Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química
Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Hidrogenação de Gasolina de Pirólise: Seletividade e Cinética

Gabriela Teixeira Justino

Dissertação de Mestrado

Orientadores

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

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Março de 2016

Gabriela Teixeira Justino

HIDROGENAÇÃO DE GASOLINA DE PIRÓLISE: SELETIVIDADE E CINÉTICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.
Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Rio de Janeiro
2016

Justino, Gabriela Teixeira.
Hidrogenação de Gasolina de Pirólise: Seletividade e Cinética / Gabriela Teixeira Justino - 2016
152 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2016.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva e Argimiro Resende Secchi

1. Hidrogenação. 2. PYGAS. 3. Modelagem Cinética. 4. Dissertação. (Mestrado – UFRJ/EQ). I. Silva, Mônica Antunes Pereira da e Secchi, Argimiro Resende (Orient.) II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Hidrogenação de Gasolina de Pirólise: Seletividade e Cinética.

HIDROGENAÇÃO DE GASOLINA DE PIRÓLISE: SELETIVIDADE E CINÉTICA

Gabriela Teixeira Justino

Dissertação submetida ao 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.

Aprovada em 11 de março de 2016

Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.
(orientador – presidente da banca)

Argimiro Resende Secchi, D.Sc.
(orientador)

André Luís Alberton, D.Sc.

Fábio Barboza Passos, D.Sc.

Maurício Bezerra de Souza Junior, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Março de 2016

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que me deu forças para superar os desafios encontrados durante a minha jornada.

À minha família, por estar ao meu lado em todos os momentos e por me compreenderem, incentivarem, apoiarem e sustentarem sempre que precisei.

Aos meus amigos pelo apoio de sempre e incentivo para não desistir nunca.

Aos meus orientadores, Mônica Antunes Pereira da Silva e Argimiro Resende Secchi, por toda colaboração, disponibilidade e compreensão sem as quais nada do que foi feito seria possível.

Aos meus companheiros de laboratório, que me auxiliaram diversas vezes na realização das análises cromatográficas.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

JUSTINO, Gabriela Teixeira. **Hidrogenação de Gasolina de Pirólise: Seletividade e Cinética**. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

A gasolina de pirólise é um subproduto da pirólise da nafta de petróleo, composta majoritariamente por aromáticos do grupo BTX (benzeno, tolueno e xilenos), estando também presentes estireno e mono e diolefinas. Como possui alto nível de octanagem, a gasolina de pirólise pode ser inserida no *pool* da gasolina. Contudo, sua utilização é dificultada pela presença de compostos formadores de goma, os quais são removidos através de hidrogenação. Inicialmente, o estireno foi utilizado como molécula-modelo por ser um dos componentes menos reativos a serem removidos da gasolina de pirólise. Em etapa posterior, foi adicionado à mistura reacional 1,7-octadieno, como representante das diolefinas presentes na gasolina de pirólise. Os experimentos foram realizados em reator batelada a temperatura e pressão constantes, variando-se a pressão e a temperatura utilizadas nas faixas de 25–55 bar e 60–100 ºC, respectivamente. Estas condições foram selecionadas para reduzir os efeitos difusivos. Modelos de lei de potências e de Langmuir-Hinshelwood foram utilizados para descrever a hidrogenação de estireno e da mistura estireno/1,7-octadieno empregando o catalisador Pd/Al_2O_3. Analisaram-se modelos de Langmuir-Hinshelwood que consideram a adsorção do hidrogênio dissociativa e não dissociativa, também observando a existência de um ou dois tipos de sítios catalíticos. Para estimação dos modelos cinéticos foi utilizado o *software* EMSO. Os parâmetros dos modelos cinéticos foram estimados usando o método DIRECT de otimização global. O modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood que propõe a adsorção de hidrogênio e compostos orgânicos em dois tipos de sítios e considera a adsorção do hidrogênio dissociativa resultou em um melhor ajuste aos dados experimentais para a hidrogenação da mistura. A análise da seletividade comprovou a maior afinidade do estireno aos sítios catalíticos, apesar de sua cinética de hidrogenação ser mais lenta que a do 1,7-octadieno.

Palavras-chave: Hidrogenação. Gasolina de pirólise. Modelagem cinética.

JUSTINO, Gabriela Teixeira. **Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline: Selectivity and Kinetics**. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Pyrolysis gasoline is a fraction obtained from pyrolysis of naphtha, composed mainly by aromatic hydrocarbons from the BTX group (benzene, toluene and xylene), but styrene and mono and diolefins are also present. As it has a high octane number, pyrolysis gasoline can be included in commercial gasoline. However, the presence of gum-forming compounds hampers its use. These compounds must be removed previously through hydrogenation. Initially, styrene was used as a representative molecule because it is one of the less reactive compounds that need to be removed from pyrolysis gasoline. Later, 1,7-octadiene was introduced to the reactional mixture as a representative of the diolefins. The experiments were carried out in a batch reactor in constant temperature and pressure. The conditions used in each experiment varied between 25–55 bar and 60–100 ºC for pressure and temperature, respectively. These conditions were selected to reduce diffusive effects. Kinetic models based on power law and Langmuir-Hinshelwood were tested as description for styrene and 1,7-octadiene hydrogenation over Pd/Al_2O_3 catalyst. The evaluations included Langmuir-Hinshelwood models that consider dissociative and non-dissociative the adsorption of hydrogen. Models considering the existence of one or two types of catalytic sites were also observed. For the estimation, the software EMSO was used. The DIRECT method of global optimization was used to estimate the kinetic parameters. The Langmuir-Hinshelwood model that proposes the adsorption of hydrogen and organic compounds on two types of catalytic sites and considers dissociative the hydrogen adsorption was the best fit to the experimental data. Selectivity analysis corroborates that styrene has a greater affinity to the catalytic sites, although its hydrogenation occurs at a slower rate than that of 1,7-octadien.

Keywords: Hydrogenation. Pyrolysis gasoline. Kinetic modeling.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 17

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20

2.1. OBTENÇÃO DA GASOLINA DE PIRÓLISE 20

2.2. HIDROTRATAMENTO DA GASOLINA DE PIRÓLISE 21

2.3. CATALISADORES 22

2.4. ESTUDOS CINÉTICOS 26

2.5. COMPETIÇÃO NA HIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS INSATURADOS 34

3. MATERIAIS E MÉTODOS 39

3.1. TESTES CATALÍTICOS 39

3.1.1. Catalisador de Paládio 39

3.1.2. Reagentes 39

3.1.3. Descrição da Unidade 41

3.1.4. Procedimento Experimental 42

3.2. MODELAGEM CINÉTICA 45

3.2.1. Modelos de Lei de Potências 46

3.2.2. Modelos de Langmuir-Hinshelwood 46

3.2.2.1. Adsorção dos reagentes em um único tipo de sítio catalítico 48

3.2.2.2. Adsorção dos reagentes em diferentes sítios catalíticos 51

3.2.3. Efeito da Temperatura 55

3.3. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS 56

3.4. SELETIVIDADE DA HIDROGENAÇÃO 58

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 60

4.1. HIDROGENAÇÃO DE ESTIRENO 60

4.1.1. Resultados Preliminares 60

4.1.2. Modelo de Lei de Potências 62

4.1.3. Modelos de Langmuir-Hinshelwood 64

4.2. HIDROGENAÇÃO DE ESTIRENO E 1,7-OCTADIENO 75

4.2.1. Resultados preliminares 75

4.2.2. Modelo de Lei de Potências 80

4.2.3. Modelos de Langmuir-Hinshelwood 81

4.2.4. Competição e Seletividade na Hidrogenação 97

5. CONCLUSÕES 105

6. SUGESTÕES 107

7. REFERÊNCIAS 108

ANEXO A. AJUSTE DA TEMPERATURA PARA OS EXPERIMENTOS DA PARTE I 114

ANEXO B. AJUSTE DA TEMPERATURA PARA OS EXPERIMENTOS DA PARTE II 115

ANEXO C. SIGNIFICÂNCIA DOS PARÂMETROS E MATRIZES DE CORRELAÇÃO PARA OS MODELOS DA PARTE I 118

ANEXO D. PREDIÇÃO DO MODELO D_1_S PARA A PARTE I 131

ANEXO E. SIGNIFICÂNCIA DOS PARÂMETROS E MATRIZES DE CORRELAÇÃO PARA OS MODELOS DA PARTE II 132

ANEXO F. PREDIÇÃO DO MODELO D_2_SA PARA A PARTE II 144

ANEXO G. PREDIÇÃO DO MODELO D_2_SC PARA A PARTE II 156

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1: Esquema simplificado de HDT da gasolina de pirólise (adaptado de FRAGA, 2009). 22

