# PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural

# Avaliação da Cinética e da Seletividade de Hidrogenação de Misturas-Modelo da Gasolina de Pirólise

Renan Nemer Saud Volpato Freire

## Dissertação de Mestrado

Orientadores
Profª. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.
Prof. Leonardo Travalloni, D.Sc.

Setembro de 2015

# Avaliação da cinética e da seletividade de hidrogenação de misturas-modelo da gasolina de pirólise

**Renan Nemer Saud Volpato Freire**

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Fabio Barboza Passos, D.Sc.

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Orientado por:

Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

Leonardo Travalloni, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Setembro de 2015

Freire, Renan Nemer Saud Volpato.
Avaliação da cinética e da seletividade de hidrogenação de misturas-modelo da gasolina de pirólise / Renan Nemer Saud Volpato Freire. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.
x, 109 p.; il.
(Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015.
Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva e Leonardo Travalloni.
1. Cinética. 2. Competição. 3. Hidrogenação. 4. Dissertação. (Mestrado - UFRJ/EQ).

# AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha vida e saúde.

Aos meus pais, Eliane e Renato, e ao meu irmão Lucas pelo apoio incondicional à minha escolha e por todo incentivo dado ao longo da minha vida.

À minha namorada, Helena, por estar sempre ao meu lado e compartilhar todos os meus desafios durante esta e outras jornadas.

Aos meus orientadores, Mônica Antunes Pereira da Silva e Leonardo Travalloni, por toda dedicação e conhecimento transmitido ao longo deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos pela grande ajuda dada durante a realização deste trabalho.

À Comissão do Programa de Integração Graduação - Pós-Graduação pela criação do programa e sua organização.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ) pelas análises de caracterização do catalisador.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 13, da Escola de Química – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências, com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural.

**Avaliação da cinética e da seletividade de hidrogenação de misturas-modelo da gasolina de pirólise**

RENAN NEMER SAUD VOLPATO FREIRE

SETEMBRO, 2015

Orientadores:

Profª. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

Prof. Leonardo Travalloni, D.Sc.

No processo de pirólise da nafta, é obtido o subproduto conhecido como gasolina de pirólise (PYGAS), o qual, quando inserido no *pool* da gasolina, aumenta a octanagem da mistura. Entretanto, um dos grandes problemas em utilizar a PYGAS é a presença de compostos insaturados com potencial para formação de gomas, que causam problemas na estocagem e utilização. Além disso, normas impostas pela legislação ambiental brasileira tornam necessário um tratamento da PYGAS antes de seu aproveitamento. Este trabalho tem como foco o estudo cinético, em escala de bancada, do primeiro estágio do hidrotratamento da PYGAS. Seis misturas representativas da PYGAS, contendo diferentes concentrações de estireno e diciclopentadieno (DCPD), ou de estireno e 1-octeno, empregando tolueno como solvente, foram hidrogenadas em reator batelada, empregando catalisador de $Pd/Al_2O_3$. Os experimentos foram realizados a 50-80°C e 15-45 bar. Foi verificada a existência de uma competição entre os compostos orgânicos pelos sítios ativos da hidrogenação, indicando que a constante de equilíbrio de adsorção do estireno é maior que a do DCPD e a do 1-octeno e que o estireno é a molécula mais recalcitrante das misturas avaliadas. A partir dos pontos experimentais, foi feita a estimação dos parâmetros cinéticos das reações de hidrogenação. Modelos de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood, considerando um ou dois tipos de sítios catalíticos, foram ajustados. O modelo de lei de potências, apesar de não proporcionar um bom ajuste, resultou em energias de ativação aparentes próximas às reportadas na literatura. A partir dos modelos de Langmuir-Hinshelwood, observou-se que as constantes de equilíbrio de adsorção de DCPD, 1-octeno e $H_2$ podem ser consideradas desprezíveis para os dados experimentais obtidos e que o processo de adsorção do estireno é exotérmico. Os modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram os de Langmuir-Hinshelwood que consideraram a existência de um tipo de sítio e a adsorção do estireno e de seu produto de hidrogenação, etilbenzeno, porém com pequena vantagem sobre os modelos que admitiram apenas a adsorção do estireno.

Abstract of a Dissertation presented to the Program of Post-Graduation in Technology of Chemical and Biochemical Processes - EQ/UFRJ, as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science with emphasis on Petroleum and Natural Gas.

**EVALUATION OF THE KINETICS AND SELECTIVITY IN HYDROGENATION OF PYROLYSIS GASOLINE MODEL MIXTURES**

RENAN NEMER SAUD VOLPATO FREIRE

SEPTEMBER, 2015

Supervisors:

Prof. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

Prof. Leonardo Travalloni, D.Sc.

In the naphtha pyrolysis process, it is obtained a byproduct known as pyrolysis gasoline (PYGAS), which, when inserted in the gasoline pool, raises the octane number of the mixture. One of the most problems in the use of PYGAS is the presence of unsaturated compounds with potential to form gums that could cause problems in its storage or utilization. In addition, standards imposed by the Brazilian environmental legislation oblige the treatment of PYGAS before its use. This work aims the kinetic study of the first stage of PYGAS hydrotreatment. Six representative mixtures with different concentrations of styrene and dicyclopentadiene (DCPD), or styrene and 1-octene, using toluene as solvent, were hydrogenated using $Pd/Al_2O_3$ catalyst in a batch reactor at 50-80°C and 15-45 bar. It was observed the existence of a competition between the organic compounds for the catalytic sites, which indicated a higher adsorption equilibrium constant of styrene compared to DCPD and 1-octene, and indicated that styrene is the most recalcitrant molecule in the evaluated mixtures. From the experimental data, kinetics parameters of the hydrogenation reactions were estimated. Power law and Langmuir-Hinshelwood models, considering one or two types of catalytic sites, were fitted. The power law model, although it has not provided a good fit, resulted in apparent activation energies close to those reported in the literature. Based on the Langmuir-Hinshelwood modeling, the 1-octene, DCPD and $H_2$ adsorption equilibrium constants are negligible for the experimental data obtained in this study and the adsorption of styrene is exothermic. The models that provided the best fits were the Langmuir-Hinshelwood models considering the existence of one type of site and the adsorption of styrene and of its hydrogenation product, ethylbenzene, although with a small advantage over the models that considered only the adsorption of styrene.

## SUMÁRIO

1 Introdução ..... 11
2 Revisão Bibliográfica ..... 14
2.1 Origem da gasolina de pirólise ..... 14
2.2 Gasolina de pirólise ..... 15
2.3 Hidrotratamento ..... 17
2.4 Estudos catalíticos ..... 21
2.5 Competição na hidrogenação de compostos insaturados da PYGAS ..... 24
2.6 Modelagem cinética ..... 26
2.7 Estimação de parâmetros utilizando o método de enxame de partículas ..... 29
3 Materiais e Métodos ..... 30
3.1 Síntese do catalisador ..... 30
3.2 Caracterização do catalisador ..... 30
3.3 Testes catalíticos ..... 33
3.3.1 Descrição da unidade ..... 33
3.3.2 Pré-tratamento dos reagentes ..... 34
3.3.3 Preparo das misturas-modelo ..... 35
3.3.4 Procedimento experimental ..... 37
3.4 Taxas iniciais ..... 38
3.5 Modelagem cinética ..... 39
3.5.1 Modelo de lei de potências de segunda ordem ..... 39
3.5.2 Modelos de Langmuir-Hinshelwood ..... 40
3.6 Estimação de parâmetros ..... 50
3.7 Seletividade de hidrogenação ..... 52
4 Resultados e Discussão ..... 54
4.1 Caracterização do catalisador ..... 54
4.2 Hidrogenação das misturas-modelo ..... 57
4.2.1 Resultados preliminares ..... 57
4.2.2 Efeito da pressão de $H_2$ ..... 62

4.2.3 Efeito da temperatura ..... 67
4.2.4 Competição e seletividade de hidrogenação ..... 70
4.3 Estimação de parâmetros ..... 81
4.3.1 Modelo de lei de potências de segunda ordem ..... 81
4.3.2 Modelos de Langmuir-Hinshelwood com adsorção de estireno ..... 84
4.3.3 Modelos de Langmuir-Hinshelwood com adsorção de estireno e outro reagente ..... 89
4.3.4 Modelos de Langmuir-Hinshelwood com adsorção de estireno e um produto ..... 89
4.3.5 Resumo dos principais resultados de estimação de parâmetros ..... 89
4.3.6 Seletividade de hidrogenação a partir dos parâmetros estimados ..... 99
5 Conclusões ..... 103
6 Sugestões ..... 105
7 Referências Bibliográficas ..... 106

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Processo industrial de hidrotratamento da PYGAS (Bader *et al.*, 2012) ..... 21
Figura 3.1: Unidade de hidrogenação ..... 34
Figura 3.2: Hidrogenação de estireno a etilbenzeno ..... 35
Figura 3.3: Hidrogenação de DCPD (adaptado de Faria, 2011) ..... 36
Figura 3.4: Hidrogenação de 1-octeno (adaptado de Faria, 2011) ..... 36
Figura 4.1: Difratograma do catalisador e da alumina ..... 55
Figura 4.2: Análise de DRS do catalisador sintetizado (linha de base: $Al_2O_3$) ..... 55
Figura 4.3: Perfil de redução do catalisador $Pd/Al_2O_3$ ..... 56
Figura 4.4: Conversão de estireno com 30 mg de catalisador (mistura 1 e P = 35 bar) ..... 58
Figura 4.5: Conversão de DCPD com 30 mg de catalisador (mistura 1 e P = 35 bar) ..... 58
Figura 4.6: Conversão de estireno (mistura 1, T = 70 °C e P = 35 bar) ..... 59
Figura 4.7: Conversão de DCPD (mistura 1, T = 70 °C e P = 35 bar) ..... 59
Figura 4.8: Conversão de estireno (mistura 4, T = 65 °C e P = 35 bar) ..... 60
Figura 4.9: Conversão de 1-octeno (mistura 4, T = 65 °C e P = 35 bar) ..... 60
Figura 4.10: Perfil reacional do estireno (mistura 1, T = 70 °C e P = 35 bar) ..... 61
Figura 4.11: Perfil reacional do DCPD (mistura 1, T = 70 °C e P = 35 bar) ..... 61
Figura 4.12: Perfil reacional do 1-octeno (mistura 4, T = 65 °C e P = 35 bar) ..... 62
Figura 4.13: Taxa inicial de hidrogenação de estireno (mistura 1, T = 70 °C) ..... 63
Figura 4.14: Taxa inicial de hidrogenação de DCPD (mistura 1, T = 70 °C) ..... 63
Figura 4.15: Taxa inicial de hidrogenação de estireno (mistura 4, T = 65 °C) ..... 64
Figura 4.16: Taxa inicial de hidrogenação de 1-octeno (mistura 4, T = 65 °C) ..... 64
Figura 4.17: Efeito da $P_{H2}$ na hidrogenação de estireno (mistura 1, T = 70 °C) ..... 65
Figura 4.18: Efeito da $P_{H2}$ na hidrogenação de DCPD (mistura 1, T = 70 °C) ..... 66
Figura 4.19: Efeito da $P_{H2}$ na hidrogenação de estireno (mistura 4, T = 65 °C) ..... 66
Figura 4.20: Efeito da $P_{H2}$ na hidrogenação de 1-octeno (mistura 4, T = 65 °C) ..... 67
Figura 4.21: Efeito da temperatura na hidrogenação de estireno (mistura 1, P = 35 bar) ... 68
Figura 4.22: Efeito da temperatura na hidrogenação de DCPD (mistura 1, P = 35 bar) ..... 68
Figura 4.23: Efeito da temperatura na hidrogenação de estireno (mistura 4, P = 35 bar) ... 69
Figura 4.24: Efeito da temperatura na hidrogenação de 1-octeno (mistura 4, P = 35 bar) .. 69
Figura 4.25: Hidrogenação de estireno em função do tempo (T = 70°C e P = 35 bar) ..... 70
Figura 4.26: Hidrogenação de DCPD em função do tempo (T = 70°C e P = 35 bar) ..... 71

Figura 4.27: Hidrogenação de estireno em função do tempo (T = 65°C e P = 35 bar)..... 71
Figura 4.28: Hidrogenação de 1-octeno em função do tempo (T = 65°C e P = 35 bar)..... 72
Figura 4.29: Regressão linear $\mathrm{Ln}((-\mathrm{rDCPD})\mathrm{o}) \times \mathrm{Ln}(\mathrm{Cinicial}, \mathrm{DCPD})$ ..... 75
Figura 4.30: Regressão linear $\mathrm{Ln}((-\mathrm{r1oct})\mathrm{o}) \times \mathrm{Ln}(\mathrm{Cinicial}, 1\mathrm{oct})$ ..... 76
Figura 4.31: Ajuste de seletividade (mistura 1, T = 70°C e P = 35 bar) ..... 76
Figura 4.32: Ajuste de seletividade (mistura 2, T = 70°C e P = 35 bar) ..... 77
Figura 4.33: Ajuste de seletividade (mistura 3, T = 70°C e P = 35 bar) ..... 77
Figura 4.34: Ajuste de seletividade (mistura 4, T = 65°C e P = 35 bar) ..... 78
Figura 4.35: Ajuste de seletividade (mistura 5, T = 65°C e P = 35 bar) ..... 78
Figura 4.36: Ajuste de seletividade (mistura 6, T = 65°C e P = 35 bar) ..... 79
Figura 4.37: Ajuste do modelo 1_ed ..... 84
Figura 4.38: Ajuste do modelo 1_eo ..... 84
Figura 4.39: Ajuste do modelo 2_ed_nd ..... 88
Figura 4.40: Ajuste do modelo 3_ed_nd ..... 88
Figura 4.41: Ajuste do modelo 2_ed_di ..... 88
Figura 4.42: Ajuste do modelo 3_ed_di ..... 88
Figura 4.43: Ajuste do modelo 2_eo_nd ..... 88
Figura 4.44: Ajuste do modelo 3_eo_nd ..... 88
Figura 4.45: Ajuste do modelo 2_eo_di ..... 89
Figura 4.46: Ajuste do modelo 3_eo_di ..... 89
Figura 4.47: Ajuste do modelo 8_ed_nd ..... 95
Figura 4.48: Ajuste do modelo 9_ed_nd ..... 95
Figura 4.49: Ajuste do modelo 8_ed_di ..... 96
Figura 4.50: Ajuste do modelo 9_ed_di ..... 96
Figura 4.51: Ajuste do modelo 8_eo_nd ..... 96
Figura 4.52: Ajuste do modelo 9_eo_nd ..... 96
Figura 4.53: Ajuste do modelo 8_eo_di ..... 96
Figura 4.54: Ajuste do modelo 9_eo_di ..... 96
Figura 4.55: Seletividade calculada para todas as misutras - estireno/DCPD (70°C e 35 bar) 101
Figura 4.56: Seletividade calculada para todas as misutras - estireno/1-octeno (65°C e 35 bar) 101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Análise elementar típica de óleos crus (% mássica) ..... 14
Tabela 2.2: Composição típica da PYGAS ..... 16
Tabela 2.3: Composição típica da PYGAS (% m/m) em função do n° de átomos de carbono ..... 16
Tabela 2.4: Composição da PYGAS ao longo do hidrotratamento ..... 20
Tabela 3.1: Composição molar das misturas-modelo (mol/L) ..... 35
Tabela 4.1: Propriedades texturais ..... 54
Tabela 4.2: Resultados da análise de TPR ..... 57
Tabela 4.3: Resultados de quimissorção e dispersão metálica ..... 57
Tabela 4.4: Taxas iniciais de estireno e DCPD para as misturas-modelo ..... 73
Tabela 4.5: Taxas iniciais de estireno e 1-octeno para as misturas-modelo ..... 73
Tabela 4.6: Seletividade das misturas ..... 79
Tabela 4.7: Razão entre taxas iniciais e constantes de equilíbrio de adsorção ..... 80
Tabela 4.8: Modelo de lei de potências ..... 82
Tabela 4.9: Valores estimados e calculados para o modelo 1 ..... 82
Tabela 4.10: Modelos de Langmuir-Hinshelwood apenas com adsorção do estireno ... 84
Tabela 4.11: Parâmetros estimados para os modelos com adsorção de estireno ..... 86
Tabela 4.12: Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos com adsorção de estireno. 86
Tabela 4.13: Modelos de Langmuir-Hinshelwood com adsorção de estireno e outro reagente ..... 90
Tabela 4.14: Modelos de Langmuir-Hinshelwood com adsorção de estireno e um produto ..... 92
Tabela 4.15: Parâmetros estimados para os modelos com adsorção de estireno e etilbenzeno ..... 93
Tabela 4.16: Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos com adsorção de estireno e etilbenzeno ..... 93
Tabela 4.17: Resumo dos principais resultados obtidos via estimação de parâmetros .. 98
Tabela 4.18: Seletividade calculada a partir dos parâmetros $K_{global}$ estimados ..... 98

# 1 INTRODUÇÃO

A produção de petróleo no Brasil aumentou significativamente na última década e, devido à camada pré-sal, é esperada para os próximos anos outra grande elevação. Em 2014, o Brasil foi responsável pela produção de 2,346 milhões de barris de óleo por dia, o que representa 30,8% do total das Américas Central e do Sul, e aproximadamente 2,6% da produção mundial. No mundo, a produção de petróleo teve um aumento de aproximadamente 2,3% entre os anos de 2013 e 2014, com um total de 88,673 milhões de barris de óleo por dia (BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY, 2015). No ano de 2015, o Brasil já superou sua marca histórica, registrando a produção média de 2,431 milhões de barris de petróleo por dia em fevereiro (ANP, 2015). Tais dados demonstram que, apesar do forte apelo pela substituição de combustíveis fósseis pelos renováveis, o petróleo ainda ocupa um papel fundamental na matriz energética mundial.

A nafta, um dos produtos do refino do petróleo, é constituída de isoparafinas, aromáticos e seus derivados alquilados, cicloalcanos ou naftenos, isto é, hidrocarbonetos na faixa de destilação da gasolina (ANP, 2015), e é um dos derivados de petróleo de maior interesse, devido a sua utilização como matéria-prima da indústria petroquímica. Já a gasolina automotiva, cuja composição de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos varia desde C5 até C12, é um dos derivados de petróleo mais utilizados no Brasil, representando 29% da matriz de consumo veicular no país em 2013 (BEN, 2014). A produção de energia primária advinda de fontes não renováveis corresponde a 59% do total brasileiro, sendo que, desta fração, 67% são provenientes do petróleo (BEN, 2014). Desta forma, torna-se cada vez mais necessária a melhoria da qualidade dos produtos de fontes fósseis.

Além do diesel e da gasolina gerados por refinarias, normas nacionais, como a regulamentação nº 56 (2000) da Agência Nacional do Petróleo, permitem a utilização de certos subprodutos como combustíveis, em vez da mera geração de utilidades térmicas ou da integração forçada na cadeia estatal de comercialização de derivados de petróleo. Este é o caso do processo de pirólise para produção de olefinas monoméricas (eteno e propeno, principalmente) por centrais petroquímicas, que gera secundariamente razoável quantidade de hidrocarbonetos na faixa de destilação da gasolina. Tal subproduto é conhecido como gasolina de pirólise (PYGAS) (QIAN *et al*., 2011; ZHOU *et al*., 2010; GASPAR *et al*., 2008). A

crescente utilização de materiais plásticos no dia a dia da sociedade brasileira eleva a utilização do processo de pirólise da nafta, bem como a geração da PYGAS.

Devido ao aumento de produção de gás de xisto nos EUA, o que elevou a oferta de energia, e a outros fatores secundários, como a desaceleração do crescimento da China e do Japão, o preço médio do barril de petróleo diminui de cerca de 116 dólares em junho de 2014 para aproximadamente 60 dólares em abril de 2015 (REUTERS, 2015). Desta forma, processos de inserção de subprodutos do processamento de petróleo na cadeia petroquímica, como a utilização da PYGAS em combustíveis, tornam-se alternativas economicamente atrativas, pois agregam maior valor ao processo produtivo e reduzem perdas financeiras decorrentes da desvalorização do produto principal.

A PYGAS é uma mistura de hidrocarbonetos altamente insaturados, constituída de aromáticos, olefinas, diolefinas e parafinas (CASTAÑO *et al*., 2007). Quando misturada ao *pool* da gasolina, ela é capaz de aumentar a octanagem do combustível. Entretanto, a corrente proveniente da pirólise da nafta não deve ser incorporada diretamente ao *pool* da gasolina, uma vez que 15% de sua composição têm potencial para a formação de goma, principalmente dienos e estireno (NIJHUIS *et al*., 2003). Além disso, as normas ambientais impostas pela legislação brasileira tornam necessário o tratamento da PYGAS antes de sua utilização.

Um dos principais tratamentos para a PYGAS é o processo de hidrotratamento que visa a sua estabilização e consiste de dois estágios. No primeiro estágio é realizada a hidrogenação seletiva de mono-olefinas, diolefinas e estireno, principalmente. O segundo estágio ocorre para complementar a saturação das olefinas e remover enxofre. Após o segundo estágio, em razão da presença de aromáticos na gasolina de pirólise, principalmente benzeno, recorre-se à hidrodesaromatização para reduzir estes teores e finalmente adequar a PYGAS às normas ambientais vigentes.

Para aprimorar o conhecimento sobre o hidrotratamento da gasolina de pirólise, é importante a obtenção de modelos cinéticos para as reações envolvidas. Tais modelos permitem a previsão do comportamento reacional em diferentes condições de processamento e, eventualmente, a otimização do processo.

Dentro desse contexto, o objetivo central deste trabalho foi o estudo cinético das reações do primeiro estágio do processo de hidrotratamento da PYGAS. Foram avaliados modelos cinéticos de lei de potências e de Langmuir-Hinshelwood para a hidrogenação de

compostos representativos da gasolina de pirólise empregando catalisador à base de paládio. Além disso, investigou-se o comportamento de competição desses compostos pelos sítios catalíticos de hidrogenação.

# 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta informações sobre os processos de exploração e produção de petróleo, pirólise da nafta e hidrogenação da gasolina de pirólise. São apresentados os catalisadores tradicionalmente utilizados e os modelos cinéticos já avaliados para as reações de hidrogenação, bem como uma descrição do método adotado neste trabalho para a estimação dos parâmetros cinéticos dos modelos.

## 2.1 Origem da gasolina de pirólise

O petróleo é uma substância oleosa, composta por uma mistura complexa de compostos orgânicos, predominantemente hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos, podendo conter também pequenas quantidades de nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre e íons metálicos.

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios possuem características distintas. Alguns apresentam coloração preta, são densos e viscosos e liberam pouco ou nenhum gás, enquanto outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando alta quantidade de gás. Existem ainda alguns reservatórios que liberam somente gás. Entretanto, todos os óleos extraídos apresentam composições elementares semelhantes às apresentadas na Tabela 2.1 (THOMAS, 2001).

**Tabela 2.1: Análise elementar típica de óleos crus (% mássica)**

| | |
|---|---|
| Hidrogênio | 11 – 14 |
| Carbono | 83 – 87 |
| Enxofre | 0,06 – 8 |
| Nitrogênio | 0,11 – 1,7 |
| Oxigênio | 0,1 – 2 |
| Metais | Até 0,3 |

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio.

O petróleo atualmente é a fonte de energia mais utilizada no mundo e dá origem a diversos derivados energéticos, como o gás liquefeito de petróleo, gasolina, óleo diesel, óleo combustível, dentre outros. Entretanto, antes de ser utilizado na forma de seus derivados, ele é submetido ao processo de refino.

A princípio, o refino envolvia apenas a separação física por destilação, gerando as frações básicas do refino: gás combustível, gás liquefeito, nafta, querosene, gasóleo atmosférico, gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo. O rendimento da destilação do petróleo é variável, sendo em grande parte uma função das características do óleo processado (ABADIE, 2002).

Com o passar do tempo e devido ao aumento do consumo de petróleo no mundo, novas tecnologias foram desenvolvidas para o refino de petróleo, dentre elas os processos de conversão química das frações básicas provenientes da destilação, como o craqueamento, que visa a converter destilados pesados em frações mais leves e de maior valor agregado.

A nafta, uma das frações do petróleo de grande interesse, é constituída de isoparafinas, aromáticos e seus derivados alquilados, cicloalcanos ou naftenos (ANP, 2015). Uma das formas mais conhecidas de obtenção de olefinas leves, como o eteno e o propeno, muito utilizadas na indústria de plásticos, é a partir do craqueamento a vapor desta fração, também denominado de pirólise, usualmente realizado em forno a 800ºC, pressão atmosférica e tempo de residência de aproximadamente 35 segundos (MOREIRA, 2006). Neste processo, gera-se como subproduto significativa quantidade de uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de destilação da gasolina, denominada de gasolina de pirólise (QIAN *et al*., 2011; ZHOU *et al*., 2010; GASPAR *et al*., 2008).

## 2.2 Gasolina de pirólise

A quantidade de PYGAS produzida depende basicamente da composição da carga alimentada e das condições operacionais do processo de pirólise. De acordo com CASTAÑO *et al.* (2006), quando a carga utilizada é a nafta, o rendimento em PYGAS é em torno de 16,1% m/m e em olefinas, de 35,4% m/m.

Na comparação de trabalhos de diferentes autores, são observadas pequenas variações na composição da gasolina de pirólise. Na Tabela 2.2 é apresentada uma composição típica da PYGAS (MEDEIROS *et al.*, 2007).

**Tabela 2.2: Composição típica da PYGAS**

| Componente | % mássica |
|---|---|
| Parafinas e naftênicos | 11,8 |
| Mono-olefinas | 5,5 |
| Diolefinas | 18,1 |
| Benzeno | 28,0 |
| Tolueno | 13,9 |
| Xilenos | 7,2 |
| Estireno | 3,0 |
| Aromáticos C9+ | 12,5 |
| Aromáticos totais | 64,6 |

Adaptado de MEDEIROS *et al*. (2007)

CASTAÑO *et al.* (2007) analisaram a composição da gasolina de pirólise cedida pela Repsol YPF, através da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa. A Tabela 2.3 ilustra a composição da PYGAS em função do número de átomos de carbono e também dos grupos de compostos presentes.

**Tabela 2.3: Composição típica da PYGAS (% m/m) em função do n° de átomos de carbono**

| N° de átomos de carbono | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Alcanos | - | 3,8 | 0,4 | 0,3 | - | - | - | - | - | - | 4,4 |
| Isoalcanos | - | 1,8 | 2,4 | 0,3 | 0,4 | - | 0,1 | - | - | - | 5,0 |
| Alcenos | 1,9 | 6,7 | 4,2 | 0,9 | - | - | - | - | - | - | 13,7 |
| Cicloalcenos | - | 0,5 | 2,6 | 1,1 | 1,7 | 0,3 | 0,6 | 0,1 | 0,1 | - | 7,1 |
| Aromáticos | - | - | 35,2 | 14,7 | 9,3 | 4,9 | 4,2 | - | 1,4 | 0,2 | 69,8 |
| Total | 1,9 | 12,8 | 44,7 | 17,2 | 11,4 | 5,2 | 4,9 | 0,1 | 1,5 | 0,2 | 100 |

Adaptado de CASTAÑO *et al*. (2007)

Apesar de algumas variações entre os dados das Tabelas 2.2 e 2.3, é possível notar que o subproduto PYGAS é uma mistura de hidrocarbonetos altamente insaturados, com elevado teor de aromáticos, parafinas, olefinas e diolefinas.

Devido a este elevado teor de aromáticos e olefinas presentes na PYGAS, sua incorporação ao *pool* da gasolina convencional aumenta a octanagem da mistura. Além desta principal utilidade, a PYGAS pode ser empregada em outros processos: a fração C10 pode ser empregada como óleo combustível, a fração C6-C8 pode ser usada na extração de compostos aromáticos (HILGEMANN, 2005) e, de acordo com SALVADOR e LIMA (2011), a PYGAS pode ser misturada ao etanol para melhorar a partida a frio dos motores de combustão automotivos. Entretanto, os compostos instáveis presentes na PYGAS impedem sua utilização nesses processos sem um tratamento prévio.

A estabilidade da gasolina é determinada pela capacidade de resistir a modificações em sua composição ao longo do tempo. A gasolina automotiva, até sua utilização, é estocada por certo período e sofre uma degradação natural por processos oxidativos, cuja magnitude é diretamente influenciada pela presença de hidrocarbonetos insaturados, temperatura de armazenamento, presença de oxigênio e luz, dentre outros fatores (HILGEMANN, 2005).

Os dienos e o estireno presentes na PYGAS possuem facilidade de oxidação, polimerização e consequente formação de goma (MEDEIROS *et al*., 2007; GASPAR *et al*., 2008). Esta goma é um resíduo viscoso e aderente que pode causar danos severos aos motores, através de depósitos nas bombas, no sistema de alimentação e nas válvulas, entupimentos do bico injetor e acúmulo nos filtros, gerando menor fluxo de combustível, diminuindo o rendimento e a vida útil do motor. De acordo com a ANP, Portaria n° 309 de 27 de dezembro de 2001, a concentração máxima de goma permitida na gasolina é de 0,05 g/L.

## 2.3 Hidrotratamento

O hidrotratamento (HDT) é um processo que consiste na adequação de cargas a especificações previstas, através da melhoria das propriedades e remoção/conversão de certos componentes. O processo se baseia na quebra de ligações de moléculas presentes com simultânea adição de hidrogênio, na presença de catalisadores específicos. Tem-se como desvantagem neste processo a ocorrência de reações paralelas de craqueamento, as quais levam à formação de moléculas com menor massa e fora de especificação.

Os processos de hidrotratamento são amplamente utilizados na indústria de óleo e gás, principalmente devido à obtenção de óleos ou frações de petróleo pesados, com elevados teores de compostos que precisam ser hidrogenados, como diolefinas e estireno, no caso da PYGAS, e também devido à presença de compostos que podem envenenar catalisadores e/ou

emitir gases nocivos ao meio ambiente, como o enxofre, capaz de envenenar catalisadores à base de metais nobres e emitir gases poluentes ($SO_2$ e $SO_3$) quando exposto à queima. Além do enxofre, outros compostos podem ser removidos através do hidrotratamento, tais como: nitrogênio (sua queima geraria gases $NO_x$), oxigênio e metais. Para adequar as cargas às normas ambientais, muitas vezes é necessário o hidrotratamento das frações obtidas da destilação do petróleo.

O processo de hidrotratamento é governado basicamente pela temperatura e pela pressão, as quais variam de acordo com a carga empregada. Para cargas mais pesadas e com maior teor de impurezas, condições mais severas são adotadas (ABADIE, 2002).

Conforme mencionado anteriormente, diversas reações podem ocorrer no processo de hidrotratamento, dentre as principais:

Hidrodessulfurização (HDS): Remoção de compostos sulfurados da carga, com a transformação de mercaptanas, sulfetos, dissulfetos e tiofenos em $H_2S$. Este pode ser posteriormente transformado em enxofre elementar ou ácido sulfúrico, sendo usado como matéria-prima para outras indústrias, sobretudo a de fertilizantes.

Hidrodesnitrogenação (HDN): Remoção de compostos nitrogenados da carga, através da conversão de piridina e derivados em amônia. A amônia é então removida com o uso de aminas. É importante remover o nitrogênio para preservar os catalisadores de etapas posteriores, já que ele seria capaz de envenenar catalisadores ácidos. Os compostos nitrogenados competem pelos sítios catalíticos, dificultando a especificação do diesel e da gasolina em relação ao teor de enxofre. Além disso, estes compostos, se presentes na gasolina, poderiam formar borras durante o armazenamento e poderiam emitir gases poluentes durante a queima do combustível.

Hidrodesmetalização (HDM): Remoção de compostos organometálicos. Esta etapa é de grande importância para processos posteriores, já que os metais seriam capazes de desativar uma grande gama de catalisadores.

Hidrodesaromatização (HDA): Transformação de compostos aromáticos em naftênicos, que são então removidos. Estas reações são consideradas as mais lentas do processo de hidrotratamento.

Hidrogenação de olefinas (HO): Consiste na saturação de olefinas; compostos orgânicos insaturados são convertidos em alcanos após reagirem com hidrogênio.

A estabilização da PYGAS através do hidrotratamento consiste em dois estágios. A hidrogenação seletiva de mono-olefinas, diolefinas, estireno e diciclopentadieno (DCPD), realizada no primeiro estágio, é normalmente efetuada empregando catalisadores à base de metais dos grupos 8, 9 e 10 suportados em alumina. Nesta etapa, tem-se uma conversão significativa do estireno, em torno de 90%. As condições de temperatura e pressão empregadas são mais brandas do que na segunda etapa, com o intuito de evitar a formação de compostos indesejados e de coque. Geralmente, utilizam-se nesta etapa reatores adiabáticos de leito gotejante (*Trickle Bed Reactor* - TBR). Os reatores de leito gotejante são muito usados no mundo atualmente, principalmente na indústria de petróleo, onde possuem grande aplicação no hidrotratamento de frações pesadas de óleos. Além dessa aplicação, esses reatores também são empregados em tratamento de águas e processos bioquímicos (AL-NAIMI *et al*., 2011).

Nos reatores de leito gotejante, uma corrente gasosa e outra líquida escoam no mesmo sentido através da fase sólida, formada pelo catalisador. A passagem da corrente líquida pela fase sólida é extremamente complexa e o líquido pode não molhar completamente a superfície do catalisador (URSEANU *et al*., 2005). O desempenho desses reatores, em termos de conversão e seletividade, é influenciado majoritariamente pela queda de pressão, *hold-up* de líquido e eficiência de molhamento da fase sólida, o qual depende das propriedades superficiais do catalisador empregado (NIGAM *et al*., 2005).

Especificamente no caso do hidrotratamento da PYGAS, MEDEIROS *et al.* (2007) relataram que o reator deve ser operado com temperatura na faixa de 50 – 130 °C, pressão de 20 – 40 bar e velocidade espacial (WHSV) de 0,5 – 5 $h^{-1}$.

Já na segunda etapa do tratamento da PYGAS, que visa a complementar a saturação obtida no primeiro estágio e principalmente remover enxofre, são utilizados catalisadores metálicos suportados em alumina (HOFFER *et al*., 2004) ou catalisadores regeneráveis também suportados em alumina, como Co-Mo/$Al_2O_3$ (CHENG *et al*., 1986; KAMINSKY, 2004). Nesta etapa, são usualmente empregados reatores de leito fixo, com pressões na mesma faixa do primeiro estágio e temperaturas superiores, já que a hidrogenação é conduzida em fase vapor e não em fase líquida, como na primeira etapa do processo.

Após a segunda etapa, efetua-se o processo de HDA para reduzir o teor de aromáticos, principalmente benzeno, e com isto enquadrar a PYGAS nas especificações definidas pelas restritivas leis ambientais. A composição da PYGAS ao longo do hidrotratamento é exibida na Tabela 2.4.

