

## Artigo técnico

## Determinação experimental de parâmetros cinéticos em reação catalítica de oxidação do etilbenzeno

*Experimental determination of kinetic parameters in catalytic reaction of ethylbenzen oxidation*

Olyverson Lyra Porto<sup>a</sup>, Wagner Aldeia<sup>bc</sup>

<sup>a</sup> Mestrado em Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

<sup>b</sup> Docente do Mestrado Profissional em Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

<sup>c</sup> Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo

\* E-mail: olyverson@gmail.com

Palavras-chave: catalisador; compostos orgânicos voláteis; parâmetros cinéticos; oxidação; etilbenzeno.

*Keywords: Catalyst, Volatile Organic Compounds, Kinetic Parameters, Oxidation, Ethylbenzene.*

## Resumo

O controle das emissões de compostos orgânicos voláteis (Volatile Organic Compounds - VOC's) pode ser realizado por oxidação, tanto normal como catalítica, sendo que a última normalmente é conduzida em menores temperaturas e, desta maneira, requerendo menores investimentos em equipamentos, além de redução de consumo energético. Neste contexto é apresentada a avaliação de parâmetros cinéticos da reação de oxidação catalítica, mais especificamente do etilbenzeno, empregando como oxidante o ar atmosférico e catalisador de platina. A metodologia encadeou uma série de etapas: definição de protocolo para preparação do catalisador; caracterização do suporte e do catalisador preparado; definição e montagem do sistema reacional; análise quantitativa por cromatografia em fase gasosa; operação do sistema reacional e levantamento de dados de processo e de reação e por fim, tratamento dos dados para levantamento dos parâmetros cinéticos da reação. Nestas determinações, a vazão de ar no sistema de saturação foi de 10 L/min e a vazão de ar para diluição foi de 40 L/min. A massa de catalisador usada foi de 13,5 gramas. A ordem de reação determinada para a reação foi de 0,74. A energia de ativação aparente em regime de cinética química, obtida através da determinação da equação de reta entre as temperaturas de 100 e 170 °C, foi de aproximada-

mente 37,96 kJ/mol. Já entre as temperaturas de aproximadamente 170 e 570°C foi possível determinar a energia de ativação aparente quando ocorrem limitações difusionais internas e externas, estando na ordem respectivamente de 19,34 e 6,67 kJ/mol.

## Abstract

*The control of emissions of Volatile Organic Compounds (VOCs) can be carried out by oxidation, both normal and catalytic, the latter usually being conducted at lower temperatures and, thus, requiring less investment in equipment as representing a reduction in consumption energetic. In this development, the evaluation of kinetic parameters of the catalytic oxidation reaction is presented, more specifically of ethylbenzene, using atmospheric air and platinum catalyst as oxidizer. The methodology chaired a series of steps: definition of a protocol for preparing the catalyst; characterization of the support and the prepared catalyst; definition and assembly of the reaction system; quantitative analysis by gas chromatography, operation of the reaction system and collection of process and reaction data and finally, treatment of the data to survey the kinetic parameters of the reaction. For the surveys presented, a reaction system was installed with the possibility of varying the hydrocarbon concentration in the gas stream and humidity control of the air stream, thus maintaining the hydrocarbon concentration at the reactor inlet and the temperature was varied, in different levels, ranging from 100 to 570°C. In these determinations, the air flow in the saturation system was 10 L / min and the air flow for dilution was 40 L / min. The mass of catalyst used was 13.5 grams. As a result, it was observed that the reaction showed a variation in speed as a function of the temperature corresponding to the chemical kinetics regime in the range of approximately 100 to 170°C, with the presence of diffusion limitations (both internal and external) starting at 300°C up to the evaluated temperature of approximately 570°C. The reaction order determined for the reaction was 0.74. The apparent activation energy in a chemical kinetics regime, obtained by determining the line equation between the temperatures of 100 and 170°C, was approximately 37.96 kJ / mol. Between temperatures of approximately 300 and 570°C it was possible to determine the apparent activation energy when diffusion limitations occur, being in the order of approximately 19.34 kJ / mol.*

## 1 Introdução

A cinética química trata da velocidade das reações químicas, assim como dos fatores que a influenciam, ou seja, toda reação química apresenta determinada velocidade de reação em condições de operação específicas e nesta reação, é necessária uma energia para que ocorra, denominada de energia de ativação.

A energia de ativação é característica de cada tipo de reação e, além das principais variáveis que interferem na velocidade (pressão, temperatura, superfície de contato e concentração de reagentes), a energia de ativação característica da oxidação do etilbenzeno pode ser reduzida através de emprego de catalisadores, aumentando deste modo a velocidade de formação dos produtos, trazendo, do ponto de vista energético, ganhos nos processos químicos.

Nesse contexto, este trabalho apresenta uma avaliação de reação catalítica heterogênea para obtenção de parâmetros cinéticos, utilizando como modelo a reação de oxidação de etilbenzeno e empregando catalisador de platina em leito fixo.

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver uma avaliação cinética da reação catalítica de oxidação do etilbenzeno com ar atmosférico, efetuando o levantamento de parâmetros cinéticos de reação.

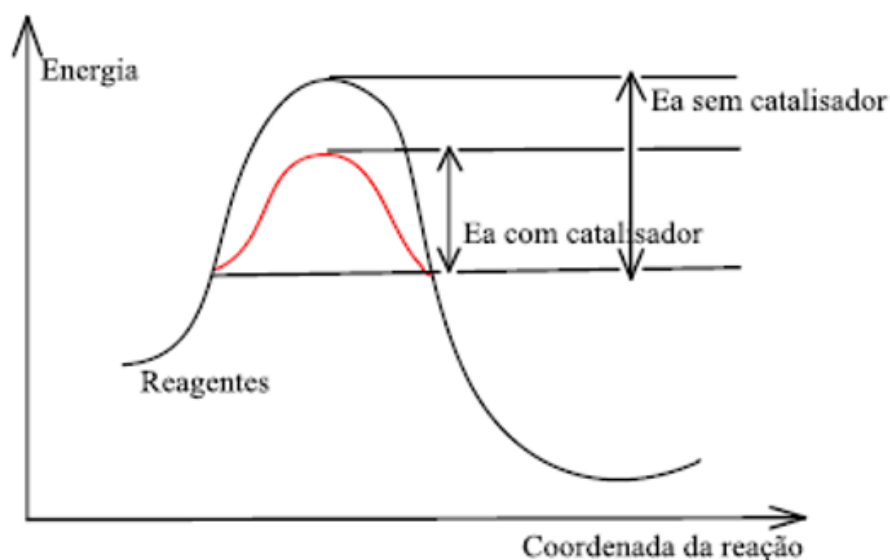
## 2 Abordagem da literatura para contexto de estudo do tema

A oxidação catalítica é similar ao processo térmico. A principal diferença é que o sistema catalítico opera em menores temperaturas, entre 300 e 500°C e pode alcançar uma velocidade de reação superior à do processo térmico, pelo uso de catalisadores que diminuem a energia da reação de oxidação. Os incineradores catalíticos são tipos especiais de incineradores, em que uma corrente gasosa passa através de uma camada de catalisadores denominada leito catalítico, que pode ser fixo ou fluidizado. A capacidade destes equipamentos é de 1000 a 100.000 ft<sup>3</sup>/min para concentrações entre 100 a 2000 ppm (KHAN e GOSHAL, 2000). A principal vantagem do incinerador catalítico sobre o incinerador térmico é o baixo custo operacional devido a menor quantidade de combustível auxiliar requerida (pelo uso de temperaturas inferiores). As desvantagens são problemas de disponibilidade do catalisador, redução ou perda de atividade catalítica, que é sensível a temperaturas superiores a 650°C.

A catálise é um fenômeno no qual um catalisador, em pequena quantidade, aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

A introdução de um catalisador em um sistema reacional proporciona um caminho energeticamente mais favorável, geralmente com redução na energia de ativação e consequente aumento na velocidade da reação, como apresentado na **Figura 1**. Além disso, os catalisadores permitem que as reações ocorram em temperaturas mais baixas, em comparação ao caminho convencional, são utilizados em baixas concentrações e podem ser recuperados ao término da reação (DIAS; FERREIRA; CUNHA, 2012; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Figura 1 – Diagrama da variação de energia de ativação ( $E_a$ ) de uma reação com e sem a utilização de catalisador



Fonte: DIAS; FERREIRA; CUNHA (2012)

A oxidação catalítica é uma das técnicas mais efetivas e viáveis para promover a oxidação de compostos orgânicos voláteis em  $\text{CO}_2$ , água e outros compostos relativamente menos nocivos do que os produtos da incineração térmica, que pode levar a uma combustão incompleta e gerar dioxinas e monóxido de carbono como subproduto. A oxidação catalítica visa à destruição completa dos VOC's (compostos orgânicos voláteis) ao invés de transferi-los para outra fase como ocorre em outras técnicas de tratamento de tais compostos, como condensação e adsorção. Nessa técnica, os VOC's são oxidados na presença de um catalisador adequado e em temperaturas mais baixas (250 – 500°C), em comparação com a incineração térmica que opera com temperaturas elevadas (acima de 1000°C).

É considerado um processo termicamente mais eficiente do que outros processos de oxidação não catalítica e pode ser aplicado para correntes diluídas de efluentes com VOC's (< 1 %). Apesar da efetividade da oxidação catalítica para o tratamento de correntes gasosas com diferentes concentrações de VOC's e taxas de fluxos, é considerada mais adequada para taxas de fluxo moderadas e baixa concentração de VOC's (KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016). Em resumo, a oxidação catalítica em relação à oxidação térmica comum se distingue pela baixa emissão térmica de  $\text{NO}_x$ , alta eficiência e destruição, baixo custo de energia e flexibilidade relativamente elevada (SHIM; LEE; KIM, 2008).

