

# MODELAGEM CINÉTICA DA HIDROGENAÇÃO DE ACETONA SOBRE ÓXIDO MISTO DE Cu/Zn/Al DERIVADO DE MATERIAL DO TIPO HIDROTALCITA

H. ENZWEILER<sup>1</sup>, E. B. COUTINHO<sup>2</sup> e M. SCHWAAB<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Físico-Química

<sup>3</sup> Universidade Federal Santa Maria, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: marcioschwaab@gmail.com

**RESUMO** – A hidrogenação de acetona foi realizada empregando-se óxido misto de Cu/Zn/Al derivado de material do tipo hidrotalcita. Nos testes reacionais, em um microrreator tubular em linha com um cromatógrafo a gás, foram utilizadas técnicas de planejamento de experimentos para avaliar os efeitos das condições de alimentação e temperatura de reação sobre a composição da saída. Obteve-se apenas isopropanol como produto; e as conversões em temperaturas altas foram próximas do equilíbrio químico. Foram formulados três modelos cinéticos considerando mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood, em que diferentes etapas foram consideradas limitantes de velocidades de reação. Destes modelos cinéticos foi selecionado um modelo simplificado, o qual apresentava o menor número de parâmetros e que ainda fosse adequado à predição das frações molares de acetona e isopropanol na saída do reator. Empregando este modelo cinético foi possível simular o efeito das variáveis de processo sobre os produtos de reação.

## 1. INTRODUÇÃO

A reação de hidrogenação catalítica de acetona ocorre em presença de sítios metálicos e seu produto principal é o isopropanol. Ainda, a hidrogenação de acetona a isopropanol é fortemente limitada pelo equilíbrio químico, especialmente em temperaturas superiores a 180 °C. Óxidos mistos de cobre, zinco e alumínio derivado de materiais do tipo hidrotalcita, estruturas cristalinas de hidróxidos de metais divalentes e trivalentes dispostas em lamelas com excesso de cargas positivas e com íons carbonato como ânion de compensação interlamelar (Goh *et al.*, 2008), são considerados eficientes para a hidrogenação seletiva da acetona. A reação de hidrogênio com acetona é muito utilizada como modelo para o estudo dos mecanismos da hidrogenação do grupo funcional carbonila. De maneira geral, a acetona é adsorvida sob o sólido e reage com dois átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do catalisador. Mecanismos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood têm sido aplicados com sucesso no ajuste de dados experimentais dessa reação (Chang *et al.*, 2000). O objetivo principal deste trabalho é a modelagem cinética da reação de hidrogenação de acetona sobre catalisador óxido misto de

Cu/Zn/Al derivado de material do tipo hidrotalcita. Para tanto, o catalisador foi sintetizado e devidamente caracterizado e testes catalíticos foram realizados em diferentes condições experimentais, variando-se, ainda, a temperatura de reação. Por fim, modelos cinéticos propostos foram ajustados aos dados experimentais.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Síntese e caracterização do óxido misto de Cu/Zn/Al

O material precursor do tipo hidrotalcita de cobre, zinco e alumínio foi sintetizado através do método da coprecipitação a pH variável (Souza *et al.*, 2008). Empregou-se razão de (Cu+Zn)/Al igual a 3 e a razão molar de Cu/Zn igual a 0,2. Para a obtenção do óxido misto, o material do tipo hidrotalcita foi calcinado em mufla a 450 °C, 5 °C/min, por 10 horas. A composição química do material precursor foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica por chama, em equipamento 200 Series AA (Agilent Technologies), com chama de acetileno/ar sintético, para cobre, zinco e sódio (caracterizado por emissão atômica), e acetileno/N<sub>2</sub>O, para alumínio. A estrutura cristalina do catalisador foi identificada por difração de raios-X, em um difratômetro de raios-X Rigaku modelo Miniflex, com radiação Cu K $\alpha$  e fonte de energia com 30 kV e 10 mA. A adsorção/dessorção estática de N<sub>2</sub> a 77 K foi utilizada para análise das propriedades texturais do óxido misto de Cu/Zn/Al, em equipamento ASAP 2020 (Micromeritics).

### 2.2. Testes catalíticos de hidrogenação de acetona

Os testes catalíticos eram realizados em unidade de reação em leito fixo com fluxo contínuo. A unidade era constituída de forno, com controle digital de temperatura e reator de vidro em formato de “U”. Os reagentes e produtos da reação eram analisados por cromatografia gasosa, Shimadzu (GC-17A) equipado com coluna capilar HP-PLOT-Q (Agilent Technologies) e com detector tipo ionização em chama (FID). A acetona (Neon, pureza  $\geq 99,5$  %) era alimentada através do borbulhamento de N<sub>2</sub> em um saturador, contendo o reagente, mantido a temperatura controlada em banho termostático.