**Tabela 2.4: Composição da PYGAS ao longo do hidrotratamento**

| Composição (%m/m) | PYGAS bruta | Após 1° estágio | Após 2° estágio |
|---|---|---|---|
| | | (% em relação à PYGAS bruta) | |
| Diolefinas e estireno | 10,6 | 0,3 | n.d.[1] |
| Olefinas | 3,0 | 2,4 | n.d.[1] |
| Benzeno | 43,7 | 43,7 | 43,6 |
| Tolueno | 21,7 | 21,7 | 21,5 |
| Xilenos e etilbenzeno | 11,3 | 11,3 | 11,3 |
| Enxofre (mg/kg) | 150 | 145 | 0,5 |

Adaptado de CHAUVEL e LEFEBVRE (1989). [1] n.d.: não determinado

A Figura 2.1 apresenta um esquema típico do processo de hidrogenação da PYGAS. No primeiro estágio, antes de entrar no reator (RX-1), a PYGAS é misturada com a corrente de hidrogênio e também com parte do efluente do reator, que é reciclado com o intuito de diluir a carga para ajustar a temperatura do reator. Após a reação, o efluente do reator que não é reciclado passa por um processo de estabilização à baixa pressão, para separar o hidrogênio e os produtos mais leves por vaporização. Após esta etapa, a fase líquida é enviada para uma despentanizadora para remover a fração C5 e, depois, para outra coluna de destilação para remover a fração C9+. O produto de topo desta última torre é enviado para o segundo estágio do tratamento da PYGAS, que é composto por um reator de hidrogenação (RX-2), um vaso estabilizador e uma coluna de destilação. Neste processo, o tratamento da PYGAS é realizado com o objetivo de separar a fração C6-C8, para posterior extração de aromáticos.

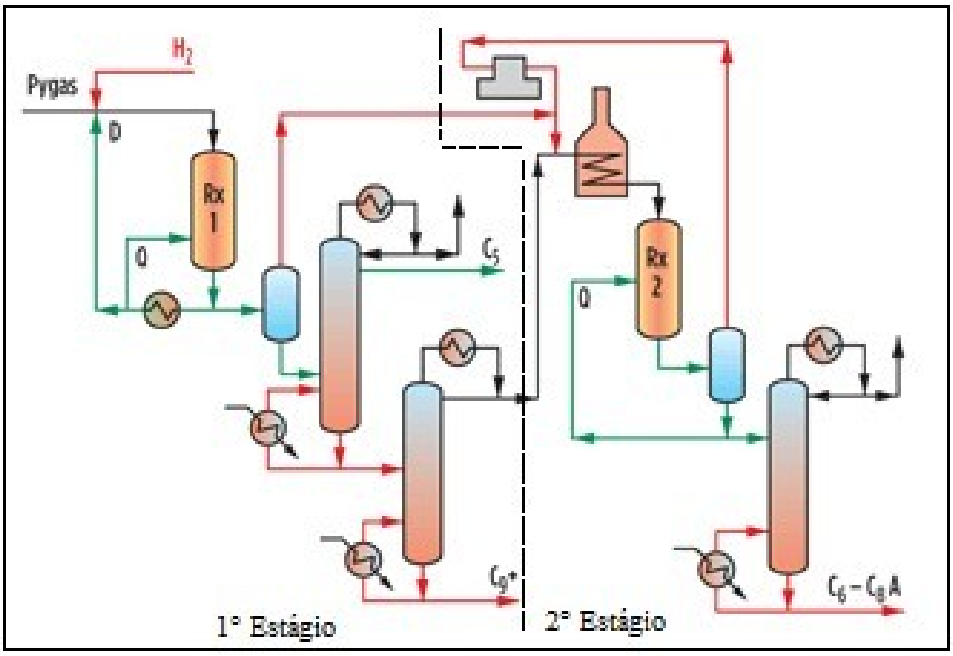



**Figura 2.1: Processo industrial de hidrotratamento da PYGAS (adaptado de BADER *et al*., 2012)**

No primeiro estágio do processo de HDT da PYGAS, tipicamente são utilizados catalisadores de paládio ou níquel suportados em alumina. A alumina é o suporte mais empregado devido a seu baixo custo e sua alta resistência térmica e mecânica. Segundo ZENG *et al*. (2009), os catalisadores à base de paládio possuem alta atividade e atingem conversões satisfatórias neste estágio. Adicionalmente, ENACHE *et al*. (2005) concluíram que catalisadores à base de níquel, embora mais resistentes à desativação por enxofre, necessitam de maiores temperaturas para sua completa redução e são menos reativos do que os de paládio, sendo, portanto, menos empregados.

Deve-se levar em consideração que componentes que contêm arsênio ou mercúrio podem desativar irreversivelmente alguns catalisadores metálicos, como $Pd/Al_2O_3$ e $Ni/Al_2O_3$. Por conta disso, recomenda-se que a corrente de PYGAS utilizada seja sempre pré-tratada para remoção desses venenos. Existem ainda outras causas que podem levar à desativação do catalisador, tais como: sinterização, depósito de coque ou de produto de corrosão nos sítios catalíticos, contaminação por metais pesados, envenenamento por água ou enxofre, dentre outras.

## 2.4 Estudos catalíticos

Um dos primeiros estudos encontrados na literatura sobre hidrogenação de PYGAS foi realizado por CHENG *et al*. (1986) em um reator de leito fixo, empregando catalisador de

$Pd/Al_2O_3$ com teor de 0,3% m/m do metal. A PYGAS foi representada por uma mistura constituída por benzeno, tolueno, xileno, 1,3-pentadieno, isopreno, ciclopentadieno, diciclopentadieno e estireno. A hidrogenação da mistura foi realizada a diferentes temperaturas (60-120°C) e pressões (20-50 bar). Verificou-se que, a pressão constante, a velocidade de reação do estireno aumenta com a elevação da temperatura, até atingir um valor máximo e decrescer lentamente. A temperatura constante, foi verificado que este parâmetro cinético aumenta com a elevação da pressão.

NIJHUIS *et al*. (2003) estudaram a hidrogenação de estireno como componente representativo da PYGAS, empregando catalisador com 0,5% m/m de $Pd/Al_2O_3$. As reações foram realizadas em um reator de leito de lama a 50 °C e 16 bar. Os autores avaliaram o efeito da presença de compostos com enxofre (tiofeno e etanotiol). Os dois compostos sulfurados provocaram uma forte inibição da hidrogenação de estireno, devido às suas maiores constantes de equilíbrio de adsorção.

HOFFER *et al*. (2004) avaliaram o desempenho de catalisador de $Ni/Al_2O_3$ com 11,9% m/m de níquel e pré-sulfetado *ex situ* com diferentes teores de enxofre. Os efeitos de pré-tratamentos como redução e passivação foram avaliados na hidrogenação. A mistura representativa de PYGAS foi constituída de estireno, 1,3-pentadieno e 1-octeno. O estireno foi pré-tratado para a remoção do estabilizante 4-terc-butil-catecol (TBC), empregando-se alumina ativada. A redução dos catalisadores foi feita a 200°C por 2 h com 10 bar de $H_2$. A hidrogenação da PYGAS foi realizada entre 46 e 126 °C, 25 bar de $H_2$ e WHSV entre 1 e 20 $g_{carga}/(g_{cat}.h)$, em reator de leito gotejante. Foi concluído que a pré-sulfetação permite a utilização de uma menor temperatura de redução. Para os catalisadores em que a incorporação de enxofre resultou em formação de multicamadas, foi verificada a necessidade de maiores temperaturas no processo de hidrogenação. Já para o catalisador contendo apenas uma monocamada, foi observada a completa hidrogenação do estireno em etilbenzeno e de 1,3-pentadieno em pentenos, além da isomerização de aproximadamente 70% de 1-octeno em octenos internos.

CASTAÑO *et al*. (2007) estudaram a abertura de anel aromático e a hidrogenação de PYGAS utilizando catalisador bimetálico de Ni e Pd suportados em uma mistura amorfa de sílica e alumina. A mistura reacional continha 4,4% de alcanos, 5,0% de isoalcanos, 13,7% de alcenos, 7,1% de cicloalcanos e 69,8% de aromáticos. As condições reacionais foram de 300-400 °C, 50 bar, razão molar $H_2$:PYGAS igual a 10 e WHSV de 4 $h^{-1}$. O catalisador bimetálico

apresentou maior atividade na hidrogenação, quando comparado ao catalisador monometálico de níquel, e redução de 40% dos compostos aromáticos.

A cinética de hidrogenação de DCPD, com resultante formação de tetra-hidro-diciclopentadieno (THDCPD), empregando catalisador amorfo de níquel (SRNA-4) foi avaliada por ZOU *et al*. (2008) em reator batelada. Os autores constataram que a reação ocorre em série, com a formação de dois produtos intermediários: 3,4-DHDCPD e 8,9-DHDCPD. Foi observado que a formação de 8,9-DHDCPD é majoritária. A pressão de hidrogênio ótima foi de 15 bar e o rendimento em THDCP foi de 98,5% nas condições empregadas.

GASPAR *et al*. (2008) avaliaram o efeito do suporte ($Al_2O_3$, $ZrO_2$, $ZrO_2$-$Al_2O_3$) na hidrogenação de PYGAS empregando catalisadores à base de paládio. A mistura representativa da PYGAS foi constituída de estireno, 1,7-octadieno, 1-octeno, DCPD e tolueno como solvente. As reações foram conduzidas em reator batelada a 30 bar e 60 °C. O catalisador mais ativo foi o $Pd/Al_2O_3$ e a maior taxa inicial observada foi na hidrogenação de estireno em etilbenzeno. Além disso, os autores concluíram que a hidrogenação do 1,7-octadieno ocorre em série, com o 1-octeno formado como intermediário, parcialmente isomerizado em cis- e trans-2-octeno e depois convertido a n-octano.

ZENG *et al*. (2009) estudaram a utilização de titânia macro-mesoporosa como suporte, empregando estireno (8,5% m/m) em n-hexano (91,5% m/m) como mistura-modelo da PYGAS. O catalisador com 0,5% m/m de $Pd/TiO_2$ apresentou maior hidrogenação de estireno do que o mesmo teor de Pd suportado em titânia mesoporosa, devido a uma menor resistência à difusão dentro do catalisador macro-mesoporoso.

JAVED (2012) estudou a hidrogenação da PYGAS em fase gasosa utilizando como mistura representativa: estireno, tolueno, 1-octeno, ciclopentadieno, heptano, decano e 1,3-pentadieno, em diferentes proporções, na presença de catalisadores de $Pd/Al_2O_3$ e $Ni/Al_2O_3$, e variando temperatura (140 - 200°C), pressão parcial de hidrogênio (1 - 20 bar) e WHSV da PYGAS (4 - 8 $h^{-1}$). O autor verificou que o catalisador à base de paládio foi mais reativo na hidrogenação de estireno, diolefinas e também na isomerização de olefinas, mas que, para hidrogenar compostos aromáticos, é necessário empregar temperaturas mais elevadas. Já o catalisador de níquel apresentou grande atividade para a hidrogenação de aromáticos, sendo o mais indicado quando o teor de aromáticos na PYGAS fosse elevado. Além disso, constatou-

se que o aumento da pressão de hidrogênio diminui a desativação dos catalisadores por depósito de coque.

WEN *et al*. (2013) estudaram a hidrogenação da PYGAS empregando um catalisador de $Ni/Al_2O_3$ do tipo *egg-shell*. Duas misturas representativas da PYGAS foram utilizadas: a primeira (estireno diluído em n-heptano e tolueno) hidrogenada em reator batelada e a segunda (1,7-octadieno, 1-hexeno e estireno diluídos em n-heptano e tolueno) hidrogenada em reator do tipo *micro-flow*. Variou-se a temperatura (40-80°C), a pressão parcial de hidrogênio (5-30 bar), o teor de níquel (5-15 % m/m) e, para avaliar a desativação do catalisador, a conversão de estireno foi acompanhada durante 25 h. Em todos os experimentos, o catalisador do tipo *egg-shell* apresentou maior conversão e também menor desativação do que o catalisador comercial de $Ni/Al_2O_3$, devido à sua menor resistência à transferência de massa.

ROJAS *et al.* (2014) simularam a hidrogenação da PYGAS em um reator de leito gotejante a 98 °C e 50,3 bar, empregando catalisador de $Pd/Al_2O_3$. O objetivo foi avaliar a importância da seleção de modelos termodinâmicos na predição de resultados cinéticos. A mistura empregada continha 29 compostos, sendo o benzeno e o tolueno os componentes presentes em maior quantidade. As simulações foram comparadas com dados de uma planta industrial, avaliando-se os perfis de temperatura e concentração ao longo do reator. Verificou-se uma boa adequação do modelo teórico ao comportamento experimental e foi concluído que a solubilidade de hidrogênio na corrente de PYGAS é um dos parâmetros mais importantes na predição de resultados. Além disso, constatou-se que o melhor modelo para a estimação da solubilidade de hidrogênio é uma variação da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK).

## 2.5 Competição na hidrogenação de compostos insaturados da PYGAS

DOBROVOLNA *et al*. (1997) estudaram a competição na hidrogenação de alcenos, alcinos e dienos (C6 - C8) sobre catalisadores Pd/C e Pt/C, em temperatura e pressão ambiente. Foi verificado que a hidrogenação de alcinos e dienos foi mais rápida em sistemas alcino-alceno e dieno-alceno, respectivamente, devido às maiores constantes de equilíbrio de adsorção desses compostos. Entretanto, quando alcenos e alcinos foram hidrogenados separadamente, percebeu-se que a taxa de reação de alcenos é maior do que a de alcinos. Além disso, percebeu-se que as constantes de equilíbrio de adsorção no catalisador de paládio

foram superiores em relação ao de platina e ainda que o catalisador de paládio foi mais seletivo na hidrogenação das olefinas estudadas.

SMITS *et al.* (1997) avaliaram a hidrogenação de misturas contendo estireno e 1-octeno em reatores do tipo batelada com catalisadores de paládio e alumina. As condições empregadas variaram entre 40-90ºC e 6-15 bar. Foi verificado que, por possuir maior constante de adsorção, o estireno é preferencialmente hidrogenado e que a conversão de 1-octeno a octano ocorre significativamente apenas após a conversão quase total do estireno.

NIJHUIS *et al*. (2003) avaliaram a hidrogenação de estireno e 1-octeno como moléculas representativas da PYGAS. Os experimentos foram realizados na faixa de 40-100°C e pressão de 6 bar. Os autores verificaram que a taxa de reação do 1-octeno é muito menor do que a do estireno, pois o estireno se adsorve mais fortemente na superfície do catalisador e bloqueia a adsorção do 1-octeno. Devido à pequena taxa de hidrogenação do 1-octeno, ocorre sua isomerização. A concentração de n-octano somente se torna significativa quando a concentração de estireno no reator decresce muito.

KRUPKA *et al*. (2006) observaram, no primeiro estágio do hidrotratamento, que a seletividade de adsorção das diolefinas nos sítios catalíticos de paládio é significativamente maior do que a das mono-olefinas, de forma que as mono-olefinas são hidrogenadas somente quando a concentração das diolefinas é baixa.

ZHOU *et al*. (2007) utilizaram mono-olefinas e diolefinas como moléculas representativas da PYGAS. Foi empregado catalisador de $Pd/Al_2O_3$ em reator batelada, variando a temperatura entre 40-70°C e pressão entre 20-50 bar. Foi concluído que a taxa de reação das diolefinas era muito superior à taxa das mono-olefinas. A mesma conclusão foi obtida em outro trabalho do mesmo grupo (ZHOU *et al*., 2010), que também verificou que a constante de equilíbrio de adsorção do ciclopentadieno é maior do que a do estireno (cerca de 150 vezes). No entanto, a taxa inicial de reação do ciclopentadieno é apenas duas vezes superior à do estireno. Isto indica que a competição pela hidrogenação é afetada não só pela diferença nas constantes de equilíbrio de adsorção, como também pela reatividade no estado adsorvido. Outra conclusão obtida foi que a hidrogenação do 1-hexeno ocorre significativamente somente quando as conversões de estireno e de ciclopentadieno são elevadas.

SANTOS (2007) também estudou a hidrogenação de misturas-modelo de PYGAS empregando catalisadores à base de paládio em reator batelada. As misturas-modelo continham 1,7-octadieno, 1-octeno, diciclopentadieno e estireno. Foi observado que a taxa inicial de hidrogenação do estireno é bem maior que a dos demais compostos. Os resultados sugerem que, na hidrogenação de 1,7-octadieno a n-octano, ocorre uma reação em série, sendo o 1-octeno o produto intermediário.

DIAS *et al*. (2011) avaliaram a hidrogenação de quatro misturas-modelo da PYGAS, com diferentes concentrações de estireno, 1-7-octadieno e diciclopentadieno. As reações foram realizadas em reator batelada a 35 bar e temperaturas de 80-100 °C, empregando catalisador de $Pd/Al_2O_3$. Observou-se que a competição entre os compostos orgânicos pelos sítios catalíticos está relacionada com a composição das misturas-modelo. Para todas as misturas, verificou-se que a hidrogenação de mono-olefinas alifáticas é inibida pela presença de diolefinas e que a hidrogenação de dienos cíclicos ocorre preferencialmente em relação à dos dienos alifáticos.

A cinética de hidrogenação de misturas-modelo contendo estireno, diciclopentadieno e 1,7-octadieno foi avaliada por ABREU *et al.* (2013) em reator batelada. Assim como em estudos anteriores, verificou-se que a constante de equilíbrio de adsorção do estireno é a maior, e que, na presença do estireno, a hidrogenação de outras olefinas ocorre lentamente.

## 2.6 Modelagem cinética

Devido à complexidade da composição da PYGAS, é usual o emprego de misturas representativas para a obtenção de modelos cinéticos capazes de descrever adequadamente as reações de hidrogenação envolvidas no processo de hidrotratamento. Para viabilizar a estimação dos parâmetros dos modelos cinéticos, algumas hipóteses simplificadoras são adotadas.

Conforme apresentado anteriormente, diversas misturas-modelo têm sido utilizadas para representar a PYGAS. Também são propostos diferentes mecanismos de reação e modelos cinéticos. Esta seção tem por objetivo apresentar os principais resultados envolvendo a modelagem cinética da hidrogenação da PYGAS.

CHENG *et al*. (1986) propuseram uma simplificação para o estudo cinético do processo catalítico. O grupo utilizou dienos conjugados na presença de aromáticos e admitiu

que todos os dienos poderiam ser representados por um único componente e, consequentemente, por uma única taxa de reação. Desta forma, o dieno conjugado seria primeiramente hidrogenado até uma mono-olefina e sequencialmente até o alcano correspondente, com uma velocidade de reação própria para cada etapa. Os autores constataram que as reações podem ser consideradas irreversíveis. Os dados cinéticos foram representados pelo modelo de lei de potências de primeira ordem e a energia de ativação aparente da hidrogenação de estireno foi de 15 kJ/mol.

NIJHUIS *et al*. (2003) avaliaram a cinética de hidrogenação do estireno na presença do tiofeno. Os testes foram realizados a 50°C e 16 bar, com carga contendo 5% m/m de estireno em tolueno e 200 mg/kg de tiofeno. Foi adotado um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, pois se constatou que a reação era de primeira ordem em relação ao hidrogênio e de ordem 0-1 em relação ao estireno. A energia de ativação aparente da hidrogenação de estireno foi de 27 kJ/mol e a constante de equilíbrio de adsorção do estireno a 50°C foi estimada em 13,3 L/mol.

TUKAC *et al*. (2007) estudaram a hidrogenação de DCPD e estireno diluídos em tolueno como misturas representativas da PYGAS. Utilizou-se reator batelada e catalisadores de $Pd/Al_2O_3$ em forma de *pellet* ou em pó, com temperaturas na faixa de 30-80°C e pressões de 20-50 bar. Os parâmetros cinéticos foram estimados a partir de um modelo de lei de potências considerando ordem 1 para o hidrogênio e ordens parciais estimadas para os reagentes orgânicos. Para os catalisadores em forma de *pellet* e em pó, respectivamente, foram obtidas energias de ativação de 41,1 e 63,2 kJ/mol para a hidrogenação do estireno, 26,4 e 41,2 kJ/mol para a hidrogenação do DCPD ao intermediário DHDCPD e de 18,2 e 26,2 kJ/mol para a hidrogenação do intermediário ao THDCPD.

ZOU *et al*. (2008) avaliaram a hidrogenação de DCPD com formação de THDCPD e de 8,9-DHDCPD como intermediário. Os autores adotaram um modelo de lei de potências para representar a cinética da reação em série e foi observado que as energias de ativação aparentes da hidrogenação de DCPD ao intermediário e do intermediário ao produto final foram 22,8 e 40,9 kJ/mol, respectivamente.

FRAGA (2009) desenvolveu uma modelagem matemática do comportamento de um reator catalítico industrial de leito gotejante para hidrogenação de PYGAS. Para representar a PYGAS, foi adotado o estireno como molécula-modelo. A energia de ativação aparente da

hidrogenação de estireno variou entre 25 e 53 kJ/mol e a constante de equilíbrio de adsorção do estireno, de 21 a 42 L/mol.

ZHOU *et al*. (2010) investigaram a hidrogenação da PYGAS em um reator batelada empregando catalisador comercial de $Pd/Al_2O_3$ do tipo *egg-shell*. Os experimentos foram realizados entre 40 – 80 °C e 20 – 50 bar. A mistura-modelo foi constituída por estireno, 1-hexeno, ciclopentadieno e n-heptano como solvente. O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood adotado considerou a existência de dois tipos de sítios catalíticos e 18 parâmetros foram estimados. Os valores encontrados para as energias de ativação das reações foram de 32,6 kJ/mol para a conversão de 1-hexeno a hexano, 30,7 kJ/mol para a reação de estireno a etilbenzeno, 27,03 kJ/mol para a reação de ciclopentadieno a ciclopenteno e 40,1 kJ/mol para a reação de ciclopenteno a ciclopentano.

MACHADO e SANTOS (2011) estudaram a modelagem cinética da hidrogenação de uma mistura-modelo de estireno em tolueno, empregando catalisadores de níquel e paládio suportados em alumina. Os ensaios foram realizados em reator batelada, nas faixas de 72-128 °C e 14–56 bar. Modelos cinéticos de lei de potências de primeira ordem e Langmuir-Hinshelwood considerando a adsorção de hidrogênio dissociativa ou não dissociativa foram avaliados. O modelo de lei de potências foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais e a energia de ativação aparente variou entre 32 e 38 kJ/mol.

ABREU *et al.* (2013) avaliaram a cinética da hidrogenação de quatro misturas-modelo contendo estireno, diciclopentadieno e 1,7-octadieno em um reator batelada, empregando catalisador à base de paládio. Foram avaliados modelos cinéticos de lei de potências e de Langmuir-Hinshelwood considerando um ou dois tipos de sítios catalíticos e a adsorção de hidrogênio dissociativa ou não dissociativa. Os modelos de Langmuir-Hinshelwood que melhor se ajustaram foram os que consideraram somente a adsorção do estireno nos sítios catalíticos. A tentativa de incorporar as constantes de equilíbrio de adsorção das outras moléculas resultou em modelos superparametrizados.

VALE (2013) também avaliou a hidrogenação de estireno como molécula representativa da PYGAS em reator batelada com catalisador $Pd/Nb_2O_5$-$Al_2O_3$. Duas metodologias para a estimação paramétrica foram empregadas: método das taxas iniciais e regressão não linear. O modelo de lei de potências não se ajustou bem aos dados experimentais. Modelos de Langmuir-Hinshelwood considerando a adsorção de reagente e

produto num único tipo de sítio catalítico proporcionaram os melhores ajustes, porém com pequena vantagem em relação a modelos que apresentavam apenas o termo de adsorção do estireno. A energia de ativação aparente obtida foi de 58,6 kJ/mol.

## 2.7 Estimação de parâmetros utilizando o método de enxame de partículas

Na estimação de parâmetros de modelos matemáticos, técnicas de busca baseadas no gradiente e acopladas a técnicas de programação linear são utilizadas como ferramentas. Entretanto, estas técnicas, além de necessitarem de uma estimativa inicial, quando aplicadas a espaços de busca multimodais e complexos, muitas vezes convergem para ótimos locais, mascarando o real valor do parâmetro (MEDEIROS, 2005; SCHWAAB, 2005).

Em problemas deste tipo, técnicas de otimização de busca randômica têm sido aplicadas com grande eficácia. Estes métodos são capazes de realizar uma busca global em toda a região de interesse, com um grande número de avaliações da função objetivo. Outra vantagem destes métodos é o fato de não necessitarem de uma boa estimativa inicial. Um dos métodos heurísticos de otimização com maior destaque é o do enxame de partículas, que pode ser definido como um método robusto e simples que apresenta melhores resultados na minimização de funções do que outros métodos heurísticos tradicionais, como o de Monte Carlo, o de recozimento simulado e o de algoritmo genético (SCHWAAB, 2005).

A técnica de enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization* – PSO) foi desenvolvida a partir da observação de bandos de pássaros e cardumes de peixes em busca de alimento em determinada área. Verificou-se que o grupo é influenciado pela experiência acumulada por cada indivíduo, bem como pela experiência acumulada pelo grupo, e que cada indivíduo era capaz de modificar sua velocidade levando em conta a sua posição atual e a melhor posição já encontrada pelo grupo. Eventualmente, todos os indivíduos se situariam no mesmo local e alcançariam o alimento. Em termos científicos, os indivíduos dos enxames podem ser substituídos por partículas (pontos em um espaço paramétrico), o “alimento” pode ser descrito em termos da função objetivo e a área corresponde às faixas dos parâmetros onde se espera encontrar o ponto ótimo da função objetivo. No método PSO, cada partícula é inicializada com uma posição e uma velocidade randômicas, constituindo uma população de soluções candidatas. As partículas se comunicam entre si e a cada iteração podem alterar a sua velocidade e se mover através do espaço paramétrico. Após certo número de iterações, espera-se que as partículas convirjam para o ótimo global da função objetivo.

# 3 MATERIAIS E MÉTODOS

## 3.1 Síntese do catalisador

Neste trabalho, foram preparados 20 g de um catalisador de paládio suportado em γ-alumina PURAL cedida pelo CENPES/PETROBRAS. O teor nominal de paládio no catalisador foi de 0,3% m/m. Foi utilizado $PdCl_2$ (Sigma, 59,85%) como precursor do metal, adotou-se a técnica de impregnação ao ponto úmido e a abertura ácida do precursor foi realizada com HCl (Vetec, 36%), seguindo a metodologia proposta por TAUSTER *et al*. (1978). Após a síntese, o catalisador foi seco em estufa a 120°C durante 15 h. A calcinação foi feita a 500°C por 2 h, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

## 3.2 Caracterização do catalisador

*Propriedades texturais*

As análises de área específica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) se baseiam em isotermas de adsorção física de um gás sobre uma superfície sólida. Experimentos de adsorção em diversas pressões, mantendo a temperatura, são realizados e, a partir desses dados, obtém-se uma isoterma de adsorção. A isoterma de adsorção relaciona a quantidade de gás adsorvido com a pressão do gás, possibilitando o cálculo do volume de gás adsorvido na monocamada.

A fisissorção de $N_2$ a -198 °C foi realizada para o suporte puro e para o catalisador sintetizado, com o intuito de avaliar a área específica, o volume de poros e o diâmetro médio de poros do material. A análise foi realizada no equipamento Micromeritics ASAP, modelo 2020C V1.09 H. As amostras, previamente secas em estufa, foram submetidas a um pré-tratamento *in situ*, que consistia no aquecimento a 300°C sob vácuo de 5 mTorr por 3 h, para retirada da água adsorvida.

*Fluorescência de raios X*

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica semiquantitativa que tem por objetivo determinar a concentração dos elementos presentes na amostra. Os átomos contidos nas amostras são excitados por raios X e emitem espectros característicos como resposta. Através

da determinação da intensidade das raias emitidas, pode-se calcular a concentração de determinada espécie na amostra.

O equipamento utilizado para determinar os teores reais de paládio e alumina no catalisador foi o espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100 com tubo de ródio (4 kW).

*Difração de raios X*

A difração de raios X (DRX) pode ser aplicada como forma de determinação da estrutura, identificação de fases e análise de cristalinidade dos materiais. O método se baseia na lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta)$$

onde:

n: número inteiro;

$\lambda$ : comprimento de onda da radiação utilizada;

*d*: distância interplanar;

$\theta$ : ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração.

Um feixe de raios X incide em um sólido cristalino e sofre difração, devido ao espalhamento elástico dos elétrons da amostra. De posse do valor de $\theta$ para uma amostra desconhecida, pode-se identificar a presença de uma espécie através do cálculo de *d* na equação de Bragg e comparação do valor obtido com padrões da literatura.

As análises de DRX foram realizadas para o catalisador sintetizado e o suporte puro calcinados, em um difratômetro Miniflex (Rigaku) operando a 30 kV e 15 mA, equipado com um tudo de cobre ($\lambda$ = 1,5417 Å). A varredura foi realizada entre 10 e 80°, com intervalo de 2 $\theta$ igual a 0,05° e 2 segundos por passo.

*Espectroscopia de reflectância difusa*

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS) tem por objetivo identificar o estado eletrônico de determinado elemento presente na amostra. Esta técnica é baseada na reflexão

da radiação UV-visível por materiais finamente divididos. Na espectroscopia de reflectância difusa, a intensidade da luz espalhada em um determinado comprimento de onda a partir de uma camada de material sólido é comparada com o espalhamento obtido a partir de uma camada sólida de uma substância de referência, não absorvente (branco). A razão entre as intensidades luminosas espalhadas pelo catalisador e pela referência é registrada em função do comprimento de onda, originando o espectro de DRS (MARTINS, 1992).

As análises de DRS foram realizadas em um espectrofotômetro Varian Cary 5, com varredura na faixa de UV-VIS-NIR e acessório de reflectância difusa Harrick de geometria Praying Mantis. As amostras foram analisadas na faixa de 200 a 600 nm (UV-VIS). Como referência, foi utilizada a γ-alumina pura.

*Redução à temperatura programada*

A redução à temperatura programada (TPR) é uma técnica de caracterização de materiais que faz parte do conjunto de técnicas conhecidas como termoanalíticas. O perfil de redução é capaz de fornecer informações sobre a redutibilidade de metais presentes na amostra, a um baixo custo operacional e de montagem do equipamento. Para catálise heterogênea, esta técnica apresenta a vantagem adicional de permitir o estudo da superfície do catalisador em condições próximas às reacionais, sem necessidade de vácuo. Esta técnica consiste na redução de catalisadores metálicos pela passagem de um fluxo de gás redutor, geralmente uma mistura de hidrogênio em inerte, num reator aquecido a uma taxa linear (MARTINS, 1992).

A análise de TPR foi feita com aquecimento da temperatura ambiente até 500ºC, por meio de um programador linear de temperatura a uma taxa de 10ºC/min. A mistura redutora era constituída de 1,53% em volume de $H_2$ em Ar (Linde, 99,999% de pureza). O consumo de $H_2$ durante a redução foi observado utilizando um detector de condutividade térmica.

*Quimissorção de $H_2$ e CO*

A quimissorção consiste basicamente em adsorver seletivamente determinado componente (molécula sonda) sobre os átomos superficiais da espécie ativa, podendo conduzir à formação de uma monocamada. A medida da quantidade adsorvida permite a obtenção do estado de dispersão da espécie ativa e o cálculo de sua área. O adsorvente e as

condições de adsorção devem ser escolhidos convenientemente em função do catalisador a ser caracterizado (MARTINS, 1992).

A adsorção de $H_2$ é dita dissociativa, onde uma molécula sonda liga-se a dois sítios metálicos. Já na utilização de CO como gás redutor, considera-se que a adsorção pode ser de maneira linear, onde uma molécula de CO liga-se a um sítio ativo, ou em forma de ponte, onde a estequiometria é de uma molécula de CO para dois sítios.

Os experimentos de quimissorção foram realizados no equipamento Micromeritics ASAP, modelo 2020C V1.09 H. Inicialmente, os catalisadores foram secos sob vácuo a 150ºC (10ºC/min) por 30 min. Em seguida, foram reduzidos a 300ºC (10ºC/min) por 1 h, empregando uma vazão de 30 mL/min de $H_2$ puro. A quimissorção do $H_2$ foi realizada a 100ºC e a do CO, a 35°C. Antes de cada etapa de quimissorção, foi promovido vácuo a 300ºC por 1 h, para a limpeza da superfície do catalisador. A quimissorção de $H_2$ e CO foi feita na faixa de 10-450 mmHg (com intervalos de 50 mmHg), obtendo-se isotermas de quimissorção total e reversível, sendo a adsorção irreversível calculada por diferença.

## 3.3 Testes catalíticos

### 3.3.1 Descrição da unidade

As reações de hidrogenação das misturas-modelo da PYGAS foram realizadas em reator batelada (Parr Instruments) de 160 mL operando com agitação de 600 rpm, com aquecimento elétrico, programador de temperatura Therma e controle de pressão. Os gases $N_2$ e $H_2$ de alta pureza eram diretamente alimentados ao reator, com a utilização de válvulas reguladoras de alta e baixa pressão.

Acoplado ao reator, existia um vaso cilíndrico de aço inox de alta pressão, o qual recebia a mistura reagente. Este vaso era diretamente conectado à linha de $N_2$ e permitia a purga do ar antes da inserção da mistura reagente no reator, evitando assim a entrada de oxigênio e possível desativação do catalisador. A Figura 3.1 apresenta a unidade de hidrogenação utilizada.

**Figura 3.1: Unidade de hidrogenação**

### 3.3.2 Pré-tratamento dos reagentes

Estireno, DCPD e 1-octeno foram utilizados como moléculas representativas da PYGAS e, devido à estabilidade química, tolueno foi empregado como solvente. O estireno, o DCPD e o solvente foram tratados antes de serem empregados na reação de hidrogenação, conforme detalhado a seguir:

**Tolueno**

O tolueno (P.A.) foi seco utilizando peneira molecular (Sigma-Aldrich, diâmetro de poros de 4 Å) previamente calcinada em mufla a 500°C por 4 h. O objetivo da peneira é remover a pequena quantidade de água presente no tolueno, que poderia desativar o catalisador (WOLFFENBUTTEL *et al*., 2011).

**Estireno e DCPD**

Alguns reagentes, tais como o estireno e o DCPD, contêm substâncias que evitam a formação de oligômeros durante a estocagem e o transporte. Porém, estas substâncias, caso não sejam removidas, podem envenenar o catalisador e interferir em sua atividade (HOFFER *et al*., 2004).

Com o intuito de remover o 4-terc-butil-catecol (TBC) presente em ambos os reagentes (GASPAR *et al.*, 2008; HOFFER *et al.*, 2004), utilizou-se uma coluna de purificação, onde os reagentes, separadamente, passavam através de um leito de alumina previamente calcinada a 500°C.

### 3.3.3 Preparo das misturas-modelo

As misturas reacionais foram preparadas utilizando os reagentes pré-tratados e o tolueno seco por peneira molecular. Para avaliar o efeito competitivo entre estireno/DCPD e estireno/1-octeno, foram preparadas seis misturas reacionais. A Tabela 3.1 apresenta as composições das misturas-modelo estudadas. Além das misturas, os reagentes também foram hidrogenados isoladamente, com o intuito de ampliar a discussão acerca da competição pelos sítios catalíticos.

**Tabela 3.1: Composição das misturas-modelo (mol/L)**

| Mistura | Estireno | DCPD | 1-octeno |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,3 | 0,3 | - |
| 2 | 0,4 | 0,2 | - |
| 3 | 0,2 | 0,4 | - |
| 4 | 0,6 | - | 0,6 |
| 5 | 0,9 | - | 0,3 |
| 6 | 0,3 | - | 0,9 |

As reações de hidrogenação do estireno a etilbenzeno, do DCPD a sua rede de produtos e do 1-octeno a seus isômeros e octano são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 3.2, 3.3 e 3.4.