Segundo KAMAL, RAZZAK e HOSSAIN (2016), um dos principais desafios para a destruição catalítica de VOC é a seleção do catalisador adequado dentro das diferentes opções de catalisadores disponíveis. Existem diferentes tipos e misturas de VOC's que são provenientes de diferentes

fontes, incluindo compostos halogenados, aldeídos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, álcoois e cetonas, e os compostos aromáticos, o que também torna difícil a identificação do melhor catalisador para o tratamento do efluente gasoso.

A superfície do sólido é responsável pela atividade catalítica, portanto, é necessário que o catalisador (fase ativa) tenha uma elevada área superficial e seja acessível aos componentes a serem oxidados. Áreas específicas com a ordem requerida para catalisadores estão associadas a partículas com dimensões da ordem de dezenas de nanômetros, cuja utilização direta seria impraticável. Para contornar tal limitação, o catalisador na forma nanoparticulada é disperso sobre um suporte poroso. Este método é principalmente empregado quando a fase ativa é um metal (metais suportados) (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

É importante que o catalisador seja suportado em material refratário para evitar a sinterização da fase ativa com conseqüente redução de atividade e seletividade. Para a maioria das aplicações, os metais de transição do grupo 11 devem ser suportados por questão de temperatura de fusão. Os metais nobres têm pontos de fusão mais elevados, no entanto, são suportados por razões de economia (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Os metais nobres suportados, especialmente platina em alumina, têm sido largamente empregados e apresentam alta eficiência na oxidação de compostos orgânicos voláteis a baixas temperaturas (KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016; LIOTTA, 2010).

Os catalisadores baseados em platina são largamente empregados em processos de oxidação de compostos orgânicos voláteis, devido sua alta atividade e estabilidade (ABBASI *et al.*, 2011). Os catalisadores baseados em platina em comparação aos de paládio, exibem atividade catalítica superior para hidrocarbonetos de cadeia longa e compostos aromáticos.

O suporte também tem a função de conferir porosidade e resistência mecânica ao catalisador, podendo ser inativo do ponto de vista catalítico e o catalisador será monofuncional, ou ativo e o catalisador será bifuncional (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

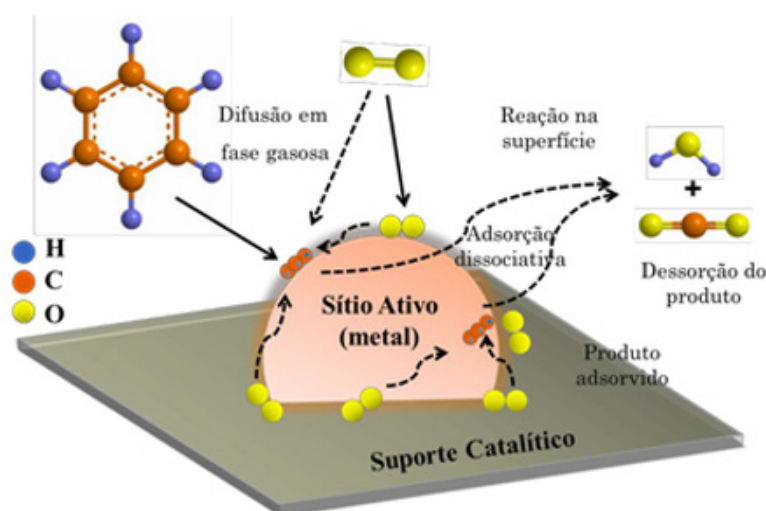
Os suportes para catalisador comumente utilizados são alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ), sílica-alumina, zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), titânia ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), óxido de ferro II ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), montmorilonita, zeólitas e carvão ativado (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989; KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016). Elementos metálicos como prata, cobre, platina, paládio, ferro, níquel são empregados como fase ativa e utilizados em reações de oxidação. Alumina, ou óxido de alumínio, é um composto de fórmula química  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , massa molecular 101,96 g/mol, densidade 3,94 g/cm<sup>3</sup>, ponto de fusão em torno de 2050 °C, além de ser insolúvel em água.

As aluminas têm estrutura complexa além de diferentes formas alotrópicas e apresentam propriedades que as tornam adequadas para aplicações em catálise heterogênea, sendo frequentemente empregadas como catalisador ou suporte de catalisador multifásico (SILVA, 1996). As formas mais utilizadas em catálise são:

- $\gamma$ -alumina: alumina com propriedades ácidas fracas, área superficial específica e estabilidade térmica elevadas. Este óxido geralmente apresenta uma área superficial específica e volume de poros abaixo de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectivamente. Esta forma cristalina é metaestável e em condições ordinárias não se converte em sua fase mais estável ( $\gamma$ -alumina). A elevada área superficial específica deste tipo de alumina é importante, pois garante uma boa dispersão do material suportado. No entanto, a área sofre uma considerável redução quando os catalisadores são utilizados em operações que desenvolvem altas temperaturas (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989; TRUEBA; TRASATTI, 2005).
- $\eta$ -alumina: possui maior acidez do que a  $\gamma$ -alumina e é usada como suporte de catalisadores que promovem reações de caráter ácido, como por exemplo, isomerização de olefinas.
- $\alpha$ -alumina: alumina com empacotamento hexagonal, apresenta a forma estável do trióxido de alumínio, além de ser um material muito duro e refratário. Este tipo de alumina em geral não é um bom suporte para catálise, mas pode ser útil em determinadas reações em que é requerido um catalisador com suporte inerte do ponto de vista catalítico. Um exemplo de aplicação importante desta alumina é como suporte de platina para oxidação de etileno.
- Outra característica importante no suporte é a granulometria final no processo de moagem, que deve ser manual e classificado em peneiras para que suas partículas tenham relação entre o diâmetro do reator e o diâmetro médio das partículas superior a 8, admitindo que as partículas possuem predominantemente formato de lascas. Esta relação de diâmetro do reator e diâmetro médio das partículas visa diminuir eventuais gradientes radiais de porosidade no leito, evitando a formação de caminhos preferenciais (ZOTIN *et al*, 1997 e ZOTIN & FREIRE, 1997, *apud* ALDEIA, 1999).
- A utilização de um suporte catalítico proporciona maior resistência mecânica e uma distribuição homogênea da fase ativa, possibilitando a obtenção de elevados valores de área superficial. Existem diversas técnicas de incorporação da fase ativa ao suporte: impregnação, precipitação, co-precipitação, fusão e mistura física (PEREIRA, 2005).
- Segundo BALZER (2014) a **Figura 2** representa de forma esquemática as etapas que correm durante o processo das reações de oxidação e a conversão dos compostos BTX em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .
- SCHMAL (2010) verifica que existem duas maneiras experimentais de determinar os efeitos de difusão nos poros do catalisador:

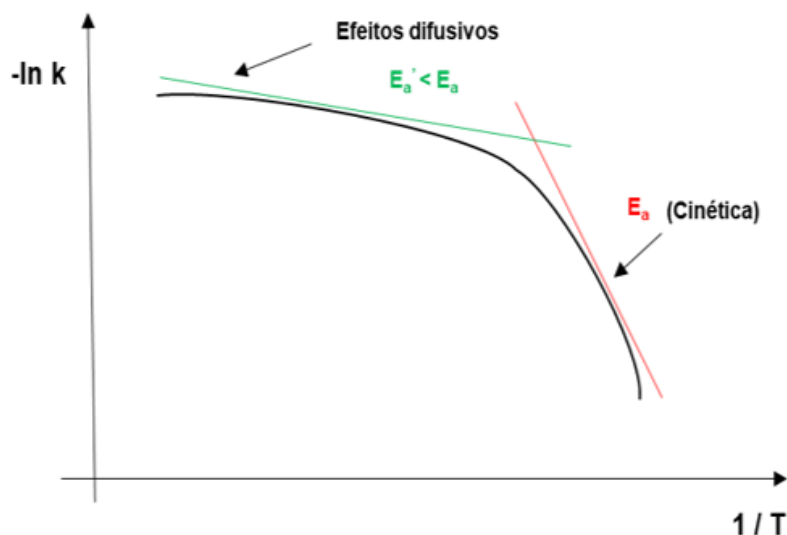
- Conversão em função do diâmetro de partícula - A reação é feita variando-se o diâmetro da partícula do catalisador  $d_p$ , medindo-se a conversão, porém mantendo-se constantes as demais variáveis operacionais (temperatura, pressão, vazão, massa total de catalisador). Quando há limitações difusionais, a conversão aumenta com a sucessiva diminuição de  $d_p$ , até atingir um valor constante. Qualquer diâmetro de partícula menor ou igual elimina efeitos difusivos e conseqüentemente atinge-se o regime cinético como etapa limitante.
- Energia de ativação da reação, a partir das constantes cinéticas a diferentes temperaturas - O gráfico de  $\ln(k)$  vs.  $1/T$ , onde  $k$  é a constante de velocidade e  $T$  é a temperatura em grau Kelvin, permite determinar a energia de ativação. Com o aumento da temperatura obtém-se uma energia de ativação bem menor que a da energia de ativação determinada a temperaturas mais baixas. Nesta faixa de temperatura há limitações difusionais internas e, portanto, deve ser evitada para eliminar os efeitos de difusão nos poros, como mostra a **Figura 3**.

Figura 2. Representação esquemática da ocorrência das reações



Fonte: BALZER (2014)

Figura 3 – Diagrama de Arrhenius  $\ln(k)$  vs.  $1/T$  (para a hidrogenação do benzeno)



Fonte: SCHMAL (2010), adaptado pelo autor, 2021.

Portanto, de acordo com SCHMAL (2010), devem-se evitar medidas cinéticas na faixa de temperaturas mais altas, eliminando os efeitos difusivos.