Figura 2-2: Evolução temporal dos estudos catalíticos. 24

Figura 2-3: Evolução temporal dos estudos cinéticos. 32

Figura 2-4: Evolução temporal dos estudos sobre hidrogenação competitiva. 37

Figura 2-5: Reação de hidrogenação do estireno. 38

Figura 2-6: Rede de reações da hidrogenação e isomerização do 1,7-octadieno. 38

Figura 3-1: Esquema do processo de purificação de estireno (adaptado de VALE, 2013). 40

Figura 3-2: Unidade de reação. 41

Figura 3-3: Esquema simplificado da unidade de reação. 42

Figura 3-4: Nomenclatura adotada para os modelos de Langmuir-Hinshelwood. 48

Figura 4-1: Tréplicas da hidrogenação de estireno (Mistura 1, T = 80 ºC, P = 35 bar). 61

Figura 4-2: Perfis de concentração (Mistura 1, T = 80 ºC, P = 35 bar). 61

Figura 4-3: Conversão em função da temperatura (Mistura 1, P = 35 bar). 62

Figura 4-4: Ajuste do modelo LP_I para hidrogenação do estireno. 64

Figura 4-5: Ajuste do modelo ND_1_Sa. 66

Figura 4-6: Ajuste do modelo D_1_S. 66

Figura 4-7: Ajuste do modelo D_2_Sa. 67

Figura 4-8: Ajuste do modelo ND_1_SEb. 71

Figura 4-9: Ajuste do modelo D_1_SEb. 71

Figura 4-10: Ajuste do modelo ND_2_SEb. 72

Figura 4-11: Ajuste do modelo D_2_SEb. 72

Figura 4-12: Predição do modelo D_1_S para 80 ºC e 35 bar. 75

Figura 4-13: Conversão de estireno em triplicata (Mistura 6, T = 80ºC, P = 35bar). 76

Figura 4-14: Conversão de 1,7-octadieno em triplicata (Mistura 6, T = 80ºC, P = 35bar). 76

Figura 4-15: Perfis de concentração de estireno e etilbenzeno (Mistura7, T = 100 ºC, P = 35 bar). 77

Figura 4-16: Perfis de concentração de1,7-octadieno e seus produtos (Mistura 7, T = 100ºC, P = 35 bar). 77

Figura 4-17: Efeito da temperatura – conversão do estireno (Mistura 6, P = 35 bar). 78

Figura 4-18: Efeito da temperatura – conversão do 1,7-octadieno (Mistura 6, P = 35 bar). 78

Figura 4-19: Efeito da pressão – conversão de estireno (Mistura 6, T = 100 ºC). 79

Figura 4-20: Efeito da pressão – conversão de 1,7-octadieno (Mistura 6, T = 100ºC). 79

Figura 4-21: Ajuste do modelo LP_II para hidrogenação de estireno/1,7-octadieno. 81

Figura 4-22: Ajuste do modelo ND_1_Sa para a reação estireno/1,7-octadieno. 85

Figura 4-23: Ajuste do modelo D_1_Sa para a reação estireno/1,7-octadieno. 85

Figura 4-24: Ajuste do modelo ND_2_Sb para a reação estireno/1,7-octadieno. 86

Figura 4-25: Ajuste do modelo D_2_Sa para a reação estireno/1,7-octadieno. 86

Figura 4-26: Ajuste do modelo ND_1_SD. 89

Figura 4-27: Ajuste do modelo D_1_SD. 89

Figura 4-28: Ajuste do modelo ND_2_SD. 90

Figura 4-29: Ajuste do modelo D_2_SDa. 90

Figura 4-30: Predição do modelo D_2_Sa para estireno e etilbenzeno. 91

Figura 4-31: Predição do modelo D_2_Sa para as diolefinas. 91

Figura 4-32: Predição do modelo D_2_Sa para as mono-olefinas. 92

Figura 4-33: Predição do modelo D_2_Sa para octano. 92

Figura 4-34: Predição do modelo D_2_Sc para estireno e etilbenzeno. 93

Figura 4-35: Predição do modelo D_2_Sc para mono e diolefinas. _____94

Figura 4-36: Predição do modelo D_2_Sc para octano._____94

Figura 4-37: Comparação entre as predições para concentração de estireno. ____95

Figura 4-38: Comparação entre as predições para concentração de etilbenzeno. _95

Figura 4-39: Comparação entre as predições para concentração de diolefinas. ___96

Figura 4-40: Comparação entre as predições para concentração de mono-olefinas. _____96

Figura 4-41: Comparação entre as predições para concentração de octano. _____97

Figura 4-42: Conversão de estireno e 1,7-octadieno (Mistura 5, T=60ºC, P=35bar). 98

Figura 4-43: Conversão de estireno e 1,7-octadieno (Mistura 5, T=80ºC, P=35bar). 98

Figura 4-44: Conversão de estireno e 1,7-octadieno (Mistura 5, T=100ºC, P=35bar). _____99

Figura 4-45: Perfil de concentração (Mistura 5, T=100ºC, P=55bar)._____99

Figura 4-46: Ajuste de seletividade (Mistura 5, T=80ºC, P=35bar). _____101

Figura 4-47: Ajuste de seletividade (Mistura 6, T=80ºC, P=35bar). _____101

Figura 4-48: Ajuste de seletividade (Mistura 7, T=80ºC, P=35bar). _____102

Figura D-1: Predição do modelo para condição de 60 °C e 35 bar._____131

Figura D-2: Predição do modelo para condição de 100 °C e 35 bar._____131

Figura F-1: Predição do modelo para condição de 60 °C e 25 bar. _____145

Figura F-2: Predição do modelo para condição de 60 °C e 35 bar. _____146

Figura F-3: Predição do modelo para condição de 60 °C e 45 bar. _____147

Figura F-4: Predição do modelo para condição de 60 °C e 55 bar. _____148

Figura F-5: Predição do modelo para condição de 80 °C e 25 bar. _____149

Figura F-6: Predição do modelo para condição de 80 °C e 45 bar. _____150

Figura F-7: Predição do modelo para condição de 80 °C e 55 bar. _____151

Figura F-8: Predição do modelo para condição de 80 °C e 25 bar. _____152

Figura F-9: Predição do modelo para condição de 100 °C e 35 bar. _____153

Figura F-10: Predição do modelo para condição de 100 °C e 45 bar. _____154

Figura F-11: Predição do modelo para condição de 100 °C e 55 bar. _____155

Figura G-1: Predição do modelo para condição de 60 °C e 25 bar._____157

Figura G-2: Predição do modelo para condição de 60 °C e 35 bar._____158

Figura G-3: Predição do modelo para condição de 60 °C e 45 bar._____159

Figura G-4: Predição do modelo para condição de 60 °C e 55 bar._____160

Figura G-5: Predição do modelo para condição de 80 °C e 25 bar._____161

Figura G-6: Predição do modelo para condição de 80 °C e 45 bar._____162

Figura G-7: Predição do modelo para condição de 80 °C e 55 bar._____163

Figura G-8: Predição do modelo para condição de 100 °C e 25 bar._____164

Figura G-9: Predição do modelo para condição de 100 °C e 35 bar._____165

Figura G-10: Predição do modelo para condição de 100 °C e 45 bar._____166

Figura G-11: Predição do modelo para condição de 100 °C e 55 bar._____167

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1: Composição típica da gasolina de pirólise. 20