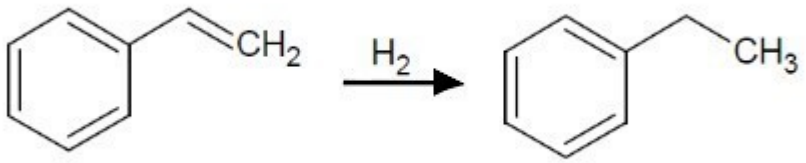



**Figura 3.2: Hidrogenação de estireno a etilbenzeno**

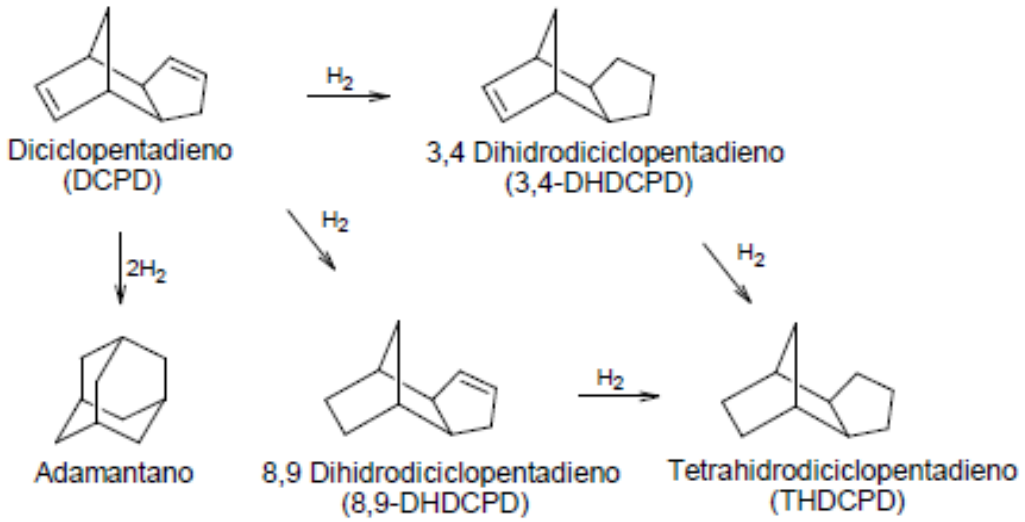



**Figura 3.3: Hidrogenação de DCPD (adaptado de Faria, 2011)**

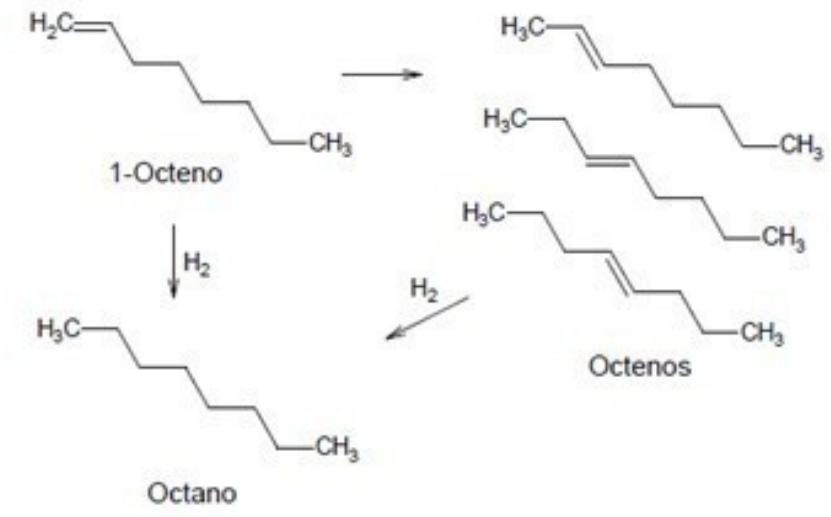
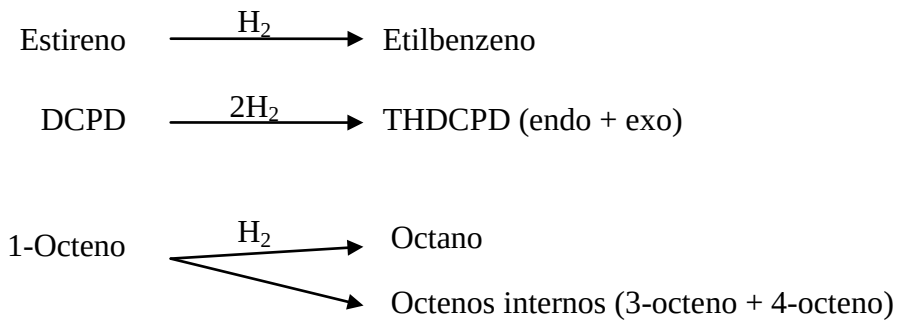



**Figura 3.4: Hidrogenação de 1-octeno (adaptado de Faria, 2011)**

Apesar de ser relatada a possível formação de adamantano durante a hidrogenação do DCPD, neste estudo não foi verificada sua formação. Além disso, os intermediários 8,9-DHDCPD e 3,4-DHDCPD também não foram identificados, o que pode ser atribuído à rápida hidrogenação em série do DCPD. O produto final da hidrogenação, o THDCPD, existe em duas formas (endo e exo), as quais, neste trabalho, foram consideradas como um único pseudocomposto. Com relação ao 1-octeno, o isômero 2-octeno não foi identificado e, no tempo reacional empregado, a hidrogenação do 3-octeno e do 4-octeno em octano não foi significativa, de modo que se considerou a formação de octano apenas a partir do 1-octeno.

Os produtos da isomerização do 1-octeno (3- e 4-octeno) também foram considerados como um único pseudocomposto para a modelagem cinética.

Assim, três reações de hidrogenação e a isomerização do 1-octeno foram usadas na modelagem:




Monitoraram-se, via cromatografia gasosa, as concentrações de tolueno, estireno, etilbenzeno, DCPD, endo-THDCPD, exo-THDCPD, 1-octeno, 3-octeno, 4-octeno e octano.

### 3.3.4 Procedimento experimental

Após pesagem e transferência do catalisador para o reator, foi realizada a purga com $N_2$ durante 10 min, com o intuito de remover oxigênio de dentro do reator. Após despressurização do reator, realizava-se a purga com $H_2$, também durante 10 min. Em sequência, aumentava-se a pressão do reator para 10 bar e realizava-se a redução *in situ* do catalisador, a 150°C por 90 min e com aquecimento de 10°C/min.

Depois da redução, o reator era despressurizado e resfriado até a temperatura ambiente. Enquanto isso, transferia-se ao vaso acessório a mistura-modelo a ser hidrogenada e realizava-se a purga deste vaso com $N_2$ durante 10 min. Em seguida, abria-se a válvula de conexão entre o vaso acessório e o reator e, com fluxo de $N_2$, escoava-se a mistura reacional para o reator. Ao final da transferência, despressurizava-se novamente o reator e acionava-se o aquecimento a 10°C/min. Esperava-se o sistema reacional estabilizar na temperatura de reação desejada e retirava-se a alíquota para t = 0. Imediatamente após, o reator era pressurizado até a pressão de reação desejada e acionava-se a rotação (600 rpm) e a contagem do tempo de reação. Alíquotas foram retiradas a cada cinco minutos de reação até atingir 60 min e, após a retirada, a pressão de hidrogênio era novamente elevada até a pressão de reação. As alíquotas recolhidas durante o procedimento experimental eram analisadas em

cromatógrafo HP 6890N com coluna capilar DB1 (comprimento de 60 m, diâmetro interno de 0,32 mm) e detector de ionização por chama (FID).

Nos primeiros experimentos realizados, utilizou-se a mistura reacional 1 com 30 mg de catalisador, em pressão constante de 35 bar de $H_2$ e diferentes temperaturas. Porém, verificou-se que, com esta massa de catalisador, atingia-se rapidamente a conversão de 100%, o que fornece poucos pontos experimentais úteis para a estimação de parâmetros cinéticos. Devido a isto, após esses primeiros experimentos, passou-se a empregar 20 mg do catalisador.

## 3.4 Taxas iniciais

As taxas iniciais de reação foram calculadas a partir dos cromatogramas obtidos. A análise cromatográfica fornece a área dos picos observados, correspondentes às substâncias presentes na alíquota e proporcionais à concentração mássica da substância. Através da correção da área obtida com um fator de resposta específico para cada substância, pode-se determinar a concentração molar dos reagentes e produtos.

A partir dos resultados, ajustou-se uma reta aos valores de concentração dos reagentes para os primeiros 10 min de reação e, com o coeficiente angular, obteve-se a derivada da concentração. As taxas iniciais foram calculadas de acordo com a Equação 1:

$$(-r_i)_o = \frac{-\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_o v}{m_{cat}} \qquad (1)$$

onde:

$(-r_i)_o$ : taxa inicial de reação do reagente *i*;

$v$: volume da mistura reacional (100 mL);

$m_{cat}$: massa de catalisador utilizada no experimento;

$\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_o$ : derivada da concentração do reagente *i*.

## 3.5 Modelagem cinética

Neste trabalho, empregou-se inicialmente o modelo mais simples para descrever o comportamento das reações, o modelo de lei de potências. Em seguida, utilizaram-se modelos mais complexos, do tipo Langmuir-Hinshelwood.

As concentrações molares de hidrogênio na fase líquida em diferentes condições de pressão e temperatura foram estimadas com o auxílio do simulador HYSYS®, através de um cálculo de *flash* simples (equilíbrio líquido-vapor), fazendo uso da equação de estado SRK (SOAVE, 1972). Foi admitido que a concentração de hidrogênio se mantinha constante no valor de equilíbrio ao longo da hidrogenação.

As equações de balanço molar dos reagentes utilizadas na modelagem foram similares às equações de taxa inicial (Equação 1), da forma:

$$-r_i = \frac{-\left(\frac{dC_i}{dt}\right)v}{m_{cat}} \qquad (2)$$

onde:

$-r_i$ : taxa de reação do componente *i* (estireno, DCPD ou 1-octeno);

$C_i$: concentração do componente *i* em mol/L.

Os modelos empregados neste trabalho são apresentados a seguir.

### 3.5.1 Modelo de lei de potências de segunda ordem

O modelo de lei de potências prevê que a velocidade de uma reação pode ser descrita pelo produto das concentrações das espécies reagentes, cada uma elevada a uma potência (ordem de reação). Neste estudo, considerou-se que a ordem parcial em relação ao hidrogênio e ao reagente *i* (estireno, DCPD ou 1-octeno) era 1, de modo que a taxa de reação de cada reagente fosse calculada a partir da Equação 3:

$$-r_i = k_i C_i C_{H2} \qquad (3)$$

onde:

$k_i$: velocidade específica de reação;

$C_{H2}$: concentração de hidrogênio em mol/L.

### 3.5.2 Modelos de Langmuir-Hinshelwood

Estes modelos consideram que a reação ocorre entre duas espécies adsorvidas na superfície de um catalisador. É possível distinguir os modelos de Langmuir-Hinshelwood de acordo com hipóteses adotadas a respeito do sítio catalítico de adsorção, podendo-se assumir que os compostos se adsorvem em um único tipo de sítio ou em tipos diferentes de sítios. Além disso, admitiu-se que o hidrogênio pode se adsorver de maneira não dissociativa ou dissociativa.

***Adsorção dos reagentes em um único tipo de sítio catalítico***

Neste caso, admite-se que as etapas de adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos estão em equilíbrio. Além disso, admite-se que a reação superficial é irreversível e é a etapa controladora do processo. Para uma reação de hidrogenação genérica, a simbologia e as equações utilizadas no desenvolvimento dos modelos são apresentadas a seguir:

- ✓ $S$ é um sítio catalítico ativo livre;
- ✓ $A$ indica o reagente orgânico livre na fase líquida;
- ✓ $A \cdot S$ representa o reagente orgânico adsorvido no sítio catalítico;
- ✓ $B$ indica o hidrogênio livre na fase líquida;
- ✓ $b \cdot S$ representa o hidrogênio adsorvido no sítio catalítico (dissociado ou não);
- ✓ $C$ indica o produto livre na fase líquida;
- ✓ $C \cdot S$ representa o produto adsorvido no sítio catalítico;
- ✓ $(-r_A)_{ads}$ e $(-r_B)_{ads}$ são as respectivas taxas de adsorção do reagente orgânico e do hidrogênio no sítio catalítico;
- ✓ $(-r_C)_{des}$ é a taxa de dessorção do produto do sítio catalítico;
- ✓ $k_A, k_B$ e $k_C$ são, respectivamente, as constantes de taxa de adsorção do reagente orgânico (A), do hidrogênio (B) e do produto (C);
- ✓ $k_A^{'}, k_B^{'}$ e $k_C^{'}$ são, respectivamente, as constantes de taxa de dessorção do reagente orgânico (A), do hidrogênio (B) e do produto (C);
- ✓ $K_1$, $K_2$ e $K_3$ são, respectivamente, as constantes de equilíbrio de adsorção do reagente orgânico (A), do hidrogênio (B) e do produto (C);
- ✓ $C_A, C_B\ e\ C_C$ representam, respectivamente, as concentrações do reagente orgânico (A), do hidrogênio (B) e do produto (C) livres na fase líquida;

- ✓ $C_{A\cdot S}, C_{b\cdot S}$ e $C_{C\cdot S}$ representam, respectivamente, as concentrações do reagente orgânico (A), do hidrogênio (B) e do produto (C) adsorvidos nos sítios catalíticos;
- ✓ $C_S$ $e$ $C_t$ são as respectivas concentrações de sítios ativos livres e sítios ativos totais presentes no catalisador.
- ✓ γ representa o coeficiente estequiométrico do sítio ativo no qual ocorre adsorção do hidrogênio

Adsorção do reagente A

$$\mathrm{A + S \leftrightarrow A \cdot S}$$

$$(-\mathrm{r_A})_{\mathrm{ads}} = \mathrm{k_A C_A C_S} - \mathrm{k_A^{'} C_{A\cdot S}} \tag{4}$$

Adsorção do reagente B

$$\mathrm{B + \gamma S \leftrightarrow \gamma(b \cdot S)}$$

$$(-\mathrm{r_B})_{\mathrm{ads}} = \mathrm{k_B C_B C_S}^{\gamma} - \mathrm{k_B^{'} C_{b\cdot S}}^{\gamma} \tag{5}$$

Reação superficial irreversível

$$\mathrm{A \cdot S + \gamma(b \cdot S) \rightarrow C \cdot S + \gamma S}$$

$$-\mathrm{r_A} = \mathrm{k C_{A\cdot S} C_{b\cdot S}}^{\gamma} \tag{6}$$

Dessorção do produto

$$\mathrm{C \cdot S \leftrightarrow C + S}$$

$$(-\mathrm{r_C})_{\mathrm{des}} = \mathrm{k_C^{'} C_{C\cdot S}} - \mathrm{k_C C_C C_S} \tag{7}$$

Conforme já mencionado, assume-se que as etapas de adsorção e dessorção de cada substância estão em equilíbrio, de modo que as taxas líquidas destas etapas são nulas:

$$(-\mathrm{r_A})_{\mathrm{ads}} = 0 \tag{8}$$

$$(-\mathrm{r_B})_{\mathrm{ads}} = 0 \tag{9}$$

$$(-\mathrm{r_C})_{\mathrm{des}} = 0 \tag{10}$$

Portanto, pode-se escrever:

$$\mathrm{k_A C_A C_S} = \mathrm{k_A^{'} C_{A\cdot S}} \tag{11}$$

$$C_{A\cdot S} = \frac{k_A}{k_A'} C_A C_S \tag{12}$$

$$C_{A\cdot S} = K_1 C_A C_S \tag{13}$$

$$k_B C_B C_S{}^{\gamma} = k_B' C_{b\cdot S}{}^{\gamma} \tag{14}$$

$$C_{b\cdot S} = C_S \sqrt[\gamma]{\frac{k_B}{k_B'} C_B} \tag{15}$$

$$C_{b\cdot S} = C_S \sqrt[\gamma]{K_2 C_B} \tag{16}$$

$$k_C' C_{C\cdot S} = k_C C_C C_S \tag{17}$$

$$C_{C\cdot S} = \frac{k_C}{k_C'} C_C C_S \tag{18}$$

$$C_{C\cdot S} = K_3 C_C C_S \tag{19}$$

Um balanço dos sítios ativos totais presentes no catalisador fornece:

$$C_t = C_{A\cdot S} + C_{b\cdot S} + C_{C\cdot S} + C_S \tag{20}$$

Substituindo as Equações 13, 16 e 19, relativas ao equilíbrio, na Equação 20:

$$C_t = K_1 C_A C_S + C_S \sqrt[\gamma]{K_2 C_B} + K_3 C_C C_S + C_S \tag{21}$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + K_1 C_A + \sqrt[\gamma]{K_2 C_B} + K_3 C_C} \tag{22}$$

Logo:

$$C_{A\cdot S} = \frac{C_t K_1 C_A}{1 + K_1 C_A + \sqrt[\gamma]{K_2 C_B} + K_3 C_C} \tag{23}$$

$$C_{b\cdot S}{}^{\gamma} = \frac{C_t{}^{\gamma} K_2 C_B}{(1 + K_1 C_A + \sqrt[\gamma]{K_2 C_B} + K_3 C_C)^{\gamma}} \tag{24}$$

$$C_{C\cdot S} = \frac{C_t K_3 C_C}{1 + K_1 C_A + \sqrt[\gamma]{K_2 C_B} + K_3 C_C} \tag{25}$$

Substituindo na Equação 6, obtém-se a seguinte equação geral para o composto A:

$$-\mathrm{r_A} = \mathrm{k}\frac{\mathrm{C_t K_1 C_A}}{1 + \mathrm{K_1 C_A} + \sqrt[\gamma]{\mathrm{K_2 C_B}} + \mathrm{K_3 C_C}}\frac{\mathrm{C_t}^{\gamma}\mathrm{K_2 C_B}}{(1 + \mathrm{K_1 C_A} + \sqrt[\gamma]{\mathrm{K_2 C_B}} + \mathrm{K_3 C_C})^{\gamma}} \qquad (26)$$

$$-r_A = \frac{kC_t^{\gamma+1}K_1K_2C_AC_B}{(1 + K_1C_A + \sqrt[\gamma]{\mathrm{K_2 C_B}} + K_3C_C)^{\gamma+1}} \qquad (27)$$

<u>Para o caso não dissociativo, isto é, γ = 1:</u>

$$-r_A = \frac{kC_t^2K_1K_2C_AC_B}{(1 + K_1C_A + K_2C_B + K_3C_C)^2} \qquad (28)$$

Uma vez que o produto $kC_t^2K_1K_2$ somente envolve constantes, é possível substituí-lo por um único parâmetro, denominado $K_{global}$, de modo a se obter a expressão geral do modelo:

$$-r_A = \frac{K_{global}C_AC_B}{(1 + K_1C_A + K_2C_B + K_3C_C)^2} \qquad (29)$$

<u>Para o caso dissociativo, isto é, γ = 2:</u>

$$-r_A = \frac{kC_t^3K_1K_2C_AC_B}{(1 + K_1C_A + \sqrt{K_2C_B} + K_3C_C)^3} \qquad (30)$$

Substituindo o produto de constantes $kC_t^3K_1K_2$ por $K_{global}$:

$$-r_A = \frac{K_{global}C_AC_B}{(1 + K_1C_A + \sqrt{K_2C_B} + K_3C_C)^3} \qquad (31)$$

As Equações 29 e 31 são válidas para a hidrogenação de um reagente, porém podem ser estendidas para uma mistura contendo mais de uma molécula a ser hidrogenada (FOGLER, 2002):

$$-r_i = \frac{(constante\ cinética)(termo\ potencial)}{(termo\ de\ adsorção)^n} \tag{32}$$

Portanto, a partir da presença de mais compostos orgânicos a serem hidrogenados, é necessário adicionar ao denominador os termos relativos às respectivas adsorções. No modelo apresentado a seguir, o índice *i* (*i* = 1–2) representa a reação de hidrogenação de estireno e DCPD ou 1-octeno. O índice *j* corresponde a reagentes e produtos orgânicos. Aplicando-se o princípio anteriormente mencionado (Equação 32), obtêm-se as expressões cinéticas relativas à adsorção em um único tipo de sítio catalítico, para os mecanismos não dissociativo e dissociativo, respectivamente:

$$-r_i = \frac{K_{global,i} C_i C_{H_2}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2} + \sum K_j C_j)^2} \tag{33}$$

$$-r_i = \frac{K_{global,i} C_i C_{H_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + \sum K_j C_j)^3} \tag{34}$$

***Adsorção dos reagentes em dois tipos de sítio catalítico***

Neste caso, foi considerado que as substâncias orgânicas são adsorvidas em um tipo de sítio catalítico ($S'$), enquanto o hidrogênio é adsorvido em outro tipo de sítio ($S$). As etapas de reação são apresentadas a seguir:

Adsorção do reagente orgânico

$$\mathrm{A + S' \leftrightarrow A \cdot S'}$$

$$(-\mathrm{r_A})_{\mathrm{ads}} = \mathrm{k_A C_A C_{S'}} - \mathrm{k_A^{'} C_{A \cdot S'}} \tag{35}$$

Adsorção do hidrogênio

$$\mathrm{B + \gamma S \leftrightarrow \gamma(b \cdot S)}$$

$$(-\mathrm{r_B})_{\mathrm{ads}} = \mathrm{k_B C_B C_S}^{\gamma} - \mathrm{k_B^{'} C_{b.S}}^{\gamma} \tag{36}$$

Reação superficial irreversível

$$A \cdot S' + b \cdot S \rightarrow \Theta \cdot S' + S$$

$$\Theta \cdot S' + (\gamma - 1)(b \cdot S) \rightarrow C \cdot S' + (\gamma - 1)S$$

$$-r_A = kC_{A \cdot S'}C_{b.S} \tag{37}$$

Dessorção do produto

$$C \cdot S' \leftrightarrow C + S'$$

$$(-r_C)_{des} = k_C^{'}C_{C \cdot S'} - k_C C_C C_{S'} \tag{38}$$

onde $\Theta \cdot S'$ é um intermediário de reação adsorvido. Assume-se que a primeira etapa de reação superficial é a etapa controladora, a dessorção do intermediário é desprezível e as etapas de adsorção e dessorção de cada substância estão em equilíbrio, de modo que as taxas líquidas destas etapas são nulas:

$$(-r_A)_{ads} = 0 \tag{39}$$

$$(-r_B)_{ads} = 0 \tag{40}$$

$$(-r_C)_{des} = 0 \tag{41}$$

Portanto, pode-se escrever:

$$k_A C_A C_{S'} = k_A^{'} C_{A \cdot S'} \tag{42}$$

$$C_{A \cdot S'} = \frac{k_A}{k_A^{'}} C_A C_{S'} \tag{43}$$

$$C_{A \cdot S'} = K_1 C_A C_{S'} \tag{44}$$

$$k_B C_B C_S{}^{\gamma} = k_B^{'} C_{b \cdot S}{}^{\gamma} \tag{45}$$

$$C_{b \cdot S} = C_S \sqrt[\gamma]{\frac{k_B}{k_B^{'}} C_B} \tag{46}$$

$$C_{b \cdot S} = C_S \sqrt[\gamma]{K_2 C_B} \tag{47}$$

$$k_C^{'} C_{C \cdot S'} = k_C C_C C_{S'} \tag{48}$$

$$C_{C\cdot S'} = \frac{k_C}{k_C'} C_C C_{S'} \tag{49}$$

$$C_{C\cdot S'} = K_3 C_C C_{S'} \tag{50}$$

Balanços dos sítios ativos totais de cada tipo presente no catalisador fornecem:

$$C_{t'} = C_{A\cdot S'} + C_{C\cdot S'} + C_{S'} \tag{51}$$

$$C_{t'} = K_1 C_A C_{S'} + K_3 C_C C_{S'} + C_{S'} \tag{52}$$

e

$$C_t = C_{B\cdot S} + C_S \tag{53}$$

$$C_t = C_S \sqrt[\gamma]{K_2 C_B} + C_S \tag{54}$$

Reorganizando as Equações 52 e 54, obtém-se:

$$C_{S'} = \frac{C_{t'}}{1 + K_1 C_A + K_3 C_C} \tag{55}$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + \sqrt[\gamma]{K_2 C_B}} \tag{56}$$

Logo,

$$C_{A\cdot S'} = \frac{C_{t'} K_1 C_A}{1 + K_1 C_A + K_3 C_C} \tag{57}$$

$$C_{b\cdot S} = \frac{C_t \sqrt[\gamma]{K_2 C_B}}{1 + \sqrt[\gamma]{K_2 C_B}} \tag{58}$$

$$C_{C\cdot S'} = \frac{C_{t'} K_3 C_C}{1 + K_1 C_A + K_3 C_C} \tag{59}$$

Substituindo na Equação 37, obtém-se a equação geral do modelo:

$$-r_A = k \frac{C_{t'} K_1 C_A}{(1 + K_1 C_A + K_3 C_C)} \frac{C_t \sqrt[\gamma]{K_2 C_B}}{(1 + \sqrt[\gamma]{K_2 C_B})} \tag{60}$$

Para o caso não dissociativo, isto é, γ = 1:

Uma vez que o produto $kC_{t'}C_tK_1K_2$ somente envolve constantes, é possível substituí-lo por um único parâmetro, denominado $K_{global}$, de modo a se obter a expressão:

$$-r_A = \frac{K_{global}C_AC_B}{(1 + \mathrm{K_1C_A} + \mathrm{K_3C_C})(1 + \mathrm{K_2C_B})} \qquad (61)$$

A Equação 61 é válida para a hidrogenação de um reagente, porém pode ser empregada para uma mistura contendo mais de uma molécula a ser hidrogenada, sendo necessário adicionar ao denominador os termos relativos às respectivas adsorções. No modelo apresentado a seguir, o índice *i* (*i* = 1–2) representa a reação de hidrogenação de estireno e DCPD ou 1-octeno, e o índice *j* corresponde a reagentes e produtos orgânicos:

$$-r_i = \frac{K_{global,i}C_iC_{H_2}}{(1 + \sum K_jC_j)\left(1 + K_{H_2}C_{H_2}\right)} \qquad (62)$$

NIJHUIS *et al*. (2003) consideraram que a adsorção do hidrogênio era não dissociativa e que existiam dois tipos de sítio catalítico, ou seja, o hidrogênio e o estireno não competiam pelo mesmo tipo de sítio. Esse grupo utilizou este modelo para descrever a hidrogenação de estireno como composto representativo de PYGAS, na presença de um composto inibidor, o tiofeno:

$$r = kC_{H_2}\frac{K_{est}C_{est}}{1 + K_{est}C_{est} + K_{tio}C_{tio}} \qquad (63)$$

O comportamento de primeira ordem observado pelos autores para o hidrogênio é um indicativo de que a taxa de ocupação dos sítios por esta espécie se mantém baixa, justificando a omissão no denominador do termo relativo à adsorção de $H_2$. Além disso, os termos relativos à adsorção tanto do produto etilbenzeno como do solvente tolueno não foram incluídos na expressão cinética.

Para o caso dissociativo, isto é, γ = 2:

$$-\mathrm{r_A} = \mathrm{k}\frac{\mathrm{C_{t'}K_1C_A}}{(1 + \mathrm{K_1C_A} + \mathrm{K_3C_C})}\frac{\mathrm{C_t}\sqrt{\mathrm{K_2C_B}}}{(1 + \sqrt{K_2C_B})} \qquad (64)$$

O conjunto de constantes $kC_{t'}C_tK_1\sqrt{K_2}$ pode ser substituído pelo parâmetro $K_{global}$:

$$-\mathrm{r_A} = \frac{K_{global}C_A\sqrt{\mathrm{C_B}}}{(1+\mathrm{K_1C_A}+\mathrm{K_3C_C})(1+\sqrt{K_2C_B})} \tag{65}$$

Expandindo a Equação 65 para a hidrogenação de mais de um reagente, analogamente ao realizado para o caso não dissociativo, obtém-se:

$$-r_i = \frac{K_{global,i}C_i\sqrt{C_{H_2}}}{(1+\sum K_jC_j)\left(1+\sqrt{K_{H_2}C_{H_2}}\right)} \tag{66}$$

na qual o índice *i* (*i* = 1–2) representa a reação de hidrogenação de estireno, DCPD ou 1-octeno e o índice *j* corresponde a reagentes e produtos orgânicos.

***Modelagem da isomerização do 1-octeno***

As etapas da reação de isomerização do 1-octeno em octenos internos (3-octeno + 4-octeno) são demonstradas a seguir:

Adsorção do reagente A (1-octeno)

$$\mathrm{A + S' \leftrightarrow A \cdot S'}$$

$$(-\mathrm{r_A})_{\mathrm{ads}} = \mathrm{k_AC_AC_{S'}} - \mathrm{k_A^{'}C_{A\cdot S'}} \tag{67}$$

Reação superficial irreversível

$$\mathrm{A \cdot S \rightarrow C \cdot S}$$

$$-\mathrm{r_A} = \mathrm{kC_{A\cdot S}} \tag{68}$$

Dessorção do produto (octenos internos)

$$\mathrm{C \cdot S \leftrightarrow C + S}$$

$$(-\mathrm{r_C})_{\mathrm{des}} = \mathrm{k_C^{'}C_{C\cdot S}} - \mathrm{k_CC_CC_S} \tag{69}$$

onde S representa um sítio ativo para a isomerização, que pode ser ou não do mesmo tipo envolvido na hidrogenação. Assumindo que as etapas de adsorção e dessorção estão em equilíbrio, de modo que as taxas líquidas destas etapas são nulas:

$$(-r_A)_{ads} = 0 \tag{70}$$

$$(-r_C)_{des} = 0 \tag{71}$$

Portanto, pode-se escrever:

$$k_A C_A C_S = k_A^{'} C_{A\cdot S} \tag{72}$$

$$C_{A\cdot S} = \frac{k_A}{k_A^{'}} C_A C_S \tag{73}$$

$$C_{A\cdot S} = K_1 C_A C_S \tag{74}$$

$$k_C^{'} C_{C\cdot S} = k_C C_C C_S \tag{75}$$

$$C_{C\cdot S} = \frac{k_C}{k_C^{'}} C_C C_S \tag{76}$$

$$C_{C\cdot S} = K_3 C_C C_S \tag{77}$$

Um balanço dos sítios ativos totais presentes no catalisador fornece:

$$C_t = C_{A\cdot S} + C_{C\cdot S} + C_S \tag{78}$$

Substituindo as Equações 74 e 77, relativas ao equilíbrio, na Equação 78:

$$C_t = K_1 C_A C_S + K_3 C_C C_S + C_S \tag{79}$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + K_1 C_A + K_3 C_C} \tag{80}$$

Logo:

$$C_{A\cdot S} = \frac{C_t K_1 C_A}{1 + K_1 C_A + K_3 C_C} \tag{81}$$

Substituindo na Equação 68, obtém-se a seguinte equação geral para a isomerização:

$$-r_A = k \frac{C_t K_1 C_A}{1 + K_1 C_A + K_3 C_C} \tag{82}$$

Substituindo-se $kC_t\,K_1$ por $K_{global,oct,iso}$ e alterando A e C para os respectivos compostos orgânicos:

$$-r_{1oct,iso} = \frac{K_{global,oct,iso}C_{1oct}}{1 + K_{1oct}C_{1oct} + K_{octenos,int}C_{octenos,int}} \tag{83}$$

No entanto, caso outros componentes da mistura se adsorvam nos sítios de isomerização (por exemplo, o estireno), é necessário adicionar ao denominador os termos relativos aos compostos que competem por esses sítios, assim como feito por NIJHUIS *et al*. (2003). O índice *j* corresponde a reagentes e produtos orgânicos:

$$-r_{1oct,iso} = \frac{K_{global,oct,iso}C_{1oct}}{1 + \sum K_j C_j} \tag{84}$$

A Equação 84 é a parcela da taxa de reação de 1-octeno referente à isomerização e deve ser somada com a parcela de hidrogenação do 1-octeno, desenvolvida nos itens anteriores.

## 3.6 Estimação de parâmetros

Em todos os modelos estudados, o efeito exercido pela temperatura sobre as velocidades específicas das reações e as constantes de equilíbrio de adsorção foi representado pelas equações de Arrhenius (Equação 85) e Van't Hoff (Equação 86), em formas parametrizadas de modo a permitir a estimação de parâmetros menos correlacionados entre si (SCHWAAB *et al*., 2008):

$$k_i = exp\left(a_i + b_i\left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right) \tag{85}$$

$$K_j = exp\left(a_j + b_j\left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right) \tag{86}$$

onde $T_R$ é uma temperatura de referência (a média da faixa de temperaturas explorada) e $a_i$, $b_i$, $a_j$ e $b_j$ são parâmetros ajustáveis relacionados aos fatores pré-exponenciais $k_i^0$ e $K_j^0$, à energia de ativação aparente $E_i$ e ao calor de adsorção $Q_j$, de acordo com as seguintes equações:

$$E_i = RT_R b_i \tag{87}$$

$$Q_j = RT_R b_j \tag{88}$$

$$k_i^0 = \exp(a_i + b_i) \tag{89}$$

$$K_j^0 = \exp\left(a_j + b_j\right) \tag{90}$$

Os parâmetros dos modelos cinéticos ($a_i$, $b_i$, $a_j$ e $b_j$) foram estimados a partir dos dados experimentais, com a utilização do Enxame de Partículas, um método não determinístico de otimização, combinado ao método determinístico de Gauss-Newton. A rotina utilizada para a integração numérica das equações diferenciais de balanço (Equação 2) foi a Dassl (PETZOLD, 1989). A função objetivo utilizada (Equação 91) foi a de mínimos quadrados ponderados, para a qual as seguintes hipóteses são assumidas (SCHWAAB, 2005):

i) O modelo é perfeito e os experimentos são bem feitos, de modo que os valores reais e desconhecidos das variáveis são iguais aos valores calculados pelo modelo;

ii) Os dados experimentais seguem distribuição normal;

iii) Os experimentos são realizados de forma independente;

iv) Os desvios entre as variáveis dependentes não estão correlacionados e as variáveis independentes são conhecidas com grande precisão.

A função de mínimos quadrados ponderados pode ser representada como:

$$F_{obj} = \frac{\sum_i^N \sum_j^E (y_{ij}{}^{exp} - y_{ij}{}^{modelo})^2}{\sigma_{ij}^2} \tag{91}$$

onde *y* refere-se à concentração de cada espécie analisada, *N* é o número total de espécies presentes, *E* é o número de experimentos realizados e $\sigma^2$ é a variância da medida de concentração. Em outras palavras, o objetivo é minimizar a diferença entre os valores obtidos experimentalmente e os preditos pelos modelos cinéticos, aplicados a cada instante de cada experimento e às diversas espécies presentes. O procedimento de otimização foi repetido para diferentes faixas de busca dos parâmetros e com diferentes números de partículas, visando a encontrar o menor valor da função objetivo.

Para permitir a análise estatística dos resultados da estimação, foram calculados valores do erro experimental. Para os experimentos com estireno e DCPD (misturas 1, 2 e 3), o erro experimental da concentração molar de cada reagente orgânico foi obtido com base em três réplicas da hidrogenação da mistura contendo 0,3 molar de estireno e 0,3 molar de DCPD (mistura 1), a 35 bar e 70 °C. Adotou-se como referência o tempo correspondente a conversões dos reagentes orgânicos próximas a 50% e calculou-se a média e a variância das concentrações molares de estireno e DCPD. Já para os experimentos com estireno e 1-octeno (misturas 4, 5 e 6), foram realizadas três réplicas na condição de 35 bar e 65 °C para a mistura contendo 0,6 molar de estireno e 0,6 molar de 1-octeno (mistura 4). Para esta mistura, adotou-se como referência para o estireno o tempo no qual a conversão era próxima a 50% e, para o 1-octeno, o tempo correspondente a aproximadamente 30% de conversão em octano. Após isto, determinou-se a variância relativa das concentrações molares, dividindo a variância pelo valor da média. Esta variância relativa foi extrapolada para todas as condições experimentais estudadas neste trabalho, assumindo que o erro seria sempre proporcional à medida de concentração, independentemente da condição utilizada, de modo a obter a variância absoluta de cada medida. A partir dessa informação e considerando que os erros experimentais seguem distribuição normal, os intervalos de confiança dos parâmetros estimados foram obtidos para um nível de confiança de 95%. O método do enxame foi utilizado com até 1000 iterações e 100 partículas, fator de inércia constante em 0,75 e parâmetros cognitivo e social iguais a 1,5 (SCHWAAB, 2005).