Segundo Levenspiel (2000), para um reator diferencial contínuo, considera-se a taxa constante em todos os pontos dentro do reator. Visto que as taxas dependem da concentração, essa suposição é geralmente razoável para pequenas conversões ou para reatores de pequena profundidade. Porém, isto não é sempre necessário, como por exemplo, reações lentas onde o reator pode ser grande, ou para cinética de ordem zero, onde a variação na composição pode ser grande.

Para cada corrida em um reator diferencial, a **Equação 1**, de desempenho do escoamento pistonado, pode ser assim expressa:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{X_{A \text{ Entrada}}^{X_{A \text{ saída}}}} \frac{dX_A}{r_A} = \frac{l}{(-r_A)_{\text{médio}}} \int_{X_{A \text{ Entrada}}^{X_{A \text{ saída}}} dX_A = \frac{X_{A \text{ saída}} - X_{A \text{ Entrada}}}{(-r_A)_{\text{médio}}} \quad (1)$$

Onde:

$W$ : massa de catalisador no reator (kg)

$F_{A0}$ : taxa de alimentação (mol/s ou kg/s)

$X_A$ : fração convertida do componente A

$r_A$ : Taxa de reação (mols do reagente/kg s)

A **Equação 1** permite calcular a taxa média para cada corrida. Logo, cada corrida fornece diretamente um valor para a taxa na concentração média do reator. Uma série de corridas fornece uma série de dados de taxa-concentração, que pode ser então analisada para a equação de taxa.

Primeiro, deve-se selecionar um componente da reação e definir a taxa em termos deste componente  $i$ . Se, devido à reação, a taxa de variação no número de mols deste componente for  $\frac{dN_A}{dt}$  então a

taxa de reação baseada na unidade A e na massa do catalisador, em sistemas gás-sólido, é definida como:

$$-r_A = \frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = k C_A \frac{\text{mol reagidos}}{\text{kg de catalisador} * s} \quad (2)$$

Onde:

$N_A$ : mols do componente A (mols)

$dt$ : variação do tempo da reação (s)

$k$ : constante de taxa de reação  $(\text{mol}/\text{m}^3)^{1-n} \text{ s}^{-1}$

$C_A$ : Concentração Molar do reagente A  $(\text{mol}/\text{m}^3)$

A queda progressiva na concentração à medida que o reagente se move para o interior do poro depende da quantidade adimensional  $\Phi$ , chamada de Módulo de Thiele. Para medir o quanto a taxa de reação diminui por causa da resistência à difusão no poro, define-se a quantidade chamada de fator de efetividade:

$$\xi = \frac{\text{taxa média real de reação no interior do poro}}{\text{taxa se não for retardada pela difusão}} = \frac{C_A}{C_{A_s}} = \frac{r_A \text{ com difusão}}{r_A \text{ sem resistência a difusão}} \quad (3)$$

Em particular, para reações de primeira ordem, o fator de efetividade é proporcional à taxa de concentração de entrada e saída. Os valores podem ser obtidos experimentalmente a partir da relação entre a taxa de reação química e a taxa de difusão, como apresentado na **Equação 3**:

Uma vez que a energia de ativação para reações em fase gasosa é normalmente bem alta, em tomo de 80 a 240 kJ/mol, para a difusão ela é pequena (cerca de 5 kJ/mol em temperatura ambiente ou 15 kJ/mol à 1.000°C). A energia de ativação observada para reações influenciadas pela forte resistência à difusão nos poros é aproximadamente metade da energia verdadeira de ativação.

O módulo de Thiele pode ser definido como apresentado na **Equação 4**:

$$\phi = \frac{V}{S} \sqrt{\frac{k \rho}{D_e}} \quad (4)$$

Onde:

$\Phi$  – Modulo de Thiele (adimensional)

$V$  – Volume geométrico da partícula de catalisador em  $m^3$

$S$  – Superfície geométrica do catalisador em  $m^2$

$L$  – Diâmetro da partícula  $L = V/S = R/3$  (esferas) em  $m$

$D_e$  – Difusividade efetiva em  $m^2/s$

$\rho$  – Densidade do catalisador em  $kg/m^3$

$k$  – Constante de taxa de reação por massa de catalisador em  $m^3gás/m^3catalisador \cdot s$ .

Da mesma forma, através da equação (4) é possível determinar a difusividade efetiva, através do conhecimento do fator de efetividade para valores grandes de  $\Phi$ , ou seja,  $\Phi > 0,4$ , onde  $\xi = 1/\phi$  que foram determinadas na literatura por WEISZ & PRATER (1954) na faixa de  $10^{-2}cm^2/s$  para gás em meio poroso com difusão aparente para uma reação de 1ª ordem.

## 3 Metodologia

São apresentados os materiais e métodos empregados para o desenvolvimento do trabalho, podendo ser agrupados em atividades como: i) definição de protocolo para preparação do catalisador; ii) caracterização do suporte e do catalisador preparado; iii) definição e montagem do sistema reacional; iv) análise quantitativa por cromatografia em fase gasosa e levantamento da curva analítica; v) operação do sistema reacional e obtenção de dados de processo e de reação e tratamento dos dados para determinação dos parâmetros cinéticos aparentes da reação.

### 3.1 Definição de protocolo para preparação do catalisador

O modo de preparação do catalisador interfere diretamente na dispersão da fase ativa do metal na superfície do suporte, como também pelo emprego do material precursor para obtenção do sítio ativo. Além da dispersão, uma maior área contendo os sítios ativos é desejada, feito que afeta diretamente a reatividade e consequentemente na redução e volume de leito catalítico, com consequente redução de consumo energético.

Considerando o emprego de metal nobre como fase ativa do catalisador (platina), dois métodos são considerados adequados para a preparação, sendo: impregnação do catalisador via seca (*spray*) ou via úmida (solução). O primeiro consiste na adição de solução contendo o reagente precursor, através de pulverização da solução na superfície dos sólidos em sistema rotativo, para uma melhor distribuição no material.

O segundo consiste na imersão do suporte em solução contendo o reagente precursor da fase ativa e, através de aplicação de vácuo no sistema e/ou levar a solução à ebulição, pode-se garantir que o ar contido no interior dos poros seja removido e a solução ocupe o espaço no interior deles, onde, após evaporação do solvente (normalmente água), tem-se o reagente precursor impregnado na superfície interna dos poros do suporte. Após a aplicação dos procedimentos descritos, o sólido é separado da solução e submetido à secagem em estufa com circulação forçada de ar. Após secagem, o material resultante deve ser submetido ao processo de calcinação, normalmente em condições controladas. Esta etapa de calcinação tem o objetivo de promover a decomposição do reagente precursor que se encontra na superfície do suporte e se obter, como produto resultante, a platina na forma metálica.

A metodologia adotada para a preparação do catalisador utilizado neste trabalho foi a de impregnação via úmida que consistiu na adição sobre o suporte de alumina de uma solução aquosa de ácido hexacloroplatinico ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) em concentração pré-definida para obtenção do catalisador com teor nominal de platina na ordem de 1%, agitação, aplicação de vácuo, aquecimento, filtração, secagem e calcinação.

### 3.2 Caracterização do suporte e do catalisador preparado

Os materiais, suporte catalítico e o catalisador foram caracterizados para determinação da área superficial específica. A variação da área superficial do suporte foi determinada à medida em que o mesmo era submetido a tratamentos térmicos, tais como calcinação e após emprego no sistema reacional. O catalisador, após preparação e calcinação foi caracterizado para determinação aproximada da porcentagem de fase ativa resultante no suporte. As seguintes técnicas foram empregadas para estas determinações:

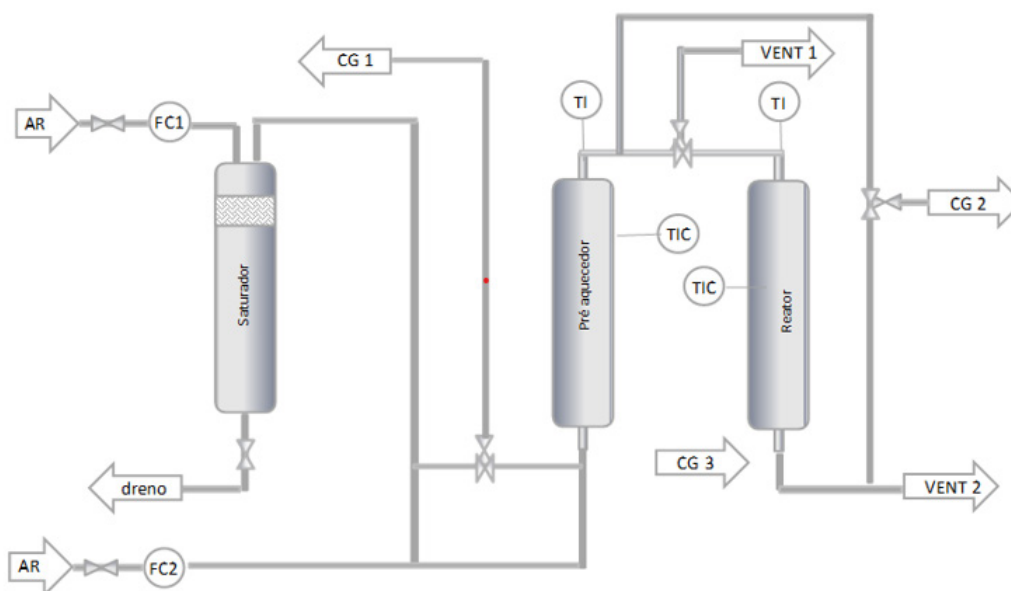
- Área superficial específica (BET - Brunauer, Emmett, Teller): Os materiais foram caracterizados quanto a esta propriedade empregando para tratamento da superfície (remoção de umidade e outros contaminantes gasosos) o equipamento VacPrep 061 (Sample Degas System), em temperatura de 300 °C, por um período de 2 horas, considerando desde o aquecimento, tendo-se como referência a pressão final do sistema após secagem (20 mTorr). Após tratamento das superfícies, as isotermas de adsorção foram obtidas no equipamento Micromeritics, modelo Gemini V, através da determinação do volume de nitrogênio adsorvido na superfície dos materiais, em diferentes relações de pressões parciais entre o nitrogênio e o hélio (limitada a 0,3 de modo a se evitar a condensação do nitrogênio nos poros do catalisador). Os resultados foram tratados empregando-se a Teoria de Adsorção Multimolecular – Método de BET (Brunauer, Emmett, Teller) – e a área superficial específica determinada.
- Porcentagem de fase ativa no produto: A porcentagem de fase ativa aproximada na superfície dos sólidos foi determinada pela técnica de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) em equipamento marca PANalyticalMalvern. Cabe salientar que se trata de uma análise

qualitativa, a qual indica a ordem de grandeza das concentrações (semiquantitativa), sem, no entanto, tratar-se de concentração definitiva. Considerando que não ocorre homogeneidade em toda a extensão da superfície do catalisador, os resultados obtidos por esta técnica são adequados para avaliação final da concentração média de fase ativa na superfície do suporte catalítico.

