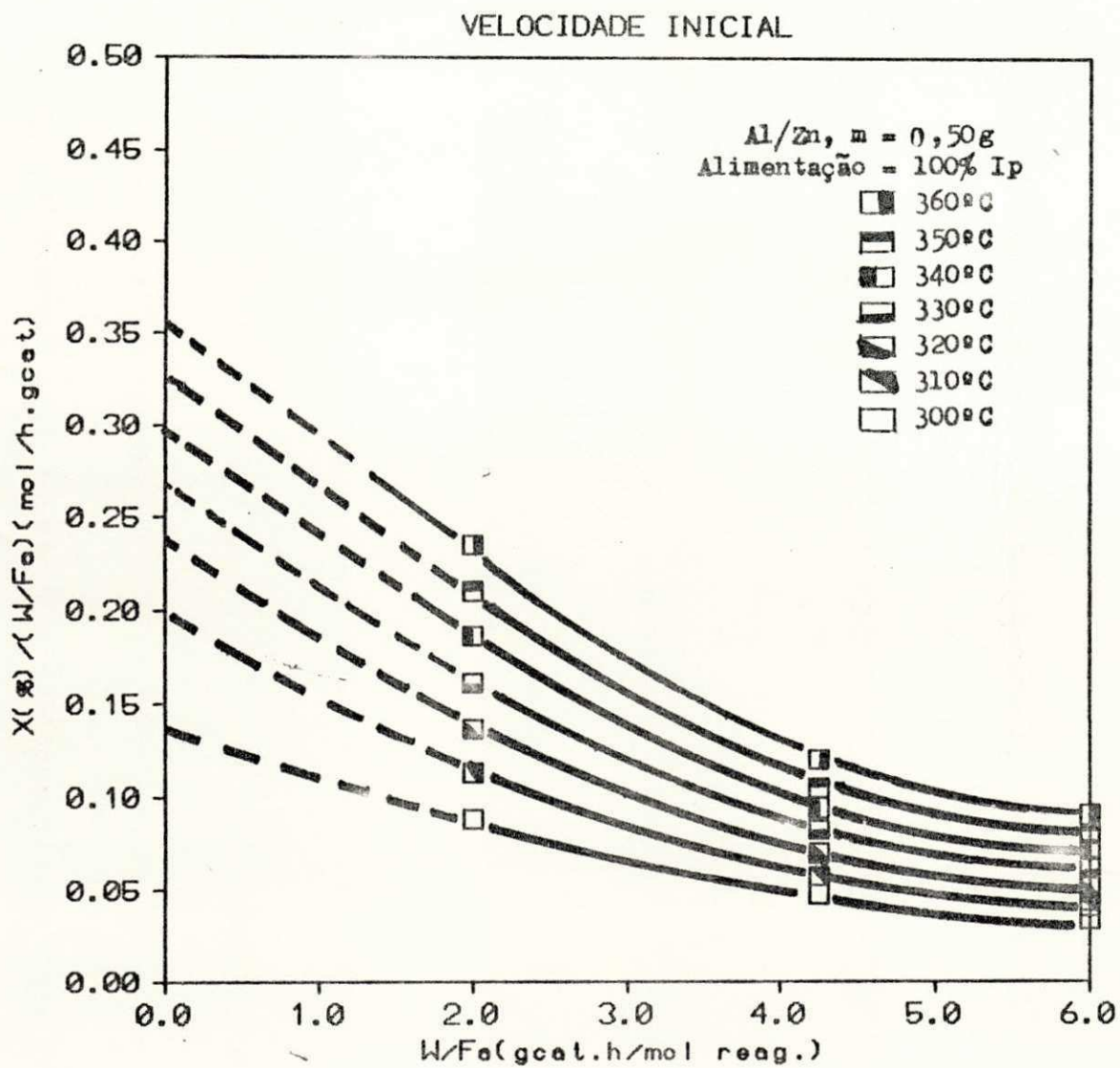


FIGURA 17 - Curvas de determinação das velocidades iniciais  $V_0$  para cada temperatura para o catalisador  $Al_2O_3/ZnO$ .