## 3.7 Seletividade de hidrogenação

Para o reator empregado neste estudo, a razão entre as taxas de reação de dois reagentes (*A* e *B*) é dada por:

$$\frac{-r_A}{-r_B} = \frac{-\frac{dC_A}{dt}}{-\frac{dC_B}{dt}} = \frac{dC_A}{dC_B} \tag{92}$$

Os modelos de Langmuir-Hinshelwood, conforme apresentado anteriormente, possuem variações apenas em seus numeradores, de modo que a razão entre duas taxas de reação pode ser escrita como:

$$\frac{-r_A}{-r_B} = \frac{dC_A}{dC_B} = \frac{K_{global,A}C_A}{K_{global,B}C_B} \tag{93}$$

Reorganizando os termos e integrando a equação, tem-se:

$$\frac{\ln\left(\frac{C_A}{C_{Ao}}\right)}{\ln\left(\frac{C_B}{C_{Bo}}\right)} = \frac{K_{global,A}}{K_{global,B}} \tag{94}$$

De acordo com RADER e SMITH (1962), a seletividade da reação de *A* em relação à de *B* pode ser calculada por:

$$S_{A,B} = \frac{\ln\left(\frac{C_A}{C_{Ao}}\right)}{\ln\left(\frac{C_B}{C_{Bo}}\right)} = \frac{k_A K_A}{k_B K_B} \tag{95}$$

A Equação 95 é análoga à Equação 94, mas cada constante global foi substituída pelo respectivo produto entre a constante cinética e a constante de equilíbrio de adsorção do reagente. Segundo RADER e SMITH (1962), a razão entre as constantes cinéticas ($k_A/k_B$) pode ser estimada como a razão entre as taxas iniciais de reação isolada de cada reagente (isto é, na ausência da competição do outro reagente pelos sítios catalíticos).

Deste modo, determinou-se a seletividade da reação do estireno em relação à do DCPD, e do estireno em relação à do 1-octeno (considerando apenas a hidrogenação), de duas maneiras. Na primeira, através da regressão linear $\ln\left(\frac{C_{est}}{C_{esto}}\right) \times \ln\left(\frac{C_B}{C_{Bo}}\right)$, na qual o índice B representa o segundo reagente (DCPD ou 1-octeno), aplicada aos pontos experimentais referentes à hidrogenação de cada mistura-modelo separadamente, a 70 ºC e 35 bar para as misturas de estireno e DCPD, e a 65 °C e 35 bar para as misturas de estireno e 1-octeno, sendo o valor do coeficiente angular igual à seletividade. Já no segundo modo, calculou-se a razão entre as constantes globais estimadas numericamente para os modelos cinéticos avaliados, empregando-se o conjunto completo de pontos experimentais para cada par de reagentes (estireno e DCPD ou estireno e 1-octeno).

De posse da seletividade de hidrogenação e da razão entre as constantes cinéticas dos reagentes, a razão entre suas constantes de equilíbrio de adsorção ($K_A/K_B$) foi obtida, de modo a se avaliar a reatividade relativa dos reagentes e sua afinidade relativa pelos sítios catalíticos.

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 Caracterização do catalisador

*Fluorescência de raios X (FRX)*

O teor de PdO obtido via FRX foi de 0,34% m/m, o que resulta em 0,30% m/m de Pd, teor igual ao valor nominal.

*Propriedades texturais*

As propriedades texturais do catalisador e do suporte calcinados são apresentadas na Tabela 4.1. Levando-se em conta o erro experimental inerente à análise, podem-se considerar desprezíveis as variações observadas nas propriedades texturais do catalisador em relação ao suporte calcinado. Isto indica que o baixo teor de paládio adicionado (0,3% m/m) não é suficiente para alterar estas propriedades.

**Tabela 4.1: Propriedades texturais**

| Amostra | S[(a)] ($m^2/g$) | Vp[(b)] ($cm^3/g$) | Dp[(c)] (Å) |
|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | 199 | 0,51 | 98 |
| $0,3Pd/Al_2O_3$ | 187 | 0,50 | 97 |

(a) Área específica - método BET; (b) Volume de poros - método BJH; (c) Diâmetro médio de poros - método BJH

*Difração de raios X (DRX)*

Os difratogramas da alumina e do catalisador são apresentados na Figura 4.1. Em ambos os difratogramas, é possível observar os picos atribuídos à $\gamma$-$Al_2O_3$, nos ângulos de 37°, 46° e 67°. O pico atribuído ao PdO mássico em fase tetragonal, no ângulo de 33,8° (FERRER *et al.*, 2005), não é observado no difratograma do catalisador, o que pode ser explicado pela existência deste composto no estado amorfo ou sua concentração pode ser inferior ao limite de detecção do equipamento.

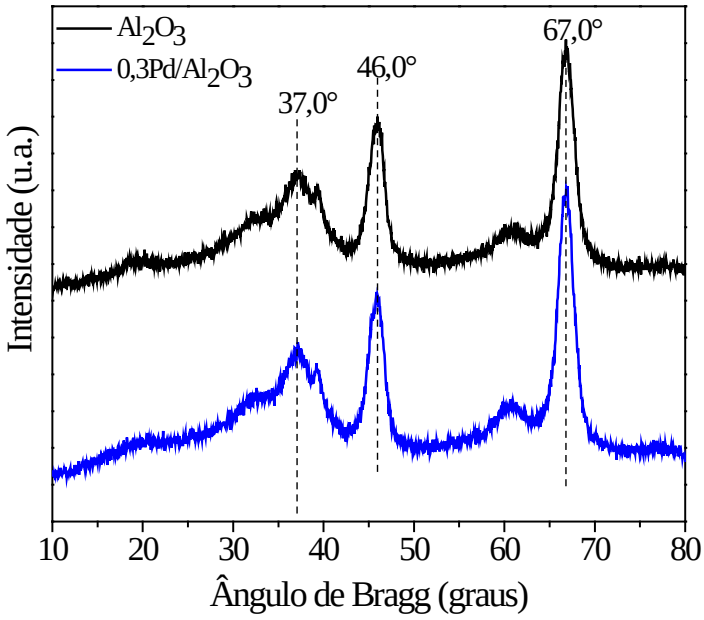



**Figura 4.1: Difratogramas do catalisador e da alumina**

*Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)*

A Figura 4.2 apresenta o espectro de DRS obtido para o catalisador, utilizando como referência a alumina calcinada.

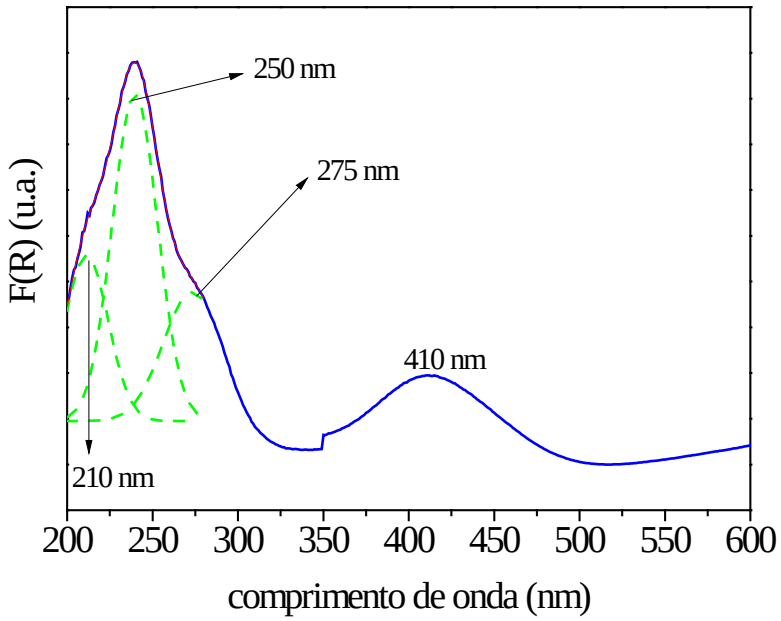



**Figura 4.2: Análise de DRS do catalisador sintetizado (linha de base: $Al_2O_3$)**

O primeiro grande pico foi decomposto em três gaussianas, ilustradas em verde. A sobreposição da curva somatória (vermelha) sobre a curva original (azul) indica a ótima

adequação da decomposição. Estes três picos correspondem a bandas de absorção em torno de 210, 250 e 275 nm e se referem, respectivamente, à transferência de carga Pd→Cl do $PdCl_2$, de Pd→O (TESSIER *et al*., 1992) e a complexos superficiais de paládio e cloro, do tipo $Pd_xO_yCl_z$ (BOZON-VERDURAZ *et al*., 1978). O último pico, em torno de 410 nm, está associado ao óxido de paládio (GASPAR *et al*., 2008).

*Redução à temperatura programada (TPR)*

A Figura 4.3 exibe o perfil de redução do catalisador. A linha azul ilustra o perfil do consumo de $H_2$ em função da temperatura e as linhas tracejadas representam sua decomposição gaussiana. O primeiro pico de redução, por volta de 155°C, corresponde à redução do PdO, já o segundo pico pode ser atribuído à redução de compostos superficiais do tipo $Pd_xO_yCl_z$ (PINNA *et al*., 2001). Esta análise está de acordo com o observado pela técnica de DRS, que sugeriu a presença de ambos os compostos.

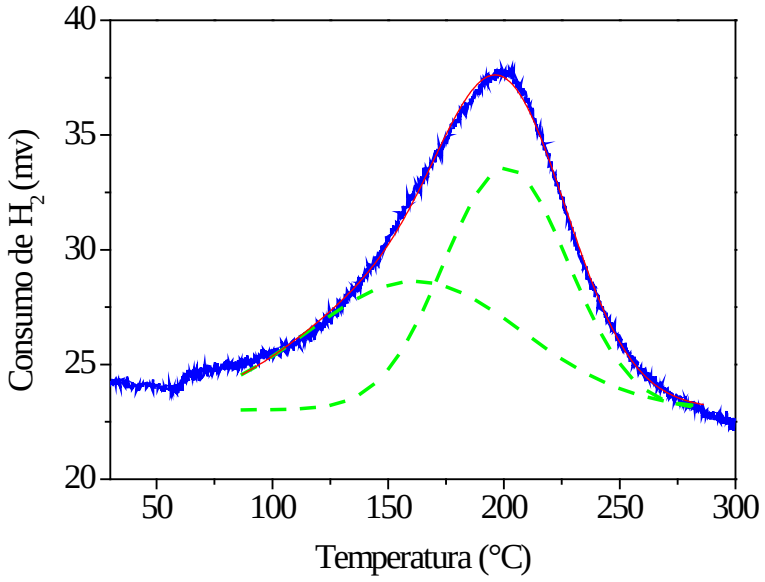



**Figura 4.3: Perfil de redução do catalisador $Pd/Al_2O_3$**

A Tabela 4.2 apresenta o consumo de $H_2$ e o grau de redução (%) obtidos na análise de TPR. O grau de redução foi inferior ao obtido por GASPAR *et al.* (2008) para catalisador de $Pd/Al_2O_3$ com teor de paládio de 1% m/m. Esta diferença pode estar associada à análise de fluorescência de raios X, a qual, devido ao baixo teor de paládio, pode ter apresentado uma imprecisão na quantificação do teor real, o que alteraria o cálculo do grau de redução. Não houve redução à temperatura ambiente.

**Tabela 4.2: Resultados da análise de TPR**

| | $H_2$ (μmols/$g_{cat}$) | Redução (%) |
|---|---|---|
| **0,3Pd/$Al_2O_3$** | 24 | 84 |

*Quimissorção de CO*

A Tabela 4.3 exibe o resultado de quimissorção de CO e a dispersão metálica obtida.

**Tabela 4.3: Resultado de quimissorção e dispersão metálica**

| | Quimissorção de CO (μmols/$g_{cat}$) | $D_{CO}$ (%) |
|---|---|---|
| **0,3Pd/$Al_2O_3$** | 9,6 | 34 |

Para efetuar o cálculo da dispersão, foi considerado que a molécula de CO se adsorve no sítio metálico de maneira linear. A dispersão de Pd é igual à obtida por DIAS *et al.* (2012) para um catalisador de Pd/$Al_2O_3$, porém com teor de 0,7% m/m. A quantificação da quimissorção de $H_2$ foi imprecisa, possivelmente devido ao baixo teor de paládio.

## 4.2 Hidrogenação das misturas-modelo

### 4.2.1 Resultados preliminares

As Figuras 4.4 e 4.5 ilustram, respectivamente, os perfis de conversão de estireno e de DCPD, obtidos para os experimentos preliminares, nos quais foram utilizados 30 mg do catalisador. Utilizou-se nestes experimentos a mistura 1 (equimolar), mantendo a pressão constante de 35 bar de $H_2$. O resultado obtido demonstra que, com esta massa de catalisador, valores elevados de conversão foram atingidos rapidamente, o que é prejudicial para a modelagem cinética, pois diminui o número de dados experimentais adequados para serem empregados. Por isso, foi adotada uma massa de 20 mg nos demais experimentos.

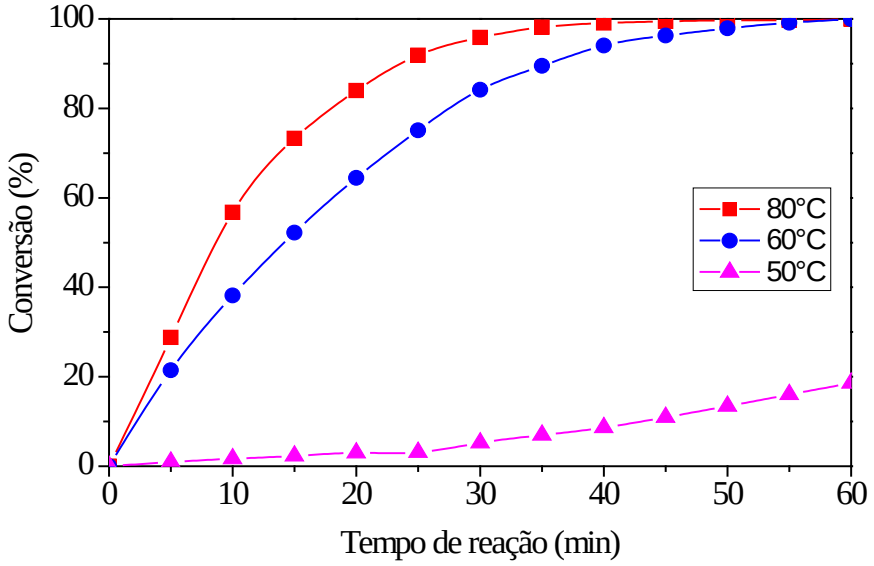



**Figura 4.4: Conversão de estireno com 30 mg de catalisador (mistura 1 e P = 35 bar)**

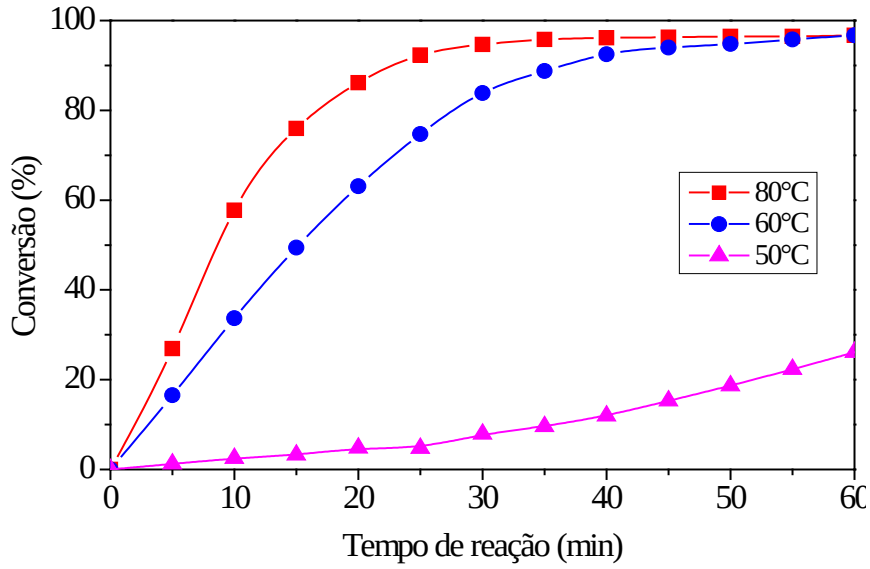



**Figura 4.5: Conversão de DCPD com 30 mg de catalisador (mistura 1 e P = 35 bar)**

Foram realizadas três réplicas para o par estireno/DCPD, e outras três para o par estireno/1-octeno, para testar a reprodutibilidade do procedimento experimental e também para o cálculo da variância relativa, que permitiu a análise estatística dos resultados da estimação de parâmetros. As Figuras 4.6 e 4.7, relativas à mistura 1, exibem, respectivamente, os perfis de conversão de estireno e DCPD para as três réplicas realizadas, empregando 20 mg de catalisador, a 70 °C e 35 bar de $H_2$. Já as Figuras 4.8 e 4.9 apresentam a conversão de estireno e 1-octeno, respectivamente, para as três réplicas realizadas com a mistura 4 (também equimolar), a 65 °C e 35 bar de $H_2$. Observa-se uma boa reprodutibilidade experimental para as duas misturas reacionais avaliadas.

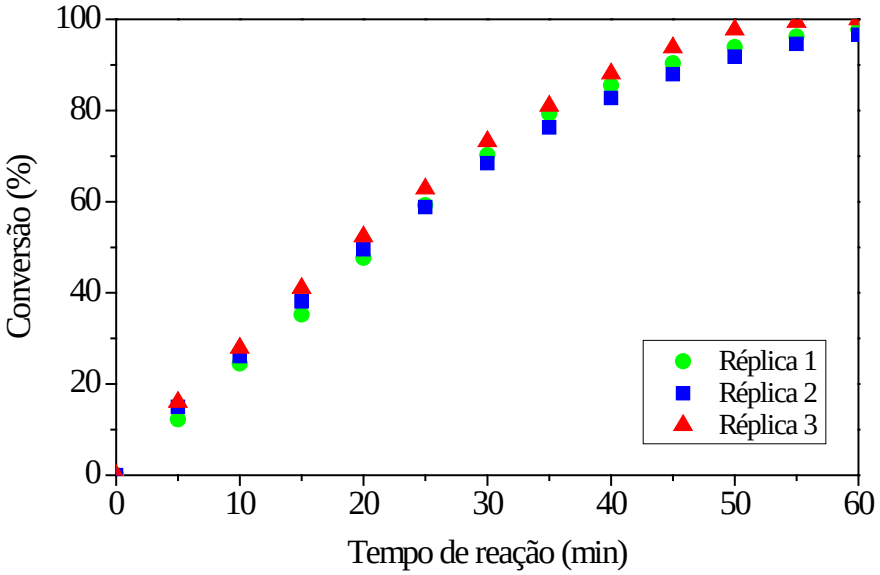



**Figura 4.6: Conversão de estireno (mistura 1, T = 70 °C e P = 35 bar)**

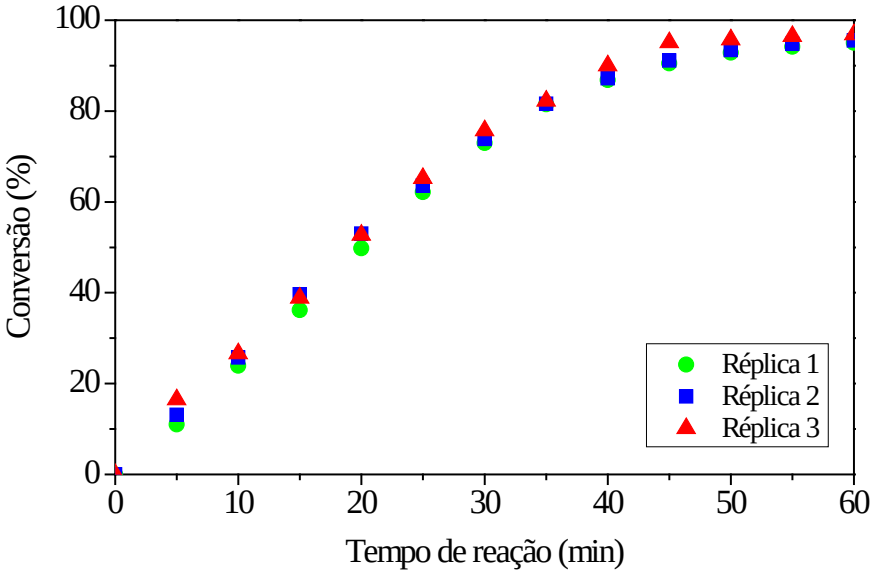



**Figura 4.7: Conversão de DCPD (mistura 1, T = 70 °C e P = 35 bar)**

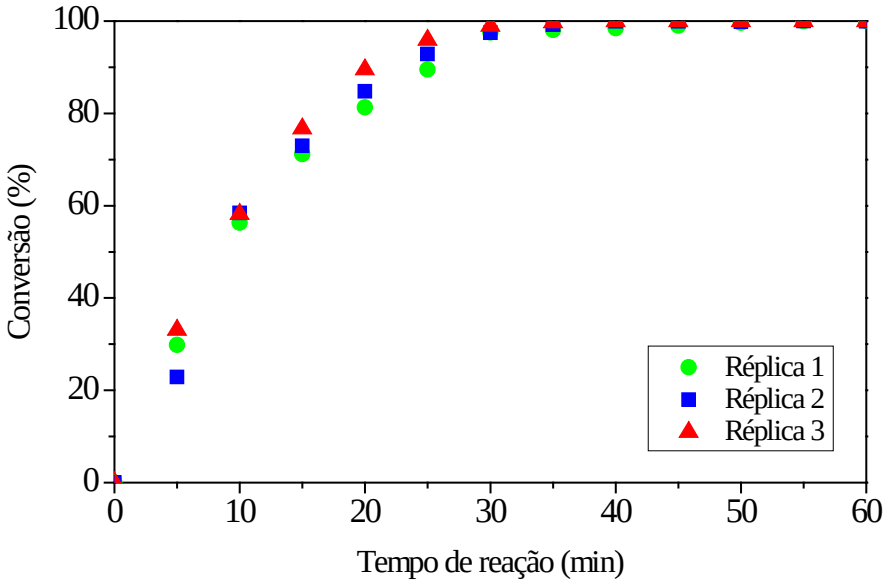



**Figura 4.8: Conversão de estireno (mistura 4, T = 65 °C e P = 35 bar)**

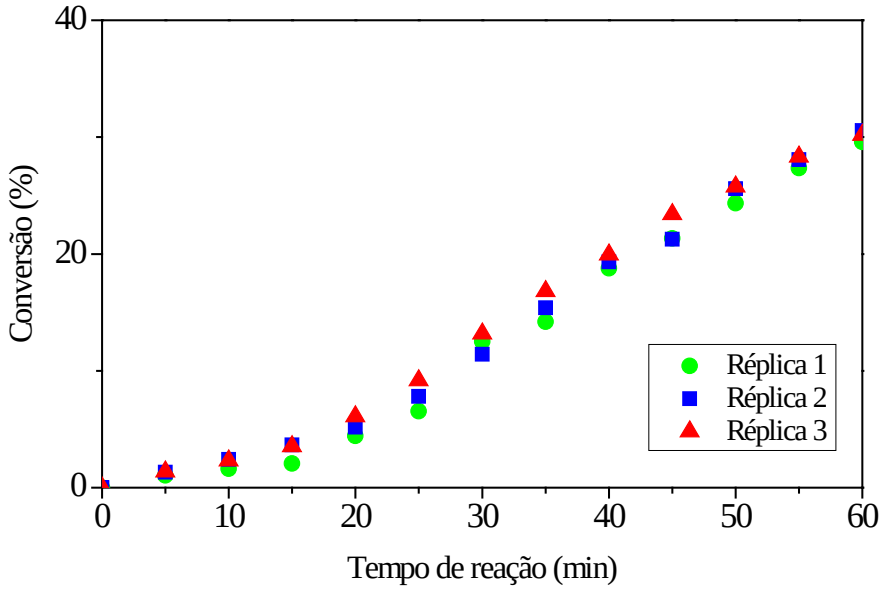



**Figura 4.9: Conversão de 1-octeno (mistura 4, T = 65 °C e P = 35 bar)**

As Figuras 4.10 e 4.11, obtidas a partir de uma das três réplicas da mistura 1 (estireno e DCPD), ilustram, respectivamente, os perfis de concentração do estireno e do DCPD ao longo do tempo reacional, juntamente com a concentração de seus produtos de hidrogenação. A Figura 4.12 ilustra os perfis de 1-octeno e seus produtos de reação com base em uma das réplicas da mistura 4; o perfil do estireno para esta mistura é similar ao apresentado na Figura 4.10.

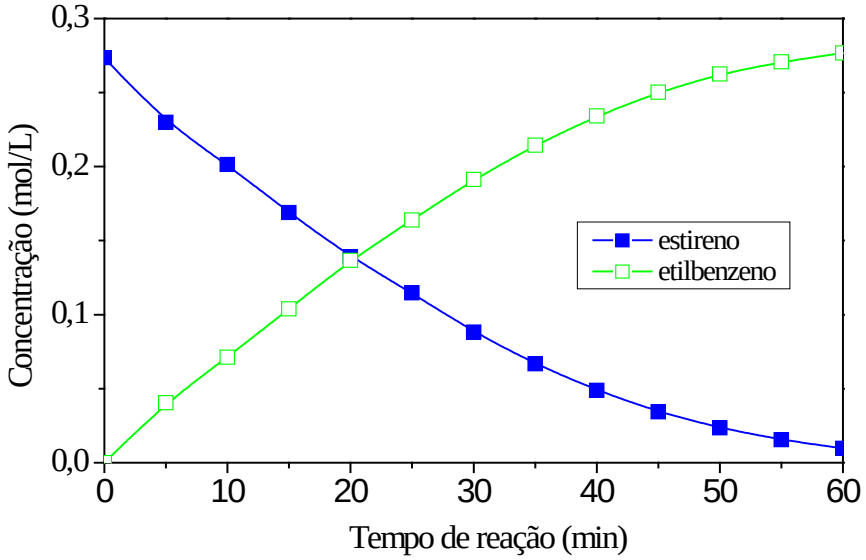



**Figura 4.10: Perfil reacional do estireno (mistura 1, T = 70 °C e P = 35 bar)**

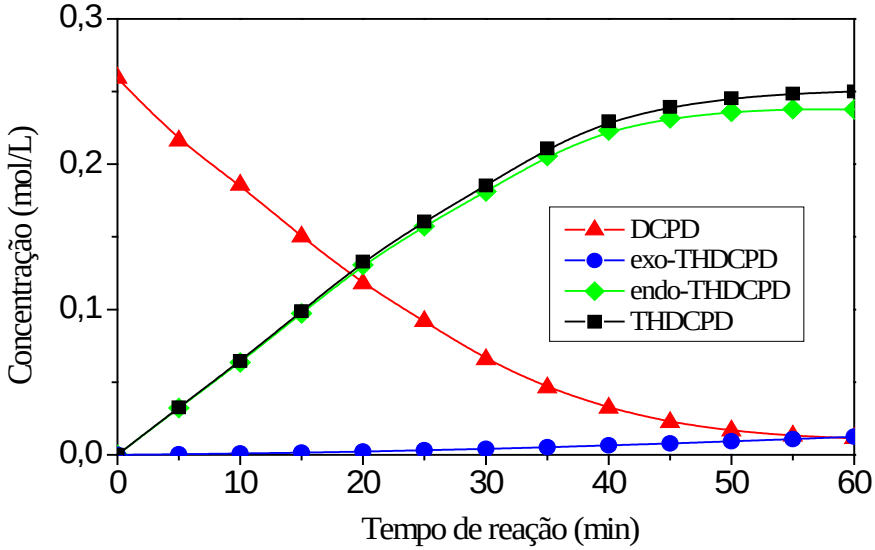



**Figura 4.11: Perfil reacional do DCPD (mistura 1, T = 70 °C e P = 35 bar)**

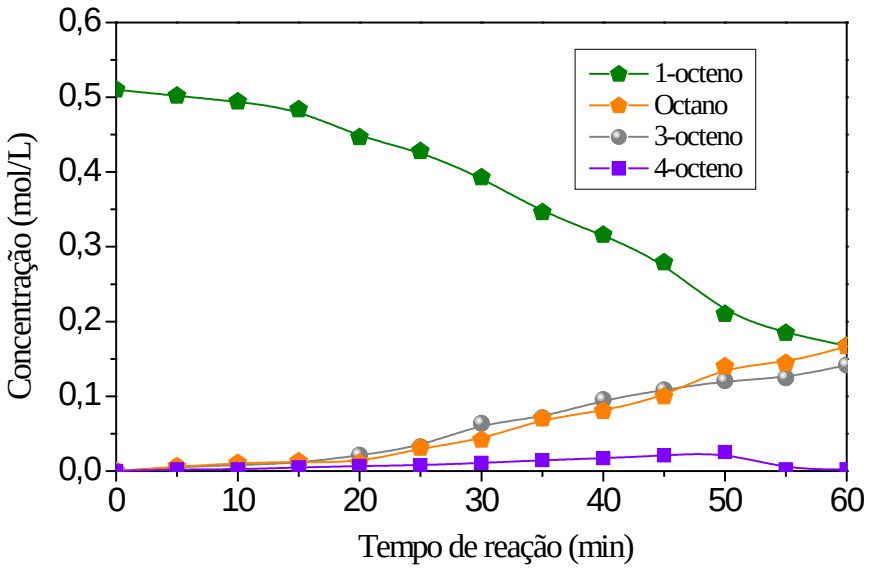



**Figura 4.12: Perfil reacional do 1-octeno (mistura 4, T = 65 °C e P = 35 bar)**

Na reação envolvendo estireno e DCPD, pode-se notar que, na condição reacional empregada, ambos os reagentes foram quase totalmente consumidos. Para a hidrogenação do DCPD, observa-se a formação preferencial do produto endo-THDCPD, ao passo que a formação do exo-THDCPD ocorre de forma muito limitada, após cerca de 30 min de reação. Conforme mencionado anteriormente, o produto THDCPD, adotado na modelagem cinética, representa a soma dos isômeros endo e exo e, ao final da reação, sua concentração é praticamente igual à concentração inicial do DCPD.

Para a mistura 4, contendo estireno e 1-octeno, a conversão de 1-octeno gera como produto de hidrogenação o octano e como produtos de isomerização o 3-octeno e o 4-octeno, sendo as concentrações de octano e 3-octeno similares ao longo de todo o tempo reacional avaliado e a concentração do 4-octeno praticamente nula. Para a modelagem cinética, foi considerado um pseudocomposto relativo à soma dos produtos de isomerização, 3-octeno e 4-octeno.

### 4.2.2 Efeito da pressão de $H_2$

As reações de hidrogenação ocorrem em fase líquida e as taxas de reação são influenciadas pela solubilidade do $H_2$, que é mais significativa em pressões mais elevadas. Visando a avaliar o efeito da pressão de $H_2$, foram realizados experimentos empregando de 15 a 45 bar para a mistura de estireno e DCPD (mistura 1) e de 25 a 45 bar para a mistura de estireno e 1-octeno (mistura 4). As Figuras 4.13 e 4.14 exibem, respectivamente, a taxa inicial

de hidrogenação de estireno e DCPD à temperatura constante de 70 °C em função da pressão de $H_2$ e as Figuras 4.15 e 4.16 apresentam, respectivamente, os valores da taxa inicial de estireno e 1-octeno à temperatura constante de 65 °C. As taxas iniciais foram calculadas através do coeficiente angular da reta ajustada aos perfis de concentração dos reagentes em função do tempo, utilizando apenas os 10 primeiros minutos de reação. Para o 1-octeno, considerou-se apenas o consumo do reagente para a formação de octano; sua isomerização foi desconsiderada nos cálculos de taxa inicial.