### 3.3 Definição e montagem do sistema reacional

O processo em escala laboratorial empregado para obtenção de dados e levantamento de parâmetros cinéticos é apresentado esquematicamente na **Figura 4**.

**Figura 4 – Esquema simplificado do processo empregado para obtenção de dados reacionais**



Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Para operação do sistema, inicialmente o saturador foi carregado com o hidrocarboneto (Etilbenzeno) e uma corrente de ar (FC1) passou através do mesmo, saindo com a corrente próxima à saturação. Esta corrente foi diluída através da adição da segunda corrente de ar (FC2) de modo a se obter a concentração final de Etilbenzeno na faixa desejada. O resultado da diluição e a concentração de hidrocarboneto na entrada do sistema foram efetuados pelo ponto de amostragem CG1.

Durante este procedimento, a corrente passou pelo pré-aquecedor para aquecimento e foi desviada pelo VENT 1 até ajuste e posta em regime de concentração. Após ajuste, foi efetuada uma avaliação de possível reação de craqueamento no interior do pré-aquecedor através da análise das concentrações de entrada e saída do mesmo, alternando-se análises dos pontos CG1 e CG2.

Uma vez em regime e sem a presença de reações secundárias indesejáveis antes do reator, este, já aquecido na temperatura de avaliação, recebeu então a corrente proveniente do pré- aquecedor e teve-se início a reação. Após estabilização da temperatura do leito e da reação, através de análises consecutivas da corrente de saída do reator (CG3), foram efetuadas as análises para emprego no tratamento de dados. Os pontos TI fornecem a exibição da temperatura do leito catalítico, considerada a temperatura de reação e os TIC realizam o controle dessas temperaturas no processo.

### 3.4 Análise quantitativa por cromatografia em fase gasosa e levantamento da curva analítica

O equipamento empregado para realização das análises das correntes gasosas foi o Cromatógrafo marca Varian, modelo CP-3380, contando com uma interface tipo Star 800, para transmissão de sinal e posterior tratamento de dados em microcomputador Semp Toshiba ES-1682 E-5429 2010. Foi utilizada uma coluna capilar VF-1ms (PN CP 8907) com 15 metros de comprimento. A injeção da amostra gasosa no aparelho foi realizada pneumaticamente por um sistema Varian A-60.

Para levantamento da curva analítica foram produzidos padrões com massas conhecidas do hidrocarboneto, diluídas em metanol e estas submetidas a análise no equipamento. O equipamento foi ajustado em diferentes níveis de sensibilidade, dependente do nível de concentração do hidrocarboneto e a coluna de separação operou no método isotérmico em temperatura de 120°C.

### 3.5 Operação do sistema reacional e levantamento de dados de processo e de reação

Uma vez definidas as condições da reação como concentração de reagente, vazão total da corrente gasosa, temperatura de pré-aquecimento e temperatura de reação, a operação do sistema reacional consistiu em dar partida nos equipamentos e sistemas de controle e acompanhar o momento de entrada em regime permanente através da análise contínua das correntes ao longo do tempo.

Quando não observadas variações representativas nas correntes, foi admitido que o sistema se encontrava em regime permanente e deste modo os resultados analíticos observados foram considerados para tratamento de dados.

Importante salientar que o acompanhamento da entrada em regime permanente ocorreu em duas etapas: a primeira onde o controle ocorreu até a saída do pré-aquecedor, com a corrente de saída deste sendo desviada para tratamento de gases e, quando em regime, o segundo momento com o envio da corrente para o reator já aquecido e o acompanhamento da concentração do hidrocarboneto na saída do reator.

### 3.6 Tratamento dos dados para levantamento dos parâmetros cinéticos da reação

Os dados obtidos para levantamento de parâmetros cinéticos (SCHMAL 2010) foram gerados e agrupados em duas categorias: dados para determinação da energia aparente de ativação e limitações difusionais e dados para definição de ordem aparente de reação.

Na primeira categoria, foram fixadas as vazões das duas correntes gasosas (corrente de saturação e corrente de diluição), mantendo-se desta forma a concentração de hidrocarboneto na entrada do reator e a temperatura variada em diferentes níveis, compreendendo-a no intervalo entre 100 e 570 °C. Nestas determinações, a vazão de ar no sistema de saturação foi de 10 L/min e a vazão de ar para diluição foi de 40 L/min. A massa de catalisador usada foi de 13,5 gramas.

Os dados desta categoria foram tratados segundo as expressões:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{X_{A \text{ Entrada}}^{X_{A \text{ saída}}} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{1}{(-r_A)_{\text{médio}}} \int_{X_{A \text{ Entrada}}^{X_{A \text{ saída}}} dX_A = \frac{X_{A \text{ saída}} - X_{A \text{ Entrada}}}{(-r_A)_{\text{médio}}} \quad (1)$$

$$r = kC_A^n \quad (5)$$

sendo:

$$k = k_0 e^{-Ea/RT} \quad (6)$$

Combinando-se (5) e (6), tem-se:

$$r = k_0 e^{-Ea/RT} C_A^n \quad (7)$$

Onde se escrevendo a expressão utilizando logaritmo natural e rearranjando resulta em uma equação linear do tipo:

$$\ln r = \ln k_0 + n \ln C_A - \frac{Ea}{RT} \quad (8)$$

Deste modo obtém-se a energia de ativação da reação através do coeficiente angular da representação gráfica de  $\ln(r)$  versus  $1/T$  (definida como representação de Arrhenius). Através desta representação, também é possível identificar a temperatura onde a reação passa a apresentar limitações difusionais. Quando ocorrem fortes limitações difusionais internas, ocorre alteração na energia de ativação, segundo a expressão:

$$\sqrt{k} = \sqrt{k_0} e^{-\frac{Ea}{2RT}} \quad (9)$$

Deste modo a energia de ativação para presença de limitações difusionais internas é igual a  $E/2$ .

Há de se considerar ainda que a energia de ativação para reação com hidrocarbonetos, em presença de limitações difusionais externas varia entre 2,5 a 5 kcal/mol (FIGUEIREDO E RAMÔA, 1989).

Para a realização dos experimentos relativos a segunda categoria (avaliação da ordem de reação), a temperatura da reação foi fixada e as correntes de entrada foram variadas para alteração da concentração de reagentes. Importante salientar que a vazão total de entrada foi mantida, sendo adicionada em uma das correntes, a taxa volumétrica reduzida na outra (lembrando que se trata de corrente de saturação e corrente de diluição).

Uma vez variando-se a concentração do hidrocarboneto na entrada do reator e avaliadas as velocidades de reação, pode-se obter a ordem de reação a partir da linearização da **equação 7**, conforme apresentado na **equação 8**.

Para medir o quanto a taxa de reação diminui decorrente da resistência à difusão nos poros, define-se a relação entre as velocidades observadas e as velocidades que seriam obtidas quando em regime de cinética química, denominada de fator de efetividade, como apresentado **Equação 3**.

Em particular, para reações de primeira ordem, a taxa é proporcional à concentração, podendo ser expressa como:

$$\xi = \frac{C_A}{C_{As}} = \frac{r_A \text{ com difusão}}{r_A \text{ sem resistência a difusão}} \quad (3)$$

Para medir o quanto a taxa de reação diminui por causa da resistência à difusão no poro, define-se o fator de efetividade " $\xi$ ", porque a taxa é proporcional à concentração. Conforme exposto em Levenspiel (2000), quando um reagente invade completamente a partícula e "banha" todas as superfícies, então a partícula está no regime livre de resistência à difusão. Isto ocorre quando Módulo de Thiele é menor que 0,4. No outro extremo, quando o centro da partícula está ávido por reagente e não é usado, então a partícula está no regime de forte resistência à difusão nos poros. Isto ocorre quando Módulo de Thiele é maior que 4.

O fator de efetividade representa a influência dos fenômenos de difusão porosa na taxa global da reação. Em geral, tais fenômenos tendem a reduzir a taxa efetiva de reação, já que no interior dos poros, o reagente será rapidamente consumido, formando um gradiente de concentrações e conforme já mencionado, a taxa é proporcional à concentração de reagentes

Para uma reação de 1ª ordem, grandes diâmetros de pellet e pequena difusividade e rápida reação química, o fator de efetividade pode ser determinado por:  $\xi = 1/\phi$ .