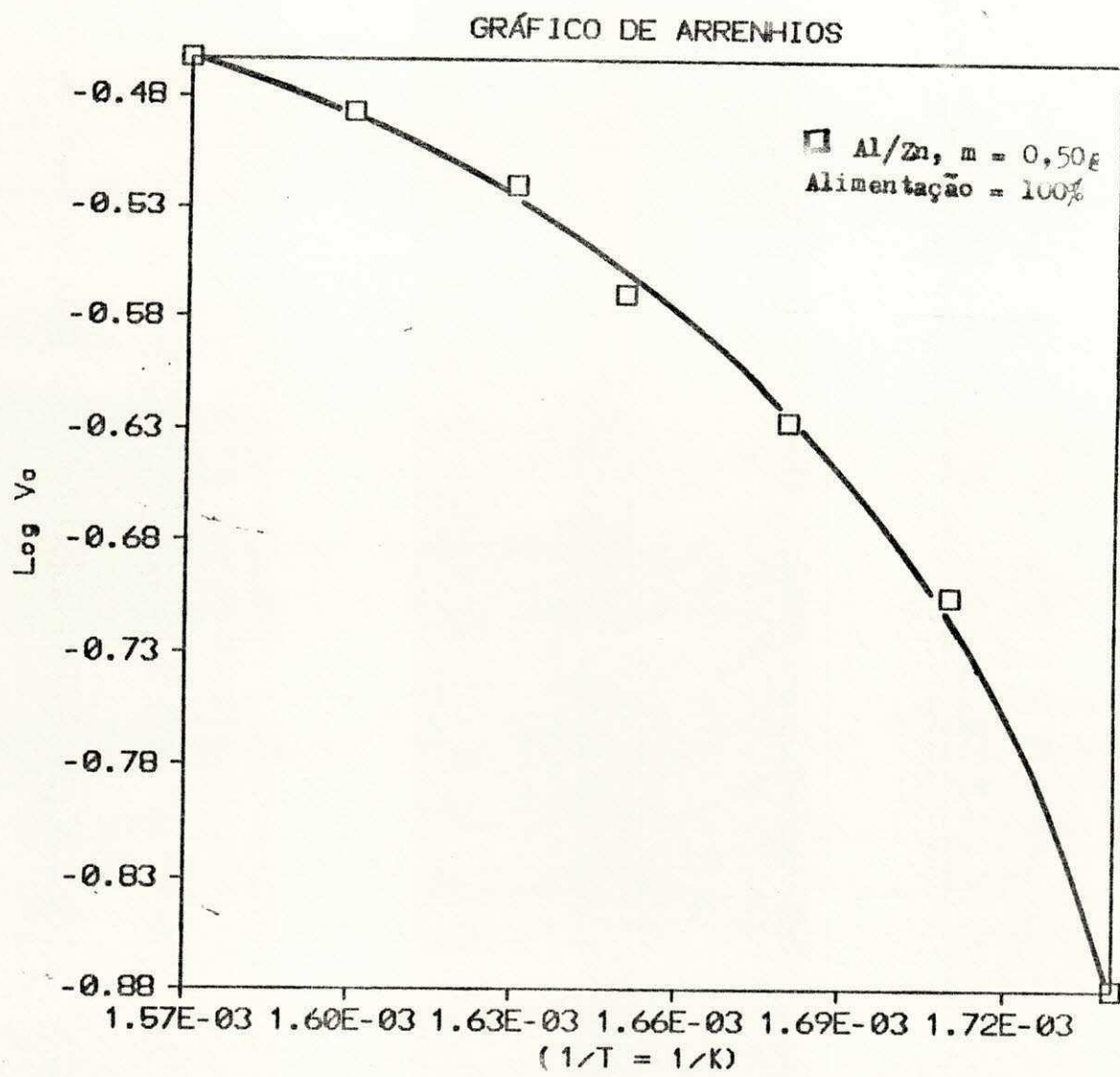


FIGURA 18 - Curva do Log ( $V_a$ ) versus  $1/T$  para o catalisador  $Al_2O_3/ZnO$ .