Tabela 2-2: Energias de ativação encontradas na literatura. 33

Tabela 2-3: Entalpias de adsorção encontrados na literatura. 33

Tabela 3-1: Composição das misturas-modelo. 40

Tabela 3-2: Planejamento experimental da Parte I. 44

Tabela 3-3: Planejamento experimental da Parte II. 44

Tabela 3-4: Equações de taxa de reação para os modelos de lei de potências. 46

Tabela 3-5: Hipóteses utilizadas nos modelos Langmuir-Hinshelwood. 47

Tabela 3-6: Simplificações utilizadas nos modelos Langmuir-Hinshelwood. 47

Tabela 3-7: Mecanismo das reações de hidrogenação. 48

Tabela 3-8: Mecanismo das reações de isomerização. 49

Tabela 3-9: Taxa de reação em um único tipo de sítio catalítico – Parte I. 50

Tabela 3-10: Taxa de reação em um único tipo de sítio catalítico – Parte II. 51

Tabela 3-11: Mecanismo das reações de hidrogenação. 52

Tabela 3-12: Mecanismo das reações de isomerização. 52

Tabela 3-13: Taxa de reação em dois tipos de sítios catalíticos – Parte I. 54

Tabela 3-14: Taxa de reação em dois tipos de sítios catalíticos – Parte II. 54

Tabela 3-15: Concentração de hidrogênio na fase líquida. 58

Tabela 4-1: Resultados para o modelo de lei de potências. 62

Tabela 4-2: Parâmetros estimados para os modelos em que $KH = K7 = 0$. 65

Tabela 4-3: Entalpias de adsorção do estireno para modelos em que $KH = K7 = 0$. 65

Tabela 4-4: Parâmetros estimados para os modelos em que $K7 = 0$. 67

Tabela 4-5: Energia de ativação e entalpias de adsorção para modelos com $K7 = 0$. 68

Tabela 4-6: Parâmetros estimados para os modelos em que $KH = 0$. _____69

Tabela 4-7: Entalpias de adsorção para os modelos considerando$KH = 0$. _____70

Tabela 4-8: Parâmetros estimados para modelos com todos Kj. _____73

Tabela 4-9: Energia de ativação e entalpia de adsorção para modelos com todos Kj. _____74

Tabela 4-10:Parâmetros estimados para o modelo LP_II. _____80

Tabela 4-11:Parâmetros estimados para o modelo ND_1_S. _____82

Tabela 4-12:Parâmetros estimados para o modelo D_1_S._____82

Tabela 4-13:Parâmetros estimados para o modelo ND_2_S. _____83

Tabela 4-14:Parâmetros estimados para o modelo D_2_S._____83

Tabela 4-15:Entalpia de adsorção do estireno. _____84

Tabela 4-16:Parâmetros estimados para os modelos que consideram significativa a adsorção de estireno e diolefinas. _____87

Tabela 4-17:Energia de ativação de isomerização e entalpias de adsorção._____88

Tabela 4-18: Parâmetros estimados para os modelos D_2_S simplificados._____93

Tabela 4-19: Taxas iniciais de estireno e 1,7-octadieno. _____100

Tabela 4-20: Seletividade estireno/1,7-octadieno das misturas. _____102

Tabela 4-21: Razão entre taxas iniciais e entre constantes de equilíbrio de adsorção a 80 ºC. _____102

Tabela 4-22: Seletividade estireno/1,7-octadieno segundo os parâmetros estimados. _____103

Tabela A-1: Ajuste polinomial da temperatura para os experimentos da Parte I.__114

Tabela B-1: Ajuste polinomial da temperatura para os experimentos com a Mistura 5 da Parte II. _____115

Tabela B-2: Ajuste polinomial da temperatura para os experimentos com a Mistura 6 da Parte II. _____116

Tabela B-3: Ajuste polinomial da temperatura para os experimentos com a Mistura 7 da Parte II. _____117

NOMENCLATURA

Símbolo	Descrição
S	sítio catalítico ativo livre
S'	sítio catalítico ativo livre para adsorção de hidrogênio
i	reagente orgânico livre na fase líquida
j	composto orgânico presente no sistema
P	produto livre na fase líquida
$i \cdot S$	reagente orgânico adsorvido no sítio catalítico
$P \cdot S$	produto adsorvido no sítio catalítico
$H \cdot S$	hidrogênio adsorvido no sítio catalítico
$\theta \cdot S$	intermediário de reação adsorvido no sítio catalítico
γ	coeficiente estequiométrico do sítio ativo no qual ocorre adsorção do hidrogênio
$r_{i_{ads}}$	taxa de adsorção do reagente orgânico
$r_{H_{ads}}$	taxa de adsorção de hidrogênio
$r_{P_{des}}$	taxa de dessorção do produto
r_i	taxa de hidrogenação do reagente i
$r_{iso,i}$	taxa de isomerização do reagente i
$k_{i,ads}$	velocidade específica de adsorção do reagente i
$k'_{i,ads}$	velocidade específica de dessorção do reagente i
k_i	velocidade específica de hidrogenação do reagente i
$k_{iso,i}$	velocidade específica de isomerização do reagente i
K_j	constante de equilíbrio de adsorção do composto orgânico j
C_i	concentração do reagente ou produto i na fase líquida
$C_{i \cdot S}$	concentração do reagente ou produto i adsorvido nos sítios catalíticos
$C_{H_2/\gamma \cdot S}$	concentração do hidrogênio adsorvido nos sítios catalíticos
C_S	concentração de sítios ativos livres no catalisador
C_t	concentração de sítios ativos totais no catalisador
X_i	conversão do reagente i

r_i^0	taxa inicial de hidrogenação do reagente i
C_{est}^0	concentração inicial de estireno
C_{oct}^0	concentração inicial de 1,7-octadieno
$C_{j,k,t}^e$	concentração experimental do composto j, no experimento k, na amostra t
$C_{j,k,t}^e$	concentração prevista do composto j, no experimento k, na amostra t
σ_i	desvio padrão de $C_{j,k,t}^e$
LP	modelo cinético de lei de potências
LH	modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood
WHSV	Weight Hour Space Velocity (velocidade espacial horária mássica)

1. Introdução

A demanda energética mundial aumenta consideravelmente a cada ano. No Brasil, a previsão de crescimento dessa demanda é de 2,2% ao ano até 2050 (EPE, 2014). Em 2015, foram produzidos em média 2,25 milhões de barris de petróleo por dia no Brasil (ANP, 2016) e a expectativa da Petrobras é aumentar sua capacidade de refino para 3,6 milhões de barris por dia até 2020.

A nafta é um dos principais produtos do refino do petróleo. Em virtude de sua composição (cicloalcanos, isoparafinas, aromáticos e seus derivados alquilados), ela é utilizada como matéria-prima pela indústria petroquímica (ANP, 2016). Um dos principais processos realizados com a nafta é sua pirólise, cujo principal objetivo é a obtenção de olefinas monoméricas de elevado valor agregado, sendo também obtido um subproduto energeticamente relevante conhecido como gasolina de pirólise (PYGAS).

A gasolina automotiva comercial é composta por hidrocarbonetos na faixa de C5 a C12 das classes de parafinas, olefinas, aromáticos e naftênicos e atende a aproximadamente 29% do consumo veicular do Brasil (FREIRE, 2015). Já a gasolina de pirólise também é composta por hidrocarbonetos C5 a C12, majoritariamente os aromáticos do grupo BTX (benzeno, tolueno, xilenos). Estão também presentes mono e diolefinas. Sendo assim, esse subproduto da pirólise da nafta apresenta elevada octanagem, justificando sua inserção no *pool* da gasolina automotiva comercial (NIJHUIS *et al*. 2003; CASTAÑO *et al.*, 2007).

A recente crise no mercado de petróleo também torna atrativa a inserção de subprodutos em produtos de alta rentabilidade. A desvalorização de 70% no preço do barril de petróleo desde o meio de 2014 (REUTERS, 2016) leva à busca de alternativas que agreguem valor ao processo produtivo. A inserção da PYGAS na gasolina comercial é uma dessas alternativas.

Entretanto, compostos como estireno e diolefinas são formadores de goma e dificultam a utilização da gasolina de pirólise no *pool* da gasolina comercial (NIJHUIS *et al.*, 2003). Além disso, compostos sulfurados e nitrogenados presentes na PYGAS também precisam ser removidos antes da sua utilização (ALI, 2012). As mudanças

na legislação ambiental brasileira também exigem níveis cada vez menores de hidrocarbonetos aromáticos na gasolina, fazendo com que suas remoções antes do uso se tornem cada vez mais necessárias (GASPAR *et al.*, 2008).

A hidrogenação seletiva desses compostos formadores de goma, a qual ocorre em dois estágios (CHENG *et al.*, 1986; ROJAS e ZEPPIERI, 2014), é o melhor modo de realizar sua remoção. No primeiro estágio, são hidrogenados seletivamente estireno e diolefinas em catalisadores de paládio e condições brandas de temperatura (CHENG *et al.*, 1986; MEDEIROS *et al.*, 2007). No segundo, utilizando temperaturas mais elevadas (MOSTOUFI *et al.*, 2005), são removidos os compostos sulfurados e as mono-olefinas. Catalisadores regeneráveis de cobalto e molibdênio são empregados nesse segundo estágio (GASPAR *et al.*, 2008).