Como exposto anteriormente, para pequenas grandezas de difusividade no catalisador, o módulo de Thiele é aproximadamente o inverso do fator de efetividade. Desse modo, em regime de limitações difusionais externas, onde a difusividade é desprezível, pode-se admitir esta relação e se determinar o módulo de Thiele nessas condições. Adicionalmente, conhecendo-se a constante da taxa de reação e a geometria e tamanho das partículas do catalisador, pode-se determinar a difusividade aparente para a reação, sendo posteriormente possível determinar todas as grandezas do módulo de Thiele para todas as temperaturas, empregando-se a **Equação 4**, uma vez que a constante  $k$  pode ser determinada a partir de ajustes lineares na representação de Arrhenius.

## 4 Resultados e discussão

São apresentados os resultados obtidos nas diversas atividades realizadas e discutidos, quando pertinente.

Os resultados são apresentados quanto ao catalisador obtido e suas características quanto à área superficial específica e concentração da fase ativa por análise qualitativa, apresentação do processo após montagem, dados da curva analítica para procedimentos de análise do hidrocarboneto, dados de processo e tratamento destes dados para levantamento dos parâmetros cinéticos.

### 4.1 Catalisador e suas principais características

O suporte previamente caracterizado quanto à área superficial específica apresentou um resultado da ordem de  $350 \pm 5$  m<sup>2</sup>/g (resultado médio de três determinações) e, após preparação até calcinação, apresentou um resultado da ordem de  $180 \pm 3$  m<sup>2</sup>/g. Esta variação de área é esperada considerando que o tipo de alumina utilizada foi fabricado para uso em sistemas de secagem para aplicação até temperatura da ordem de 315 °C e, deste modo, provavelmente calcinada em temperatura inferior àquela empregada no processo (500 °C). Temperaturas superiores reduzem a área do material decorrente do rearranjo cristalino.

Parte do catalisador que foi utilizado em temperaturas superiores a 500 °C (até 564°C), no levantamento de dados cinéticos também foi submetido à avaliação da área superficial específica, apresentando resultado da ordem de 125 m<sup>2</sup>/g (determinação única), confirmando o discutido anteriormente.

Os resultados obtidos na análise qualitativa da composição, obtidos pela técnica de fluorescência de raios X são apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Resultado da análise qualitativa da composição do catalisador

Composto	% massa	Composto	% massa
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95,92	SiO <sub>2</sub>	0,09
Cl	1,77	CaO	0,03
PtO <sub>2</sub>	1,65	SO <sub>3</sub>	0,03
Na <sub>2</sub> O	0,28	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
MgO	0,13	CuO	0,02
BiO <sub>3</sub>	0,10	TiO <sub>3</sub>	0,03

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Considerando os resultados, pode-se estimar que a concentração de fase ativa (Pt) dispersa na superfície do catalisador é da ordem de 1,4%.

## 4.2 Processo em escala laboratorial para obtenção de dados

O processo em escala laboratorial empregado para obtenção de dados e levantamento de parâmetros cinéticos foi apresentado esquematicamente na **Figura 4**.

As **Figuras 5 a 7** apresentam as imagens do sistema reacional, de controle e analítico do processo após montagem no laboratório.

## 4.3 Levantamento da curva analítica (padronização externa)

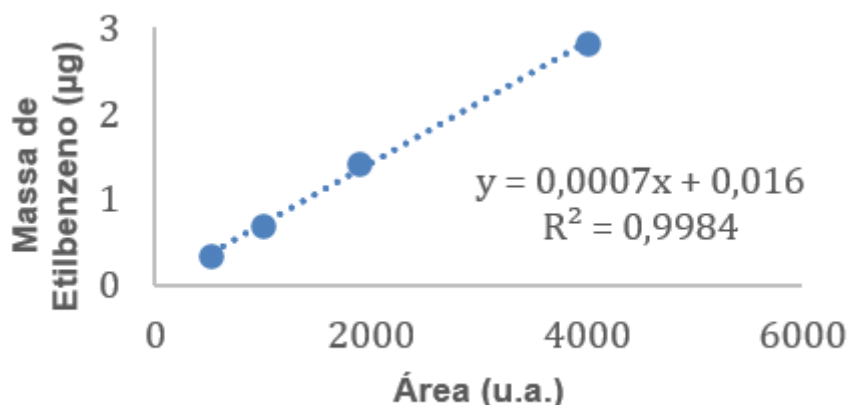
Conforme explanado em metodologia, foi apresentado o procedimento de diluição para obtenção da massa de Etilbenzeno ( $\mu\text{g}$ ). A curva analítica foi determinada para o nível de sensibilidade empregado, onde através da variação da concentração de Etilbenzeno em metanol, obteve-se as áreas correspondentes, expressas em unidades arbitrárias. Os resultados obtidos nas determinações são apresentados na **Tabela 2** e representados na **Figura 8**.

Tabela 2 – Áreas dos cromatogramas em função da massa de etilbenzeno Sensibilidade 12

Área (u.a.)	Massa etilbenzeno ( $\mu\text{g}$ )
4001	2,81
1886	1,41
993	0,70
512	0,35

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Figura 8 – Representação gráfica dos resultados de calibração do etilbenzeno – Sensibilidade 12



Fonte: elaborado pelo autor, 2021

A partir dos resultados da **Tabela 2** obtêm-se a seguinte equação da reta:

$$y = 0,0007x + 0,016 \quad (R^2=0,9984) \quad (10)$$

Onde x corresponde a "área" (unidade arbitrária) determinada pelo equipamento na análise do hidrocarboneto e y corresponde à massa proporcional à área do Etilbenzeno.

O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) com o valor aproximado da unidade (0,9984) representa um bom ajuste dos resultados, ou seja, a equação representa adequadamente a determinação da massa de etilbenzeno em função da área do cromatograma.

## 4.4 Tratamento dos dados e determinação dos parâmetros cinéticos

### 4.4.1 Energia de Ativação

As temperaturas em que a reação foi avaliada e os resultados das concentrações expressos em área, em unidade arbitrária (u.a.), tanto na entrada do reator como na saída, são apresentados na **Tabela 3**, assim como a taxa de conversão do hidrocarboneto. Estes resultados foram considerados para determinação da energia de ativação e avaliação das possíveis limitações difusionais. A massa de entrada de Etilbenzeno foi obtida (µg) através da expressão da curva de calibração expressa na **Equação 10**.

Tabela 3 – Temperaturas de reação avaliadas no sistema, resultados analíticos das correntes de entrada e saída do reator e taxa de conversão.

Temperatura da Reação (°C)	Entrada - Área (u.a.)	Saída - Área (u.a.)	Taxa de conversão
127	4341	4237	0,02
142	4480	4310	0,04
170	4253	3998	0,06
170	5033	4631	0,08
235	5431	4861	0,10
267	5391	4442	0,18
295	4998	4032	0,19
330	5298	3539	0,33
355	4801	3049	0,36
380	4994	2786	0,44
404	4790	2640	0,45
428	4543	2554	0,44
453	4486	2118	0,53
478	4239	2005	0,53
482	4383	1841	0,58
509	3910	1670	0,57
539	3529	1525	0,57
564	3572	1526	0,57

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Estes dados foram tratados conforme apresentado em materiais e métodos, para determinação da energia de ativação, conforme **Equação 8**.

Deste modo obtém-se a energia de ativação da reação através do coeficiente angular da representação gráfica de  $\ln(r)$  versus  $1/T$  (definida como representação de Arrhenius). Através desta representação, também é possível identificar a temperatura onde a reação passa a apresentar limitações difusionais. Quando ocorrem limitações difusionais internas, ocorre alteração na energia de ativação, segundo a equação 10, apresentada anteriormente.

Desse modo a energia de ativação aparente para presença de limitações difusionais internas é igual a  $E/2$ .

Nos experimentos realizados, a determinação da velocidade de reação em cada temperatura foi obtida através da vazão molar de entrada (mol de Etilbenzeno/s) aplicada à taxa de conversão em relação e massa de catalisador (0,0135 kg), cujos resultados são apresentados na **Tabela 4**, conforme **Equação 2**.

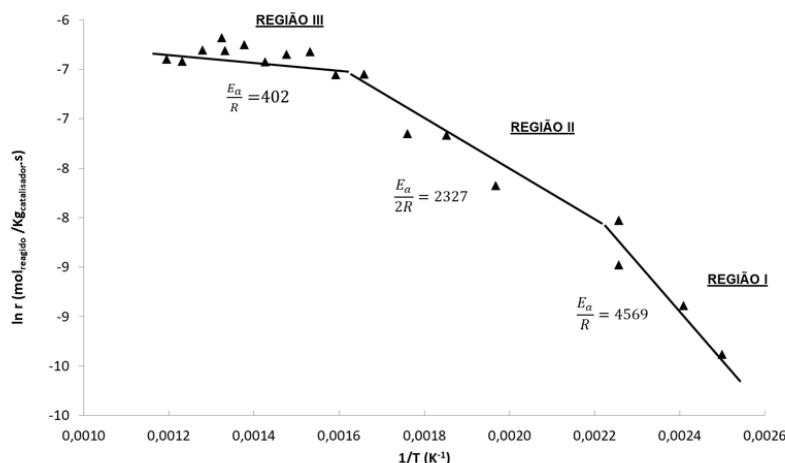
Tabela 4 – Resultados de velocidade de reação obtida nas diferentes temperaturas avaliadas.