GRÁFICO DE ARRENIHOS

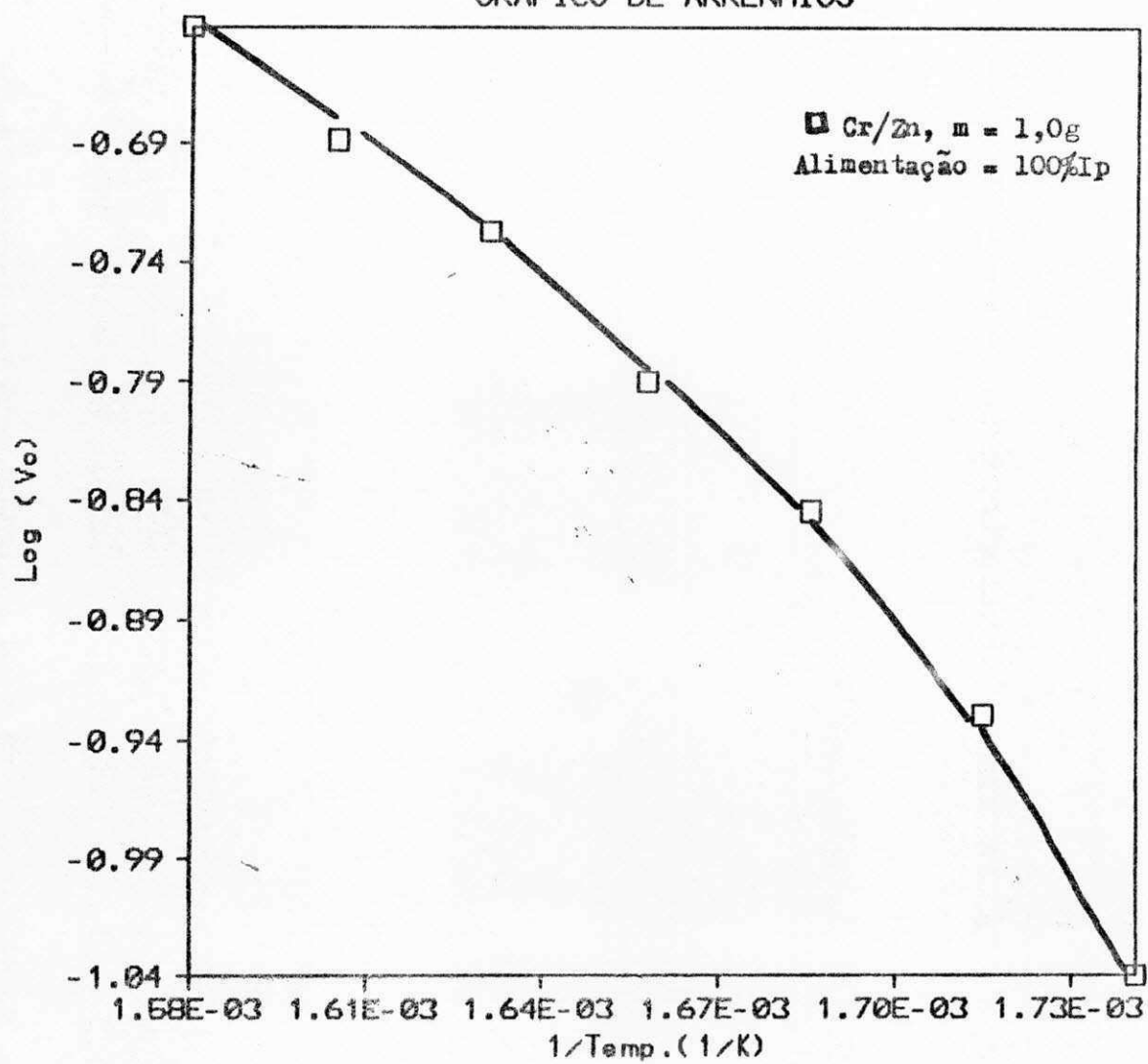


FIGURA 19 - Curva do Log (Vo) versus 1/T para o catalisador  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ .

## APÊNDICE I

Determinação da conversão percentual do isopropanol através da taxa de evolução do gás hidrogênio originado da reação de desidrogenação do álcool.