Tabela 1 – Planejamento experimental para hidrogenação de acetona

Experimento	Temperatura do saturador (°C)	Vazão de H <sub>2</sub> (mL/min)	Vazão de H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (mL/min)
E1	20 (1)	40 (1)	23 (1)
E2	10 (-1)	23 (-1)	23 (1)
E3	20 (1)	23 (-1)	0 (-1)
E4	10 (-1)	40 (1)	0 (-1)
E5	15 (0)	31,5 (0)	11,5 (0)
E6	15 (0)	31,5 (0)	11,5 (0)
E7	15 (0)	31,5 (0)	11,5 (0)

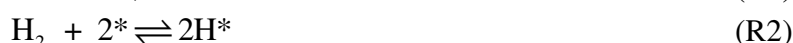
(Valor normalizado das variáveis)

Nos testes catalíticos de hidrogenação de acetona, 40 mg do catalisador eram acondicionados no reator. O óxido misto era reduzido *in situ* sob fluxo 30 mL/min de mistura de 40 % de H<sub>2</sub> em inerte a 400 °C, 10 °C/min. As condições reacionais eram variadas de acordo com um planejamento experimental mínimo fatorial a dois níveis com triplicata no ponto central. Os experimentos eram realizados em seis temperaturas de reação (130, 150, 160, 170, 180 e 200 °C), com tempo de estabilização de 45 min em cada temperatura. Em todas as condições experimentais a vazão de N<sub>2</sub> borbulhada no saturador era mantida em 12 mL/min. As demais variáveis operacionais eram fixadas de acordo com o planejamento experimental apresentado na Tabela 1.

### 2.3. Modelos cinéticos

As velocidades de reação ( $r$ ) foram definidas de acordo com as hipóteses adotadas para os mecanismos de reação. Inicialmente considerou-se que a reação, apesar da presença do catalisador heterogêneo, seguia o comportamento de reações homogêneas. O modelo resultante dessa hipótese é chamado de modelo pseudo-homogêneo. Contudo estas velocidades de reação também podem ser obtidas a partir dos mecanismos envolvidos nas reações heterogêneas, através do método de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (Figueiredo e Ribeiro, 1989).

O mecanismo da hidrogenação da acetona formando isopropanol pode ser descrito por quatro etapas elementares, R1-R4, admitindo-se que há apenas um tipo de sítio ativo no catalisador e que a adsorção dos compostos ocorre de maneira competitiva. A partir destas etapas de reação, foram formulados diferentes modelos cinéticos para a velocidade de hidrogenação da acetona, cada qual considerando uma etapa como sendo a etapa determinante da velocidade de reação ( $r_{ds}$ ), enquanto as demais etapas estariam em equilíbrio. Os modelos formulados para a velocidade de reação e as respectivas etapas consideradas como determinantes estão na Tabela 2.



### 2.4. Estimação de parâmetros

O sistema reacional foi representado por modelos típicos de reator tubular com fluxo empistonado. O modelo do reator composto por um sistema de equações diferenciais foi resolvido numericamente com o auxílio da rotina DASSL (Petzold, 1989).

Os modelos propostos foram ajustados aos dados experimentais das frações molares de acetona na fração orgânica na saída do reator. E os parâmetros estimados foram as constantes cinéticas ( $\ln(k_m^{\text{Tref}})$  e  $E_m/(R.T_{\text{ref}})$ ) na forma da equação de Arrhenius reparametrizada, Equação 1

(Schwaab e Pinto, 2007), e as constantes de equilíbrio das etapas intermediárias ( $\ln(K_n^{T_{ref}})$  e  $\Delta H_n/(R \cdot T_{ref})$ ). As constantes de equilíbrio são funções da temperatura, assim como as constantes cinéticas, e variam conforme a equação de van't Hoff reparametrizada, Equação 2. Na estimação de parâmetros o valor da constante de equilíbrio da reação global de hidrogenação de acetona foi calculado a partir de dados termodinâmicos. A estimação foi realizada através da minimização da função objetivo de mínimos quadrados ponderados, com o uso de um algoritmo híbrido de otimização composto por um método estocástico acoplado a um método determinístico, em que a melhor solução encontrada pelo método do Enxame de Partículas (Kennedy e Eberhart, 1995) era utilizada como estimativa inicial para um método do tipo Gauss-Newton.