Temperatura da reação (°C)	1/T (1/K)	Vazão Molar de Entrada (mol de etilbenzeno/s)	Taxa de conversão	r (mol de etilbenzeno/ kg de catalisador * s)	ln r (mol de etilbenzeno/ kg de catalisador * s)
127	0,00250	4,8E-05	0,02	8,42E-05	-9,3818
142	0,00241	4,9E-05	0,04	1,38E-04	-8,8891
170	0,00226	4,7E-05	0,06	2,08E-04	-8,4785
170	0,00226	5,6E-05	0,08	3,27E-04	-8,0259
235	0,00197	6,0E-05	0,10	4,63E-04	-7,6771
267	0,00185	6,0E-05	0,18	7,73E-04	-7,1657
295	0,00176	5,5E-05	0,19	7,86E-04	-7,1482
330	0,00166	5,8E-05	0,33	1,43E-03	-6,5491
355	0,00159	5,3E-05	0,36	1,43E-03	-6,5531
380	0,00153	5,5E-05	0,44	1,80E-03	-6,3215
404	0,00148	5,3E-05	0,45	1,75E-03	-6,3481
428	0,00143	5,0E-05	0,44	1,62E-03	-6,4259
453	0,00138	5,0E-05	0,53	1,93E-03	-6,2515
478	0,00133	4,7E-05	0,53	1,82E-03	-6,3097
482	0,00132	4,8E-05	0,58	2,07E-03	-6,1805
509	0,00128	4,3E-05	0,57	1,82E-03	-6,3071
539	0,00123	3,9E-05	0,57	1,63E-03	-6,4185
564	0,00119	4,0E-05	0,57	1,67E-03	-6,3977

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

A partir destes resultados a energia de ativação e as limitações difusionais foram avaliadas, através da análise gráfica destes, conforme apresentado na **Figura 9**.

Figura 9 – Representação gráfica dos resultados de velocidade de reação em função do inverso da temperatura



Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Como pode ser observado na **Figura 9**, a reação ocorre em regime de cinética química até o inverso de temperatura de aproximadamente  $0,00226 \text{ K}^{-1}$ , correspondendo a uma temperatura aproximadamente de  $170^\circ\text{C}$ . A partir desta temperatura, pode ser verificada a existência de limitações difusionais internas até  $0,00166 \text{ K}^{-1}$  ( $329^\circ\text{C}$ ) passando a ser observado a partir dessa temperatura, a existência de limitações difusionais externas.

Através da linearização das retas apresentadas nas diferentes regiões, identificadas na representação gráfica da equação de Arrhenius, foi possível identificar a existência de difusão externa, difusão interna e a cinética da reação. Desta forma, obteve-se três equações de reta, sendo uma na região da reta III, para a difusão externa, na região II, para difusão interna e na região I para a cinética química, expressa pelas equações:

#### Limitações difusionais externas – Região III

$$y = -401,61x - 5,8063 \quad (11)$$

Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) com o valor de aproximadamente 0,28.

#### Limitações difusionais internas – Região II

$$y = -2327,4x - 2,894 \quad (12)$$

Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) com o valor de aproximadamente 0,90.

#### Cinética Química – Região I

$$y = -4568,5x - 2,0662 \quad (13)$$

Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) com o valor de aproximadamente 0,89.

Os coeficientes angulares obtidos a partir da linearização das equações das diferentes regiões apresentadas, carrega o termo de energia de ativação, portanto, tem-se nas **Equações 14 e 15**, os valores correspondentes de energia de ativação:

$$-\frac{Ea}{2R} = -2327,5 K$$

$$\underline{Ea/2} = 8,31 (J/mol \cdot K) * 2.327,4 K = 19,34 kJ/mol \quad (14)$$

$$-\frac{Ea}{R} = -4568,5 K$$

$$\underline{Ea} = 8,31 (J/mol \cdot K) * 4.568,5 K = 37,96 kJ/mol \quad (15)$$

A energia de ativação aparente em regime de cinética química, obtida através da determinação da equação de reta entre as temperaturas de 127 e 169 °C, foi de aproximadamente -37,96 kJ/mol. Já entre as temperaturas de aproximadamente 169 e 329 °C foi possível determinar a energia de ativação aparente quando ocorrem limitações difusionais internas, estando na ordem de aproximadamente na metade da energia de ativação quando em regime de cinética química (-19,34 kJ/mol).

Considerando ainda os resultados apresentados, pode-se definir o fator de efetividade, obtido pela expressão da **Equação 3**, determinando-se as velocidades apresentadas a partir das **Equações 12 e 13**, apresentadas anteriormente.

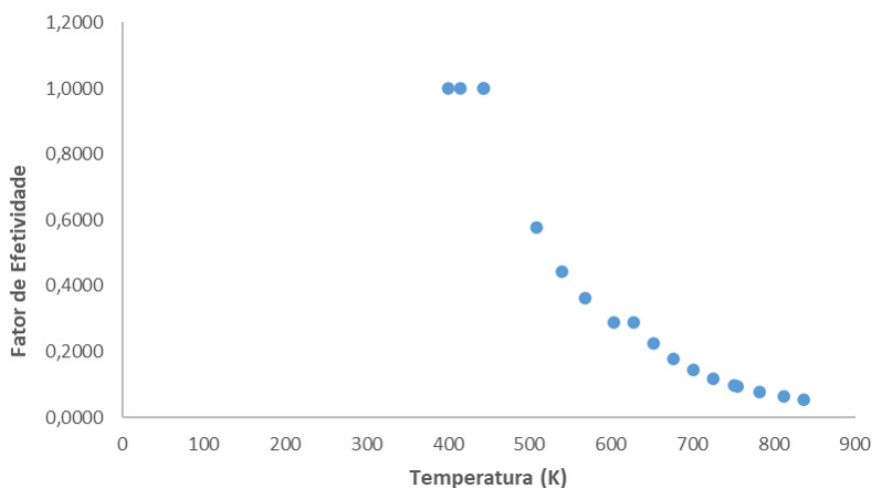
A variação do fator de efetividade em função da temperatura é apresentada na **Figura 10** e na **Tabela 5**, encontram-se os valores tabelados.

Tabela 5 – Determinação das velocidades nos diferentes regimes, fatores de efetividade e concentração de reagente na entrada

Temperatura da reação <sup>-1</sup> (1/K)	Massa Entrada em 0,5 mL (µg)	Vazão Molar de Entrada (mol de etilbenzeno/s)	r (mol de etilbenzeno/kg de catalisador * s) com difusão	r (mol de etilbenzeno/kg de catalisador * s) em cinética química	Fator de Efetividade	C <sub>A</sub> (mol de etilbenzeno/m <sup>3</sup> )
0,0025	3,06	4,80E-05	8,69E-05	8,42E-05	1	5,80E-02
0,00241	3,15	4,90E-05	1,31E-04	1,38E-04	1	5,90E-02
0,00226	2,99	4,70E-05	2,63E-04	2,08E-04	1	5,60E-02
0,00226	3,54	5,60E-05	2,63E-04	3,27E-04	1	6,70E-02
0,00197	3,82	6,00E-05	5,68E-04	4,63E-04	0,5777	7,20E-02
0,00185	3,79	6,00E-05	7,44E-04	7,73E-04	0,4443	7,10E-02
0,00176	3,52	5,50E-05	9,21E-04	7,86E-04	0,3622	6,60E-02
0,00166	3,73	5,80E-05	1,17E-03	1,43E-03	0,2881	7,00E-02
0,00159	3,38	5,30E-05	1,59E-03	1,43E-03	0,2897	6,40E-02
0,00153	3,51	5,50E-05	1,63E-03	1,80E-03	0,2247	6,60E-02
0,00148	3,37	5,30E-05	1,66E-03	1,75E-03	0,1793	6,30E-02
0,00143	3,2	5,00E-05	1,70E-03	1,62E-03	0,1452	6,00E-02
0,00138	3,16	5,00E-05	1,73E-03	1,93E-03	0,1183	5,90E-02
0,00133	2,98	4,70E-05	1,76E-03	1,82E-03	0,0978	5,60E-02
0,00132	3,08	4,80E-05	1,77E-03	2,07E-03	0,0949	5,80E-02
0,00128	2,75	4,30E-05	1,80E-03	1,82E-03	0,0785	5,20E-02
0,00123	2,49	3,90E-05	1,83E-03	1,63E-03	0,0645	4,70E-02
0,00119	2,52	4,00E-05	1,86E-03	1,67E-03	0,0553	4,70E-02

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Figura 10 – Representação gráfica da variação do fator de efetividade em função da temperatura



Fonte: elaborado pelo autor, 2021

#### 4.4.2 Ordem de Reação

A ordem de reação foi avaliada a partir dos resultados obtidos na Tabela 6 e expressa pela sua representação gráfica do  $\ln CA$  versus  $\ln r$  (Figura 11). A ordem da reação foi determinada através da reação do Etilbenzeno sobre o catalisador em temperatura de aproximadamente 300°C.