A reação de desidrogenação do isopropanol pode ser escrita da seguinte maneira:



a estequiometria da reação indica uma relação de 1 mol de isopropanol para 1 mol de hidrogênio e 1 mol de acetona, logo, a capacidade de conversão da desidrogenação do isopropanol é igual a capacidade de formação de hidrogênio. Assim sendo, a conversão do isopropanol será calculada a partir do número de moles de hidrogênio formado durante a reação.

### I.1 - Cálculo do fluxo molar de álcool (Fa).

a) Propriedades físicas do isopropanol a 25 °C :

Densidade (d) = 0,7812 g/ml

Massa Molecular (PM) = 60,10 g/mol

$d / PM = 0,7812 / 60,10 = 0.01299 \text{ mol/ml}$

Para um fluxo qualquer de alimentação (F) em ml/h, teremos um fluxo molar (Fa) em moles por segundo dado por :

$$F_a = F \cdot 0,01299/3600 = F \cdot 3,6106 \times 10 \text{ moles/seg}$$

I.2 - Cálculo do número de moles de hidrogênio a 25 °C e 1 atm.

1 mol de  $H_2$  ocupa 22,4 l a 273,15 K logo, determina-se o volume ocupado a 298,15 K por:

$$V_1/V_2 = T_1/T_2 \implies 22,4/V_2 = 273,15/298,15 \implies$$

$$V_2 = 24,4512 \text{ l}$$

se 1 mol de  $H_2$  a 25 °C -----ocupa----> 24,4512 l

n moles de  $H_2$  -----ocuparão----->  $V$  ( em ml de  $H_2$  )  $\cdot 10^{-3}$

onde  $n$  é o número de moles de  $H_2$  produzidos

$$n = \frac{V_{H_2} \text{ (em ml)}}{24,4512 \text{ l.mol}} \cdot 10^{-3}$$

I.3 - Cálculo da conversão percentual X(%) do isopropanol em função da taxa de evolução do gás hidrogênio.

A conversão do isopropanol é calculada pela seguinte equação:

$$X(\%) = \frac{\text{número de moles de isopropanol consumido } I_{pc} \text{ /s}}{\text{número de moles de isopropanol inicial } (n_i) \text{ /s}} \times 100$$

O número de moles de isopropanol consumido por unidade de tempo será igual ao número de moles de hidrogênio formado por unidade de tempo, ou seja,

$$n = \frac{C \cdot V \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{24,4512}}{I_{pr} \cdot \text{tempo}(s)} \quad \frac{(\text{em ml}) \quad (\text{l/mol de H}_2)}$$

O número de moles de isopropanol inicial/s será igual ao fluxo de alimentação (moles/s), isto é:

$$n = \frac{F(\text{ml/h}) \text{ de isopropanol} \cdot 3,61 \times 10^{-6} \text{ moles} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}}{I_{pi} \cdot \text{tempo}(s)}$$

portanto:

$$X(\%) = \frac{1132,6954 \cdot V(\text{ml})}{F(\text{ml/h}) \cdot \text{tempo}(s)}$$

## APÊNDICE II

Deteminação da composição da mistura Isopropanol(Ip) - Nitro-  
gênio(N ) em moles.  
2

II.1 - Determinação dos fluxos molares

O fluxo molar de isopropanol por segundo é dado por:

$$F_a = F(\text{ml/h}) \cdot 3,605 \times 10^{-6} \text{ (h.mol.ml.s)}^{-1}$$

O fluxo molar de N por unidade de tempo é dado por:  
2

$$F_N = F(\text{ml/s}) / V_o(\text{ml/mol})$$

logo,

se 1 mol de N ocupa o volume de 22,4 l a 273,15 K, o volume  
ocupado por 1 mol a 298,15 K será dado por:

$$V_o = \frac{22,4(\text{l/mol}) \cdot 298,15(\text{K}) \cdot 1000(\text{ml})}{273,15(\text{K}) \cdot 1(\text{l})}$$

$$V_o = 24,45 \times 10^3 \text{ (ml/mol)}$$

daí,

$$F_N = F(\text{ml/s}) / 24,45 \times 10^3 \text{ (ml/mol)}$$

II.2 - Determinação da fração molar do isopropanol no reator.