$$k_m = \exp \left[ \ln(k_m^{T_{ref}}) + \frac{E_m}{RT_{ref}} \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (1)$$

$$K_n = \exp \left[ \ln(K_n^{T_{ref}}) + \frac{\Delta H_n}{RT_{ref}} \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (2)$$

Tabela 2 – Modelos cinéticos para reação de hidrogenação de acetona

Modelo	Hipótese	Velocidade de reação ( $r$ )
H1	Pseudo-homogêneo	$r = k \left( P_{acet} P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq}} \right)$
H2	<i>rds</i> : etapa (R3)	$r = \frac{k_3 K_1 K_2 \left( P_{acet} P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq}} \right)}{\left( 1 + \sqrt{K_2 P_{H_2}} + K_1 P_{acet} + K_4 P_{isop} \right)^3}$
H3	<i>rds</i> : etapa (R3a)	$r = \frac{k_{3a} \sqrt{K_2} K_1 \left( P_{acet} \sqrt{P_{H_2}} - \frac{P_{isop}}{K_{eq} \sqrt{P_{H_2}}} \right)}{\left( 1 + \sqrt{K_2 P_{H_2}} + K_1 P_{acet} + \frac{K_4 P_{isop}}{\left( K_{3b} \sqrt{K_2 P_{H_2}} \right)} + K_4 P_{isop} \right)^2}$
H4	<i>rds</i> : etapa (R3b)	$r = \frac{k_{3b} K_1 K_2 K_{3a} \left( P_{acet} P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq}} \right)}{\left( 1 + \sqrt{K_2 P_{H_2}} + K_1 P_{acet} + K_1 K_{3a} P_{acet} \sqrt{K_2 P_{H_2}} + K_4 P_{isop} \right)^2}$

Após a escolha do melhor modelo cinético, foi analisado o efeito das variáveis operacionais através deste modelo cinético selecionado. Para tanto, foram empregadas as variáveis operacionais a razão molar entre hidrogênio e acetona na alimentação, a fração molar de acetona na alimentação e a velocidade mássica espacial por hora (*WHSV*).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização do óxido misto de Cu/Zn/Al

O óxido misto de Cu/Zn/Al derivado de material do tipo hidrotalcita foi caracterizado quanto à composição e propriedades estruturais e texturais. O sólido apresentou razão molar Cu/Zn de 0,19 e (Cu+Zn)/Al de 1,9. A concentração de sódio no material tipo hidrotalcita foi de apenas 0,06 % (m/m). Sua área específica foi de 110 m<sup>2</sup>/g, seu volume total de poros de 0,435 cm<sup>3</sup>/g e raio médio de poro de 82 Å. As estruturas cristalinas do hidróxido duplo lamelar precursor e do óxido misto de Cu/Zn/Al foram caracterizadas por difração de raios-X, indicando a obtenção de material tipo hidrotalcita após a síntese e do óxido misto com a presença das fases CuO e ZnO, além de ZnAlO<sub>4</sub> após calcinação.

#### 3.2. Reação de hidrogenação de acetona

A partir das condições de alimentação do reator, calcularam-se as frações parciais dos reagentes e produtos no equilíbrio, bem como a conversão de acetona no equilíbrio. A reação de hidrogenação de acetona apresenta conversão de equilíbrio fortemente dependente da temperatura, variando de próximo a 90 %, a 130 °C, para cerca de 40 % a 200 °C, indicando que esta é uma reação altamente exotérmica, fortemente limitada pelo equilíbrio.

Experimentalmente, foi possível observar que, em todas as condições experimentais, a fração molar de acetona na saída do reator diminui bruscamente de um valor nulo até próximo do valor de equilíbrio com uma pequena variação na temperatura de reação até atingir um valor mínimo entre 150 e 170 °C. Estes resultados sugerem que, até esta temperatura, a reação é governada por fatores cinéticos. Após atingir o seu valor mínimo, a fração de acetona na saída do reator é um pouco superior à de equilíbrio, indicando que a reação é limitada pelo equilíbrio em temperaturas mais elevadas.