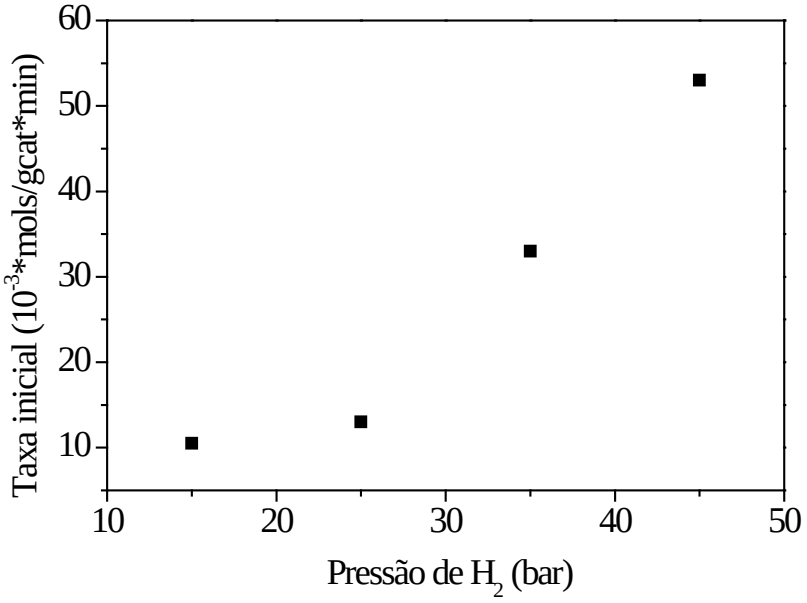



**Figura 4.13: Taxa inicial de hidrogenação de estireno (mistura 1, T = 70 °C)**

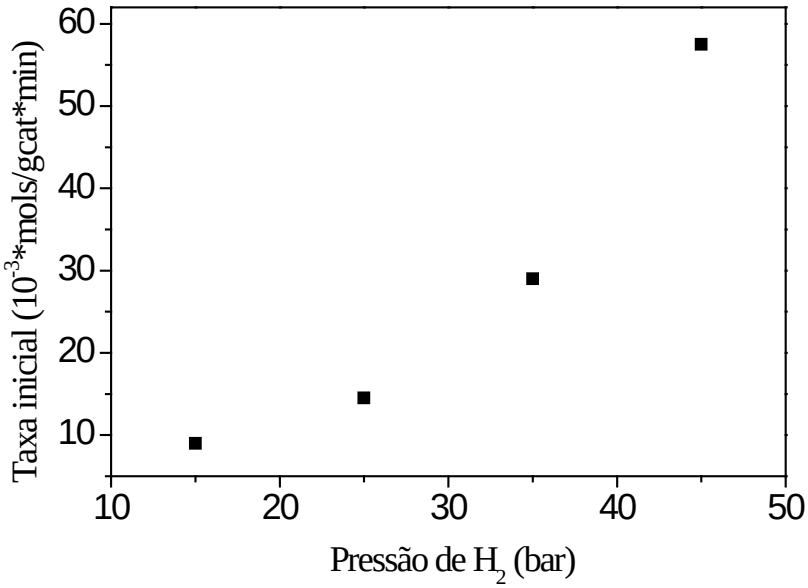



**Figura 4.14: Taxa inicial de hidrogenação de DCPD (mistura 1, T = 70 °C)**

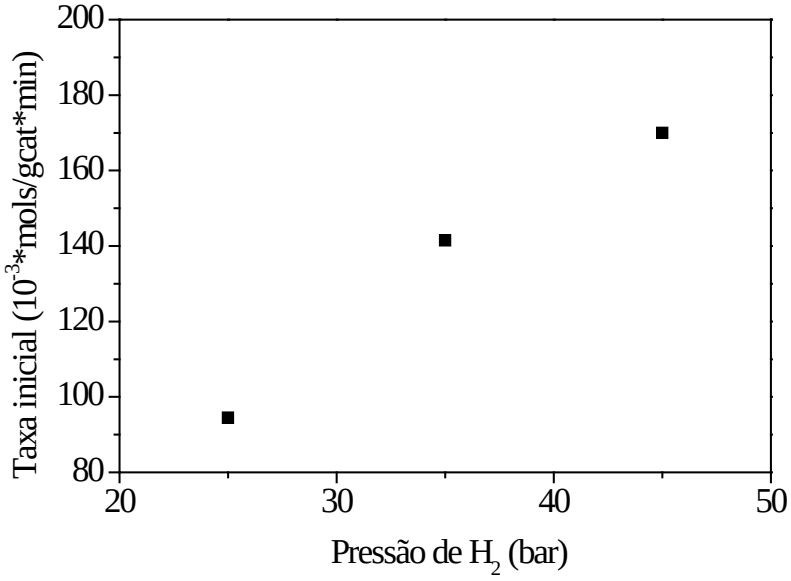



**Figura 4.15: Taxa inicial de hidrogenação de estireno (mistura 4, T = 65 °C)**

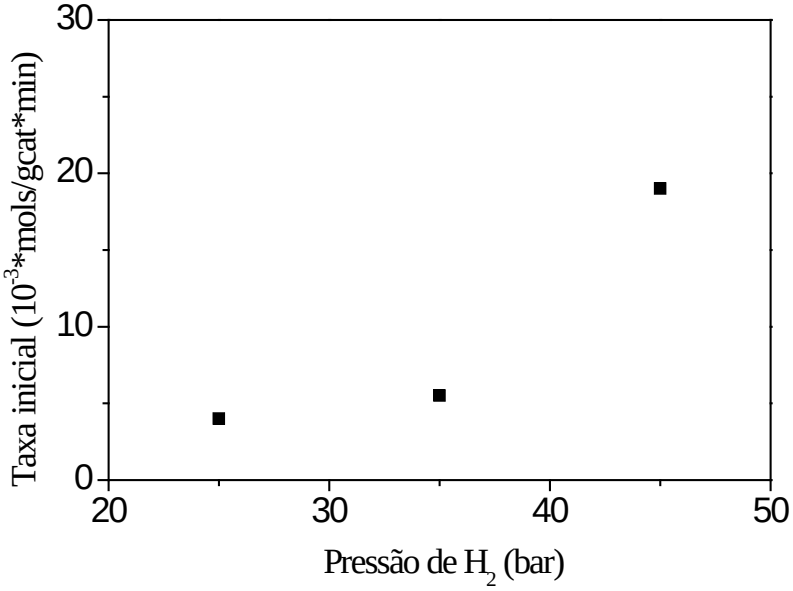



**Figura 4.16: Taxa inicial de hidrogenação de 1-octeno (mistura 4, T = 65 °C)**

Nas Figuras 4.13-16, a taxa inicial de reação aumenta com a elevação da pressão de $H_2$. Isso ocorre porque a concentração de $H_2$ na fase líquida, em pressões maiores, atinge valores mais elevados. A ordem aparente de reação para o hidrogênio foi obtida com base no coeficiente angular das regressões lineares de $\ln((-r_i)_o) \times \ln(C_{H2})$, onde o índice i representa estireno, DCPD ou 1-octeno. Para as reações envolvendo a mistura 1, a ordem do hidrogênio foi de 1,5 e 1,6 com base no consumo de estireno e DCPD, respectivamente. Já a partir da mistura 4, obteve-se a ordem de 1,0 com base no estireno e de 2,6 com base no 1-

octeno. As quatro regressões lineares forneceram coeficientes de determinação superiores a 0,92. A maior diferença entre as ordens obtidas para o hidrogênio com base na mistura de estireno e 1-octeno é atribuída à competição entre esses reagentes pelos sítios catalíticos de hidrogenação, que é muito diferente da competição entre estireno e DCPD, como será discutido adiante. O estireno, na pressão de 45 bar, é convertido mais rapidamente e permite que o 1-octeno se adsorva nos sítios catalíticos e seja hidrogenado, provocando um aumento significativo na sua taxa de reação e elevando a respectiva ordem para o hidrogênio.

Para complementar a interpretação da influência da pressão de $H_2$, as Figuras 4.17-20 ilustram os perfis de conversão de estireno e DCPD com base na mistura 1, e de estireno e 1-octeno com base na mistura 4, para os mesmos experimentos utilizados na abordagem de taxa inicial. Assim como na determinação da taxa inicial, no cálculo da conversão de 1-octeno foi considerada apenas a parcela referente à sua hidrogenação.

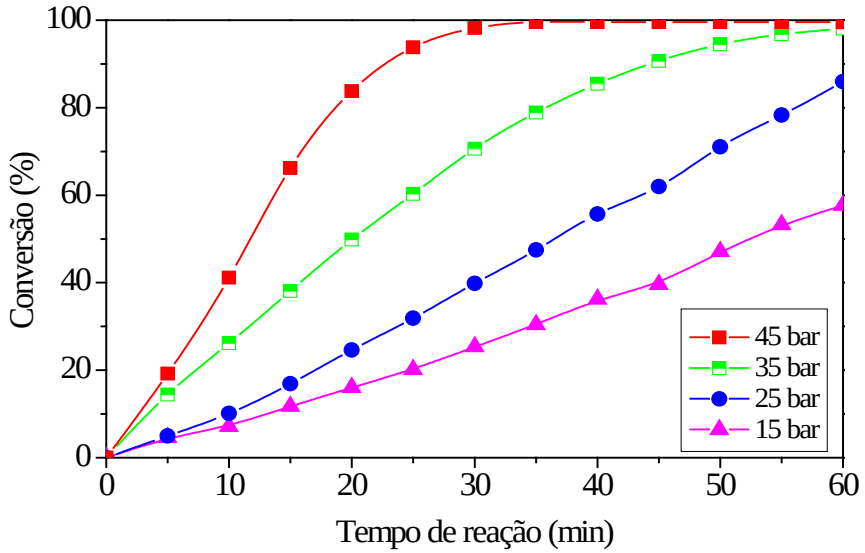



**Figura 4.17: Efeito da $P_{H2}$ na hidrogenação de estireno (mistura 1, T = 70 °C)**

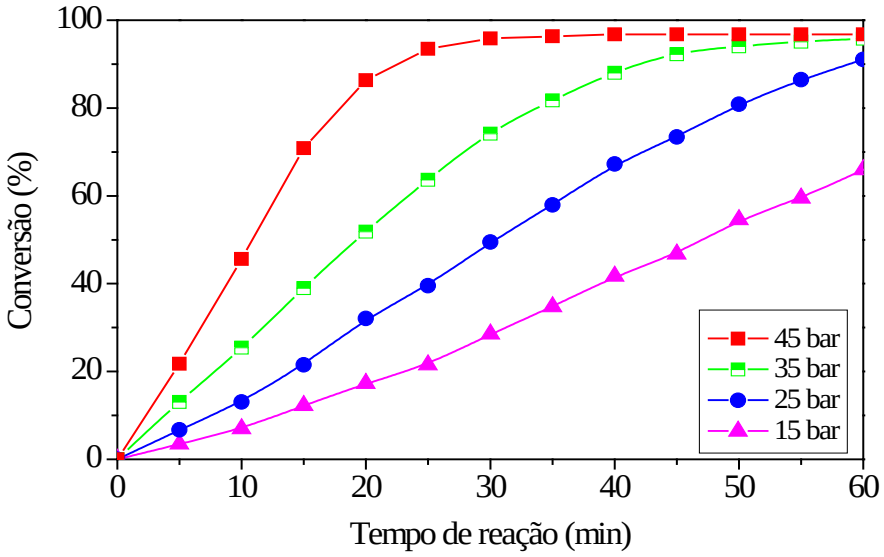



**Figura 4.18: Efeito da $P_{H2}$ na hidrogenação de DCPD (mistura 1, T = 70 °C)**

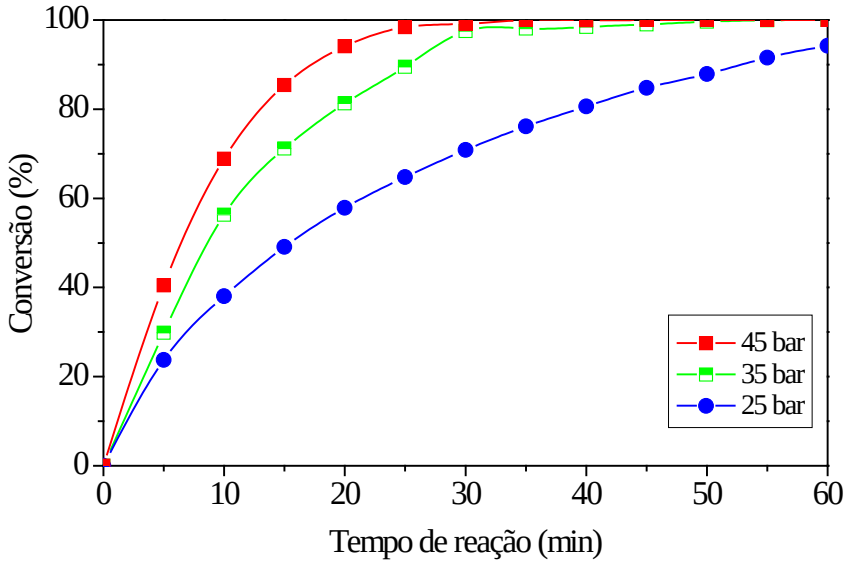



**Figura 4.19: Efeito da $P_{H2}$ na hidrogenação de estireno (mistura 4, T = 65 °C)**

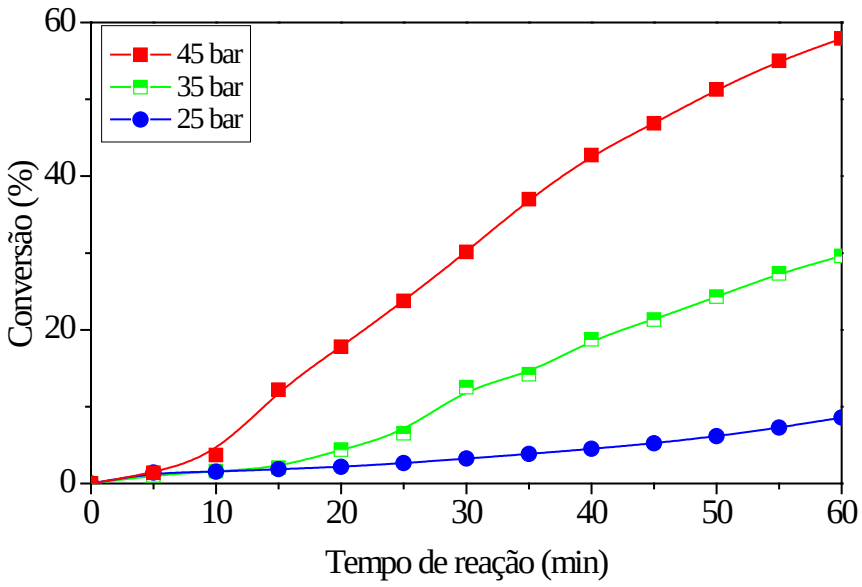



**Figura 4.20: Efeito da $P_{H2}$ na hidrogenação de 1-octeno (mistura 4, T = 65 °C)**

As Figuras 4.17-20 demonstram que a conversão aumenta de acordo com a elevação da pressão do hidrogênio, devido ao aumento da concentração deste reagente na fase líquida. Para a mistura 1, percebe-se que os experimentos realizados a 35 e 45 bar permitem a conversão máxima de ambos os reagentes no intervalo de 1 h. Na mistura 4, o estireno é mais rapidamente convertido do que na mistura 1, apesar de a mistura 4 ter sido hidrogenada em uma temperatura ligeiramente menor. Isto ocorreu devido à menor competição apresentada pelo 1-octeno, que passa a ser hidrogenado em uma taxa maior apenas após altas conversões de estireno serem atingidas. Nas pressões de 45, 35 e 25 bar, o 1-octeno é hidrogenado mais rapidamente a partir de 10, 20 e 30 min, respectivamente, o que corresponde a 70-80% de conversão de estireno.

Após esta análise, definiu-se que os demais experimentos seriam realizados à pressão constante de 35 bar, valor usual do primeiro estágio de hidrotratamento da PYGAS.

### 4.2.3 Efeito da temperatura

Com o objetivo de investigar a influência da temperatura sobre os perfis de conversão dos reagentes, foram realizados experimentos em níveis distintos de temperatura. Para a mistura 1, foram utilizados os níveis de 60, 70 e 80°C e, para a mistura 4, de 50, 65 e 80°C. As Figuras 4.21-4.24 exibem os perfis de hidrogenação do estireno e do DCPD na mistura 1, e de estireno e 1-octeno na mistura 4, nas diferentes temperaturas analisadas, mantendo a pressão de $H_2$ constante em 35 bar.

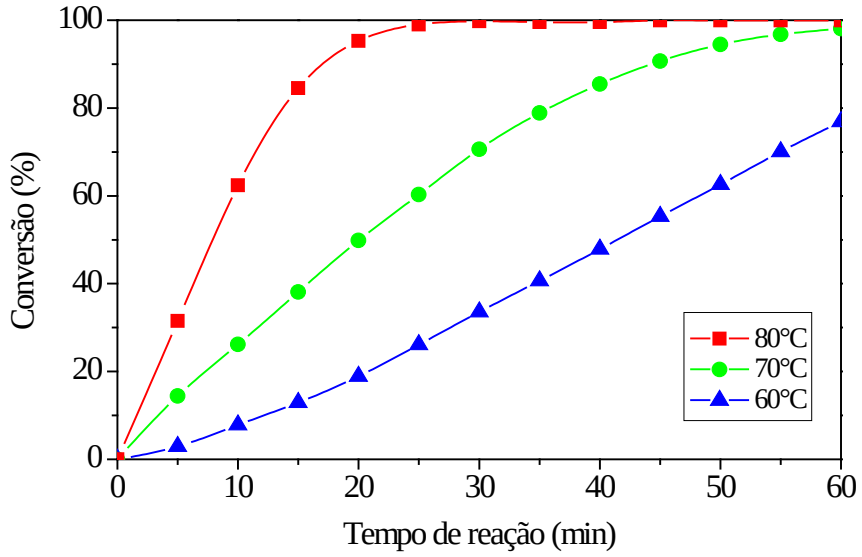



**Figura 4.21: Efeito da temperatura na hidrogenação de estireno (mistura 1, P = 35 bar)**

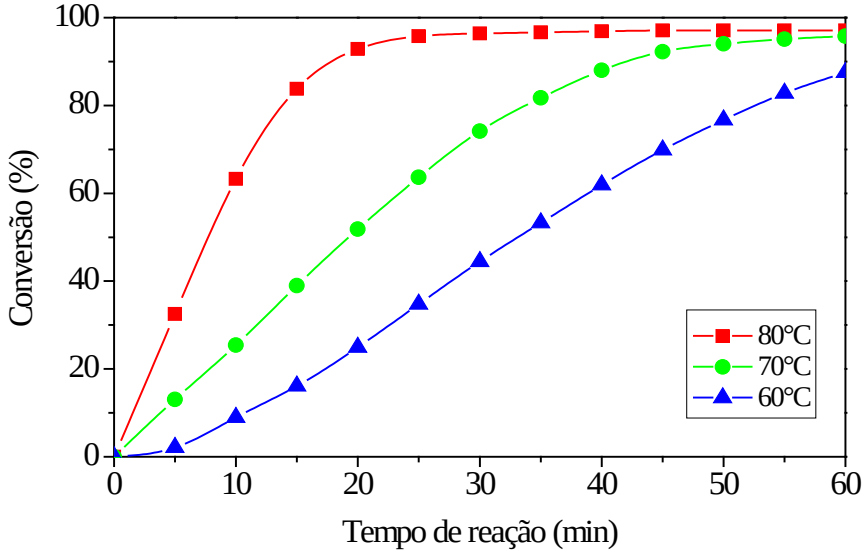



**Figura 4.22: Efeito da temperatura na hidrogenação de DCPD (mistura 1, P = 35 bar)**

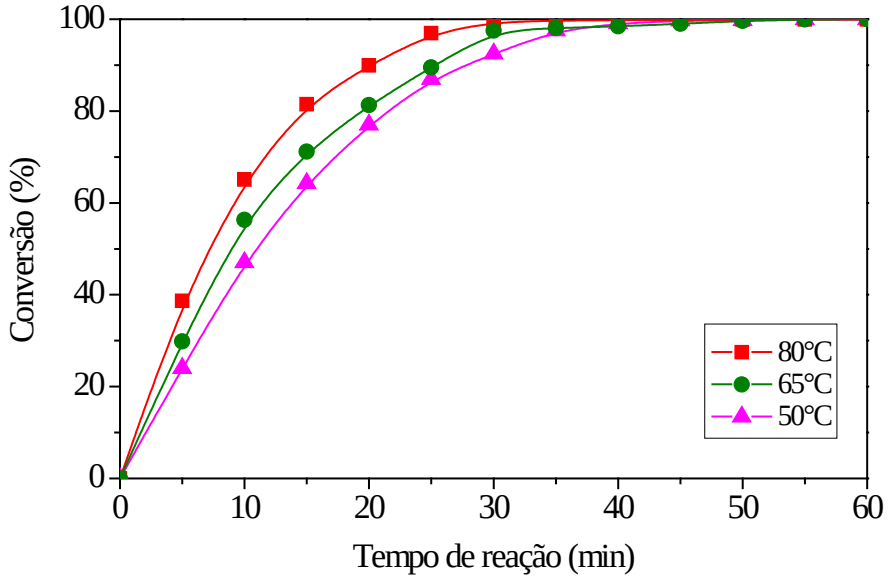



**Figura 4.23: Efeito da temperatura na hidrogenação de estireno (mistura 4, P = 35 bar)**

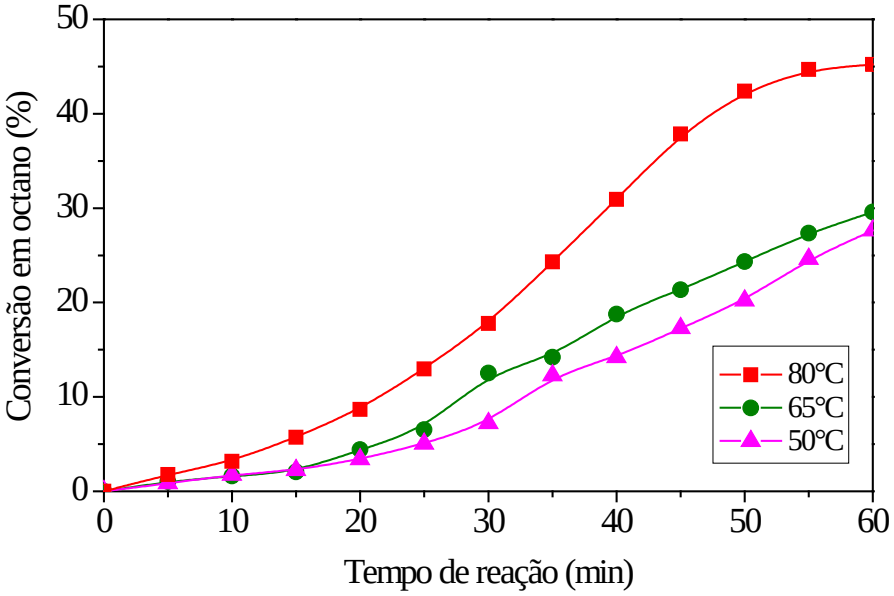



**Figura 4.24: Efeito da temperatura na hidrogenação de 1-octeno (mistura 4, P = 35 bar)**

Conforme esperado, para todos os reagentes, a conversão aumentou com a elevação da temperatura. Nos experimentos a 80°C, o DCPD e o estireno (em ambas as misturas) atingiram a conversão máxima em praticamente 25 min. O 1-octeno também foi quase totalmente consumido, sendo que, de sua conversão total, aproximadamente 45% foram referentes à formação de octano. Na mistura 1, a temperatura de 60 °C não foi suficiente para se atingir a conversão total dos reagentes. Na mistura 4, o estireno alcançou a conversão de 100% em todas as temperaturas avaliadas, enquanto o 1-octeno não foi completamente

consumido a 65°C e 50°C. Assim como visto nos experimentos com variação de pressão, nestes experimentos, a hidrogenação do 1-octeno passou a ser mais expressiva quando altas conversões de estireno foram atingidas, ocorrendo uma mudança significativa nos perfis quando a conversão do estireno ultrapassou cerca de 90%.

### 4.2.4 Competição e seletividade de hidrogenação

Após os ensaios realizados com as misturas equimolares de estireno e DCPD (mistura 1) e de estireno e 1-octeno (mistura 4), verificou-se que os perfis de conversão do estireno e DCPD eram muito semelhantes, independentemente da pressão de $H_2$ e da temperatura, e que, no caso da mistura 4, havia certa preferência pela hidrogenação do estireno em comparação ao 1-octeno. Desta forma, visando a um melhor entendimento do sistema reacional, novos experimentos foram realizados com novas misturas, nas quais a concentração de um reagente era o dobro da outra. As Figuras 4.25 e 4.26 ilustram os perfis de conversão, a 70°C e 35 bar de $H_2$, de estireno e DCPD, respectivamente, e as Figuras 4.27 e 4.28 exibem os perfis de estireno e 1-octeno, respectivamente, a 65ºC e 35 bar. Novamente, no caso do 1-octeno, a conversão exibida refere-se à hidrogenação do 1-octeno com formação de octano.

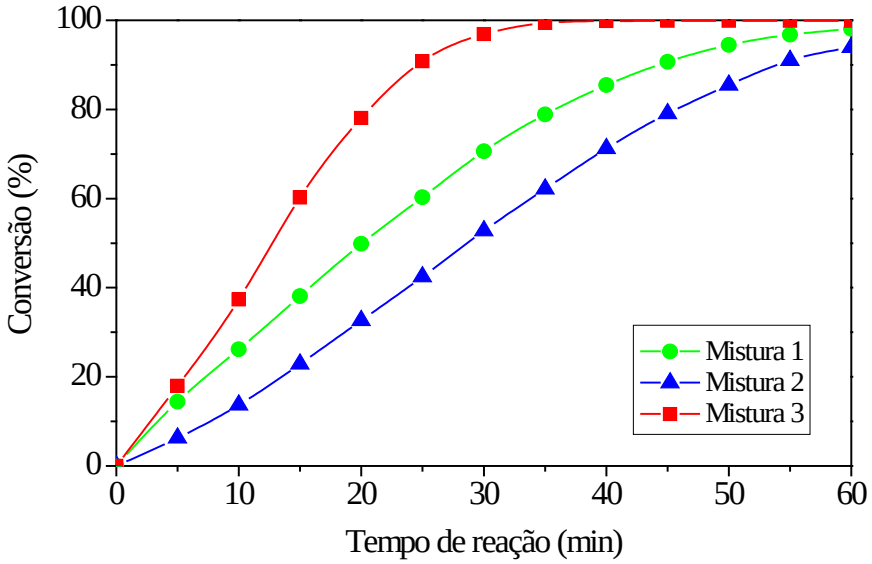



**Figura 4.25: Hidrogenação de estireno em função do tempo (T = 70°C e P = 35 bar)**

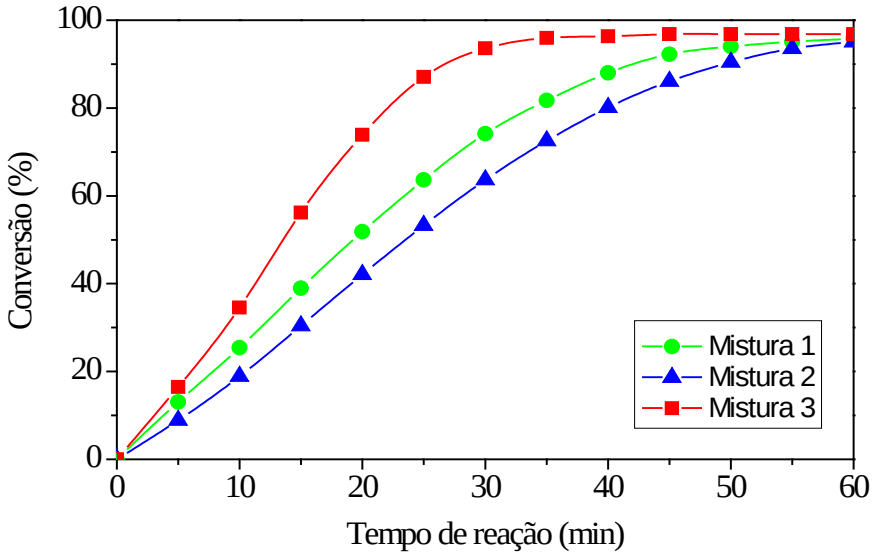



**Figura 4.26: Hidrogenação de DCPD em função do tempo (T = 70°C e P = 35 bar)**

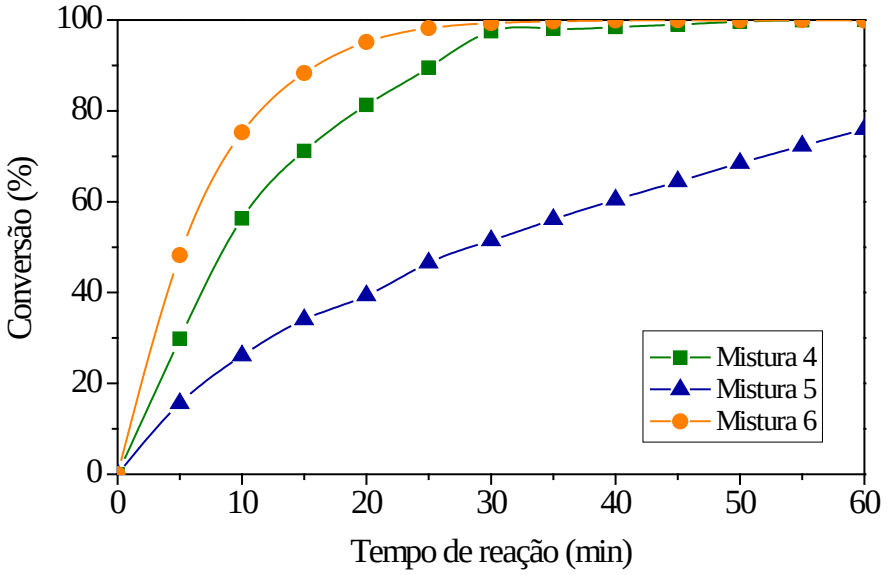



**Figura 4.27: Hidrogenação de estireno em função do tempo (T = 65°C e P = 35 bar)**

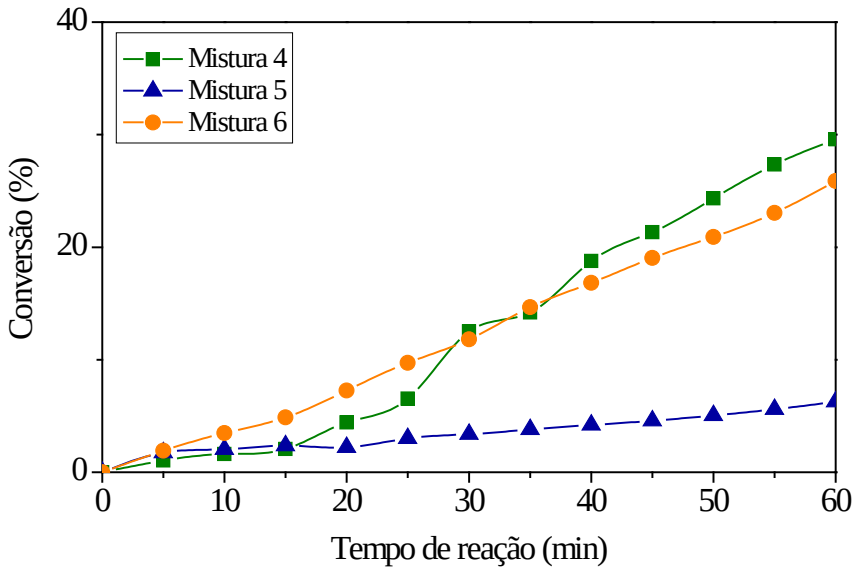



**Figura 4.28: Hidrogenação de 1-octeno em função do tempo (T = 65°C e P = 35 bar)**

Com relação às misturas de estireno e DCPD, nota-se que a hidrogenação da mistura 2, que contém a maior quantidade de estireno e a menor de DCPD, ocorre de forma mais lenta que a das demais misturas. A redução da conversão do estireno pode ser explicada pelo aumento da quantidade inicial deste composto. Já a redução da conversão do DCPD indica que o estireno, conforme relatado na literatura (HOFFER *et al*., 2004; GASPAR *et al*., 2008), possui maior constante de equilíbrio de adsorção, o que dificulta a adsorção do DCPD nos sítios catalíticos, e também é a molécula mais recalcitrante da PYGAS (NIJHUIS *et al*., 2003; GASPAR *et al*., 2008), ocupando os sítios ativos por mais tempo antes de ser hidrogenado.

Ao analisar o resultado obtido para a mistura 3, que contém a menor quantidade de estireno e a maior de DCPD, observa-se que as conversões finais de ambos os reagentes são atingidas de forma mais rápida, o que ratifica a discussão anterior. A reação mais rápida do DCPD pode ser justificada pela presença de menos estireno, o que contribui para um maior número de sítios ativos disponíveis ao DCPD. Da mesma forma, o aumento da conversão do estireno pode ser justificado pela menor quantidade inicial do mesmo, já que este composto, por possuir uma maior constante de equilíbrio de adsorção, se adsorve preferencialmente nos sítios catalíticos.

Já para a mistura 5, a que contém mais estireno dentro do conjunto de misturas de estireno e 1-octeno, observa-se novamente a redução da conversão deste reagente em função de sua maior concentração inicial, e o inverso ocorre para a mistura 6, que contém menos

estireno. O fato de que o estireno é hidrogenado preferencialmente em relação ao 1-octeno, indicado nos experimentos de variação de pressão e temperatura, é ratificado nestas reações com variação de concentração. Ao elevar-se a concentração de estireno (mistura 5), tem-se uma forte inibição da hidrogenação do 1-octeno, pois o estireno possui maior constante de equilíbrio de adsorção e o 1-octeno não consegue se adsorver significativamente nos sítios catalíticos. A conversão total do 1-octeno na mistura 5, considerando hidrogenação e isomerização, foi de aproximadamente 15%, sugerindo que o estireno inibe a adsorção do 1-octeno em sítios metálicos, nos quais ocorreria a hidrogenação, e também em outro tipo de sítios que promoveriam apenas a isomerização (sítios ácidos da alumina, conforme Bringué *et al.*, 2012).

Para a mistura 6, que apresenta maior quantidade de 1-octeno e menor de estireno, nota-se uma maior formação de octano em relação à mistura 4 até cerca de 25 min, enquanto ainda havia estireno nessas misturas; após esse tempo, o efeito competitivo do estireno desapareceu e a conversão em octano na mistura 6 passou a ser menor que na mistura 4, devido à maior quantidade de 1-octeno na mistura 6. A conversão global do 1-octeno ao final da hidrogenação da mistura 6 foi de 58% e, para a mistura 4, de 67%.

A Tabela 4.4 exibe as taxas iniciais de estireno e DCPD obtidas para as diferentes misturas e para as reações com os reagentes isolados. Os experimentos foram realizados a 70°C e 35 bar de $H_2$.

**Tabela 4.4: Taxas iniciais de estireno e DCPD para as misturas-modelo**

| Mistura | Concentração inicial de estireno (mol/L) | Concentração inicial de DCPD (mol/L) | $(-r_{est})_o$ (mmols/$g_{cat}$×min) | $(-r_{DCPD})_o$ (mmols/$g_{cat}$×min) |
|---|---|---|---|---|
| estireno | 0,6 | - | 13 | - |
| 2 | 0,4 | 0,2 | 28 | 18 |
| 1 | 0,3 | 0,3 | 31 | 32 |
| 3 | 0,2 | 0,4 | 18 | 66 |
| DCPD | - | 0,6 | - | 92 |

Para as misturas de estireno e DCPD, a taxa inicial do estireno apresentou um comportamento não monotônico em função de sua concentração, com um ponto de máximo. Tal comportamento é condizente com modelos de Langmuir-Hinshelwood que apresentam denominador elevado a uma potência maior que 1, como a Equação 29 (Capítulo 3). Por outro lado, a taxa inicial do DCPD aumentou monotonicamente à medida que a concentração inicial do estireno diminuiu, sendo a maior taxa inicial observada na ausência de estireno. Estes resultados também sugerem que o estireno é o composto com maior constante de equilíbrio de adsorção, o qual, por se adsorver preferencialmente nos sítios ativos, inibe a adsorção do DCPD.

A Tabela 4.5 exibe as taxas iniciais de estireno e 1-octeno; estes experimentos foram realizados a 65°C e 35 bar de $H_2$. Para o cálculo da taxa do 1-octeno, considerou-se somente a hidrogenação, pois é a reação que compete com a hidrogenação do estireno.

**Tabela 4.5: Taxas iniciais de estireno e 1-octeno para as misturas-modelo**

| Mistura | Concentração inicial de estireno (mol/L) | Concentração inicial de 1-octeno (mol/L) | $(-r_{est})_o$ (mmols/$g_{cat}$×min) | $(-r_{1oct})_o$ (mmols/$g_{cat}$×min) |
|---|---|---|---|---|
| estireno | 1,2 | - | 14 | - |
| 5 | 0,9 | 0,3 | 94 | 3 |
| 4 | 0,6 | 0,6 | 142 | 6 |
| 6 | 0,3 | 0,9 | 98 | 19 |
| 1-octeno | - | 1,2 | - | 60 |

Para as misturas de estireno e 1-octeno, a taxa inicial do estireno também apresentou um valor máximo, assim como verificado nas misturas apresentadas anteriormente. Neste caso, porém, a variação na taxa inicial do estireno foi mais expressiva, o que pode ser atribuído às maiores variações de composição das misturas de estireno e 1-octeno, bem como, possivelmente, à pequena competição oferecida pelo 1-octeno em relação ao DCPD. Similarmente ao observado para o DCPD, o 1-octeno também exibiu maiores taxas iniciais quando se diminuiu a concentração inicial do estireno, sendo a taxa maior na ausência do estireno e praticamente nula para a mistura 5, que contém a maior concentração de estireno.

Este resultado também indica que existe uma competição pelos sítios ativos e que o estireno possui a maior constante de equilíbrio de adsorção.