Considerando que as propriedades da mistura permaneçam constantes no interior do reator, temos:

$$Y(\%) = \frac{F_a(\text{moles/s})}{F_a(\text{moles/s}) + \frac{F}{N}(\text{moles/s})}$$

Ip

## REFERÈNCIA BIBLIOGRÀFICA

- 1 - MOHLYONOV, D. I. P..Catalyst Technology. MIR Publishers Moscow, (1976), 10-21.
- 2 - BOND, C. G.. Heterogeneous Catalysis. Oxford University Press, (1974), 66-114.
- 3 - SCHLATTER, J.C., SINKEVITCH, R.M. and MITCHELL, P.J.. "Laboratory Reactor System for Three-Way Automotive Catalyst". I E C Prod. Res. Dev., 22, 51-56, 1983.
- 4 - HERZ, R.. "Dynamic Behavior of Automotive Catalysts. 1. Automobile Exhaust Catalysts with Cycled Feedstreams". I E C Prod. Res. Dev., 22, 45-51, 1983.
- 6 - PEPE, F., ANGELETTI, C. and ROSSI, S.. "Catalytic Behavior and Surface Chemistry of the ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System for the Decomposition of 2-Propanol". J. Catal. 118, 1-9 (1989).
- 7 - ANDREW, S. P. S.. "Catalyst Handbook". Welf Scientific Books, London, (1970), 255-267.
- 8 - RITCHIE, A. W., HAWTHORN, R.D. and NIXON, A.C.. "Dehydrogenation of Hydrocarbons Over Chromia - Alumina Catalyst in the Absence of Added Hydrogen". I E C Prod. Res. Dev., 4, No 2, 129-136, 1965.
- 9 - RAVI, S. and RAGHUNATHAN, T.S.. " Dehydrogenation of Butan-2-ol on Zinc Oxide Catalyst: A Continuous Stirred Tank Reactor Study". Ind. Eng. Chem. Res., 27, 2050-2055, 1988.

- 10 - CIOLA, R.. "Fundamentos de Catálise". Editora da Universidade de São Paulo, (1981), 334-351.
- 11 - REEVE, W. AND ADKINS, H.. "Catalytic Dehydrogenation of Alcohols in the Liquid Phase Using Ethylene as a Hydrogen Acceptor". *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2874-2876, 1940.
- 12 - DUNBAR, R.E. and ARNOLD, M.R.. "Catalytic Dehydrogenation of Primary and Secondary Alcohols With Copper-Chromium Oxide". *J. Org. Chem.*, **10**, 501-504, 1945.
- 13 - DUNBAR, R.E.. "Preparation and Use of Copper - Chromium-Oxide Catalysts in Dehydrogenations". *J. Org. Chem.*, **03**, 242-245, 1938.
- 14 - BAUMGARTNER, J. B.. "Influência dos Métodos de Preparação de Catalisadores CuO/ZnO na Desidrogenação do Isopropanol", Iese de Mestrado, Depto de Eng. Química. UFPb, 1985.
- 15 - BASTOS, M. M.. "Preparação e Atividade Catalítica de Catalisadores de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO na Reação de Desidrogenação do Isopropanol". Iese de Mestrado, Depto de Eng. Química. UFPb, 1989.
- 16 - MARQUES da SILVA, A., FOSSY, M.F. e SWARNAKAR, R.. "Desidrogenação Catalítica do Isopropanol Sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO: Transporte de Massa Externa". Anais da 42a Reunião Anual da SBPC. 85-86, Porto Alegre - 1990.
- 17 - LE PAGE, J.F., et alli., "Applied Heterogeneous Catalysis". Editions Technip - Paris, (1987), 3 - 15.