É notável que a hidrogenação de mono-olefinas quase não ocorre no primeiro estágio, começando apenas após um significativo decréscimo na concentração de diolefinas. Isso ocorre em virtude da maior afinidade das diolefinas pelos sítios de paládio em relação às mono-olefinas (KAMINSKY, 2004).

O primeiro estágio de hidrotratamento é suficiente para adequar a PYGAS para uso combustível na gasolina. O segundo estágio é empregado, normalmente, como pré-processamento para o uso da PYGAS em extração de aromáticos. No Brasil, contudo, esse estágio se faz necessário em virtude da legislação ambiental, que requer baixas concentrações de compostos aromáticos e sulfurados na gasolina (CHENG *et al.*, 1986; ALI, 2012).

O conhecimento do comportamento cinético das reações de hidrogenação da PYGAS é fundamental para o entendimento geral do processo, fornecendo informações importantes para a otimização do processo, podendo levar à produção de combustíveis com teores cada vez menores de compostos sulfurados e formadores de goma.

Dentre os constituintes da PYGAS, o estireno é um dos componentes menos reativos que precisa ser removido e o 1,7-octadieno é um componente representativo da família das diolefinas. Portanto, esse trabalho teve como objetivo o entendimento e avaliação dos modelos cinéticos que melhor retratam a hidrogenação do estireno e do 1,7-octadieno, cujos parâmetros foram estimados e

comparados com a literatura. A competição entre os compostos pelos sítios catalíticos também foi estudada.

Para tanto, é apresentada no Capítulo 2 uma revisão bibliográfica, abordando o processo de obtenção da gasolina de pirólise e os estudos catalíticos realizados a respeito de sua hidrogenação. No Capítulo 3, é exposta a metodologia experimental e de estimação de parâmetros utilizadas. Os resultados obtidos para a hidrogenação de estireno e 1,7-octadieno são detalhados no Capítulo 4. Por fim, os Capítulos 5 e 6 apresentam as conclusões e sugestões para trabalhos futuros, respectivamente.

2. Revisão Bibliográfica

Nesse capítulo, são apresentados os processos de obtenção e hidrotratamento da gasolina de pirólise, incluindo os catalisadores utilizados. Os estudos catalíticos e modelos cinéticos encontrados na literatura para esse processo são detalhados.

2.1. Obtenção da Gasolina de Pirólise

O processo de pirólise da nafta consiste na decomposição de hidrocarbonetos saturados na presença de vapor d'água em elevadas temperaturas. Também ocorrem reações entre radicais livres que formam compostos insaturados de interesse econômico (ZDONIK *et al.*, 1966). Etileno, propileno e olefinas C4 são os principais produtos da pirólise da nafta e são considerados a base da indústria petroquímica em virtude de suas diversas possíveis aplicações (WITTCOFF *et al.*, 2004). Um subproduto formado nesse processo é a gasolina de pirólise. Normalmente, o rendimento desse processo para as olefinas e a PYGAS é de 35,4% e 16,1% em massa, respectivamente (CASTAÑO *et al.*, 2006).

A composição típica da gasolina de pirólise é apresentada na Tabela 2-1. Ela é uma carga altamente instável (CHENG *et al.*, 1986) em virtude do alto teor de estireno e dienos conjugados, como 1,3-pentadieno, isopreno e ciclopentadieno. Também estão presentes em sua composição os já mencionados compostos aromáticos BTX, fenilciclopenteno, fenilmetilciclopenteno, metilestireno e dimetilciclopentadieno.

Tabela 2-1: Composição típica da gasolina de pirólise.

Componentes	Composição (% m/m)
Parafinas+naftênicos	14
Olefinas + diolefinas	8
Aromáticos BTX	5
Estireno/C9 + outros aromáticos	73

(Adaptado de MEDEIROS *et al.*, 2007).

2.2. Hidrotratamento da Gasolina de Pirólise

A estabilização da gasolina de pirólise via hidrotratamento ocorre em dois estágios. No primeiro, alvo de estudo desse trabalho, estireno e diolefinas sofrem hidrogenação seletiva. No segundo, são hidrogenadas as mono-olefinas e removidos os compostos sulfurados.

As reações do primeiro estágio alcançam conversões de aproximadamente 90% e ocorrem em fase líquida. As condições de temperatura são mantidas brandas para evitar a formação de goma e coque, os quais promovem a desativação do catalisador.

As condições reacionais utilizadas estão nas faixas de 20 a 40 bar de pressão, 50 a 130 ºC de temperatura e 1,5 a5 h^{-1} de velocidade espacial (MEDEIROS *et al.*, 2007). É empregado um reator de leito gotejante operando de modo adiabático, formado por um leito fixo de partículas de catalisador sólido. Através desse leito, escoam duas correntes em fluxo co-corrente, uma líquida e outra gasosa (HIGHFILL *et al.*, 2001).

Nesse estágio, os catalisadores utilizados são, normalmente, à base de metais do grupo VIII suportados em alumina. A elevada atividade dos catalisadores de paládio faz com que eles sejam os mais utilizados industrialmente (ZENG *et al.*, 2009). Catalisadores mais baratos à base de níquel também são utilizados. Contudo, eles necessitam de elevadas temperaturas de redução e são menos reativos que os catalisadores de paládio (ENACHE *et al.*, 2005), apesar de sua resistência à desativação por enxofre ser um ponto em seu favor. Os catalisadores apresentam maior afinidade a olefinas e acetilênicos para adsorção, impedindo a hidrogenação significativa de mono-olefinas e aromáticos (KAMINSKY, 2004).

O segundo estágio do hidrotratamento da gasolina de pirólise busca remover os compostos sulfurados e converter as mono-olefinas e aromáticos (MOSTOUFI *et al.*, 2005), os quais são removidos posteriormente em coluna estabilizadora. Também é possível a hidrogenação das diolefinas remanescentes. As condições de pressão empregadas são similares às do primeiro estágio, na faixa de 20 a 40 bar. A temperatura, contudo, é mais elevada. A reação ocorre em fase vapor com temperatura de entrada superior a 230 ºC.

O reator normalmente utilizado nesse estágio é de leito fixo e possui dois compartimentos, operando também de forma adiabática. Catalisadores à base de cobalto, níquel, molibdênio e tungstênio, geralmente combinados e suportados em alumina são empregados na hidrogenação das mono-olefinas (HOFFER *et al*., 2004; PAWELEC *et al*., 2007).

A Figura 2-1 apresenta um diagrama simplificado do processo de hidrotratamento da gasolina de pirólise.

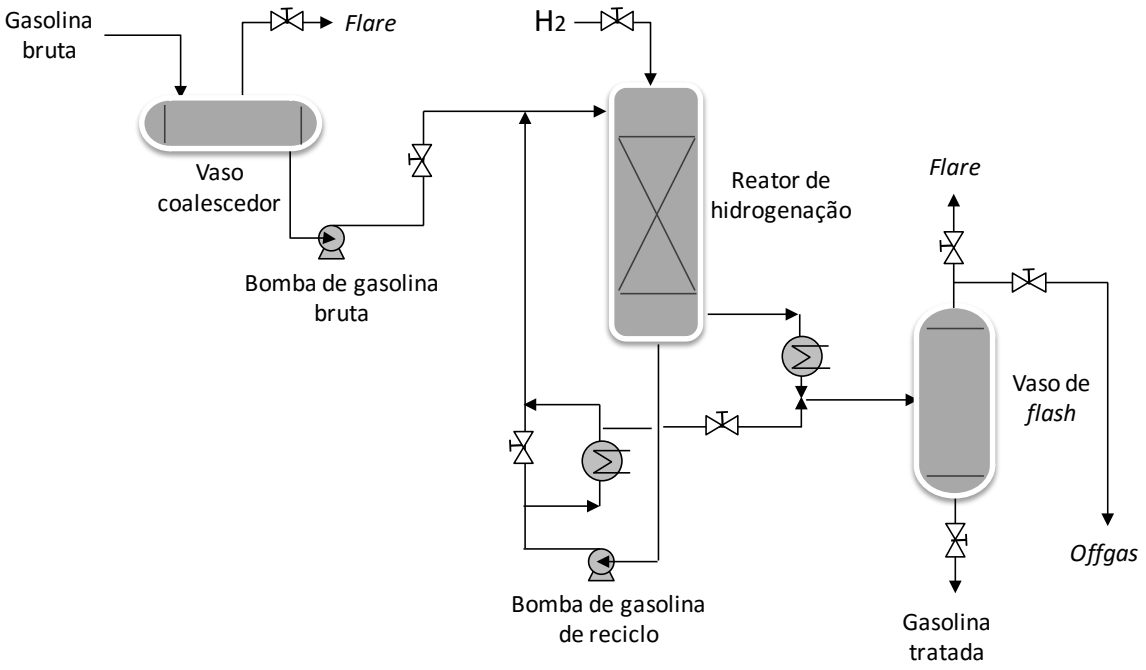


Figura 2-1: Esquema simplificado de HDT da gasolina de pirólise (adaptado de FRAGA, 2009).