Para as hidrogenações dos reagentes isolados, tanto o DCPD como o 1-octeno apresentaram taxas iniciais superiores à do estireno. Este resultado está de acordo com o reportado na literatura: o estireno, por mais que possua a maior constante de equilíbrio de adsorção, possui a cinética de hidrogenação mais lenta (NIJHUIS *et al*., 2003; GASPAR *et al*., 2008).

A partir da regressão linear $\ln((-r_{\mathrm{i}})_o) \times \ln(C_{inicial,i})$, sendo $i$ referente ao DCPD ou ao 1-octeno, é possível obter a ordem de reação aparente para estes dois reagentes. Para o DCPD, a ordem obtida foi de 1,6 e, para o 1-octeno, de 2,1, porém o ajuste obtido para o perfil do DCPD é melhor do que o do 1-octeno, que não é bem representado pelo modelo de lei de potências. Cabe ressaltar que estes ajustes foram obtidos para taxas iniciais, que apresentam variações significativas em sua medida em função do número de pontos experimentais considerados. As Figuras 4.29 e 4.30 exibem, respectivamente, as regressões lineares para DCPD e 1-octeno.

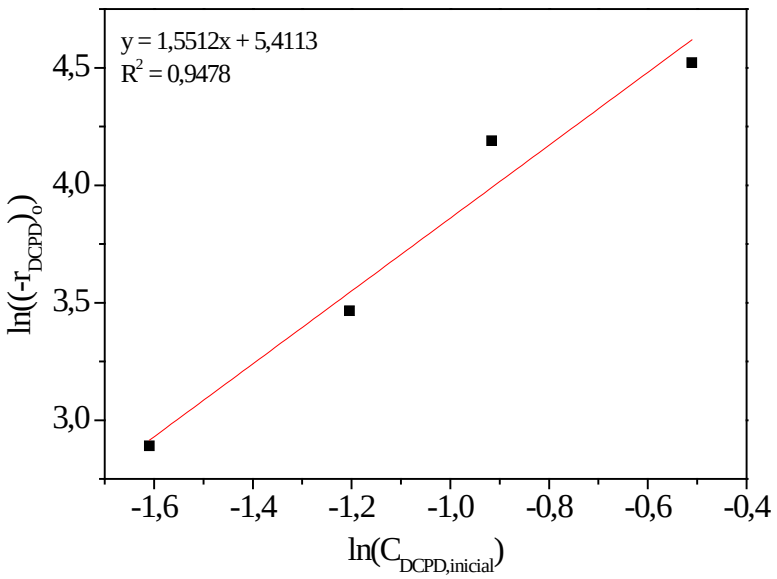



**Figura 4.29: Regressão linear $\ln((-\mathbf{r}_{\mathbf{DCPD}})_{\mathbf{o}}) \times \ln(\mathbf{C}_{\mathbf{DCPD,inicial}})$**

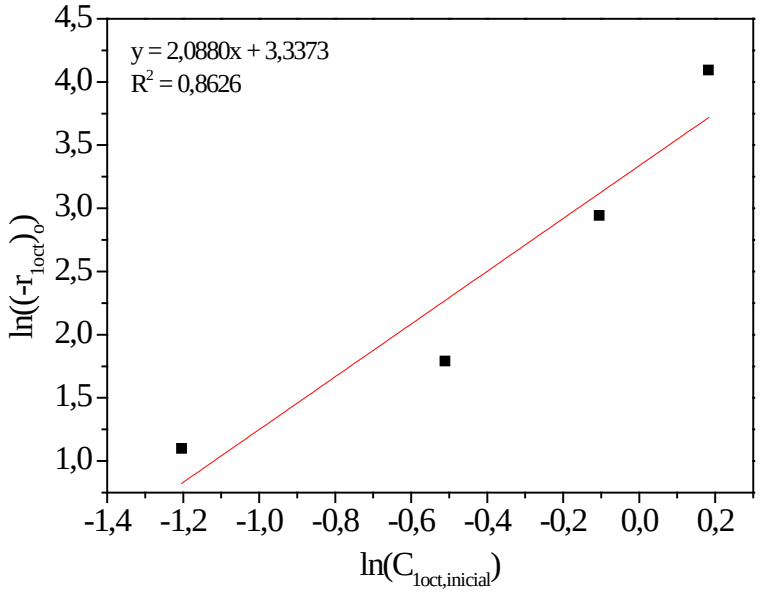



**Figura 4.30: Regressão linear $\ln((-\mathbf{r_{1oct}})_o) \times \ln(\mathbf{C_{1oct,inicial}})$**

Seguindo a metodologia descrita no Capítulo 3, as seletividades de estireno/DCPD e de estireno/1-octeno foram calculadas para as respectivas misturas. Os ajustes obtidos apresentaram coeficientes de determinação superiores a 0,95 e são exibidos nas Figuras 4.31-4.36. As condições de reação foram as mesmas empregadas no cálculo das taxas iniciais.

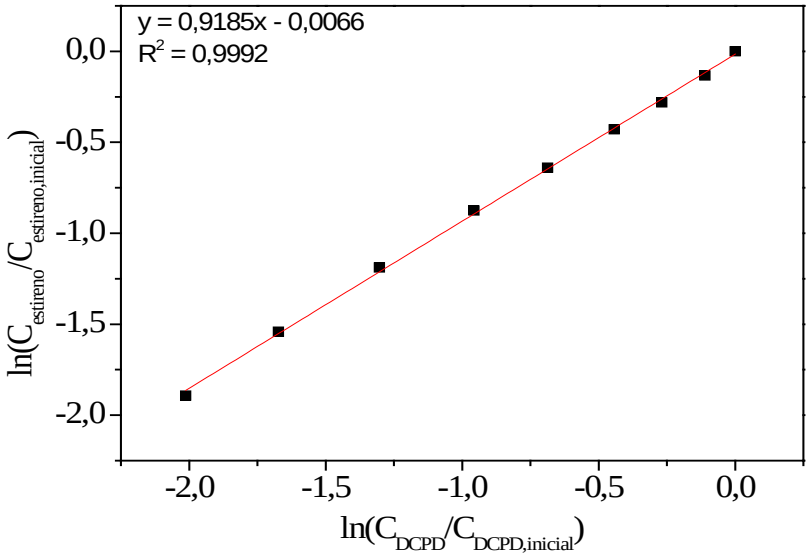



**Figura 4.31: Ajuste de seletividade (mistura 1, T = 70°C e P = 35 bar)**

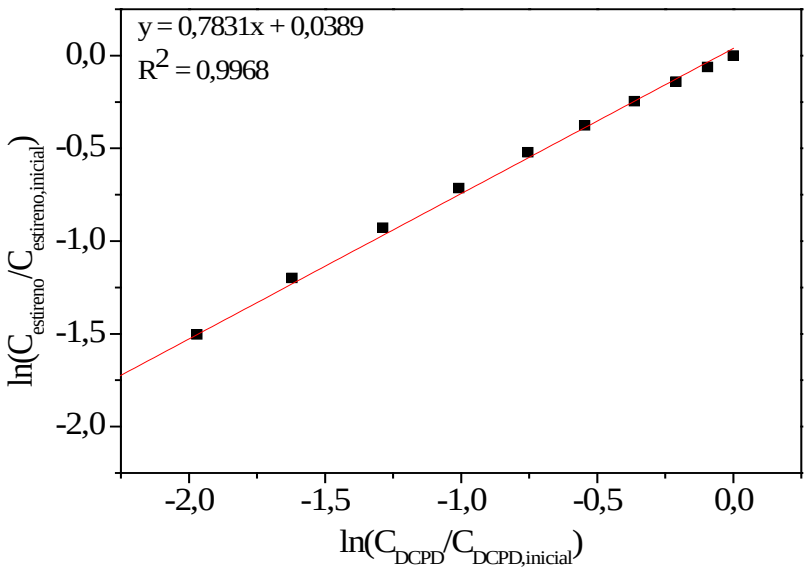



**Figura 4.32: Ajuste de seletividade (mistura 2, T = 70°C e P = 35 bar)**

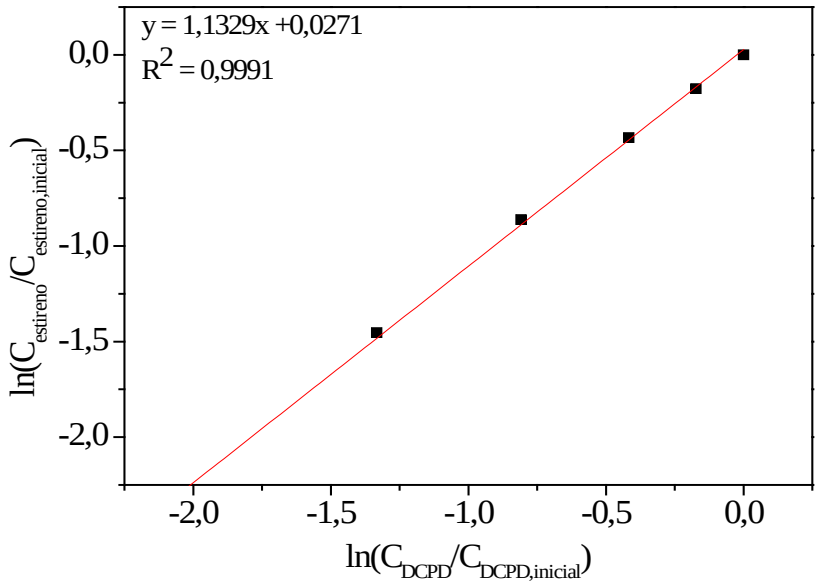



**Figura 4.33: Ajuste de seletividade (mistura 3, T = 70°C e P = 35 bar)**

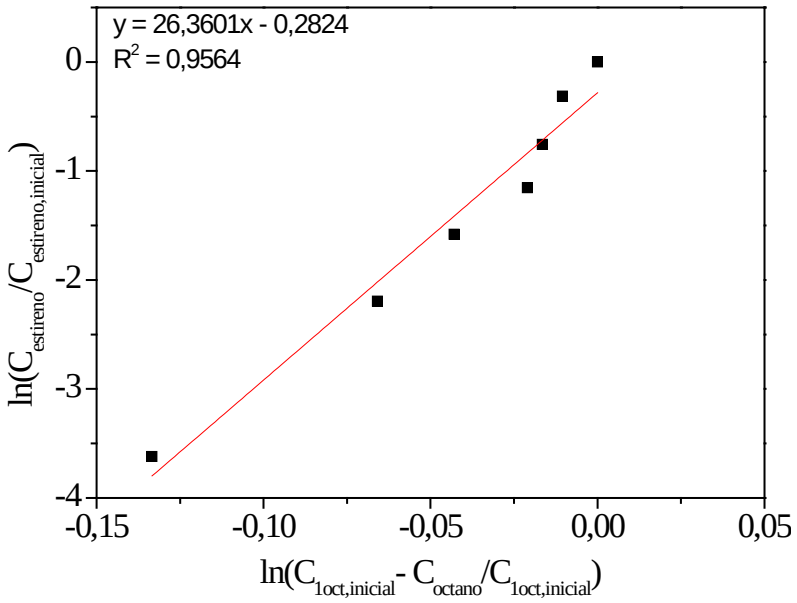



**Figura 4.34: Ajuste de seletividade (mistura 4, T = 65°C e P = 35 bar)**

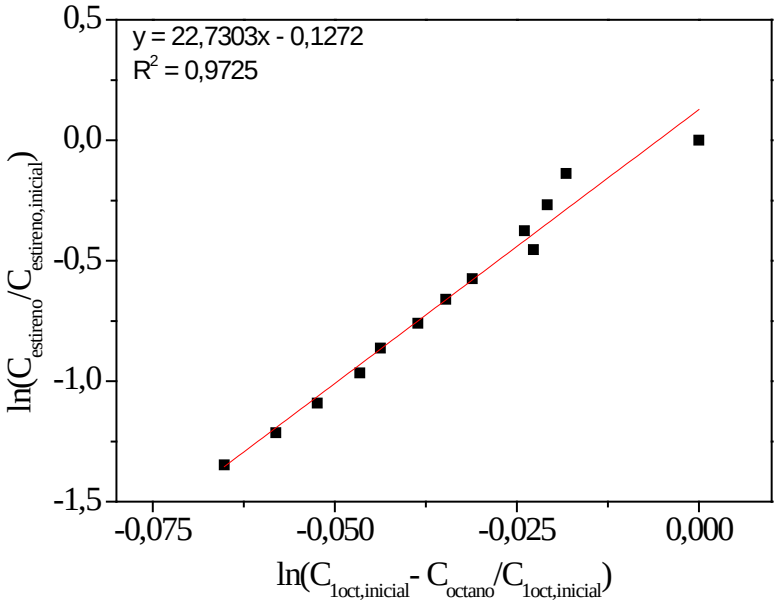



**Figura 4.35: Ajuste de seletividade (mistura 5, T = 65°C e P = 35 bar)**

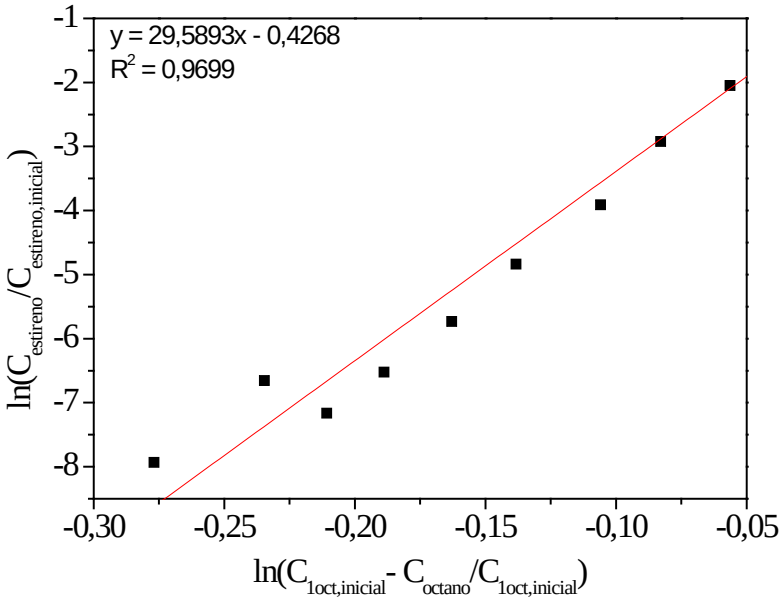



**Figura 4.36: Ajuste de seletividade (mistura 6, T = 65°C e P = 35 bar)**

A Tabela 4.6 apresenta os resultados de seletividade.

**Tabela 4.6: Seletividade das misturas**

| Mistura | Concentração inicial de estireno (mol/L) | Concentração inicial de DCPD (mol/L) | Concentração inicial de 1-octeno (mol/L) | Seletividade estireno/1-octeno | Seletividade estireno/DCPD |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 0,4 | 0,2 | - | - | 0,78 |
| 1 | 0,3 | 0,3 | - | - | 0,92 |
| 3 | 0,2 | 0,4 | - | - | 1,13 |
| 5 | 0,9 | - | 0,3 | 22,7 | - |
| 4 | 0,6 | - | 0,6 | 26,4 | - |
| 6 | 0,3 | - | 0,9 | 29,6 | - |

A Tabela 4.7 apresenta a razão entre as taxas iniciais de hidrogenação dos reagentes isolados e a razão entre as constantes de equilíbrio de adsorção dos reagentes, obtida a partir da seletividade, conforme a Equação 95 (Capítulo 3). Era esperado que a razão $K_A/K_B$ fosse independente da composição para cada par A/B, pois as constantes de equilíbrio de adsorção dependem apenas da temperatura. A variação dessa razão em função da composição pode estar relacionada a uma limitação dos modelos de Langmuir-Hinshelwood em descrever o

comportamento reacional das misturas avaliadas neste trabalho, pois a Equação 95 é baseada nesse tipo de modelo.

**Tabela 4.7: Razão entre taxas iniciais e constantes de equilíbrio de adsorção**

| Mistura | $\frac{k_A}{k_B}$ | $\frac{K_A}{K_B}$ |
|---|---|---|
| **2** | 0,14 | 5,6 |
| **1** | | 6,6 |
| **3** | | 8,1 |
| **5** | 0,23 | 98,8 |
| **4** | | 114,6 |
| **6** | | 128,6 |

$A$: estireno; $B$: DCPD (misturas 1, 2 e 3) ou 1-octeno (misturas 4, 5 e 6)

Para todas as misturas, os resultados indicam uma maior seletividade de hidrogenação do estireno nas misturas que contêm menor concentração inicial desse composto (mistura 3 para estireno/DCPD e mistura 6 para estireno/1-octeno). De acordo com RADER e SMITH (1962), a seletividade ($S_{A,B}$ - Equação 95) é influenciada por uma contribuição devida à reatividade e outra relacionada à força de adsorção do reagente. Embora o estireno seja considerado o reagente mais recalcitrante, ele é também o que possui a maior constante de equilíbrio de adsorção. Para o par estireno/DCPD, a compensação destes dois efeitos resultou em seletividades próximas à unidade para as três misturas. Para o par estireno/1-octeno, as seletividades calculadas foram muito maiores, entre 20 e 30, sugerindo que a constante de equilíbrio de adsorção do 1-octeno é muito menor do que a do estireno (de 100 a 130 vezes menor, conforme a Tabela 4.7) e essa relação de adsorção predomina sobre o efeito da maior reatividade do 1-octeno em relação ao estireno. Com relação às taxas iniciais das reações isoladas, a razão entre estireno/DCPD foi de 0,14 e entre estireno/1-octeno, de 0,23, o que reforça a conclusão de que o estireno é o composto mais recalcitrante da PYGAS. A razão entre as taxas iniciais de DCPD/1-octeno, baseada em hidrogenações dos reagentes isolados a 70 °C, 35 bar e concentração inicial de 0,6 M, foi de 2,62, indicando que a hidrogenação do 1-octeno é mais lenta do que a do DCPD, o que também contribui para uma maior seletividade de estireno/1-octeno em relação a estireno/DCPD.

Uma possível explicação para o 1-octeno apresentar menor competição para o estireno, quando comparado ao DCPD, pode ser atribuída a um efeito estérico na etapa de adsorção: a molécula da olefina linear poderia ocupar menos sítios quando adsorvida, liberando sítios para o estireno. O DCPD e o estireno, por serem moléculas maiores e rígidas, cobririam mais sítios ativos na adsorção, resultando em uma competição mais igualitária e constantes de equilíbrio de adsorção menos discrepantes entre si.

## 4.3 Estimação de parâmetros

Para a estimação de parâmetros dos modelos cinéticos, todas as reações de hidrogenação das misturas-modelo, inclusive aquelas que empregaram 30 mg de catalisador, foram consideradas. Para o par estireno/DCPD, foram utilizados 104 pontos experimentais e, para o par estireno/1-octeno, foram utilizados 156 pontos.

Avaliou-se o modelo de lei de potências com ordem de reação igual a 1 tanto para o reagente orgânico (estireno, DCPD ou 1-octeno) como para o hidrogênio. Partindo da modelagem cinética exposta no Capítulo 3, vários modelos de Langmuir-Hinshelwood foram analisados, considerando a adsorção em um único tipo de sítio catalítico ou em dois tipos de sítio. Primeiramente, foi assumido que o hidrogênio se adsorve de maneira não dissociativa nos sítios catalíticos e, para os modelos que apresentaram parâmetros com significância estatística, a hipótese de adsorção dissociativa também foi testada.

Para facilitar a interpretação dos resultados, os modelos semelhantes, em função do número de compostos adsorvidos nos sítios catalíticos, serão apresentados em conjunto nos próximos subitens. Os modelos rotulados com "**ed**" referem-se às misturas de estireno e DCPD, já os modelos rotulados com "**eo**" referem-se às misturas de estireno e 1-octeno. Além disso, nos modelos de Langmuir-Hinshelwood, a sigla "**nd**" indica que a adsorção não dissociativa do hidrogênio foi considerada e a sigla "**di**", que a adsorção dissociativa do hidrogênio foi considerada.

### 4.3.1 Modelo de lei de potências de segunda ordem

A Tabela 4.8 apresenta as equações para as taxas de reação do modelo de lei de potências.

**Tabela 4.8: Modelo de lei de potências**

| Modelo | Embasamento | Modelagem |
|---|---|---|
| **1_ed** | Ordem parcial igual a 1 para os reagentes | $-r_{\mathbf{i}} = k_i C_i C_{\mathrm{H_2}}$ |
| **1_eo** | Ordem parcial igual a 1 para os reagentes | $-r_{\mathbf{est}} = k_{est} C_{est} C_{\mathrm{H_2}}$<br>$-r_{\mathbf{1oct}} = k_1 C_{1oct} C_{\mathrm{H_2}} + k_2 C_{1oct}$ |

**i**: estireno ou DCPD; $k_1$: hidrogenação de 1-octeno; $k_2$: isomerização do 1-octeno

Os parâmetros estimados para estes modelos (*a* e *b*) e os valores da energia de ativação aparente e da velocidade específica de cada reação a 80°C são apresentados na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9: Valores estimados e calculados para o modelo 1**

| Modelo | Composto | $a$ | $b$ | $10^{-4}\times F_{obj}$ | $E$ (kJ/mol) | $k$ a 80°C ($L^2/mol\times g_{cat}\times min$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1_ed** | estireno | 0,808 ± 0,008 | 26,7 ± 0,4 | 2,7 | 76 | 4,8 |
| | DCPD | 0,934 ± 0,008 | 15,6 ± 0,3 | | 44 | 4,0 |
| **1_eo** | estireno | 1,707 ± 0,004 | 2,5 ± 0,1 | 13,4 | 7 | 5,9 |
| | 1-octeno (hidrogenação) | -1,38 ± 0,01 | 14,9 ± 0,3 | | 43 | 0,4 |
| | 1-octeno (isomerização) | -2,39 ± 0,02 | 16,3 ± 0,6 | | 47 | 0,1 |

***a*** e ***b***: Parâmetros da equação de Arrhenius (Equação 85)

Os valores de energia de ativação aparente estimados para estireno e DCPD são compatíveis com valores reportados na literatura. TUKAC *et al.* (2007) encontraram o valor de 63,2 kJ/mol para a energia de ativação aparente do estireno. Porém, no trabalho desse grupo foi adotado o modelo de lei de potências com ordem de reação igual a 0,5 para os compostos orgânicos e de 1 para o hidrogênio, utilizando catalisador de $Pd/Al_2O_3$. ABREU *et al.* (2013) encontraram o valor de 57 kJ/mol para a energia de ativação aparente do estireno, utilizando o modelo de lei de potências com ordens parciais iguais a 1 e catalisador de $Pd/Al_2O_3$. TUKAC *et al.* (2007) estimaram o valor de 41,2 kJ/mol para a energia de ativação aparente da conversão do DCPD ao produto intermediário da hidrogenação (DHDCPD), valor muito próximo ao encontrado nesta estimação para a transformação direta do DCPD no

produto final (THDCPD), o que indica que a hidrogenação do intermediário é uma etapa relativamente rápida.

Para as reações de estireno e 1-octeno, o valor encontrado para a energia de ativação do estireno, 7 kJ/mol, é muito inferior ao encontrado para as misturas de estireno e DCPD. Entretanto, este valor é próximo ao obtido por CHENG *et al*. (1986), de 15 kJ/mol. Em comparação ao par estireno/DCPD, a energia de ativação aparente do estireno é uma ordem de grandeza inferior nas misturas de estireno e 1-octeno, o que é coerente com o fato de a seletividade entre estireno/1-octeno ser muito superior à seletividade entre estireno/DCPD. Uma vez que o 1-octeno compete fracamente com o estireno, a hidrogenação deste último é facilitada, o que resulta em uma menor energia de ativação aparente, diferentemente da mistura entre estireno/DCPD, na qual a seletividade manteve-se próxima a 1. Desse modo, o efeito de competição entre os reagentes pelos sítios de hidrogenação é refletido pelos parâmetros cinéticos estimados para cada mistura.

A energia de ativação aparente de 43 kJ/mol encontrada para a hidrogenação do 1-octeno é similar ao valor de 39 kJ/mol obtido por ABREU *et al.* (2013) para uma das misturas avaliadas. ZHOU *et al*. (2010) estimaram a energia de ativação da hidrogenação de 1-hexeno a hexano em 30,7 kJ/mol; este valor é próximo ao obtido para 1-octeno, principalmente considerando que as moléculas pertencem a uma mesma classe, mas não são idênticas.

O valor da função objetivo para o par estireno/DCPD não deve ser comparado ao do par estireno/1-octeno, pois o número de pontos experimentais e também o número de parâmetros estimados são diferentes. O aumento do número de parâmetros tende a diminuir o valor da função objetivo, ao contrário do aumento do número de pontos experimentais, que tende a aumentar seu valor.

Apesar da proximidade dos valores encontrados com os reportados na literatura, o modelo de lei de potências apresentou um ajuste pouco satisfatório aos pontos experimentais, especialmente para o par estireno/1-octeno. Na hidrogenação das misturas-modelo, existem efeitos competitivos pela adsorção nos sítios catalíticos, que este modelo é incapaz de representar, visto que considera apenas a reação isolada de cada componente da mistura. As Figuras 4.37 e 4.38 apresentam, respectivamente, a comparação entre os valores observados e previstos pelo modelo de lei potências para as reações de estireno/DCPD e de estireno/1-octeno.

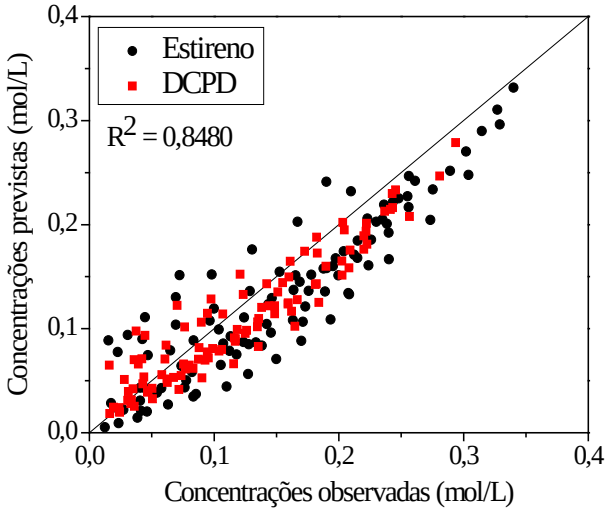



**Figura 4.37: Ajuste do modelo 1_ed**

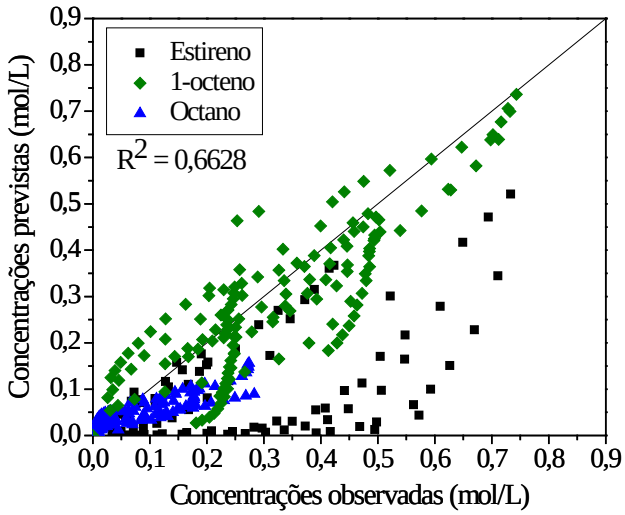



**Figura 4.38: Ajuste do modelo 1_eo**

### 4.3.2 Modelos de Langmuir-Hinshelwood com adsorção de estireno

A Tabela 4.10 apresenta as equações para as taxas de reação dos modelos de Langmuir-Hinshelwood que consideraram apenas a adsorção do estireno.

**Tabela 4.10: Modelos de Langmuir-Hinshelwood com adsorção de estireno**

| Modelo | Considerações | Modelagem |
|---|---|---|
| **2_ed_nd** | um sítio | $-r_{\mathrm{i}} = \frac{K_{global,i} C_i C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est})^2}$ |
| **3_ed_nd** | dois sítios | $-r_{\mathrm{i}} = \frac{K_{global,i} C_i C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est})}$ |
| **2_ed_di** | um sítio | $-r_{\mathrm{i}} = \frac{K_{global,i} C_i C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est})^3}$ |
| **3_ed_di** | dois sítios | $-r_{\mathrm{i}} = \frac{K_{global,i} C_i \sqrt{C_{\mathrm{H}_2}}}{(1 + K_{est} C_{est})}$ |
| **2_eo_nd** | um sítio | $-r_{\mathrm{est}} = \frac{K_{global,est} C_{est} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est})^2}$ <br> $-r_{\mathrm{1oct}} = \frac{K_{global,oct,hid} C_{1oct} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est})^2} + \frac{K_{global,oct,iso} C_{1oct}}{(1 + K_{est} C_{est})}$ |
| **2a_eo_nd** | um sítio de hidrogenação e um sítio de isomerização | $-r_{\mathrm{est}} = \frac{K_{global,est} C_{est} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est})^2}$ <br> $-r_{\mathrm{1oct}} = \frac{K_{global,oct,hid} C_{1oct} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est1} C_{est})^2} + \frac{K_{global,oct,iso} C_{1oct}}{(1 + K_{est2} C_{est})}$ |

i: estireno ou DCPD

**Tabela 4.10: Modelos de Langmuir-Hinshelwood com adsorção de estireno (continuação)**

| Modelo | Considerações | Modelagem |
|---|---|---|
| **2b_eo_nd** | um sítio de hidrogenação e um sítio de isomerização; constante de adsorção no sítio de isomerização desprezível | $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{est}} = \frac{K_{global,est} C_{est} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est})^2}$ <br> $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{1oct}} = \frac{K_{global,oct,hid} C_{1oct} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est1} C_{est})^2} + \frac{K_{global,oct,iso} C_{1oct}}{1}$ |
| **3_eo_nd** | dois sítios | $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{est}} = \frac{K_{global,est} C_{est} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est})}$ <br> $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{1oct}} = \frac{K_{global,oct,hid} C_{1oct} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est})} + \frac{K_{global,oct,iso} C_{1oct}}{(1 + K_{est} C_{est})}$ |
| **2_eo_di** | um sítio | $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{est}} = \frac{K_{global,est} C_{est} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est})^3}$ <br> $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{1oct}} = \frac{K_{global,oct,hid} C_{1oct} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est})^3} + \frac{K_{global,oct,iso} C_{1oct}}{(1 + K_{est} C_{est})}$ |
| **3_eo_di** | dois sítios | $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{est}} = \frac{K_{global,est} C_i \sqrt{C_{\mathrm{H}_2}}}{(1 + K_{est} C_{est})}$ <br> $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{1oct}} = \frac{K_{global,oct,hid} C_{1oct} \sqrt{C_{\mathrm{H}_2}}}{(1 + K_{est} C_{est})} + \frac{K_{global,oct,iso} C_{1oct}}{(1 + K_{est} C_{est})}$ |

i: estireno ou DCPD

O modelo 2a_eo_nd, que admite que os sítios de isomerização e hidrogenação são diferentes, foi qualificado como superparametrizado pelo procedimento de estimação, pois o número de parâmetros é superior ao necessário para descrever o comportamento catalítico observado, diante do erro experimental. Além disso, a constante de equilíbrio de adsorção $K_{est2}$ tendeu a zero. Diante deste resultado, foi proposto o modelo 2b_eo_nd, o qual considera que a constante de equilíbrio de adsorção do estireno no sítio de isomerização é desprezível, e o resultado da estimação para este modelo foi idêntico ao obtido para o modelo 2_eo_nd, o que indica que a contribuição do denominador da parcela de isomerização para a taxa de reação do 1-octeno é praticamente nula. A Tabela 4.11 exibe os parâmetros estimados para os modelos que consideraram apenas a adsorção do estireno.

A maioria dos parâmetros estimados para cada mistura (estireno/DCPD ou estireno/1-octeno) foi similar para os modelos avaliados, independentemente de a adsorção dos reagentes ocorrer em um ou dois tipos de sítio catalítico e independentemente de a adsorção do hidrogênio ser dissociativa ou não. As exceções são o parâmetro *a* relativo a $K_{est}$ para os modelos de estireno/DCPD e o modelo 3_ed_di, referente à mesma mistura, que apresentou

parâmetros bem diferentes. A Tabela 4.12 apresenta os valores das constantes cinéticas estimadas, bem como da função objetivo.

**Tabela 4.11: Parâmetros estimados para os modelos com adsorção de estireno**

| Parâmetro | Modelo 2_ed_nd | | Modelo 3_ed_nd | | Modelo 2_ed_di | | Modelo 3_ed_di | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ***a*** | ***b*** | ***a*** | ***b*** | ***a*** | ***b*** | ***a*** | ***b*** |
| $K_{global,est}$ | 1,62 ± 0,03 | 19,0 ± 0,9 | 1,63 ± 0,01 | 20 ± 1 | 1,61 ± 0,02 | 18,7 ± 0,8 | 0,26 ± 0,01 | 24 ± 1 |
| $K_{global,DCPD}$ | 1,65 ± 0,02 | 5,6 ± 0,9 | 1,68 ± 0,02 | 6 ± 1 | 1,64 ± 0,02 | 5,4 ± 0,8 | 0,34 ± 0,02 | 10 ± 1 |
| $K_{est}$ | 1,03 ± 0,04 | -10 ± 1 | 2,01 ± 0,02 | -10 ± 2 | 0,52 ± 0,03 | -10 ± 1 | 1,62 ± 0,02 | -8 ± 2 |
| **Parâmetro** | **Modelo 2_eo_nd** | | **Modelo 3_eo_nd** | | **Modelo 2_eo_di** | | **Modelo 3_eo_di** | |
| | ***a*** | ***b*** | ***a*** | ***b*** | ***a*** | ***b*** | ***a*** | ***b*** |
| $K_{global,est}$ | 4,10 ± 0,03 | -5,5 ± 0,8 | 4,15 ± 0,03 | -5,9 ± 0,7 | 4,21 ± 0,03 | -4,8 ± 0,7 | 4,10 ± 0,03 | -5,5 ± 0,3 |
| $K_{global,oct,hid}$ | 0,46 ± 0,02 | 11,5 ± 0,7 | 0,46 ± 0,02 | 11,4 ± 0,7 | 0,47 ± 0,02 | 11,5 ± 0,7 | 0,46 ± 0,02 | 11,5 ± 0,7 |
| $K_{global,oct,iso}$ | -2,95 ± 0,01 | 12,5 ± 0,4 | -2,94 ± 0,01 | 12,5 ± 0,4 | -2,93 ± 0,01 | 12,7 ± 0,4 | -2,95 ± 0,01 | 12,5 ± 0,3 |
| $K_{est}$ | 2,40 ± 0,02 | -4,8 ± 0,5 | 2,42 ± 0,02 | -5,0 ± 0,4 | 2,47 ± 0,02 | -4,3 ± 0,4 | 2,40 ± 0,02 | -4,8 ± 0,2 |

***a*** e ***b***: Parâmetros das equações de Arrhenius e Van't Hoff (Equações 85 e 86)

**Tabela 4.12: Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos com adsorção de estireno**

| Modelo | $10^{-4}\times F_{obj}$ | $K_{global,est}$ (L²/mol×g$_{cat}$×min) | $K_{global,DCPD}$ (L²/mol×g$_{cat}$×min) | | $K_{est}$ a 80° C (L/mol) | Q$_{est}$ (kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **2_ed_nd** | 2,2 | 8,6 | 6,1 | | 2,1 | -28 |
| **3_ed_nd** | 2,3 | 9,1 | 6,5 | | 5,6 | -29 |
| **2_ed_di** | 2,2 | 8,5 | 6,0 | | 1,3 | -28 |
| **3_ed_di** | 3,1 | 2,5 | 1,9 | | 4,0 | -23 |
| **Modelo** | $10^{-4}\times F_{obj}$ | $K_{global,est}$ (L²/mol×g$_{cat}$×min) | $K_{global,oct,hid}$ (L²/mol×g$_{cat}$×min) | $K_{global,oct,iso}$ (L²/mol×g$_{cat}$×min) | $K_{est}$ a 80° C (L/mol) | Q$_{est}$ (kJ/mol) |
| **2_eo_nd** | 6,3 | 51,6 | 2,2 | 0,1 | 9,6 | -14 |
| **3_eo_nd** | 6,3 | 53,4 | 2,2 | 0,1 | 9,8 | -14 |
| **2_eo_di** | 6,3 | 59,1 | 2,2 | 0,1 | 10,5 | -12 |
| **3_eo_di** | 6,3 | 51,8 | 2,2 | 0,1 | 9,6 | -14 |

Em termos dos parâmetros cinéticos calculados, para todos os modelos foram obtidos valores negativos para o calor de adsorção do estireno, indicando se tratar de um processo exotérmico e de acordo com o reportado por ZHOU *et al*. (2007, 2010). Os valores obtidos

por estes autores são da ordem de -15 kJ/mol, a metade dos estimados para os modelos de estireno e DCPD e muito próximos dos estimados para os modelos de estireno e 1-octeno, porém os referidos autores verificaram a existência de limitações difusionais para o catalisador empregado, do tipo *egg-shell*, o que não foi observado no presente trabalho. VALE (2013) avaliou a hidrogenação isolada do estireno e obteve, via modelagem de Langmuir-Hinshelwood com um ou dois tipos de sítio, respectivamente, os valores de 2,1 e 10,3 L/mol para a constante de equilíbrio de adsorção, sendo o primeiro valor igual ao encontrado para o modelo 2_ed_nd e o segundo, muito próximo ao obtido para a mistura de estireno/1-octeno. É importante ressaltar que os trabalhos de ZHOU *et al*. (2007, 2010) e VALE (2013) não forneceram os intervalos de confiança de seus parâmetros estimados.