- 18 - LEVENSPIEL, O.. " Engenharia das Reações Químicas" ,  
 Editora Edgard Blócher, São Paulo, v.2, (1974), 384-409.
- 19 - BORWANKAR, R. P. AND WASAN, D.. " Effect of Surfactants  
 on Interphase Solute Transport. A Theory of Interfacial  
 Resistance". I E C & Eund. , 25, 662-668, 1986.
- 20 - Carberry, J. J.. " Chemical and Catalytic Reaction  
 Engineering, ( L. Lapidus and N. R. Amundson ed. )  
 ,Prentice - Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1977.  
 194 - 241.
- 21 - FORNI, L., ZANDERIGHI, L. AND CARRÁ, S.. " Kinetic Study  
 of 1-Butene Isomerization on Alumina at 510-550 oC". J.  
 Catal. ,12 ,298-306, 1968.
- 22 - MIRÓ, E. E., LOMBARDO, E. A. AND PETUNCHI, J. O.. "   
 Diffusion Limitations in CO Oxidation Over Cu-  
 Mordenite". J. Catal., 100, 204-207, 1987.
- 23 - SMITH, J. M.. "Chemical Engineering Kinetics", 2a Edição,  
 McGraw Hill Book Co., New York (1970), 357-398.
- 24 - Hill, Jr., C. G.. "An Introduction to Chemical Enginee-  
 ring Kinetic and Reactor Desing", John Wiley & Sons, New  
 York (1979), 480-485.
- 25 - OLSON, R. W., SCHULER, R. W. and SMITH, J. M..  
 "Catalytic Oxidation of Sulfur Dioxide: Effect of Diffu-  
 sion". Chem. Eng. Progress, 46,(12), 614-624, 1950.

- 26 - MCKAY, G., MCKEE, S. and WALTERS, H. R. J.. "Solid-Liquid Adsorption Based on External Mass Transfer, Macropore and Micropore Diffusion". *Chemical Engineering Science*, **42**, (5), 1145-1151, 1987.
- 27 - PEEL, R. G., BENEDEK, A. and CROWE, C.M.. "Branched Pore Kinetic Model for Activated Carbon Adsorption". *A.I.Ch.E. J.*, **27**, 26-30, 1981.
- 28 - GONZO, E. E. and GOTTIFREDI, J. C.. "General Diagnostic Criteria for Transport Limitation in Porous Solid". *J. Catal.*, **83**, 25-31, 1983.
- 29 - WHITAKER, S.. "Transient Diffusion, Adsorption and Reaction in Porous Catalysts: The Reaction Controlled, Quasi-Steady Catalytic Surface". *Chemical Engineering Science*, **41** (12), 3015-3022, 1986.
- 30 - MORBIDELL, M. and VARMA, A.. "Optimal Catalyst Activity Profiles in Pellets. 2. The Influence of External Mass Transfer Resistance". *I E C Fundam.*, **21**, 284-289, 1982.
- 31 - UNAL, A.. "Gaseous Mass Transport in Porous Media Through a Stagnant Gas". *I E C Res.*, **26**, 72-77, 1987.
- 32 - ACRIVOS, A. and CHAMBRE, P.L.. "Laminar Boundary Layer Flows With Surface Reactions". *I E C*, **42**, (6), 1025-1030, 1957.
- 33 - CARBERRY, J. J.. "On the Relative Importance of External-Internal Temperature Gradients in Heterogeneous Catalysis". *I E C Fundam.*, **14**, (2), 129-131, 1975.

- 34 - SATTERFIELD, C. N. and SHERWOOD, T.K.. "The Rule of Diffusion", Addison-Wesley Publishing Company, inc. , New York (1963), 1 - 117.
- 35 - DAWDEN, D. A. and BRIDGER, G. W.. "The Testing of Heterogeneous Catalysts". *Advances in Catalysis*, 9, 669-681, 1957.
- 36 - ZOTIN, J.L. e DELLA NINA, G.. "Desidratação Catalítica do Etanol :Efeitos Diffusivos Externos". *Rev. Bras. de Eng. Química*, 4,( 1) ,1986.
- 37 - ASTARITA, G.. "Mass Transfer With Chemical Reaction". Elsevier Publishing Company, London (1967), 2 - 4.
- 38 - DAMKÖHLER, G. Apud Cardoso, D.. "Introdução à Catálise...", op. cit. 39.
- 39 - CARDOSO, D.. "Introdução à Catálise Heterogênea". São Carlos Gráfica UFSCAR , São Paulo, 1987.
- 40 - HIRSCHFELDER, J.O., CURTISS, C.F. and BIRD, R.B.. "Molecular Theory of Gases and Liquids". John Wiley & Sons, New York (1964), 457 - 459.
- 41 - FUNAZUKURI, T., SILVESTON, P.L. and WAKAO, N.. "Ativation Energy of Heterogeneous Chemical Reaction Under External Transport Control". *Chemical Engineering Science*, 43, (7), 1713-1714, 1988.
- 42 - LEVENSPIEL, O.. "Engenharia das Reações Químicas". , Editora Edgard Blücher, São Paulo, v.1 , 1974. 23 - 25.