2.3. Catalisadores

O bom desempenho do catalisador e a baixa formação de goma durante o processo de hidrogenação dependem de diversos fatores, dentre eles resistência mecânica, atividade e seletividade (FARIA, 2011).

Os principais catalisadores empregados no primeiro estágio do hidrotratamento da gasolina de pirólise são à base de paládio ou níquel suportados em alumina. Apesar de serem mais baratos e mais resistentes à desativação por água, os catalisadores à base de níquel são menos reativos que os de paládio, precisando de maiores temperaturas de redução (ENACHE *et al.*, 2005). Esse fato

também os torna menos ativos durante a hidrogenação (PAWELEC *et al.*, 2007), fazendo necessário que sejam utilizados em maior quantidade no processo (HOFFER *et al.*2004).

Em consequência, os catalisadores de paládio são os mais utilizados. Entretanto, eles são suscetíveis à desativação irreversível por espécies que podem ser encontradas em pequenas quantidades na gasolina de pirólise, como arsênio e mercúrio. Sendo assim, recomenda-se o pré-tratamento da nafta antes da hidrogenação para remoção dessas substâncias (FARIA, 2011).

Diversos estudos foram realizados com a intenção de desenvolver novos catalisadores para as reações de hidrogenação de gasolina de pirólise. A Figura 2-2 apresenta a evolução temporal desses trabalhos.

JACKSON e SHAW (1996) estudaram a hidrogenação de estireno sobre catalisador Pd/C. Os testes catalíticos foram realizados a 2 bar e 25 a 50 °C com 0,2% v/v de estireno em dodecano. Contudo, nenhuma comparação foi feita com o catalisador tradicional de paládio suportado em alumina.

CASTAÑO *et al.* (2006) estudaram a utilização de catalisadores bifuncionais de metais nobres (Pt, Pd, Ir, Ni) suportados em zeólita HY para a hidrogenação de gasolina de pirólise. As condições experimentais empregadas foram 50 bar de pressão, 350 a 450 °C de temperatura e velocidade espacial de 4 h^{-1}. Os testes foram realizados em reator de leito fixo contínuo de fluxo descendente. O catalisador de irídio se mostrou o mais ativo dentre os avaliados, por apresentar maior dispersão metálica e acidez mais forte.

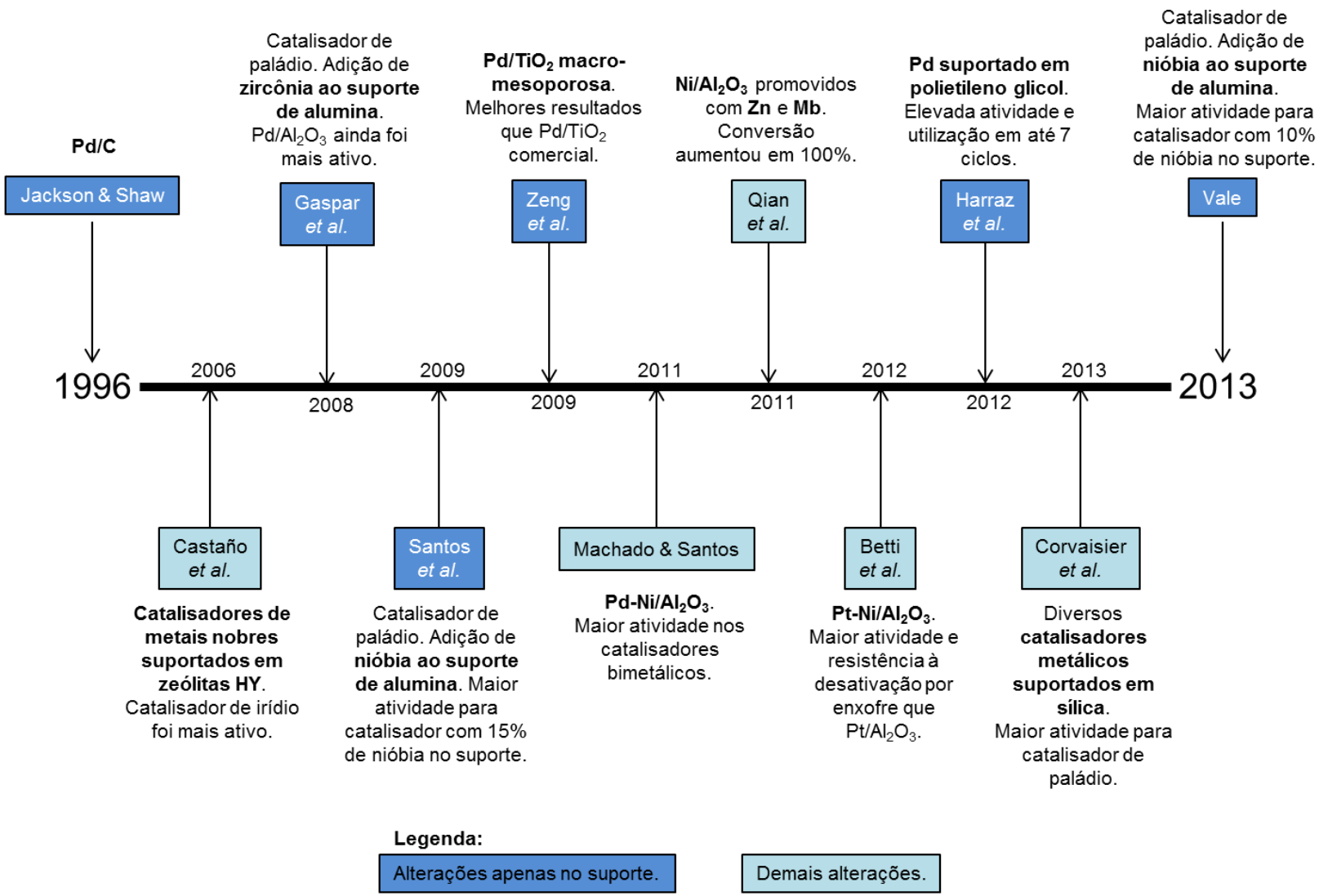


Figura 2-2: Evolução temporal dos estudos catalíticos.

GASPAR *et al.* (2008) avaliaram a influência da adição de zircônia à alumina em catalisador à base de paládio para a hidrogenação de gasolina de pirólise. Os testes foram feitos com catalisadores suportados em ZrO_2, 10%ZrO_2/Al_2O_3, 20%ZrO_2/Al_2O_3 e Al_2O_3, sendo este último utilizado como base para comparação. A dispersão de paládio foi diferenciada em função do suporte e resultou em distintos comportamentos entre os catalisadores avaliados. A interação entre paládio e zircônia foi muito fraca, em contrapartida ao comportamento observado com suporte de alumina pura. O catalisador de maior atividade foi o Pd/Al_2O_3, o qual apresentou maior dispersão metálica.

Catalisadores de paládio suportados em Al_2O_3, Nb_2O_5 e xNb_2O_5/Al_2O_3 (x = 10, 15, 20 e 30% m/m) foram testados para a hidrogenação de gasolina de pirólise por SANTOS *et al.* (2009). O catalisador com 15% m/m de nióbia no suporte se mostrou mais ativo que os outros catalisadores testados.

ZENG *et al.* (2009) investigaram a atividade do catalisador de paládio suportado em titânia macro-mesoporosa na hidrogenação de estireno. Os experimentos foram conduzidos em reator semibatelada com agitação e temperatura e pressão nas faixas de 40 a 60 ºC e 20 a 40 bar, respectivamente. Os resultados demonstraram que a estrutura bem definida do catalisador utilizado levou a uma maior atividade catalítica do que a apresentada por um catalisador Pd/TiO_2 de referência.