Os parâmetros estimados com base nas reações de estireno e DCPD não são diretamente comparáveis com os estimados para as reações de estireno e 1-octeno, já que, além de diferenças matemáticas nos modelos (em função da isomerização do 1-octeno) e de diferentes números de pontos experimentais, as competições entre estireno/DCPD e entre estireno/1-octeno são muito distintas. Baseado na discussão de seletividade de hidrogenação, exposta anteriormente, era esperado que a constante global do DCPD fosse superior à do 1-octeno, o que se confirmou nas estimações realizadas. Além disso, a constante de equilíbrio de adsorção do estireno foi superior nos modelos de estireno/1-octeno, o que também é coerente com o fato de a seletividade de estireno/1-octeno ser muito superior à seletividade de estireno/DCPD.

As Figuras 4.39-4.46 exibem os ajustes obtidos para os modelos que consideraram apenas a adsorção do estireno. Para cada mistura (estireno/DCPD ou estireno/1-octeno), os ajustes foram muito parecidos, com exceção do modelo 3_ed_di, que apresentou a maior função objetivo e o pior ajuste matemático para a mistura estireno/DCPD. Isso já era esperado, devido à semelhança entre os valores da função objetivo apresentados para os modelos de cada mistura, o que é uma consequência da similaridade matemática dos modelos testados.

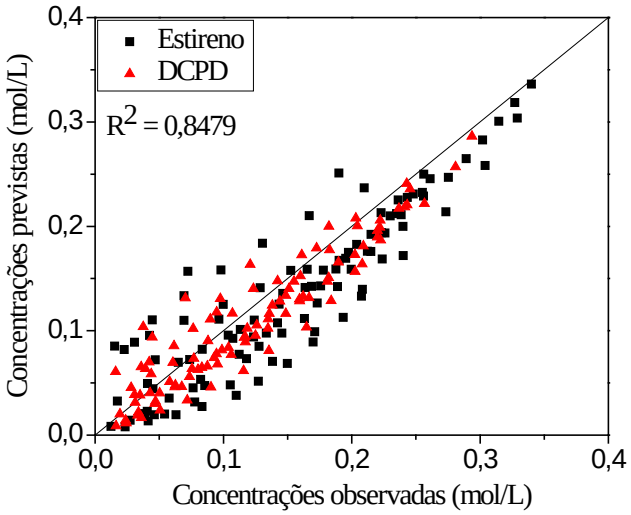



**Figura 4.39: Ajuste do modelo 2_ed_nd**

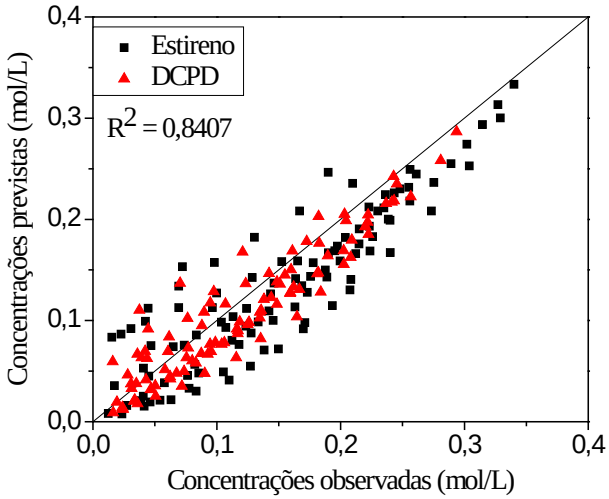



**Figura 4.40: Ajuste do modelo 3_ed_nd**

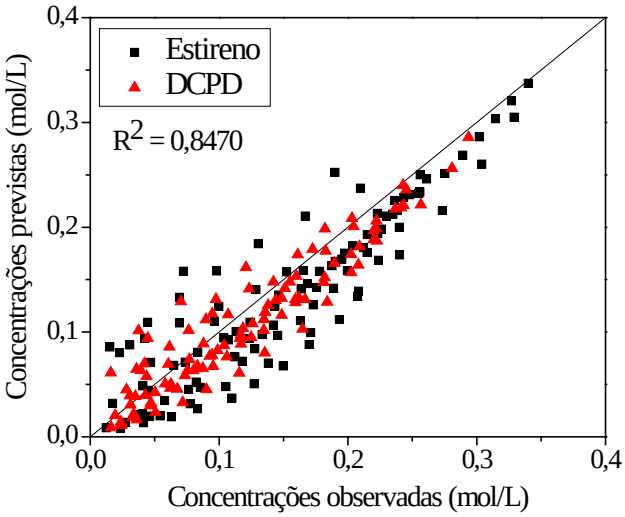



**Figura 4.41: Ajuste do modelo 2_ed_di**

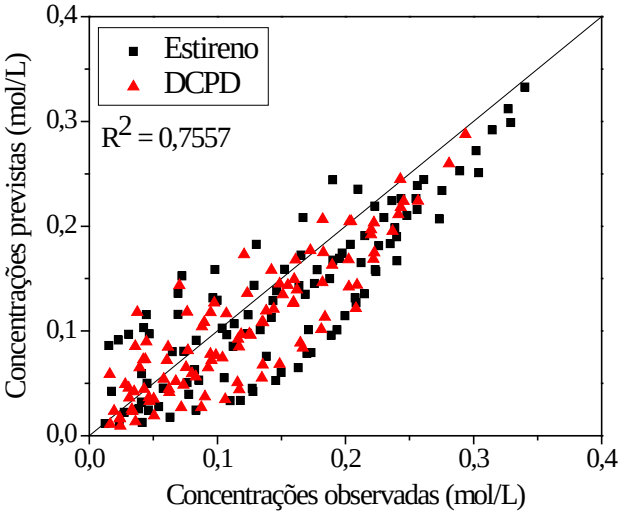



**Figura 4.42: Ajuste do modelo 3_ed_di**

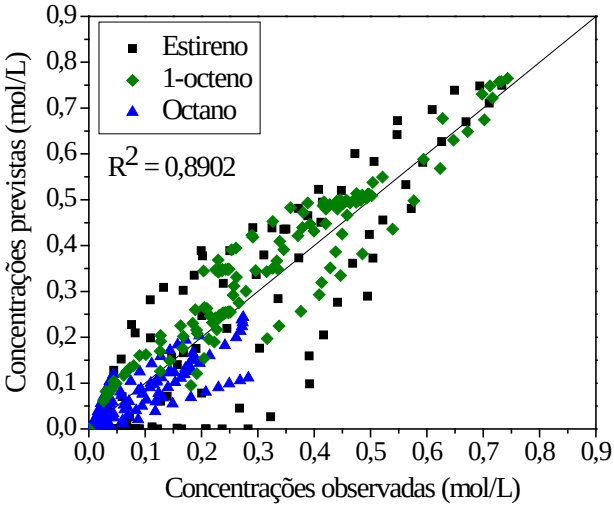



**Figura 4.43: Ajuste do modelo 2_eo_nd**

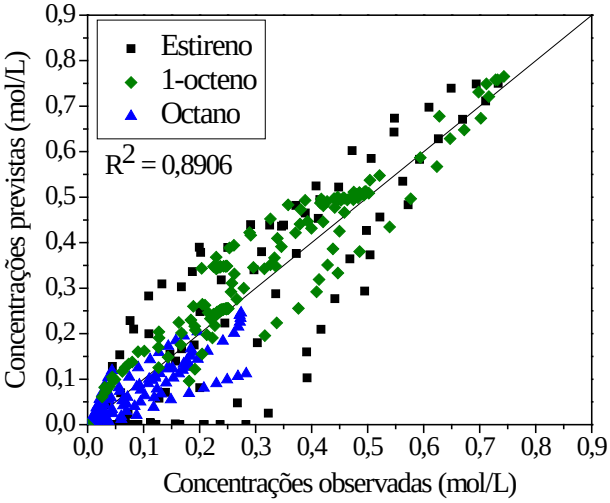



**Figura 4.44: Ajuste do modelo 3_eo_nd**

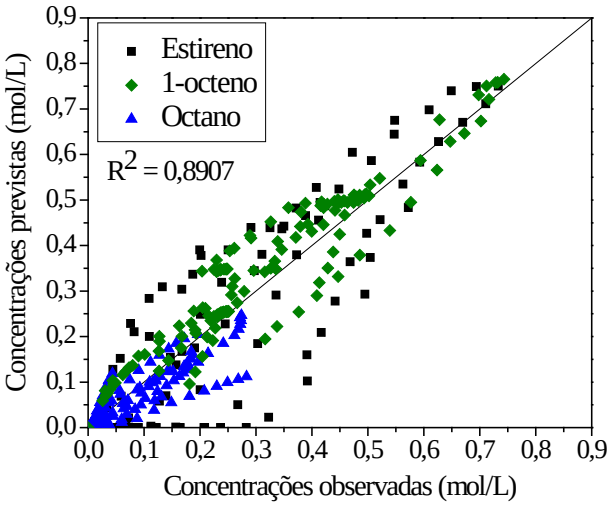



**Figura 4.45: Ajuste do modelo 2_eo_di**

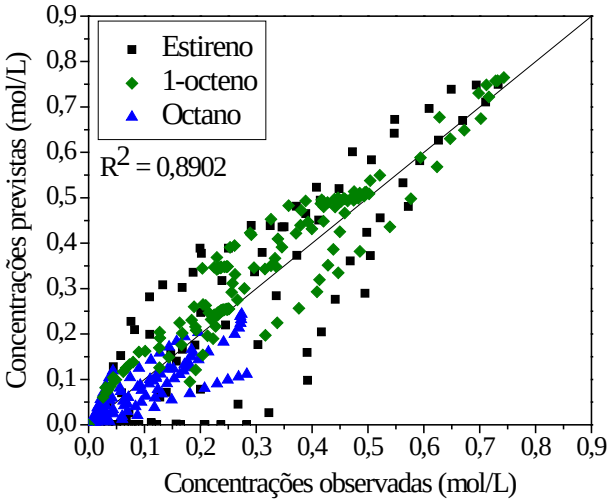



**Figura 4.46: Ajuste do modelo 3_eo_di**

Todos os modelos expostos apresentaram ajustes melhores do que os obtidos via lei de potências. Isto pode estar associado ao maior número de parâmetros dos modelos de Langmuir-Hinshelwood e, principalmente, ao fato de estes modelos considerarem o fenômeno de adsorção.

### 4.3.3 Modelos de Langmuir-Hinshelwood com adsorção de estireno e outro reagente

Os modelos a seguir foram obtidos a partir da inclusão de um termo no denominador dos modelos expostos anteriormente, relativo à adsorção de hidrogênio, DCPD ou 1-octeno. A Tabela 4.13 apresenta as equações para as taxas de reação dos modelos de Langmuir-Hinshelwood que admitem a adsorção do estireno e de outro reagente nos sítios catalíticos.

Os modelos 4, 5, 6 e 7_ed_nd foram qualificados como superparametrizados. No caso dos modelos 4_ed_nd e 6_ed_nd, as estimações indicaram que o valor de $K_{H_2}$ tende a zero, pois o parâmetro $a$ desta constante de equilíbrio de adsorção tende a um valor negativo de módulo elevado. O mesmo comportamento foi observado nos modelos 5_ed_nd e 7_ed_nd: o valor de $K_{DCPD}$ tende a zero pela mesma razão. O parâmetro $b$ da constante $K_{H_2}$ do modelo 4_eo_nd não apresentou significância estatística diante do erro experimental utilizado; o mesmo resultado foi obtido para o modelo 5_eo_nd, no qual o parâmetro $b$ da constante $K_{1oct}$ também não foi significativo. Diante disso, algumas alterações nos modelos foram testadas. Uma das variações realizadas foi excluir destas constantes de equilíbrio de adsorção, $K_{H_2}$ e $K_{DCPD}$, a dependência em relação à temperatura (parâmetros $b$); entretanto, o mesmo tipo de

resultado foi obtido: para os modelos 5_eo_nd e 7_eo_nd, as constantes de equilíbrio de adsorção do hidrogênio e do 1-octeno, respectivamente, foram estimadas como zero.

**Tabela 4.13: Modelos de Langmuir-Hinshelwood com adsorção de estireno e outro reagente**

| Modelo | Considerações | Modelagem |
|---|---|---|
| **4_ed_nd** | um sítio | $-r_i = \frac{K_{global,i} C_i C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{H_2} C_{H_2})^2}$ |
| **5_ed_nd** | um sítio | $-r_i = \frac{K_{global,i} C_i C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{DCPD} C_{DCPD})^2}$ |
| **6_ed_nd** | dois sítios | $-r_i = \frac{K_{global,i} C_i C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est})(1 + K_{H_2} C_{H_2})}$ |
| **7_ed_nd** | dois sítios | $-r_i = \frac{K_{global,i} C_i C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{DCPD} C_{DCPD})}$ |
| **4_eo_nd** | um sítio | $-r_{est} = \frac{K_{global,est} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{H_2} C_{H_2})^2}$ <br> $-r_{1oct} = \frac{K_{global,oct,hid} C_{1oct} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{H_2} C_{H_2})^2} + \frac{K_{global,oct,iso} C_{1oct}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{H_2} C_{H_2})}$ |
| **5_eo_nd** | um sítio | $-r_{est} = \frac{K_{global,est} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{H_2} C_{H_2})^2}$ <br> $-r_{1oct} = \frac{K_{global,oct,hid} C_{1oct} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{1oct} C_{1oct})^2} + \frac{K_{global,oct,iso} C_{1oct}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{1oct} C_{1oct})}$ |

i: estireno ou DCPD

Vale ressaltar que a inclusão apenas do termo de adsorção do estireno é encontrada na literatura, visto que este é o componente com a maior constante de equilíbrio de adsorção (HOFFER *et al.*, 2004; GASPAR *et al.*, 2008); a omissão do termo referente ao hidrogênio é adotada também em outros trabalhos (NIJHUIS *et al.*, 2003; ZHOU *et al.*, 2007, 2010; VALE, 2013).

### 4.3.4 Modelos de Langmuir-Hinshelwood com adsorção de estireno e um produto

Admitindo que as constantes de equilíbrio de adsorção de hidrogênio, DCPD e 1-octeno podem ser consideradas desprezíveis para as condições experimentais avaliadas, novos modelos foram avaliados, desta vez incluindo os termos referentes à adsorção dos produtos etilbenzeno e THDCPD (este para a mistura de estireno e DCPD). A Tabela 4.14 apresenta

estes novos modelos. A inclusão dos termos de adsorção dos produtos de reação do 1-octeno (octenos internos e octano) não foi avaliada, pois a formação destes compostos foi muito inferior à dos demais produtos, devido à elevada inibição promovida pelo estireno (o que pode ser verificado nas Figuras 4.10 a 4.12).

Para o modelo 8_ed_nd, que considera a adsorção do etilbenzeno, os parâmetros estimados foram todos significativos, sugerindo que a adsorção do etilbenzeno não é desprezível. A primeira avaliação do modelo 9_ed_nd indicou que o parâmetro $b$ da constante $K_{global,DCPD}$ era não significativo. Desta forma, optou-se por excluir este parâmetro do modelo original e, com esta alteração, a estimação resultou em parâmetros significativos. Em relação aos modelos 10 e 11_ed_nd, que consideram a adsorção do estireno e do THDCPD, foram estimados parâmetros não significativos, mesmo após a eliminação de um parâmetro, o que torna estes modelos pouco confiáveis, devido ao alto erro paramétrico associado. Após esta primeira avaliação, foram testadas as versões dissociativas dos modelos 8 e 9_ed_nd (modelos 8 e 9_ed_di). Para estes dois modelos dissociativos, todos os parâmetros estimados foram significativos.

Para os modelos de estireno/1-octeno, o parâmetro $b$ da constante $K_{etb}$ foi não significativo, com exceção do modelo 8_eo_di. Para os modelos com parâmetros não significativos, foi utilizada a mesma estratégia adotada para o modelo 9_ed_nd, ou seja, a exclusão do parâmetro $b$ da constante $K_{etb}$. Após esta modificação, todos os parâmetros estimados foram significativos.

A Tabela 4.15 exibe os parâmetros estimados para os modelos que forneceram apenas parâmetros significativos e que admitiram a adsorção do estireno e do etilbenzeno. Os modelos rotulados como simplificados são aqueles onde um parâmetro $b$ foi excluído, isto é, não foi possível perceber o efeito da temperatura sobre uma constante global ou de equilíbrio de adsorção. A Tabela 4.16 apresenta os parâmetros cinéticos calculados a partir dos parâmetros estimados.

**Tabela 4.14: Modelos de Langmuir-Hinshelwood com adsorção de estireno e um produto**

| Modelo | Considerações | Modelagem |
|---|---|---|
| **8_ed_nd** | um sítio | $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{i}} = \frac{K_{global,i} C_i C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})^2}$ |
| **9_ed_nd** | dois sítios | $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{i}} = \frac{K_{global,i} C_i C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})}$ |
| **10_ed_nd** | um sítio | $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{i}} = \frac{K_{global,i} C_i C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{THDCPD} C_{THDCPD})^2}$ |
| **11_ed_nd** | dois sítios | $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{i}} = \frac{K_{global,i} C_i C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{THDCPD} C_{THDCPD})}$ |
| **8_ed_di** | um sítio | $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{i}} = \frac{K_{global,i} C_i C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})^3}$ |
| **9_ed_di** | dois sítios | $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{i}} = \frac{K_{global,i} C_i \sqrt{C_{\mathrm{H}_2}}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})}$ |
| **8_eo_nd** | um sítio | $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{est}} = \frac{K_{global,est} C_{est} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})^2}$ <br> $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{1oct}} = \frac{K_{global,oct,hid} C_{1oct} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})^2} + \frac{K_{global,oct,iso} C_{1oct}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})}$ |
| **9_eo_nd** | dois sítios | $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{est}} = \frac{K_{global,est} C_{est} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})}$ <br> $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{1oct}} = \frac{K_{global,oct,hid} C_{1oct} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})} + \frac{K_{global,oct,iso} C_{1oct}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})}$ |
| **8_eo_di** | um sítio | $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{est}} = \frac{K_{global,est} C_{est} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})^3}$ <br> $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{1oct}} = \frac{K_{global,oct,hid} C_{1oct} C_{\mathrm{H}_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})^3} + \frac{K_{global,oct,iso} C_{1oct}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})}$ |
| **9_eo_di** | dois sítios | $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{est}} = \frac{K_{global,est} C_i \sqrt{C_{\mathrm{H}_2}}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})}$ <br> $-\boldsymbol{r}_{\mathbf{1oct}} = \frac{K_{global,oct,hid} C_{1oct} \sqrt{C_{\mathrm{H}_2}}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})} + \frac{K_{global,oct,iso} C_{1oct}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etb} C_{etb})}$ |

i: estireno ou DCPD

**Tabela 4.15: Parâmetros estimados para os modelos com adsorção de estireno e etilbenzeno**

| Parâmetro | Modelo 8_ed_nd | | Modelo 9_ed_nd (simplificado) | | Modelo 8_ed_di | | modelo 9_ed_di | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ***a*** | ***b*** | ***a*** | ***b*** | ***a*** | ***b*** | ***a*** | ***b*** |
| $K_{global,est}$ | 2,02 ± 0,04 | 16 ± 2 | 2,47 ± 0,09 | 13,7 ± 0,3 | 1,93 ± 0,02 | 17 ± 2 | 1,4 ± 0,1 | 19 ± 4 |
| $K_{global,DCPD}$ | 2,03 ± 0,04 | 3 ± 1 | 2,48 ± 0,09 | - | 1,94 ± 0,02 | 4 ± 1 | 1,4 ± 0,1 | 5 ± 4 |
| $K_{est}$ | 1,30 ± 0,05 | -11 ± 1 | 2,9 ± 0,1 | -15,7 ± 0,9 | 0,69 ± 0,01 | -10 ± 1 | 2,9 ± 0,2 | -11 ± 5 |
| $K_{etb}$ | 0,49 ± 0,03 | -14 ± 5 | 2,1 ± 0,1 | -20 ± 3 | -0,14 ± 0,09 | -14± 5 | 2,7 ± 0,2 | -17± 7 |
| **Parâmetro** | **Modelo 8_ eo_nd (simplificado)** | | **Modelo 9_eo_nd (simplificado)** | | **Modelo 8_eo_di** | | **Modelo 9_eo_di (simplificado)** | |
| | ***a*** | ***b*** | ***a*** | ***b*** | ***a*** | ***b*** | ***a*** | ***b*** |
| $K_{global,est}$ | 3,60 ± 0,03 | -4,0 ± 0,4 | 3,76 ± 0,05 | -1,5 ± 0,6 | 3,59 ± 0,03 | -4,5 ± 0,4 | 3,74 ± 0,03 | -1,5 ± 0,6 |
| $K_{global,oct,hid}$ | 0,22 ± 0,02 | 11,0 ± 0,4 | 0,37 ± 0,04 | 9,5 ± 0,5 | 0,21 ± 0,02 | 10,5 ± 0,4 | 0,37 ± 0,03 | 9,6 ± 0,5 |
| $K_{global,oct,iso}$ | -1,90 ± 0,03 | 9,9 ± 0,9 | -1,31 ± 0,05 | 11 ± 1 | -1,89 ± 0,03 | 9,7 ± 0,9 | -1,30 ± 0,04 | 10 ± 1 |
| $K_{est}$ | 1,90 ± 0,02 | -4,8 ± 0,4 | 3,66 ± 0,05 | -3,8 ± 0,8 | 1,89 ± 0,02 | -5,1 ± 0,4 | 3,64 ± 0,03 | -3,7 ± 0,8 |
| $K_{etb}$ | 1,25 ± 0,05 | - | 3,2 ± 0,2 | - | 0,21 ± 0,04 | -0,99 ± 0,06 | 3,2 ± 0,2 | - |

***a*** e ***b***: Parâmetros das equações de Arrhenius e Van't Hoff (Equações 85 e 86)

**Tabela 4.16: Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos com adsorção de estireno e etilbenzeno**

| Modelo | $10^{-4}\times F_{obj}$ | $K_{global,est}$ ($L^2$/mol×gcat×min) | $K_{global,DCPD}$ ($L^2$/mol×$g_{cat}$×min) | | $K_{est}$ a 80° C (L/mol) | $Q_{est}$ (kJ/mol) | $K_{etb}$ a 80° C (L/mol) | $Q_{etb}$ (kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **8_ed_nd** | 2,1 | 12,1 | 8,4 | | 2,7 | -31 | 1,1 | -41 |
| **9_ed_nd(1)** | 2,2 | 17,5 | 12,0 | | 12,1 | -45 | 5,0 | -58 |
| **8_ed_di** | 2,1 | 11,1 | 7,7 | | 1,5 | -30 | 0,6 | -39 |
| **9_ed_di** | 2,9 | 6,7 | 4,6 | | 12,6 | -33 | 8,9 | -48 |
| **Modelo** | $10^{-4}\times F_{obj}$ | $K_{global,est}$ ($L^2$/mol×$g_{cat}$×min) | $K_{global,oct,hid}$ ($L^2$/mol×$g_{cat}$×min) | $K_{global,oct,iso}$ ($L^2$/mol×$g_{cat}$×min) | $K_{est}$ a 80° C (L/mol) | $Q_{est}$ (kJ/mol) | $K_{etb}$ a 80° C (L/mol) | $Q_{etb}$ (kJ/mol) |
| **8_eo_nd(1)** | 5,3 | 32,8 | 1,7 | 0,2 | 5,8 | -14 | 1,3 | - |
| **9_eo_nd(1)** | 6,6 | 41,2 | 1,9 | 0,4 | 34,9 | -11 | 3,2 | - |
| **8_eo_di** | 5,3 | 32,0 | 1,7 | 0,2 | 5,7 | -15 | 1,2 | -3 |
| **9_eo_di(1)** | 6,6 | 40,5 | 1,9 | 0,4 | 34,2 | -11 | 3,2 | - |

(1): Modelos simplificados, com a exclusão de um parâmetro.

Dentre os modelos de estireno e DCPD, os que consideravam apenas um tipo de sítio catalítico (8_ed_nd e 8_ed_di) apresentaram a menor função objetivo e parâmetros cinéticos próximos aos encontrados para os modelos similares que admitiram apenas a adsorção de estireno (2_ed_nd e 2_ed_di). Os modelos 9_ed_nd e 9_ed_di, que consideram a adsorção em dois tipos de sítio, apresentaram maiores funções objetivos e valores superiores para as constantes de equilíbrio de adsorção do estireno e do etilbenzeno. Estes modelos forneceram constantes de equilíbrio de adsorção do estireno próximas às estimadas por VALE (2013) e NIJHUIS *et al.* (2013).

Para os modelos de estireno/1-octeno, a constante de equilíbrio de adsorção do estireno e sua constante global foram superiores às estimadas para o conjunto de modelos de estireno/DCPD, devido à hidrogenação preferencial do estireno em relação ao 1-octeno, conforme discutido anteriormente. Também para a mistura de estireno/1-octeno, os modelos 9_eo_nd e 9_eo_di, que admitem a existência de dois tipos de sítio, apresentaram valores superiores para as constantes de equilíbrio de adsorção de estireno e etilbenzeno, assim como foi verificado para a mistura de estireno/DCPD.

Em todos os modelos avaliados, o calor de adsorção do estireno foi negativo, ratificando a conclusão de que a sua adsorção é exotérmica, bem como a adsorção do etilbenzeno. Além disso, conforme já esperado, a constante de equilíbrio de adsorção do estireno foi sempre superior à constante do etilbenzeno, corroborando a literatura, que admite que o estireno possui a adsorção mais significativa dentre os componentes da PYGAS.

A constante de equilíbrio de adsorção do estireno obtida por ABREU *et al.* (2013), para uma mistura contendo estireno, 1,7-octadieno e DCPD, foi de 3,28 L/mol, valor próximo ao encontrado para modelos baseados em um único tipo de sítio (rotulados com “8”). Em relação ao etilbenzeno, VALE (2013) encontrou o valor de 8,41 L/mol para a constante de equilíbrio de adsorção, resultado quase igual ao obtido para o modelo 9_ed_di, mas superior aos valores dos outros modelos avaliados.

ZHOU *et al.* (2007) avaliaram a hidrogenação de uma mistura-modelo da PYGAS, contendo estireno, ciclopentadieno e 1-hexeno em n-heptano, na faixa de 40-70°C. Os autores utilizaram um modelo dissociativo de Langmuir-Hinshelwood e, extrapolando para 80°C seus resultados, obtém-se o valor de 4,3 L/mol para a constante de equilíbrio de adsorção do estireno, valor similar aos estimados para os modelos 3_ed_di e 8_eo_di, que também

consideraram a adsorção dissociativa do hidrogênio. Em outro trabalho desses autores (ZHOU *et al*., 2010), foram estimados parâmetros cinéticos na presença de limitações difusionais intrapartículas e a constante de equilíbrio de adsorção de estireno, extrapolada para 80°C, foi de 32 L/mol, valor próximo ao obtido para os modelos 9_eo_nd e 9_eo_di, porém muito superior aos valores obtidos para os demais modelos. Nos dois trabalhos de ZHOU *et al*. (2007, 2010), a constante de equilíbrio de adsorção do ciclopentadieno foi maior do que a do estireno. Porém, além das diferenças nas condições experimentais, deve-se levar em conta que a molécula de CPD é distinta da molécula de DCPD. Além disso, cabe ressaltar que, em ambos os trabalhos, o grupo aparentemente não considerou o erro experimental e, portanto, os parâmetros cinéticos estimados podem não ter significância estatística.

Os valores estimados por FRAGA (2009) para a constante de equilíbrio de adsorção do estireno variaram entre 21 e 42 L/mol, valores que também são próximos apenas dos obtidos para os modelos 9_eo_nd e 9_eo_di, os quais, dentre os modelos de Langmuir-Hinshelwood de estireno/1-octeno, apresentaram as maiores funções objetivo.

As Figuras 4.47 a 4.50 exibem os ajustes obtidos para os modelos referentes ao par estireno/DCPD e as Figuras 4.51 a 54, os ajustes referentes ao par estireno/1-octeno.

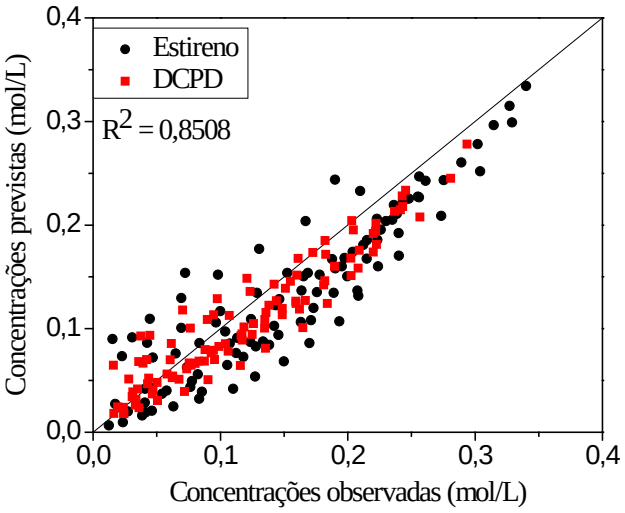



**Figura 4.47: Ajuste do modelo 8_ed_nd**

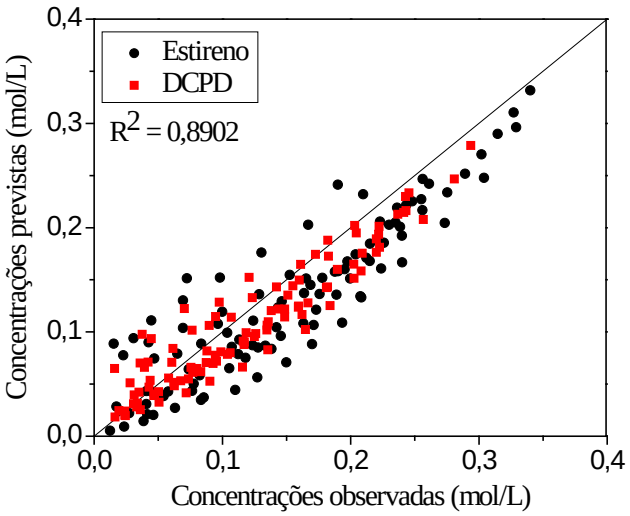



**Figura 4.48: Ajuste do modelo 9_ed_nd (simplificado)**

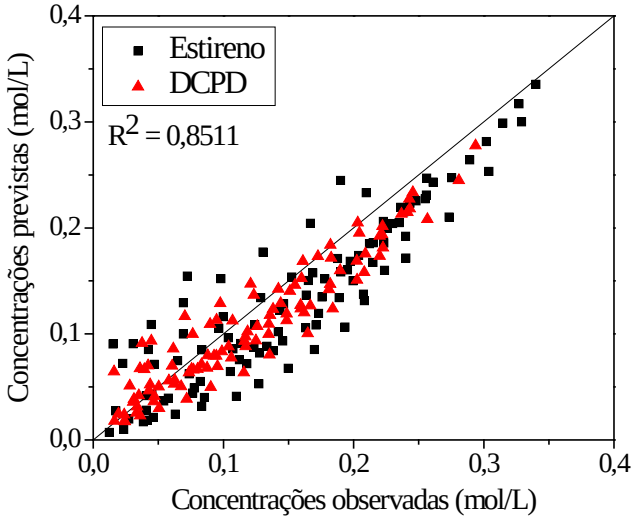



**Figura 4.49: Ajuste do modelo 8_ed_di**

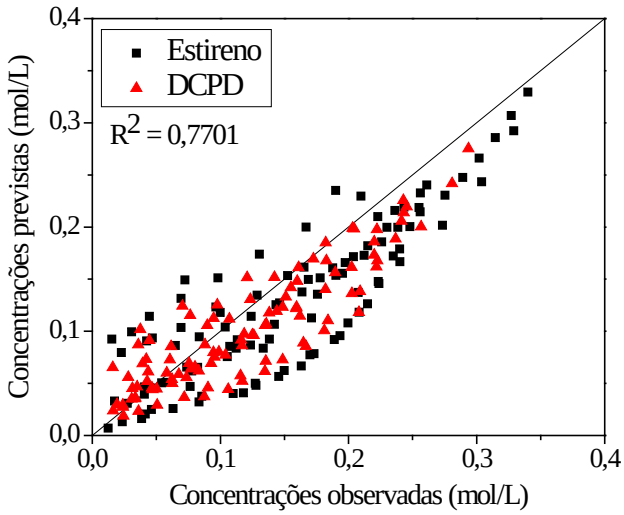



**Figura 4.50: Ajuste do modelo 9_ed_di**

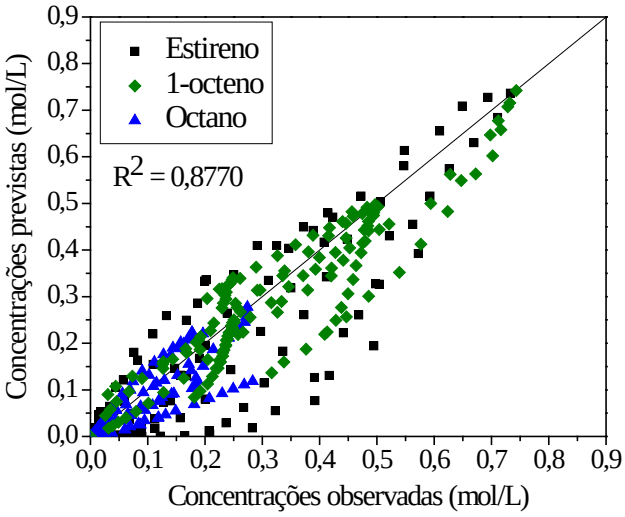



**Figura 4.51: Ajuste do modelo 8_eo_nd (simplificado)**

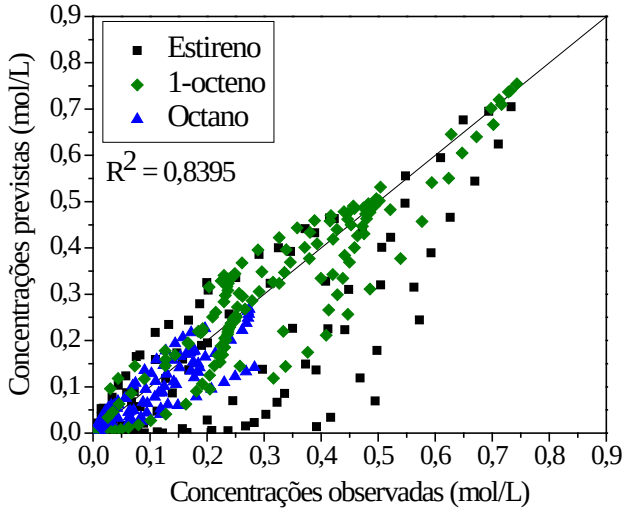



**Figura 4.52: Ajuste do modelo 9_eo_nd (simplificado)**

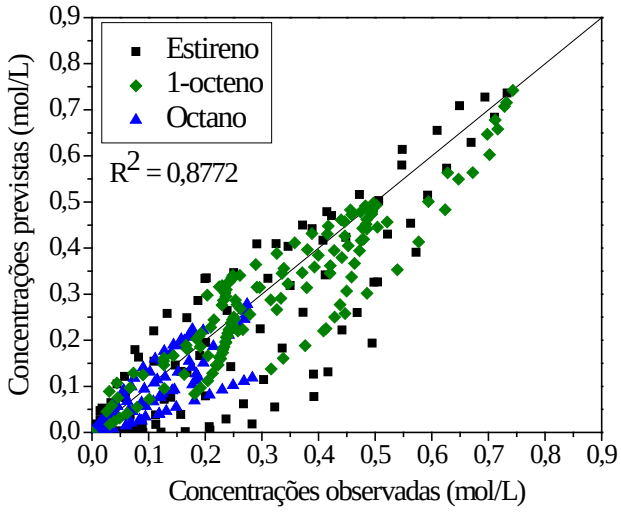



**Figura 4.53: Ajuste do modelo 8_eo_di**

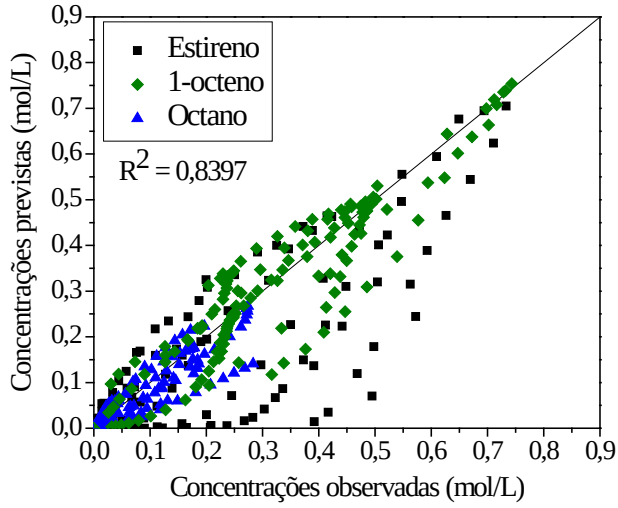



**Figura 4.54: Ajuste do modelo 9_eo_di (simplificado)**

Os modelos de estireno/DCPD com adsorção de estireno e etilbenzeno apresentaram pequena diminuição na função objetivo quando comparados aos modelos que consideraram apenas a adsorção do estireno, e um pequeno ganho no coeficiente de determinação. Para a mistura de estireno/1-octeno, os modelos 8_eo_nd e 8_eo_di apresentaram menores funções objetivos em relação às suas versões que consideram apenas a adsorção do estireno (modelos 2_eo_nd e 2_eo_di); em contrapartida, os modelos 9_eo_nd e 9_eo_di apresentaram maiores funções objetivos. Mesmo com coeficientes de determinação entre 0,84-0,88, os modelos de Langmuir-Hinshelwood para o par estireno/1-octeno não apresentaram ajustes satisfatórios, o que pode estar associado ao forte efeito competitivo nessa mistura, isto é, à intensa inibição da hidrogenação do 1-octeno na presença do estireno.