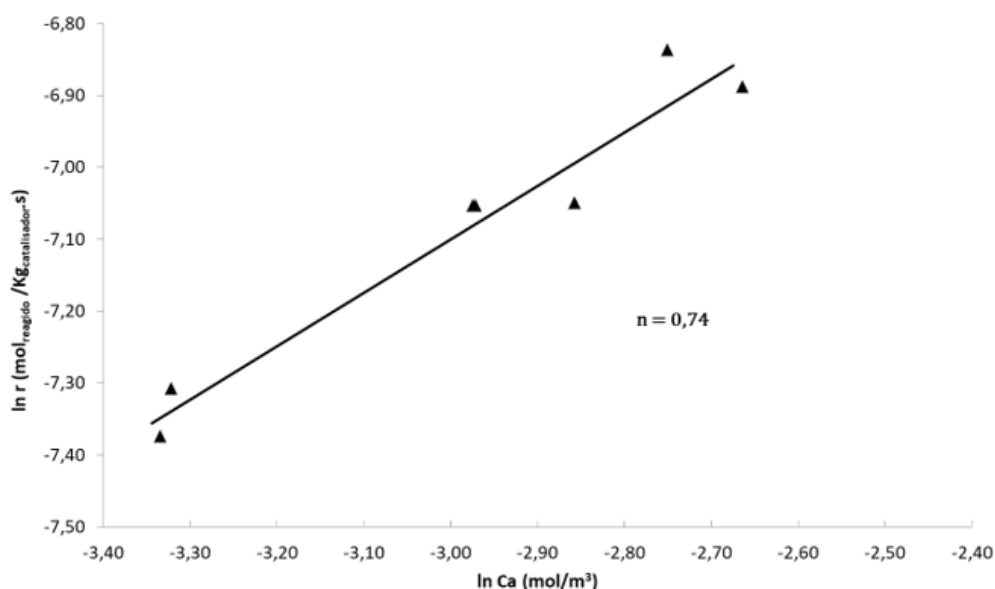
O valor da concentração do etilbenzeno ( $C_a$ ) expressa em ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) foi determinado pela vazão de entrada ( $\text{mol}/0,5\text{mL}$  de etilbenzeno) e a massa de entrada ( $\mu\text{g}$ ) conforme apresentado na Tabela 6. A representação gráfica da variação da velocidade em função da concentração de etilbenzeno é apresentada graficamente na Figura 11:

Tabela 6 – Velocidades de reação determinadas a partir da variação da concentração de etilbenzeno na entrada do reator.

Entrada de etilbenzeno ( $\text{mol}/\text{s}$ )	Massa Entrada ( $\mu\text{g}$ )	Entrada ( $\text{mol}/0,5 \text{ mL}$ de gás)	$C_A$ ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )	$\ln(C_A)$ ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )	$r$ ( $\text{mol}$ de etilbenzeno/ $\text{kg}$ de catalisador*s)	$\ln r$ ( $\text{mol}$ de etilbenzeno/ $\text{kg}$ de catalisador*s)
5,8E-05	3,70	3,5E-08	6,96E-02	-2,66	1,02E-03	-6,9
5,3E-05	3,39	3,2E-08	6,39E-02	-2,75	1,07E-03	-6,8
4,8E-05	3,05	2,9E-08	5,74E-02	-2,86	8,68E-04	-7,0
4,3E-05	2,71	2,6E-08	5,11E-02	-2,97	8,65E-04	-7,1
4,3E-05	2,72	2,6E-08	5,12E-02	-2,97	8,65E-04	-7,1
3,0E-05	1,91	1,8E-08	3,61E-02	-3,32	6,71E-04	-7,3
3,0E-05	1,89	1,8E-08	3,56E-02	-3,34	6,28E-04	-7,4

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Figura 11 – Representação gráfica da variação da velocidade de reação em função da concentração de entrada de reagente



Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Como pode ser observado na **Figura 11**, os resultados apresentaram uma boa correlação e a ordem de reação estimada a partir da determinação da equação da reta foi de 0,74.

$$y = 0,7374x - 4,881 \quad (16)$$

A ordem da reação foi determinada através da reação do etilbenzeno sobre o catalisador em temperatura de aproximadamente 300°C, o que aparentemente não está adequado, já que corresponde a faixa de temperatura com limitações difusionais internas. Como não foi possível o retorno ao laboratório para efetuar experimentos em temperaturas correspondentes à cinética química, buscou-se a compreensão da ordem de reação esperada de acordo com conceitos fundamentais. Esses conceitos fundamentais apontam que a ordem de reação é a soma dos expoentes dos reagentes, sendo estes expoentes correspondentes ao número de mols envolvidos na reação, quando balanceada quimicamente. No entanto, no caso de um dos reagentes se encontrar em bastante excesso em relação ao outro (no caso o Oxigênio), a ordem de reação correspondente ao número de mols envolvidos na reação, referente ao reagente em experimento, no caso o hidrocarboneto, etilbenzeno, no caso 1 mol de etilbenzeno, sendo, deste modo, uma ordem de reação unitária.

Sabendo-se que a expressão obtida na corresponde a um resultado obtido em regime de limitações difusionais internas, a constante de velocidade foi determinada segundo este regime, e tendo-se como partida a expressão:

$$\ln r = \ln k + \ln \xi + n \ln C_A \quad (8)$$

onde  $n$  é o coeficiente angular da reta e a soma  $\ln k + \ln \xi$  é o coeficiente linear.

Assim tem-se os seguintes valores extraídos da **Equação 8**:

$\ln r = 0,7374$  e  $\ln C_A = -4,8810$ , onde  $n=0,74$  e a soma de  $\ln k + \ln \xi = -4,8810$ , desta forma:

$\ln k = -4,8810 - e^{(\xi)}$ , onde  $\xi=0,5272$  obtido da Tabela 7 então:

$\ln k = -4,8810 + 1,6942 = -3,187$ , logo,

$k = e^{-3,187} = 0,0413$  para temperatura de 303 °C a expressão da constante cinética em presença de limitações difusionais internas é:

$\sqrt{k} = \sqrt{k_0} e^{-Ea/2RT}$  então,

$\sqrt{0,0413} = \sqrt{k_0} e^{(-2327/(303+273,15))}$ , onde  $\frac{Ea}{2R} = 2327$  logo,

$k_0 = 133,0809 \text{ m}^3 \text{ gás/kg catalisador*s}$

Por outro lado, tendo-se como base a ordem de reação unitária e o tratamento dos dados forem efetuados a partir da região em que a reação ocorre em cinética química, tem-se:

$\ln r = \ln k_0 + n \ln C_A - \frac{Ea}{RT}$ , então:

onde  $\ln k_0 + n \ln C_A = 2,0062$  (Coeficiente linear),  $n = 1$ ,

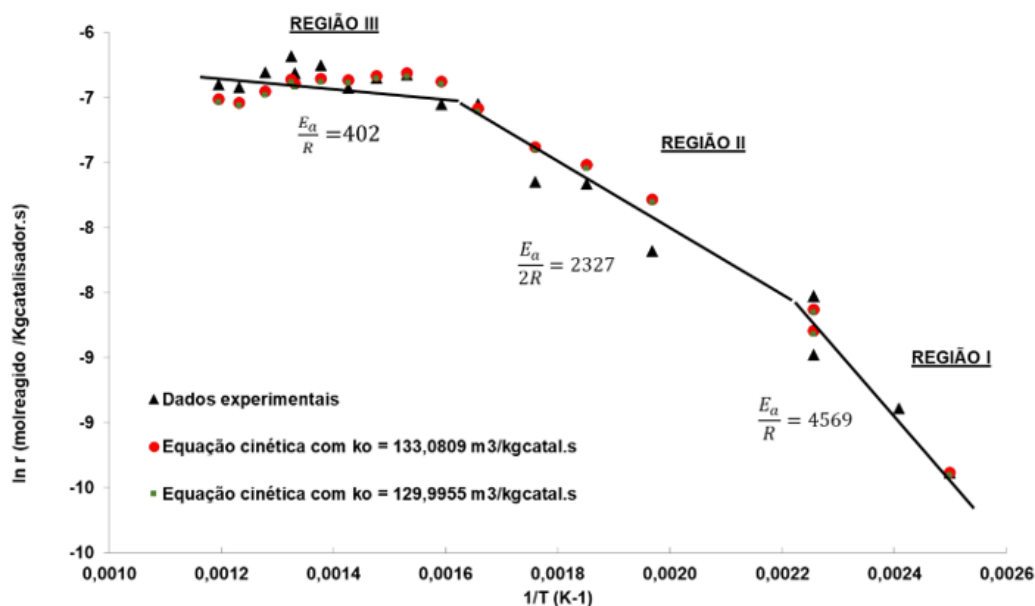
com  $C_{A_{\text{médio}}} = 0,0607 \text{ mol/m}^3$ , obtido da **Tabela 8**, logo:

$\ln k_0 = 4,8675$ , resultando em  $k_0 = 129,99 \text{ m}^3/\text{kg catalisador s.}$

Dessa forma, a constante de velocidade pode ser determinada tanto em regime de cinética química quanto em presença de limitações difusionais internas, desde que se tenha definidas estas condições e ensaios suficientes para que se obtenha o fator de efetividade na região com limitações difusionais.

A **Figura 12** representa essa convergência dos resultados obtidos para os cálculos de  $k_0$  tanto experimental como calculado.

Figura 12 – Representação gráfica dos resultados de velocidade de reação em função do inverso da temperatura com os pontos para obtenção de  $k_0$  experimental e calculado



Fonte: elaborado pelo autor, 2021

#### 4.4.3 Fator de Efetividade, Módulo de Thiele e Difusividade

Tomando-se como base o fator de efetividade correspondente a cada temperatura, apresentados na Tabela 5 e, de acordo com Levenspiel (2000), para fatores de efetividades inferiores a 0,1 o módulo de Thiele é aproximadamente o inverso deste. Esta relação ocorre quando não se tem efeitos de difusão em poros, ou quando estes efeitos são desprezíveis.

Deste modo, pode-se determinar o Módulo de Thiele e condições de limitações difusionais externas e, a partir da Equação 17, determinar a difusividade efetiva.

$$\phi = \frac{V}{S} \sqrt{\frac{\bar{k} \rho}{D_e}} \quad (17)$$

Deste modo, a difusividade foi calculada pela expressão, onde  $L = 0,15$  cm, para esferas  $L = \frac{R}{3}$ , sendo  $\frac{V}{S} = \frac{R}{3}$ , definido pela espessura da alumina com densidade de  $3,95$  g/cm<sup>3</sup>. Estes valores foram empregados para determinação de  $k$ , em m<sup>3</sup>gás/m<sup>3</sup>catalisador \*s.