MACHADO e SANTOS (2011) avaliaram catalisadores $Pd\text{-}Ni/Al_2O_3$ para a hidrogenação de estireno. Foram utilizadas temperatura e pressão nas faixas de 72 a 128ºC e 14 a 56 bar, respectivamente. Observou-se que os catalisadores bimetálicos apresentaram maior atividade que os catalisadores Pd/Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3.

Os estudos de QIAN *et al.* (2011) investigaram a atividade de catalisadores de níquel em alumina promovidos com zinco e molibdênio para a reação de hidrogenação de gasolina de pirólise. Os experimentos foram conduzidos à velocidade espacial de 3,0 h^{-1}, pressão de 28bar e temperatura entre 70 a 120 ºC. A adição de zinco e molibdênio dobrou a conversão de estireno alcançada.

BETTI *et al.* (2012) investigaram a atividade de catalisadores bimetálicos de platina e níquel na hidrogenação de estireno. Realizando os testes catalíticos a

80 ºC e 20bar, os catalisadores bimetálicos se mostraram mais ativos que o monometálico de platina, apresentando pequenas diferenças na atividade de acordo com o modo de preparo. Foi avaliada também a resistência a envenenamento por enxofre, sendo os catalisadores bimetálicos também mais resistentes que o monometálico.

HARRAZ *et al.* (2012) testaram catalisador de nanopartículas de paládio estabilizadas por polietileno glicol para a hidrogenação de estireno. Esse catalisador apresentou elevada atividade, devido à alta dispersão de paládio. Além disso, a reutilização do catalisador se mostrou viável por até sete ciclos.

Diversos catalisadores metálicos suportados em sílica foram testados por CORVAISIER *et al.* (2013) na hidrogenação de estireno. A atividade dos catalisadores testados seguiu a seguinte ordem: Pd> Rh > Ru, Pt, Ir >Ni>Co> Cu. Novamente, o catalisador de paládio foi mais ativo.

VALE (2013) também estudou a hidrogenação de estireno empregando catalisador de Pd/Nb_2O_5-Al_2O_3, testando diferentes níveis de nióbia no suporte. Verificou-se que o catalisador com 10% m/m de nióbia no suporte apresentou atividade superior à do catalisador de Pd/Al_2O_3.

2.4. Estudos Cinéticos

Os parâmetros cinéticos da hidrogenação de gasolina de pirólise foram inicialmente estudados por CHENG *et al.* (1986). Foram avaliadas as hidrogenações de estireno e isopreno separadamente, empregando-se catalisador de paládio em alumina e temperatura e pressão nas faixas de 60 a 180 °C e 20 a 50 bar, respectivamente. Utilizou-se um modelo de lei de potências considerando primeira ordem para todos os reagentes. As energias de ativação para a hidrogenação de estireno e isopreno foram de 14,9 e 24,2 kJ/mol, respectivamente.

JACKSON e SHAW (1996) estudaram a hidrogenação de estireno sobre catalisador Pd/C. Os testes catalíticos foram realizados a 2 bar e 25 a 50 °C com 0,2% v/v de estireno em dodecano. Foi avaliado um modelo de lei de potências de

ordem zero em relação ao hidrogênio, resultando em ordem zero também para o estireno. A energia de ativação encontrada foi de 41 ± 8 kJ/mol.

Os estudos de NIJHUIS *et al.* (2003) também avaliaram a hidrogenação de estireno em catalisadores Pd/Al_2O_3 (Engelhard H5426U 0,5% e 0,4%m/m Pd). Os experimentos foram conduzidos diversas temperaturas e pressões. Um modelo de lei de potências de primeira ordem com relação ao hidrogênio ajustou bem os dados para pressões inferiores a 20 bar. Para pressões mais elevadas, um melhor ajuste foi obtido para um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood considerando dois tipos de sítios catalíticos e adsorção não-dissociativa do hidrogênio. A energia de ativação encontrada foi 27 kJ/mol. Também foi avaliado o efeito da inibição de compostos sulfurados, como tiofeno, o qual provocou significativa diminuição na taxa de reação devido à sua elevada constante de equilíbrio de adsorção.

TUKAC *et al.* (2007) testaram modelos de lei de potência para a hidrogenação de estireno e de diciclopentadieno separadamente sobre catalisadores de paládio em alumina em pó e na morfologia *egg-shell*. Para o catalisador em pó, as ordens de reação em relação ao hidrogênio e ao estireno foram 1 e 0,5, respectivamente, e a energia de ativação foi de 63,2 kJ/mol. Esses mesmos parâmetros, para o catalisador *egg-shell*, foram estimados em 1,1e 0,65 para as respectivas ordens de reação e 41,1 kJ/mol para a energia de ativação. As diferenças observadas nos parâmetros a foram atribuídas à limitação difusional interna existente no catalisador *egg-shell*.

Um catalisador comercial de paládio suportado em alumina foi utilizado por ZHOU *et al.* (2007) para a avaliação da hidrogenação seletiva de gasolina de pirólise, a qual foi representada por uma mistura-modelo de estireno, ciclopentadieno e 1-hexeno em n-heptano. Os efeitos de temperatura e pressão foram investigados nas respectivas faixas de 40 a 70 °C e 20a 50bar. Os dados experimentais foram bem ajustados por um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood com adsorção dissociativa do hidrogênio e de duplo sítio. A energia de ativação e as entalpias de adsorção do estireno e do hidrogênio resultaram nos valores de 26,03 kJ/mol, –10,71 kJ/mol e –13,44 kJ/mol, respectivamente.

AUTHAYANUN *et al.* (2008) estimaram os parâmetros cinéticos para hidrogenação da gasolina de pirólise com base nos dados provenientes de uma planta industrial do processo. Os componentes da PYGAS foram agrupados em três famílias para simplificar o processo: diolefinas, mono-olefinas e parafinas. Para a hidrogenação das diolefinas, foi proposto um modelo de lei de potências de primeira ordem com relação a cada reagente e a energia de ativação encontrada foi de 22,5kJ/mol. Já para a hidrogenação das mono-olefinas, foi proposto um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood de duplo sítio e adsorção não dissociativa do hidrogênio. Foi considerada significativa apenas a adsorção das diolefinas. A energia de ativação e a entalpia de adsorção das diolefinas encontradas foram 35,370 kJ/mol e –14,907 kJ/mol, respectivamente.

FRAGA (2009), também com base em dados obtidos em uma planta industrial, estimou parâmetros cinéticos para a hidrogenação do estireno segundo modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood de duplo sítio e considerando não-dissociativa a hidrogenação do estireno. A energia de ativação foi estimada em 25 a 53 kJ/mol e a constante de equilíbrio de adsorção do estireno em 21 a 42 L/mol. Esses parâmetros foram depois empregados no teste de um modelo matemático desenvolvido para representar o processo de hidrogenação da gasolina de pirólise em reator tubular adiabático com dispersão axial. O modelo foi capaz de representar o processo adequadamente, inclusive possíveis oscilações nas variáveis de saída durante a operação.

Catalisadores de paládio suportados emAl_2O_3, Nb_2O_5 e xNb_2O_5/Al_2O_3 (x = 10, 15, 20 e 30% m/m) foram testados para a hidrogenação de gasolina de pirólise por SANTOS *et al.* (2009). A PYGAS foi representada por uma mistura-modelo contendo 1,7-octadieno, 1-octeno, estireno e diciclopentadieno em tolueno. Os testes catalíticos foram realizados nas faixas de 50 a 80 °C e 10 a 40 bar. O melhor ajuste aos dados experimentais foi obtido pelo modelo de lei de potências de primeira ordem em relação à pressão de hidrogênio e ordem zero em relação aos hidrocarbonetos. As energias de ativação aparente da hidrogenação do estireno e do diciclopentadieno foram estimadas em 12,2 kJ/mol e 34,1 kJ/mol, respectivamente.

Catalisador Pd/Al_2O_3 de morfologia *egg-shell* foi o alvo de novo estudo de ZHOU *et al.* (2009) sobre a hidrogenação de gasolina de pirólise. Utilizando as mesmas condições experimentais e mistura-modelo do trabalho anterior (ZHOU *et al.*, 2007), foi proposto um modelo de Langmuir-Hinshelwood para representar a taxa de reação e um modelo matemático representando as limitações difusionais intrapartícula, os quais alcançaram um bom ajuste aos dados experimentais. A energia de ativação para hidrogenação do estireno foi estimada em 30,72 kJ/mol.