- 43 - MONTEIRO, J. L.P. . "Curso Especial de Catalisadores Metálicos", COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro ,1989.
- 44 - THOMSON, S.J. and WEEB, G.. "Heterogeneous Catalysis " , John Wiley & Sons, London (1968), 79 - 98.
- 45 - CHILTON, T.H. and COLBURN, A.P.. "I E C " , 26 , 1183, (1934) . op. cit. 43.
- 46 - WANG, Y.Y. et alli , op. cit. 43.
- 47 - PETROVIC, L.J. and THODOS , op. cit. 43.
- 48 - YOSHIDA, F., RAMASWAMI, D. and HOUGEN, O.. "Tempertures and Partial Pressures at the Surface of Catalyst Particles". *AIChE J.*, 8, (1), 5-11, 1965.
- 49 - CARBERRY, J.J., ARACIL, F.J., KENNE, C.N. and HIDAJAT, K.. "Laboratory Catalytic Studies: The Role of Transport Phenomena". *J. Catal.*, 105, 245-248, 1987.
- 50 - HISING, T. H. and THODOS, G.. "Mass-Transfer Factor From Actual Driving Forces For The Flow Of Gases Through Packed Beds ( $0.1 < Re < 100$ )". *Int. J. Heat Mass Transfer*, 20 , 331-340, 1977.
- 51 - CHAMBERS, R.P. and BOUDART, M.. "Lack of Dependence of Conversion on Flow Rate in Catalytic Studies". *J. Catal.*, 6, 141-145, 1966.
- 52 - SACHETT, C. M. M., DA SILVA, P. N., LAM, Y. L., DUFAUX, FRETU, R. et PRIMET, M.. "Modifications de L acidité d une Alumine de Transition Par la Présence de Traces de Sodium". *Bulletin De La Société Chimique De France*, 3, (1989). 357 - 362.

- 53 - STILES, A.B.. "Catalyst Supports and Supported Catalysts". Butterworth Publishers - New York - 1987. xii a xvii.
- 54 - BASTOS, M. M., FOSSY, M.F. and SWARNAKAR, R.. "Estudo do Catalisador Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO (40:60) Sobre a Desidrogenação do Isopropanol". Anais da 42a Reunião Anual da SBPC, 87-88, Porto Alegre, 1990.
- 55 - KRAUS, M., ZITŇ, Z., MIHAJLOVA, D. and ANDREEU, A.. "Active Centers on Chromium Oxide-Zinc Oxide Catalysts for Dehydrogenation". Collection Czechoslov Chem. Commun, 41, 1978.
- 56 - BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. and TELLER, E.. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319, 1938.
- 57 - ANDERSON, J.R. and BOUDART, M.. "Catalysis: Science and Technology". Springer-Verlag, Berlin, (1984), 2-3.
- 58 - CORRIGAN, T.E.. "Interpretation of Kinetic Data-I". Chemical Engineering, 61, 199-204, 1955.
- 59 - SATTERFIELD, C.N.. "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis". MIT Press, Cambridge, M.A. (1970), 100 - 106.
- 60 - SATTERFIELD, C.N. and HUFF, G.A. Jr.. "Effects of Mass Transfer on Fischer - Tropsch Synthesis in Slurry Reactors". Chemical Engineering Science, 35, 192-202, 1980.

- 61 - SCHLESINGER, M., BENSON, H., MURPHY, E. and STORCH, H.. "Chemical From the Fischer - Tropsch Synthesis". I E C , 46, 1322 - 1325, 1954.
- 62 - REID, R.C. et alli. " The Properties of Gases and Liquids". McGraw-Hill, 3a edição ,São Paulo (1977), 125-130.
- 63 - COBO, A. J. C.. " Desidratação Catalítica do Etanol a Eter Etílico em Alumina". Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Campinas - Depto de Engenharia Química - UNICAMP. 1986.