#### 3.3. Modelagem cinética

Na modelagem cinética da hidrogenação de acetona foram considerados os dados experimentais obtidos nos experimentos de E3 a E7, em todas as temperaturas. Os experimentos E1 e E2 não foram utilizados devido à grande desativação do catalisador. Foram testados os diferentes modelos cinéticos, variando-se também a quantidade de parâmetros em cada modelo, sendo a influência destes parâmetros observada no valor da função objetivo e na confiabilidade dos demais parâmetros estimados, partindo-se do modelo mais simples, o pseudo-homogêneo. Dessa forma, obtiveram-se os melhores modelos simplificados (HXS), Tabela 3. Observa-se que em todos os casos a constante de equilíbrio da adsorção dissociativa do hidrogênio pôde ser removida da equação da velocidade de reação sem redução da qualidade do ajuste dos dados experimentais para a hidrogenação de acetona.

O modelo H1 pode ser considerado inadequado por, além de prever valores distantes dos observados experimentalmente, não apresentar sequer o mesmo perfil para a concentração de

acetona com o aumento da temperatura, Figura 1a. Portanto, o modelo pseudo-homogêneo não é suficiente para representar essa reação. Os modelos desenvolvidos com base em mecanismos típicos de reações heterogêneas são, claramente, melhores para prever as frações molares de acetona. Contudo, não é possível discriminar estatisticamente os modelos H2S, H3S e H4S. Todos os três modelos, cada qual correspondente a uma hipótese diferente, ajustam igualmente bem os resultados experimentais. Nesse caso, qualquer um dos modelos selecionados pode ser utilizado, porém o modelo H2S, que considera a reação de superfície em uma única etapa como a determinante da velocidade de reação, corresponde ao mecanismo mais aceito na literatura para a reação de hidrogenação, além de possuir a forma mais simples de equação de taxa. Assim, considerou-se que o modelo H2S é a melhor opção para prever os valores da fração molar de acetona na fração orgânica na saída do reator para a reação de hidrogenação de acetona. Os parâmetros obtidos para este modelo são apresentados na Tabela 4.

Tabela 3 – Modelos cinéticos simplificados para reação de hidrogenação de acetona

H2S	H3S	H4S
$r = \frac{k_3 K_1 \left( P_{acet} P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq}} \right)}{\left( 1 + K_1 P_{acet} + K_4 P_{isop} \right)^3}$	$r = \frac{k_{3a} K_1 \left( P_{acet} \sqrt{P_{H_2}} - \frac{P_{isop}}{K_{eq} \sqrt{P_{H_2}}} \right)}{\left( 1 + K_1 P_{acet} + \frac{P_{isop}}{\left( K_{3b} \sqrt{P_{H_2}} \right)} \right)^2}$	$r = \frac{k_{3b} K_1 K_{3a} \left( P_{acet} P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq}} \right)}{\left( 1 + K_1 P_{acet} + K_1 K_{3a} P_{acet} \sqrt{P_{H_2}} \right)^2}$

O modelo H2S foi utilizado para analisar a influência da razão molar entre hidrogênio e acetona ( $H_2/Acet$ ) para fração molar de acetona na alimentação de 0,03 e velocidade mássica espacial de 105. A velocidade espacial é inversamente proporcional ao tempo de contato da mistura reacional com o leito catalítico, logo quanto menor for a velocidade espacial maior será a conversão de acetona. A razão molar entre  $H_2$  e acetona, Figura 1b, apresenta uma influência não linear sobre a conversão da acetona. Existe claramente um valor ótimo para esta variável de reação. Dentre os valores analisados (10, 20 e 30), a maior conversão de acetona é alcançada com razão hidrogênio/acetona de 20.

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos e desvio padrão para o modelo H2S

Parâmetro	Valor	Desvio Padrão	Parâmetro	Valor	Desvio Padrão
$\ln(K_1^{T_{ref}})$	3,01	1,03	$\Delta H_1 / RT_{ref}$	-75,04	8,40
$\ln(k_3^{T_{ref}})$	1,33	0,40	$E_3 / RT_{ref}$	35,72	14,88
$\ln(K_4^{T_{ref}})$	5,11	0,54	$\Delta H_4 / RT_{ref}$	-20,58	12,77