DIAS *et al.* (2011) estudaram a hidrogenação de gasolina de pirólise sobre catalisador de paládio em alumina. Os experimentos foram conduzidos a 35 bar e na faixa de 80 a 100 ºC de temperatura, utilizando estireno, 1,7-octadieno e diciclopentadieno como moléculas-modelo da PYGAS. O modelo cinético de melhor ajuste foi do tipo Langmuir-Hinshelwood de duplo sítio e com adsorção do hidrogênio dissociativa, sendo considerada significativa apenas a constante de equilíbrio de adsorção do estireno. A entalpia de adsorção do estireno estimada foi de –13,6 a –30,2 kJ/mol e as energias de ativação do estireno, diciclopentadieno, 1,7-octadieno e octenos foram, respectivamente, de 20,1 a 41,8 kJ/mol, 24,5 a 48,8 kJ/mol, 8,1 a 52,8 kJ/mol e 14,3 a 79,1 kJ/mol.

MACHADO e SANTOS (2011) avaliaram catalisadores $Pd\text{-}Ni/Al_2O_3$ para a hidrogenação de estireno. Foram utilizadas temperatura e pressão nas faixas de 72 a 128ºC e 14 a 56 bar, respectivamente. O modelo de lei de potências foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais e obteve energia de ativação entre 32,1 a 38,4 kJ/mol.

ALI (2012) estudou a hidrogenação de gasolina de pirólise sobre catalisadores de níquel e de paládio em alumina. Foram utilizados na mistura-modelo, estireno e diversas diolefinas, mono-olefinas e alcanos, com tolueno como solvente. A pressão parcial de hidrogênio e a temperatura variaram nas faixas de 1 a 20 barg e 140 a 200 ºC, sendo WHSV igual a 4 h^{-1}. As ordens de reação com relação ao hidrogênio para as reações de hidrogenação de estireno, hidrogenação das olefinas e isomerização das olefinas foram estimadas em 0,1, 1,6 e –0,9, respectivamente. Quanto às ordens de reação relativas aos compostos orgânicos, foram estimados os valores de 1,0, –0,2 e 2,8 para as respectivas reações citadas anteriormente.

ABREU e MODESTO (2013) estudaram a hidrogenação de gasolina de pirólise em catalisador de paládio em alumina. Utilizando misturas-modelo contendo estireno, diciclopentadieno e 1,7-octadieno, foram conduzidos testes catalíticos na faixa de 80 a 120 ºC e 15 a 55 bar. Modelos de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood foram testados, tendo os últimos conseguidos os melhores ajustes aos dados experimentais. A energia de ativação para a hidrogenação do estireno foi estimada dentro da faixa de 137 a 168 kJ/mol, valores elevados quando comparados a outros resultados na literatura.A entalpia de adsorção do estireno estimada abarcou uma ampla faixa de –304 a –6 kJ/mol.

Diversos catalisadores metálicos suportados em sílica foram testados por CORVAISIER *et al.* (2013) na hidrogenação de estireno. Para o catalisador de paládio, a energia de ativação estimada foi de 23 kJ/mol. Uma entalpia de adsorção de –265,8 kJ/mol foi estimada para o estireno.

VALE (2013) também estudou a hidrogenação de estireno empregando catalisador de Pd/Nb_2O_5-Al_2O_3. Modelos de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood foram avaliados, sendo os modelos de Langmuir de único sítio os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. A energia de ativação estimada foi 58,6 kJ/mol e a constante de equilíbrio de adsorção do estireno se mostrou muito maior que a dos outros compostos.

WEN *et al.* (2013) avaliaram catalisadores *egg-shell* de níquel em alumina para hidrogenação da PYGAS. Os experimentos ocorreram nas faixas de 40 a 80 ºC e 5 a 30 bar, sendo utilizadas misturas-modelo contendo estireno, 1,7-octadieno e 1-hexeno, empregando n-heptano e tolueno como solventes. Os catalisadores *egg-shell* apresentaram maior atividade e menor desativação que catalisador Ni/Al_2O_3 comercial em virtude da sua menor resistência à transferência de massa.

BETTI *et al.* (2016) estudaram a hidrogenação de estireno sobre catalisador de paládio suportado em compósito orgânico-inorgânico. As condições experimentais foram de 80 a 120 ºC e 10 a 30 bar. Mecanismos de Horiuti-Polanyi e Langmuir-Hinshelwood foram testados para hidrogenação e adsorção, respectivamente. O modelo com o melhor ajuste aos dados considerou sítio único, adsorção dissociativa do hidrogênio e as constantes de equilíbrio de adsorção de

todos os compostos. A energia de ativação foi estimada em 76,3 kJ/mol e as entalpias de adsorção em −54,1, −54,5 e −108,9 kJ/mol para estireno, etilbenzeno e hidrogênio, respectivamente.

FREIRE (2015) estudou a hidrogenação da gasolina de pirólise sobre catalisador de paládio em alumina. As condições experimentais estavam nas faixas de 50 a 70 ºC e 15 a 45 bar. As misturas-modelo representativas da PYGAS continham estireno, diciclopentadieno (DCPD) e 1-octeno diluídos em tolueno. Foram testados modelos de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood, sendo o melhor ajuste obtido pelos modelos de Langmuir que consideram significativa apenas a adsorção do estireno. As entalpias de adsorção do estireno e do etilbenzeno foram estimados em −11 a −45 kJ/mol e −39 a −58 kJ/mol, respectivamente. As energias de ativação para hidrogenação do estireno e do 1-octeno e isomerização do 1-octeno foram estimadas, respectivamente, em 76, 43 e 43 kJ/mol para o modelo de lei de potências.

A Figura 2-3 apresenta a evolução temporal dos estudos catalíticos sobre hidrogenação de gasolina de pirólise. Nota-se que, inicialmente, apenas modelos de lei de potências foram avaliados. A partir do momento em que modelos de Langmuir-Hinshelwood começaram a ser testados, eles se mostraram mais adequados para ajustar os dados experimentais. Também é importante ressaltar que a maioria desses estudos não faz avaliação estatística dos modelos cinéticos e dos parâmetros estimados, não apresentando intervalos de confiança e ajuste dos modelos. Apenas NIJHUIS *et al.* (2003), MACHADO e SANTOS (2011), ABREU e MODESTO (2013), VALE (2013) e FREIRE (2015) realizaram esse tipo de avaliação.