As menores funções objetivos e os maiores coeficientes de determinação obtidos para todas as versões do modelo 8, que admitem a existência de um único tipo de sítio catalítico, são consistentes com o indicado pela análise das taxas iniciais do estireno, pois o comportamento apresentado foi coerente com modelos de Langmuir-Hinshelwood com potência maior que 1 no denominador.

### 4.3.5 Resumo dos principais resultados de estimação de parâmetros

A Tabela 4.17 exibe um resumo dos principais resultados discutidos, incluindo as constantes globais, as constantes de equilíbrio de adsorção de estireno e do etilbenzeno e também os valores da função objetivo e do coeficiente de determinação obtidos pelos ajustes dos modelos que apresentaram parâmetros com significância estatística.

**Tabela 4.17: Resumo dos principais resultados obtidos via estimação de parâmetros**

| Modelo | $10^{-4}\times F_{obj}$ | Coeficiente de determinação ($R^2$) | $K_{global,est}$ ($L^2/mol\times gcat\times min$) | $K_{global,DCPD}$ ($L^2/mol\times g_{cat}\times min$) | E (kJ/mol) | $k$ a 80° C ($L^2/mol\times gcat\times min$) | $K_{est}$ a 80° C (L/mol) | $Q_{est}$ (kJ/mol) | $K_{etb}$ a 80° C (L/mol) | $Q_{etb}$ (kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1_ed** | 2,7 | 0,85 | - | - | 76 (estireno)<br>44 (DCPD) | 4,8 (estireno)<br>4,0 (DCPD) | - | - | - | - |
| **2_ed_nd** | 2,2 | 0,85 | 8,6 | 6,1 | - | - | 2,1 | -28 | - | - |
| **3_ed_nd** | 2,3 | 0,84 | 9,1 | 6,5 | - | - | 5,6 | -29 | - | - |
| **2_ed_di** | 2,2 | 0,85 | 8,5 | 6,0 | - | - | 1,3 | -28 | - | - |
| **3_ed_di** | 3,1 | 0,76 | 2,5 | 1,9 | - | - | 4,0 | -23 | - | - |
| **8_ed_nd** | 2,1 | 0,85 | 12,1 | 8,4 | - | - | 2,7 | -31 | 1,1 | -41 |
| **9_ed_nd(1)** | 2,2 | 0,89 | 17,5 | 12,0 | - | - | 12,1 | -45 | 5,0 | -58 |
| **8_ed_di** | 2,1 | 0,85 | 11,1 | 7,7 | - | - | 1,5 | -30 | 0,6 | -39 |
| **9_ed_di** | 2,9 | 0,77 | 6,7 | 4,6 | - | - | 12,6 | -33 | 8,9 | -48 |

| Modelo | $10^{-4}\times F_{obj}$ | Coeficiente de determinação ($R^2$) | $K_{global,est}$ ($L^2/mol\times gcat\times min$) | $K_{global,oct,hid}$ ($L^2/mol\times g_{cat}\times min$) | $K_{global,oct,iso}$ ($L^2/mol\times g_{cat}\times min$) | E (kJ/mol) | $k$ a 80° C ($L^2/mol\times gcat\times min$) | $K_{est}$ a 80° C (L/mol) | $Q_{est}$ (kJ/mol) | $K_{etb}$ a 80° C (L/mol) | $Q_{etb}$ (kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1_eo** | 13,4 | 0,66 | - | - | - | 7 (estireno)<br>43 (hid. 1-oct)<br>43 (iso. 1-oct) | 5,9 (estireno)<br>0,4 (hid. 1-oct)<br>0,1 (iso. 1-oct) | - | - | - | - |
| **2_eo_nd** | 6,3 | 0,89 | 51,6 | 2,2 | 0,1 | - | - | 9,6 | -14 | - | - |
| **3_eo_nd** | 6,3 | 0,89 | 53,4 | 2,2 | 0,1 | - | - | 9,8 | -14 | - | - |
| **2_eo_di** | 6,3 | 0,89 | 59,1 | 2,2 | 0,1 | - | - | 10,5 | -12 | - | - |
| **3_eo_di** | 6,3 | 0,89 | 51,8 | 2,2 | 0,1 | - | - | 9,6 | -14 | - | - |
| **8_eo_nd(1)** | 5,3 | 0,88 | 32,8 | 1,7 | 0,2 | - | - | 5,8 | -14 | 1,3 | - |
| **9_eo_nd(1)** | 6,6 | 0,84 | 41,2 | 1,9 | 0,4 | - | - | 34,9 | -11 | 3,2 | - |
| **8_ eo_di** | 5,3 | 0,88 | 32,0 | 1,7 | 0,2 | - | - | 5,7 | -15 | 1,2 | -3 |
| **9_eo_di(1)** | 6,6 | 0,84 | 40,5 | 1,9 | 0,4 | - | - | 34,2 | -11 | 3,2 | - |

(1): Modelos simplificados, com a exclusão de um parâmetro.

### 4.3.6 Seletividade de hidrogenação a partir dos parâmetros estimados

A seletividade entre as reações das olefinas também pode ser calculada como a razão entre as constantes globais estimadas para os modelos cinéticos avaliados (Equação 94). Na Tabela 4.18, são apresentadas as seletividades estimadas para todos os modelos contendo apenas parâmetros significativos. As seletividades para o par estireno/DCPD foram obtidas a 70 °C e, para o par estireno/1-octeno, a 65 °C. Para este último par, a seletividade calculada é a razão entre a constante global do estireno ($K_{global,est}$) e a constante global de hidrogenação do 1-octeno ($K_{global,oct,hid}$).

**Tabela 4.18: Seletividade calculada a partir dos parâmetros $K_{global}$ estimados**

| **Modelo** | **Seletividade estireno/DCPD** |
|---|---|
| 1_ed | 0,88 |
| 2_ed_nd | 0,97 |
| 3_ed_nd | 0,95 |
| 2_ed_di | 0,96 |
| 3_ed_di | 0,93 |
| 8_ed_nd | 0,99 |
| 9_ed_nd (simplificado) | 0,99 |
| 8_ed_di | 0,99 |
| 9_ed_di | 0,98 |
| **Modelo** | **Seletividade estireno/1-octeno** |
| 1_eo | 26,5 |
| 2_eo_nd | 48,9 |
| 3_eo_nd | 51,2 |
| 2_eo_di | 53,7 |
| 3_eo_di | 49,0 |
| 8_eo_nd (simplificado) | 36,9 |
| 9_eo_nd (simplificado) | 35,1 |
| 8_eo_di | 36,6 |
| 9_eo_di (simplificado) | 34,3 |

Para os modelos de estireno/DCPD, as seletividades calculadas foram muito próximas da unidade, exceto para o modelo de lei de potências, que não representa o efeito competitivo pelos sítios catalíticos. Através da metodologia de RADER e SMITH (1962), seletividades próximas da unidade também foram obtidas para esta mistura (Tabela 4.6). Visto que a constante de equilíbrio de adsorção estimada para o DCPD foi desprezível, por mais que a adsorção do estireno seja mais intensa, a velocidade específica da hidrogenação do DCPD deve ser maior do que a do estireno, de modo que o valor da seletividade fique próximo de um. Esta conclusão está de acordo com o fato de o estireno ser a molécula mais recalcitrante da PYGAS, ou seja, a que possui a cinética de hidrogenação mais lenta.

A seletividade calculada a partir dos modelos de estireno/1-octeno variou de acordo com as hipóteses adotadas. Para o modelo de lei de potências, que não considera os efeitos competitivos, a seletividade foi de 26,5; para os modelos que consideraram apenas a adsorção do estireno, a seletividade foi próxima de 51 e, para os modelos que consideraram a adsorção do estireno e do etilbenzeno, a seletividade foi próxima de 36. Este último valor é próximo dos valores obtidos através da metodologia de RADER e SMITH (1962), que forneceu seletividades em torno de 26 (Tabela 4.6). Os elevados valores apresentados são coerentes com o observado na avaliação da competição, na qual se constatou que a hidrogenação do 1-octeno é significativa apenas quando altas conversões de estireno são atingidas. Visto que os valores da constante global de hidrogenação de 1-octeno são baixos, as pequenas variações nos parâmetros estimados entre os diversos modelos resultaram em uma alteração significativa da seletividade de estireno/1-octeno, o que não ocorreu com o par estireno/DCPD.

Diferenças entre as seletividades calculadas com base na proposta de RADER e SMITH (1962) ou a partir de parâmetros estimados para modelos cinéticos podem ser atribuídas ao conjunto de dados experimentais empregado em cada caso. Para a determinação da seletividade através da metodologia de RADER e SMITH (1962), foram usados os dados de hidrogenação de cada mistura individualmente, em uma única condição: com 20 mg de catalisador, a 35 bar e 70 ºC (no caso das misturas de estireno/DCPD) ou 65 ºC (no caso das misturas de estireno/1-octeno). Por outro lado, os parâmetros cinéticos foram estimados utilizando o conjunto completo de dados para cada par de reagentes, ou seja, para diferentes massas de catalisador, pressões de hidrogênio, temperaturas e composições iniciais da mistura reagente.

A metodologia de RADER e SMITH (1962) também foi aplicada a cada par de reagentes (estireno/DCPD ou estireno/1-octeno), considerando os pontos experimentais referentes a todas as misturas simultaneamente, porém nas mesmas condições de reação empregadas para as misturas individuais. Os ajustes obtidos para os pares estireno/DCPD e estireno/1-octeno estão ilustrados, respectivamente, nas Figuras 4.55 e 4.56.

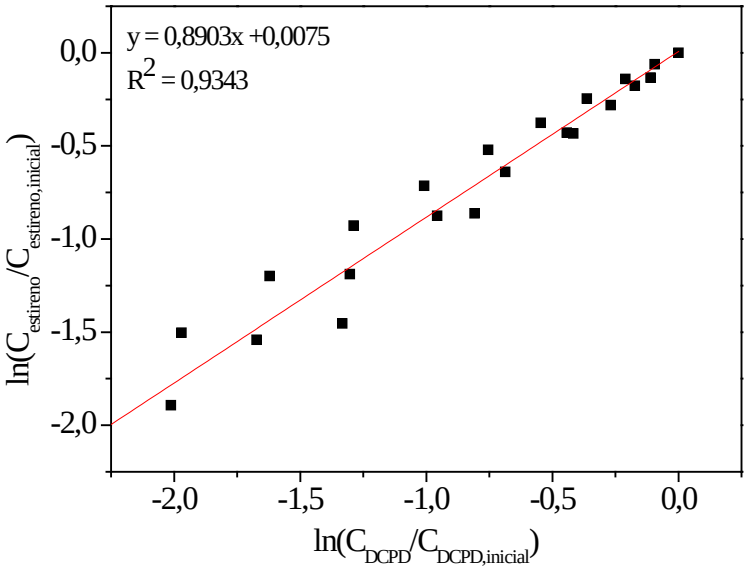



**Figura 4.55: Seletividade calculada para todas as misturas de estireno/DCPD (70°C e 35 bar)**

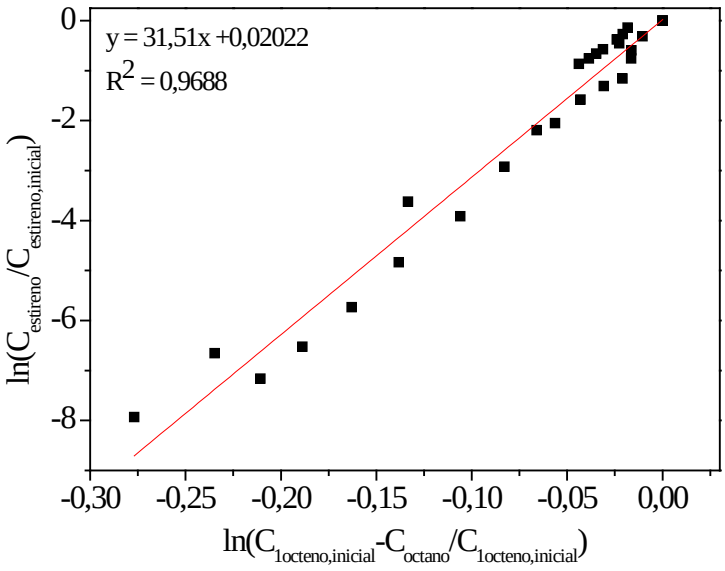



**Figura 4.56: Seletividade calculada para todas as misturas de estireno/1-octeno (65°C e 35 bar)**

Para estireno e DCPD, o valor obtido para a seletividade, de 0,89, é muito próximo ao encontrado através das estimações numéricas (Tabela 4.18). Já para estireno e 1-octeno, o valor da seletividade, de 31,5, é próximo ao obtido para os modelos que consideraram a adsorção do estireno e do etilbenzeno. A semelhança entre os valores calculados através das estimações numéricas e os obtidos pelos ajustes lineares corrobora a interpretação física dos parâmetros estimados para os modelos cinéticos, especialmente para o par estireno/DCPD. Para o par estireno/1-octeno, os modelos mais complexos (considerando a adsorção de estireno e etilbenzeno) foram os que melhor representaram o comportamento de seletividade de hidrogenação indicado pela metodologia de RADER e SMITH (1962), especialmente os modelos que consideravam apenas um tipo de sítio catalítico, pois estes proporcionaram os melhores ajustes aos dados experimentais.

# 5 CONCLUSÕES

Os perfis de conversão dos reagentes e a análise de suas taxas iniciais de reação indicaram que o estireno possui maior constante de equilíbrio de adsorção e, ao mesmo tempo, possui cinética de hidrogenação mais lenta em relação ao DCPD e ao 1-octeno. Foi verificado que a hidrogenação do estireno é preferencial em relação à do 1-octeno, que passa a ser hidrogenado significativamente apenas quando a conversão do estireno atinge cerca de 90%. Para o par estireno/DCPD, foi visto que a hidrogenação de ambos os reagentes ocorre em paralelo, sugerindo uma compensação entre os efeitos da maior constante de equilíbrio de adsorção do estireno e do fato de ele ser mais recalcitrante.

A partir das taxas iniciais, verificou-se que a ordem de reação aparente do DCPD é de 1,6 e a do 1-octeno é de 2,1. Uma ordem de reação aparente do estireno não pode ser calculada, pois o perfil apresentado pelas taxas iniciais não foi monotônico, apresentando um ponto de máximo, o que sugere que a taxa de reação é representada por modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood que apresentam potência maior que 1 em seu denominador.

Modelos cinéticos do tipo lei de potências e Langmuir-Hinshelwood foram ajustados aos dados experimentais, com o intuito de obter, via estimação numérica, os parâmetros cinéticos das reações de hidrogenação. A partir do modelo de lei de potências, verificou-se que as energias de ativação aparentes obtidas para a hidrogenação de estireno, DCPD e 1-octeno estão de acordo com o reportado na literatura. Porém, este tipo de modelo é insatisfatório para representar o comportamento observado, uma vez que não considera a competição pelos sítios catalíticos.

Em relação aos modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood, verificou-se que, para os dados experimentais disponíveis, as constantes de equilíbrio de adsorção de hidrogênio, DCPD e 1-octeno são desprezíveis. Os modelos que apresentaram estes termos foram considerados superparametrizados, nos quais o número de parâmetros era superior ao necessário para descrever o comportamento observado, considerando-se o erro experimental. A incorporação do termo relativo à adsorção do etilbenzeno mostrou que sua constante de equilíbrio de adsorção é inferior à do estireno. Para o par estireno/DCPD, os melhores modelos cinéticos foram os que admitiram a adsorção do estireno e do etilbenzeno, porém com pequena vantagem sobre os modelos que consideraram somente a adsorção do estireno. Por outro lado, para o par estireno/1-octeno, a incorporação da adsorção do etilbenzeno foi

levemente vantajosa para os modelos que consideraram a existência de um único tipo de sítio catalítico, mas não apresentou melhoria para os modelos que adotaram a existência de dois tipos de sítio. Todos os modelos que apresentaram apenas parâmetros com significância estatística indicaram que as adsorções do estireno e do etilbenzeno são exotérmicas, como esperado. Em relação à constante de equilíbrio de adsorção do estireno, para as reações de estireno e DCPD, os valores estimados variaram na faixa 2,1 - 12,6 L/mol e, para as reações de estireno e 1-octeno, esta constante variou entre 5,7 - 34,9 L/mol. As maiores constantes de equilíbrio de adsorção estimadas para o par estireno/1-octeno estão associadas à hidrogenação preferencial do estireno frente ao 1-octeno. Entretanto, mesmo apresentando constantes cinéticas plausíveis, os modelos de estireno/1-octeno não apresentaram ajustes satisfatórios, o que pode estar associado ao intenso efeito competitivo nessa mistura, isto é, à forte inibição da hidrogenação do 1-octeno pelo estireno.

As seletividades de hidrogenação entre estireno/DCPD e entre estireno/1-octeno foram calculadas através de duas metodologias: a partir de regressões lineares dos dados experimentais a 35 bar e 70°C (para as misturas de estireno e DCPD) ou 65°C (para as misturas de estireno e 1-octeno), ou através dos parâmetros cinéticos estimados para os modelos, empregando-se o conjunto completo de dados. Os valores obtidos pelas duas metodologias para estireno e DCPD foram muito próximos para todos os modelos; já para as misturas de estireno e 1-octeno, a seletividade calculada a partir do conjunto restrito de dados aproximou-se dos valores estimados para os modelos que consideraram a adsorção do estireno e do etilbenzeno. Tal concordância corrobora a interpretação física dos parâmetros cinéticos estimados numericamente, conferindo-lhes maior confiabilidade.

# 6 SUGESTÕES

Para o desenvolvimento de trabalhos futuros no tema, sugere-se a realização de um número maior de experimentos em diferentes temperaturas e pressões, permitindo a avaliação de modelos com um maior número de parâmetros. Outra possibilidade seria a elaboração de outras misturas-modelo; por exemplo, misturas ternárias compostas pelos reagentes estudados neste trabalho.

Além disso, sugere-se a inclusão na modelagem cinética de uma equação de balanço do hidrogênio, uma vez que este trabalho considerou constante a concentração de hidrogênio na fase líquida. Esta inclusão permitiria considerar a razão molar $H_2$/reagente, que pode variar ao longo da reação, e isso poderia contribuir para a obtenção de um modelo que descreva melhor a hidrogenação da gasolina de pirólise.

Sugere-se a realização de técnicas de caracterização superficial, como a espectroscopia no infravermelho usando como molécula sonda o monóxido de carbono, para avaliar o tipo de adsorção predominante de CO em paládio. A utilização de reação modelo de desidrogenação de cicloexano para avaliar a quantidade de sítios metálicos ativos também é sugerida.

A realização de ensaios de hidrogenação em um reator de leito gotejante possibilitaria a avaliação de modelos cinéticos em condições mais próximas das adotadas na indústria. O uso de um sistema de reação contínuo permitiria a distinção entre o comportamento de hidrogenação e a possível desativação do catalisador.

É sugerida a utilização de técnicas de planejamento experimental visando à identificação das condições operacionais mais adequadas para permitir uma melhor discriminação dos modelos quanto a sua capacidade de representar o comportamento reacional estudado.

# 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


ABADIE, E. **Processos de Refinação**, apostila do Programa Trainees Petrobras, Rio de Janeiro, 2002.

ABREU, B.N.B.; MODESTO, L.F.A.; TRAVALLONI, L.; SILVA, M.A.P. **Modelagem cinética da hidrogenação da gasolina de pirólise**, Anais do 17° Congresso Brasileiro de Catálise, Gramado, 2013.

AL-NAIMI, S.A.; AL-SAUDDANI, F.T.J.; HALABIA, E.K. **Hydrodynamics and flow regime transition study of trickle bed reactor at elevated temperature and pressure**, Chemical Engineering Research and Design 89 (2011) 930-939.

ANP – Agência Nacional do Petróleo. Disponível em http://www.anp.gov.br. Acesso em abril de 2015.

BADER, J.M.; AXENS, R.; ROLLAND, G. **Use a systematized approach of good practices in pygas hydrogenation via APC,** Hydrocarbon Processing, outubro de 2012. Disponível em: http://www.hydrocarbonprocessing.com/Article/3096424/Use-a-systematized-approach-of-good-practices-in-pygas-hydrogenation-via-APC.html?ArticleId=3096424.

BEN – Balanço Energético Nacional. Disponível em http://www.ben.epe.gov.br. Acesso em junho de 2014.

BOZON-VERDURAS, F.; OMAR, A.; ESCARD, J.; PONTVIENNE, B. **Chemical state and reactivity of supported palladium: characterization by XPS and UV-visible spectroscopy**, Journal of Catalysis 53 (1978) 126-134.

BP STATISTICAL WORLD REVIEW. Disponível em http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/statistical-review-2014/BP-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report.pdf. Acesso em junho 2014.

BRINGUÉ, R.; CADENAS, M.; FITÉ, C.; CUNILL, F. **Study of the oligomerization of 1-octene catalyzed by macroreticular ion-exchange resins,** Chemical Engineering Journal 207-208 (2012) 226-234.

CASTAÑO, P.; PAWELEC, B.; FIERRO, J.L.G.; ARANDES, J.M.; BILBAO, J. **Aromatics reduction of pyrolysis gasoline (PyGas) over HY-supported transition metal catalysts,** Applied Catalysis 315 (2006) 101-113.

CASTAÑO, P.; PAWELEC, B.; FIERRO, J.L.G.; ARANDES, J.M.; BILBAO, J. **Enhancement of pyrolysis gasoline hydrogenation over Pd-promoted Ni/$SiO_2$-$Al_2O_3$ catalysts,** Fuel 86 (2007) 2262-2274.

CHAUVEL, A.; LEFEBVRE, G. **Petrochemical Processes**, vol. 1 – Synthesis-Gas Derivatives and Major Hydrocarbons, Editora Technip, 2ª ed., Paris, 1989.

CHENG, Y-M.; CHANG, J-R.; WU, J-C. **Kinetic study of pyrolysis gasoline hydrogenation over supported palladium catalyst**, Applied Catalysis 24 (1986) 273-285.

DIAS, R.B.; TRAVALLONI, L.; GASPAR, A.B.; SILVA, M.A.P. **Modelagem cinética da hidrogenação de gasolina de pirólise empregando $Pd/Al_2O_3$.** Anais do 16º Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão, 2011.

DOBROVOLNA, Z.; KACER, P.; CERVENY, L. **Competitive hydrogenation in alkene-alkyne-diene systems with palladium and platinum catalyst**, Journal of Molecular Catalysis 130 (1998) 279–284.

ENACHE, D.I.; LANDON, P.; LOK, C.M.; POLLINGTON, S.D.; STITT, E.H. **Direct comparison of a trickle bed and a monolith for hydrogenation of pyrolysis gasoline**, Industrial & Engineering Chemistry Research 44 (2005) 9431-9439.

FERRER, V.; MORONTA, A.; SÁNCHEZ, J.; SOLANO, R.; BERNAL, S.; FINOL, D. **Effect of the reduction temperature on the catalytic activity of Pd-supported catalysts**, Catalysis Today 107-108 (2005) 487-492.

FOGLER, H.S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, Editora LTC, 3ª ed., Rio de Janeiro, 2002.

FRAGA, E.B. **Modelagem de um reator de hidrogenação de gasolina de pirólise industrial**. Dissertação de Mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

GASPAR, A.B.; DIEGUEZ, L.C. **Distribution of chromium species in catalysts supported on $ZrO_2/Al_2O_3$ and performance in dehydrogenation**, Journal of Catalysis 220 (2003) 309-316.

GASPAR, A.B.; SANTOS, G.R.; COSTA, R.S.; SILVA, M.A.P. **Hydrogenation of synthetic PYGAS: effects of zirconia on $Pd/Al_2O_3$**, Catalysis Today 133–135 (2008) 400–405.

HILGEMANN, M. **Uso de modelos multivariados para avaliação do valor de dienos em amostras de gasolina de pirólise**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2005.

HOFFER, B.W.; BONNÉ, R.L.C.; VAN LANGEVELD, A.D.; GRIFFITHS, C.; LOK, C.M.; MOULIJN, J.A. **Enhancing the start-up of pyrolysis gasoline hydrogenation reactors by applying tailored ex situ presulfided $Ni/Al_2O_3$ catalysts**, Fuel 83 (2004) 1–8.

JAVED, A. **The hydrogenation of pyrolysis gasoline (PyGas) over nickel and palladium catalysts**. Tese de doutorado, School of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow, 2012.

KAMINSKY, M.P. Pyrolysis Gasoline Stabilization, **US PATENT** 6824674, 2004.

KRUPKA, J.; SEVERA, Z.; PASEK, J. **Competitive hydrogenation in binary diene systems on a palladium catalyst**, Reaction Kinetics and Catalysis Letters 89 (2006) 359-368.

MACHADO, M.A.; SANTOS, M.B. **Cinética de hidrogenação de estireno utilizando catalisador $Pd\text{-}Ni/Al_2O_3$**. Projeto de Final de Graduação, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

MARTINS, R.L. **Curso de Caracterização de Catalisadores**, IBP, 1992.

MEDEIROS, J.A.C.C. **Enxame de partículas como ferramenta de otimização em problemas complexos de engenharia nuclear.** Tese de doutorado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

MEDEIROS, J.L.; ARAÚJO, O.Q.F.; GASPAR, A.B.; SILVA, M.A.P.; BRITTO, J.M. **A kinetic model for the first stage of PYGAS upgrading**, Brazilian Journal of Chemical Engineering 24 (2007) 119–133.

MOREIRA, F. **Alternativas tecnológicas para a maximização da produção de olefinas leves a partir de petróleos pesados.** Projeto de Final de Graduação, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

NIGAM, K.D.P.; LARACHI, F.; **Process intensification in trickle-bed reactors,** Chemical Engineering Science 60 (2005) 5880-5894.

NIJHUIS, T.A.; DAUTZENBERG, F.M.; MOULIJN, J.A. **Modeling of monolithic and trickle-bed reactors for the hydrogenation of styrene,** Chemical Engineering Science 58 (2003) 1113-1124.

PETZOLD, L. **DASSL code (version 1989)**, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, L316, Po Box 808, Livermore, CA 94559.

PINNA, F.; MENEGAZZO, F.; SIGNORETTO, M.; CANTON, P.; FAGHERAZZI, G.; PERNICONE, N. **Consecutive hydrogenation of benzaldehyde over Pd catalysts: influence of supports and sulfur poisoning**, Applied Catalysis 219 (2001) 195-200.

QIAN, Y.; LIANG, S.; WANG, T.; WANG, Z.; XIE, W.; XU, X. **Enhancement of pyrolysis gasoline hydrogenation over Zn- and Mo-promoted Ni/γ-$Al_2O_3$ catalysts**, Catalysis Communications 12 (2011) 851-853.

RADER, P.; SMITH, H.A. **Competitive catalytic hydrogenation of aromatics**, Journal of the American Chemical Society 84 (1962) 1443-1453.

REUTERS. Disponível em http://www.br.reuters.com. Acesso em abril de 2015.

ROJAS, M.; ZEPPIERI, S. **Simulation of an industrial fixed-bed reactor with cocurrent downflow for hydrogenation of PYGAS**, Catalysis Today 220 (2014) 237-247.

SALVADOR, F.P; LIMA, J.H.B. **Análise do etanol aditivado com gasolina de pirólise durante o estágio de partida a frio**. Monografia, Faculdade de Tecnologia de Santo André, São Paulo, 2011.

SANTOS, G.R. **Hidrogenação de gasolina de pirólise utilizando catalisadores Pd/x$ZrO_2$/$Al_2O_3$**. Projeto de Final de Graduação, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SCHWAAB, M. **Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros**. Dissertação de Mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SCHWAAB, M.; BISCAIA JR., E.C.; MONTEIRO, J.L.; PINTO, J.C. **Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization**, Chemical Engineering Science 63 (2008) 1542-1552.

SMITS, H. **Selective hydrogenation of styrene/1-octene mixtures over a monolithic Pd catalyst,** Reaction Kinetics and Catalysis Letters 60 (1997) 351-356.

SOAVE, G. **Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state**, Chemical Engineering Science 27 (1972) 1197-1203.

TAUSTER, S.; FUNG, S.; GARTEN, R. **Strong metal-support interactions: group VIII noble metals supported on $TiO_2$**, Journal of the American Chemical Society 100 (1978) 170-175.

TESSIER, D.; RAKAI, A.; BOZON-VERDURAZ, F. **Spectroscopic study of the interaction of carbon monoxide with cationic and metallic palladium in palladium-alumina catalysts**, Journal of the Chemical Society 88 (1992) 741-749.

THOMAS, J.E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**, Editora Interciência, 1ª ed., Rio de Janeiro, 2001.

TUKAC, V.; ŠIMÍCKOVÁ, M.; CHYBA, V.; LEDERER, J.; KOLENA, J.; HANIKA, J.; JIRICNÝ, V.; STANEK, V.; STAVÁREK P. **The behavior of pilot trickle-bed reactor under periodic operation**, Chemical Engineering Science 62 (2007) 4891–4895.

URSEANU, M.I.; BOELHOUWER, J.G; BOSMAN, H.J.M; SCHROIJEN, J.C.; KWANT, G. **Estimation of trickle-to-pulse flow regime transition and pressure drop in high-pressure trickle bed reactors with organic liquids**, Chemical Engineering Journal 111 (2005) 5-11.

VALE, C.S.A. **Hidrogenação de gasolina de pirólise empregando catalisadores à base de paládio**. Projeto de Final de Graduação, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

WEN, X.; LI, R.; YANG, Y.; CHEN, J.; ZHANG, F. **An egg-shell type $Ni/Al_2O_3$ catalyst derived from layered double hydroxides precursor for selective hydrogenation of pyrolysis gasoline**, Applied Catalysis A 468 (2013) 204-215.

WOLFFENBUTTEL, B.M.A.; NIJHUIS, T.A.; STANKIEWICZ, A.; MOULIJN, J.A. **Influence of water on fast hydrogenation reactions with monolithic and slurry catalysts**, Catalysis Today 69 (2001) 265-273.

ZENG, T.Y.; ZHOU, Z.M.; ZHU, J.; CHENG, Z.M.; YUAN, P.Q.; YUAN, W.K. **Palladium supported on hierarchically macro-mesoporous titania for styrene hydrogenation**, Catalysis Today 147S (2009) S41-S45.

ZHOU, Z.; CHENG, Z.; CAO, Y.; ZHANG, J.; YANG, D.; YUAN, W. **Kinetics of the selective hydrogenation of pyrolysis gasoline**, Chemical Engineering Technology 30 (2007) 105–111.

ZHOU, Z.; ZENG, T.; CHENG, Z.; YUAN, W. **Kinetics of selective hydrogenation of pyrolysis gasoline over an egg-shell catalyst**, Chemical Engineering Science 65 (2010) 1832–1839.

ZOU, J.-J.; ZHANG, X.; KONG, J.; WANG, L. **Hydrogenation of dicyclopentadiene over amorphous nickel alloy catalyst SRNA-4**, Fuel 87 (2008) 3655–3659.