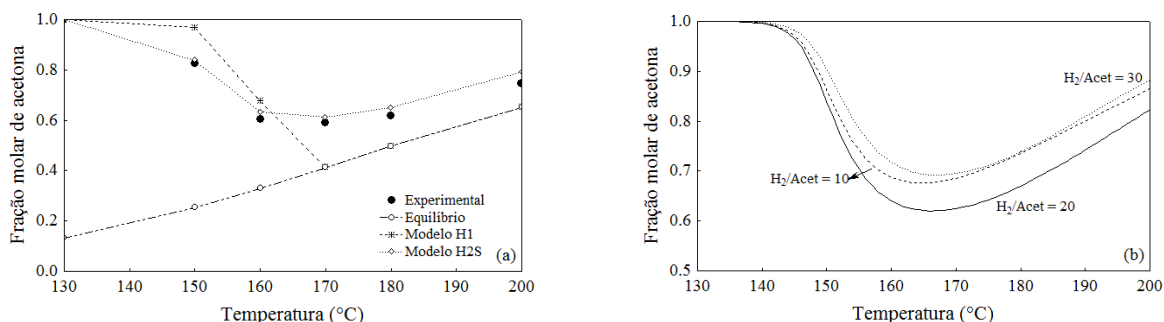


Figura 1 – (a) Ajuste dos dados experimentais pelos modelos H1 e H2S e fração molar de acetona no equilíbrio para a condição experimental E6; (b) Efeito da razão molar  $H_2/Acetona$  na reação de hidrogenação de acetona ( $WHSV = 105$ ,  $y_{acetona\ alimentação} = 0,03$ ).

## 4. CONCLUSÃO

As frações molares de acetona e isopropanol foram obtidas em sete condições de alimentação distintas e em seis diferentes temperaturas de reação. Observou-se que a reação é limitada termodinamicamente, em temperaturas elevadas. Foram propostos quatro modelos cinéticos para a hidrogenação de acetona. O modelo de cinética pseudo-homogênea não apresenta boa predição das frações molares de acetona na saída do reator. Foram obtidos modelos de cinética heterogênea simplificados, capazes de representar adequadamente os dados experimentais, contudo não foi possível determinar qual é a etapa limitante da velocidade de hidrogenação. Assim, o modelo mais simples, que considerada a reação de superfície em uma única etapa como a etapa limitante de velocidade de reação, foi utilizado para analisar os efeitos das variáveis de processo sobre a conversão da reação. Constatou-se que existe uma razão molar ótima entre hidrogênio e acetona na alimentação do reator, que favorece o consumo de acetona.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e a Secretaria de Ciência Tecnologia e Inovação do RS (SCIT-RS).

## 6. NOMENCLATURA

*	Sítio ativo livre
<i>composto</i> *	Espécie adsorvida
$E_m/RT_{ref}$	Parâmetro cinético, razão entre a energia de ativação da reação ( $E_m$ ) e o produto entre a constante dos gases ( $R$ ) e a temperatura de referência ( $T_{ref}$ )
$H_2/Acet$	Razão molar entre hidrogênio e acetona na alimentação
$\Delta H_n/RT_{ref}$	Parâmetro de equilíbrio, razão entre a variação da entalpia da reação ( $\Delta H_n$ ) e o produto entre a constante dos gases ( $R$ ) e a temperatura de referência
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio da reação global

$k_m$	Constante cinética da reação $m$ , sendo $m$ a etapa limitante
$K_n$	Constante de equilíbrio da etapa $n$
$\ln(k_m^{T_{ref}})$	Parâmetro cinético, logaritmo natural da velocidade específica da reação $m$ na temperatura de referência, sendo $m$ a etapa limitante
$\ln(K_n^{T_{ref}})$	Parâmetro de equilíbrio, logaritmo natural da constante de equilíbrio da etapa $n$ na temperatura de referência
$P_j$	Pressão parcial do composto $j$
$WHSV$	Velocidade mássica espacial por hora
$y_{acetona\ alimentação}$	Fração molar de acetona na alimentação

## 7. REFERÊNCIAS

CHANG, N.; ALDRETT, S.; HOLTZAPPLE, M. T.; DAVISON, R. R. Kinetic studies of ketone hydrogenation over Raney nickel catalyst. *Chem Eng Sci*, v. 55, p. 5721-5732, 2000.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.

GOH, K.; LIM, T. DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Res*, v. 42, p. 1343-1368, 2008.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle swarm optimization. In: Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Australia, v. 4, p. 1942-1948, 1995.

PETZOLD, L. R. *DASSL Code (Differential Algebraic System Solver)*, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, USA, 1989.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant. *Chem Eng Sci*, v. 62, p. 2750-2764, 2007.

SOUZA, M. M. V. M.; FERREIRA, K. A.; MACEDO NETO, O. R.; RIBEIRO, N. F. P.; SCHMAL, M. Copper-based catalysts prepared from hydrotalcite precursors for shift reaction at low temperatures. *Catal Today*, v. 133-135, p. 750-754, 2008.