Os resultados de difusividade efetiva obtidos são apresentados na **Tabela 7**

**Tabela 7 –Difusividade efetiva determinada em regime de difusão externa.**

Fator de Efetividade ( $\xi$ )	Módulo de Thiele ( $1/\xi$ )	k para as temperaturas (m <sup>3</sup> /kg de catalisador * s)	k para as temperaturas (m <sup>3</sup> gás/m <sup>3</sup> catalisador *s)	Difusividade determinada (m <sup>2</sup> /s)
0,0978	10,23	0,3037	1199,61	2,86668E-06
0,0949	10,53	0,3136	1238,89	2,79158E-06
0,0785	12,74	0,3865	1526,66	2,35022E-06
0,0645	15,52	0,4796	1894,33	1,96739E-06
0,0553	18,08	0,5673	2240,88	1,71305E-06

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

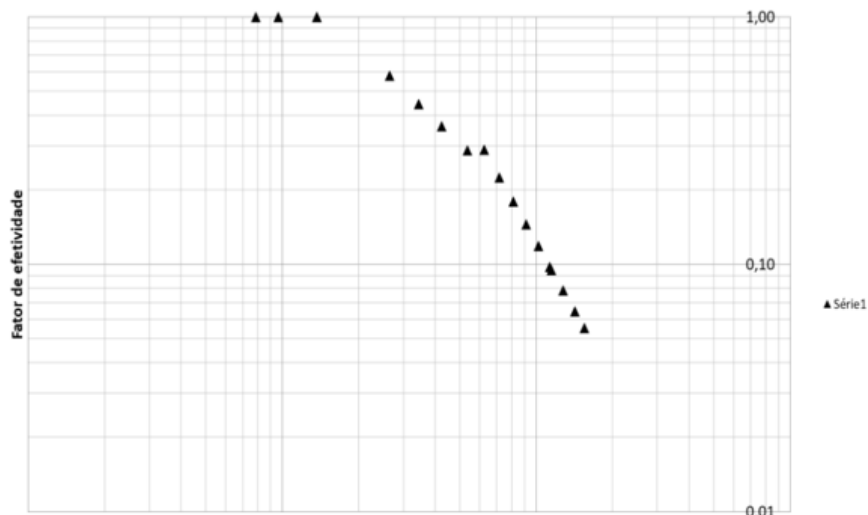
Levenspiel (2000) apresenta a escala de valores médios na ordem de  $10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s para difusividade efetiva, corroborando com os valores obtidos nos resultados apresentados na **Tabela 7**. WEISZ E PRATER (1954) também apresentam valores de difusividade efetiva na faixa de  $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s para gás em meio poroso com difusão aparente para uma reação de 1ª ordem.

A partir da difusividade determinada, pode-se definir o Módulo de Thiele para todas as temperaturas, conforme apresentado na **Tabela 8**.

Como pode ser observado nos valores obtidos do Módulo de Thiele, as limitações difusionais passam a ser mais representativas em temperatura da ordem de  $300$  °C, correspondendo a um Módulo de Thiele superior a 3, o que corrobora também com FIGUEIREDO E RAMÔA (1989), que valores do Módulo superiores a 3 indicam a predominância de limitações difusionais internas frente à cinética química.

Os resultados obtidos são representados graficamente na **Figura 13**, apresentando comportamento semelhante ao verificado em literatura VAZZOLER (2019) e LEVENSPIEL (2000).

Figura 13 – Representação gráfica do fator de efetividade ( $\eta$ ) como função do módulo de Thiele ( $\Phi$ )



Fonte: elaborado pelo autor, 2021

Tabela 8 – Constantes cinéticas e Módulo de Thiele em diferentes temperaturas.

Fator de efetividade a partir das regressões	Determinação de k em todas as temperaturas ( $\text{m}^3/\text{kg}$ catalisador * s)	Determinação de k em todas as temperaturas ( $\text{m}^3$ gás/ $\text{m}^3$ catalisador * s)	Módulo de Thiele
1	0,0015	5,78	7,86E-03
1	0,0022	8,73	9,66E-03
1	0,0044	17,5	1,37E-02
1	0,0044	17,5	1,37E-02
0,5777	0,0166	65,43	2,65E-02
0,4443	0,0282	111,46	3,45E-02
0,3622	0,0428	169,11	4,25E-02
0,2881	0,0683	269,67	5,37E-02
0,2897	0,0923	364,56	6,24E-02
0,2247	0,1219	481,59	7,18E-02
0,1793	0,1562	617,1	8,12E-02
0,1452	0,1968	777,43	9,12E-02
0,1183	0,2463	972,96	1,02E-01
0,0978	0,3037	1199,61	1,13E-01
0,0949	0,3136	1238,89	1,15E-01
0,0785	0,3865	1526,66	1,28E-01
0,0645	0,4796	1894,33	1,42E-01
0,0553	0,5673	2240,88	1,55E-01

Fonte: elaborado pelo autor, 2021

## 5 Conclusões

De acordo com os resultados apresentados e discutidos, é possível concluir que:

- O processo utilizado para obtenção de dados reacionais e determinação de parâmetros cinéticos se mostrou adequado para estes fins;
- A reação de oxidação do etilbenzeno empregando um catalisador de platina apresenta uma velocidade correspondente ao regime de cinética química no intervalo de temperatura de 100 a 170°C, passando a ser observada a presença de limitações difusionais a partir de 170°C até a temperatura avaliada de aproximadamente 570°C.
- A ordem de reação aparente determinada experimentalmente para a oxidação do etilbenzeno foi da ordem de 0,74.
- A energia de ativação aparente determinada experimentalmente para a reação de oxidação do etilbenzeno foi da ordem de aproximadamente -37,96 kJ/mol, em regime de cinética química e, na presença de limitações difusionais internas, foi da ordem de aproximadamente -19,34 kJ/mol.
- A partir de 300 °C, as limitações difusionais internas podem ser consideradas importantes, ou seja, a partir dessa temperatura, a difusão de gases no interior do sólido pode se tornar parâmetro limitante ao avanço da reação.
- A difusividade efetiva para a reação avaliada foi de aproximadamente:  $2,34 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ , condizente com os valores observados na literatura.
- Por fim o experimento teve sucesso e alcançou os objetivos que foram: produzir um catalisador à base de platina para emprego nas avaliações do processo, assim como realizar a montagem de experimento em escala laboratorial e realizar a avaliação dos parâmetros cinéticos de reação através de variações de temperatura e concentração de reagentes.

## 6 Agradecimentos

As empresas ESTRE e SUEDO pelo incentivo em melhorar o processo do equipamento. Aos professores doutores do mestrado do IPT pela transmissão de preciosos conhecimentos durante o curso, assim como essa Instituição de renome estadual e nacional. À EMBRAPPII e SEBRAE que sempre fomentam inovação, incentivo e pesquisa a indústria e microempresários brasileiros.

Por fim ao BRASIL que busque sempre a Hélice Tríplice na dinâmica da Inovação: Universidade X Governo X Empresa.

## 7 Referências

- ALDEIA, W. **Estudo experimental da cinética da reação de ativação do carvão da casca de coco de babaçu**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999. 150p.
- BALZER, R. **Síntese e Caracterização de Catalisadores Óxidos Metálicos para Oxidação Catalítica Total de BTX (Benzeno, Tolueno e orto-xileno) e Transformação Química de Monoterpenos**, 2014, 165p. Tese de Doutorado em Química – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.
- DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. **Uma visão geral dos diferentes tipos de catálise em síntese orgânica**. Rev Virt Quim, v. 4, n. 6, p. 840–871, 2012.
- FIGUEIREDO, J. L.; Ribeiro, F. R. **Catálise Heterogênea**. 2 ed. Ed Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- FIGUEIREDO, J.L et al. **Modification of the surface chemistry of activated carbons**. Carbon, v. 37, n. 9, p.1379–1389. 1999.
- KAMAL, M. S.; RAZZAK, S. A.; HOSSAIN, M. M. **Catalytic oxidation of volatile organic compounds (COV's) – A review**. Atm Env, v. 140, p. 117–134, Set 2016.
- KHAN, F.I., GHOSHAL, A.K. **Removal of volatile organic compounds from polluted air**. Journal of loss prevention in the process industries, v.13, n. 6, p. 527-545. Nov 2000.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. da tradução americana. São Paulo: Ed Blucher, 2011. 581 p. São Paulo,
- LIOTTA, L. F. **Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals**. Appl. Catal. B: Environ, v. 100, n. 3–4, p. 403–412, Out 2010.
- PEREIRA, L.G. **Catalisadores para HDS de combustíveis obtidos pelo método dos precursores poliméricos**. João pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2005. Tese de Doutorado,147p
- SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química**, teoria e exercícios. 3. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2017. 679 p.
- SHIM, W. G.; LEE, J. W.; KIM, S. C. **Analysis of catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported palladium catalyst with different pretreatments based on heterogeneous adsorption properties**. Appl. Catal. B: Environ, v. 84, n. 1–2, p. 133–141, Out 2008.

SILVA, M. A. M. **ALUMINAS E MISTURAS ALUMÍNAS-CERINAS COMO SUPORTE PARA CATALISADORES HETEROGÊNEOS: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**, 1996, 101 p. Dissertação (mestrado em ciências) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P.  **$\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects**. European Journal of Inorganic Chemistry, v. 2005, n. 17, p. 3393–3403, Set 2005.

VAZZOLER, A. **Cálculo de reatores catalíticos gás-sólido: Volume I. Cinética heterogênea e fenômenos de transferência**. Vitória: edição do autor. 2019

ZOTIN, F.M.Z.; FREIRE, J. T. **Efeito de parede no escoamento monofásico IV: Estudo hidrodinâmico**, in: Coletânea dos resumos dos trabalhos de autoria do Prof. José Teixeira Freire, Ed. A.M. Silveira, São Carlos, p. 54, 1997.

10.29327/2152495.6.21-4