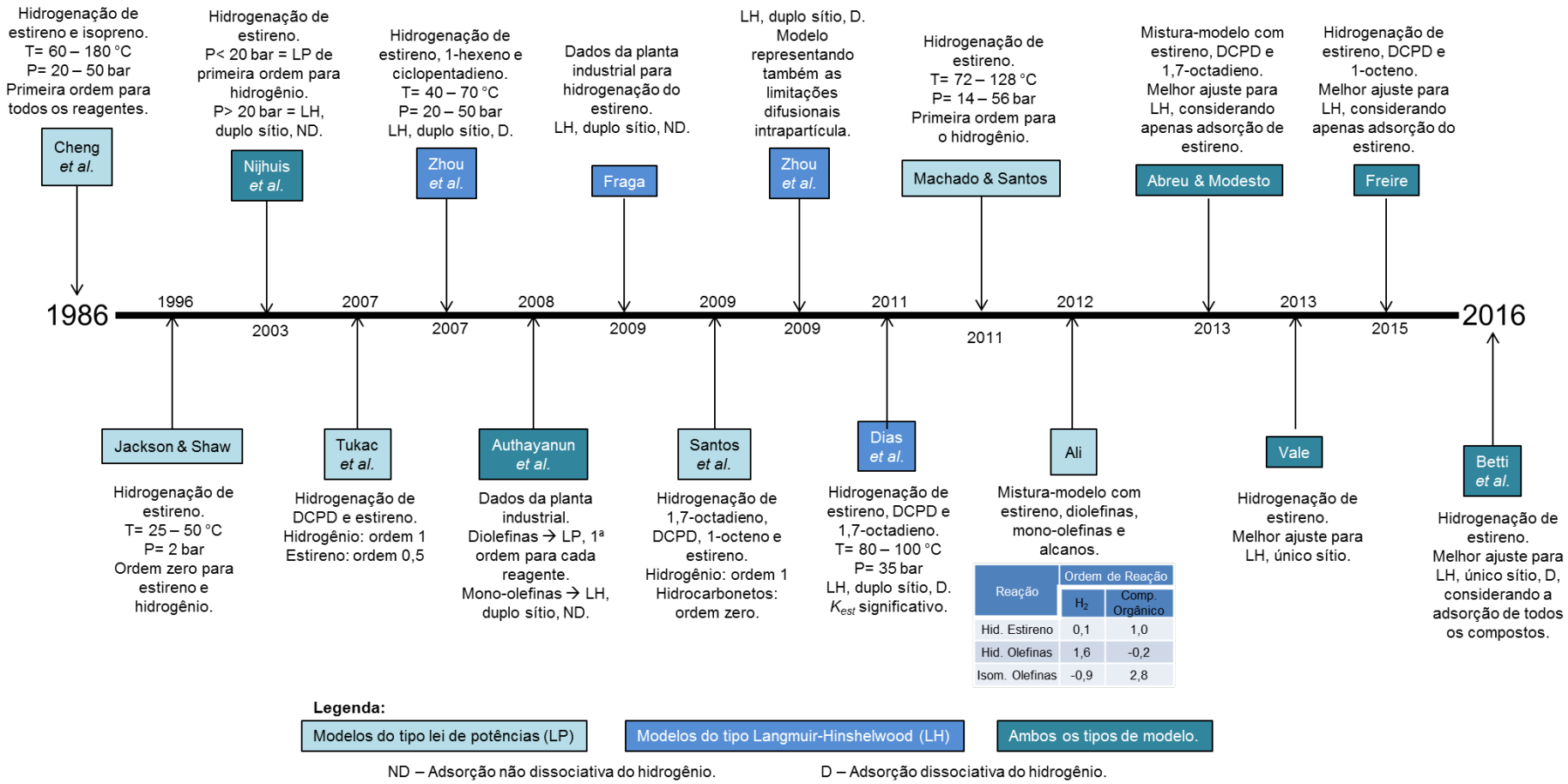


Figura 2-3: Evolução temporal dos estudos cinéticos.

As Tabelas2-2 e 2-3 apresentam os valores reportados na literatura para as energias de ativação das reações de hidrogenação e as entalpias de adsorção dos compostos envolvidos no processo. As siglas LP e LH correspondem aos modelos lei de potências e Langmuir-Hinshelwood.

Tabela 2-2: Energias de ativação encontradas na literatura.

Referência	Modelo	E_{est} (kJ/mol)	$E_{diolefinas}$ (kJ/mol)	$E_{olefinas}$ (kJ/mol)
CHENG *et al.* (1986)	LP	14,9		
JACKSON e SHAW (1996)	LP	41		
NIJHUIS *et al.* (2003)	LH	27		
TUKAC *et al.* (2007)	LP	63,2		
ZHOU *et al.* (2007)	LH	26,03		
AUTHAYANUN*et al.* (2008)	LH		22,5	35,4
FRAGA (2009)	LH	25 – 53		
SANTOS *et al.*(2009)	LP	12,2		
ZHOU *et al.* (2009)	LH	30,72		
DIAS *et al.* (2011)	LH	20,1 – 41,8	8,1 – 52,8	14,3 – 79,1
MACHADO e SANTOS (2011)	LP	32,1 – 38,4		
ABREU e MODESTO (2013)	LP	66 – 70	41 – 69	8 – 39
ABREU e MODESTO (2013)	LH	137 – 168		
CORVAISIER *et al.* (2013)	LH	23		
VALE (2013)	LH	58,6		
BETTI *et al.* (2016)	LH	76,3		
FREIRE (2015)	LP	7		43
FREIRE (2015)	LH	76		

Tabela 2-3: Entalpias de adsorção encontrados na literatura.

Referência	Modelo	Q_{est} (kJ/mol)	Q_{etbz} (kJ/mol)	Q_H (kJ/mol)	$Q_{diolefinas}$ (kJ/mol)
ZHOU *et al.* (2007)	LH	-10,71		-13,44	
AUTHAYANUN*et al.*(2008)	LH				-14,907
DIAS *et al.*(2011)	LH	-13,6 – -30,2			
ABREU e MODESTO (2013)	LH	-304 – -6			
CORVAISIER *et al.*(2013)	LH	-265,8			
BETTI *et al.*(2016)	LH	-54,1	-54,5	-108,9	
FREIRE (2015)	LH	-11 – -45	-39 – -58		

2.5. Competição na Hidrogenação de Compostos Insaturados

A hidrogenação competitiva de alcenos, alcinos e dienos sobre catalisadores Pt/C e Pd/C foi estudada por DOBROVOLINA *et al.* (1984). Nos testes catalíticos, foram utilizadas pressão e temperatura ambientes e misturas-modelo contendo 1-hexino, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno e 1,7-octadieno. Os resultados para os sistemas diolefina/mono-olefinas e alcino/mono-olefinas mostram, respectivamente, que as reações de hidrogenação de diolefinas e alcinos ocorrem mais rapidamente que a de mono-olefinas. Contudo, quando hidrogenadas separadamente, as mono-olefinas são mais reativas que diolefinas e alcinos. Tal fato ocorre em virtude da maior afinidade dos alcinos e diolefinas pelos sítios catalíticos; esses compostos apresentam constante de equilíbrio de adsorção mais elevadas. Também foi observada a maior atividade do catalisador de paládio em relação ao de platina.

NIJHUIS *et al.* (2003) avaliaram a hidrogenação competitiva de estireno e 1-octeno sobre catalisadores de paládio em alumina. Os experimentos foram realizados a diversas temperaturas e pressões com uma mistura equimolar de estireno e 1-octeno em tolueno. A conversão de 1-octeno foi praticamente nula até ser alcançada uma significativa conversão do estireno. Isso ocorreu em virtude da elevada constante de equilíbrio de adsorção do estireno quando comparada à do 1-octeno. Foi observada também a reação de isomerização do 1-octeno a octenos internos, a qual aconteceu em taxas superiores à hidrogenação do mesmo composto.

HOFFER *et al.* (2004) estudaram a hidrogenação competitiva de estireno, 1,3-pentadieno e 1-octeno usando Ni/Al_2O_3. Foi observado que a hidrogenação do 1-octeno ocorre apenas quando as concentrações de estireno e diolefina já estão baixas, em conformidade com a tendência já citada anteriormente e ratificando os resultados que indicam constante de equilíbrio de adsorção do estireno é muito maior que a dos demais compostos.

A hidrogenação competitiva de estireno, ciclopentadieno e 1-hexeno foi avaliada por ZHOU *et al.* (2007; 2010) usando catalisador Pd/Al_2O_3 comercial e *egg-shell*, respectivamente. Notou-se claramente que a taxa de hidrogenação do 1-

hexeno é menor que a dos outros compostos. A respeito desses, o ciclopentadieno apresentou uma taxa de reação mais elevada que a do estireno.

GASPAR *et al.* (2008) analisaram os efeitos de competição na hidrogenação de uma mistura contendo 1,7-octadieno, 1-octeno, estireno (8,5%v/v) e diciclopentadieno. A taxa de reação do estireno se mostrou a mais elevada, em virtude da sua elevada constante de equilíbrio de adsorção. A taxa de reação de DCPD também foi superior à do 1,7-octadieno. Sendo assim, observa-se a respectiva afinidade decrescente dos reagentes citados aos sítios catalíticos.

SANTOS *et al.* (2009) também avaliaram a competição na hidrogenação de 1,7-octadieno, 1-octeno, estireno e diciclopentadieno empregando catalisadores à base de paládio. Notou-se que a hidrogenação do estireno ocorreu preferencialmente à dos outros compostos, em virtude da sua maior afinidade ao catalisador. Também foi observado que a hidrogenação do 1,7-octadieno ocorre em série, passando pelo intermediário 1-octeno antes de chegar ao produto final octano.

DIAS *et al.* (2011; 2012) acompanharam a hidrogenação de uma mistura-modelo representativa da gasolina de pirólise empregando catalisador de paládio em alumina. Observou-se que o diciclopentadieno (DCPD) é o composto que reage primeiro, seguido do estireno. Apenas quando esses compostos já alcançaram baixas concentrações, a hidrogenação das diolefinas ocorre significativamente. As mono-olefinas são consideravelmente hidrogenadas após a conversão das diolefinas. As seletividades quanto à hidrogenação para as misturas binárias DCPD/estireno, estireno/1,7-octadieno e DCPD/1,7-octadieno foram calculadas como 0,4 – 3,5, 3,1 – 17,4 e 6,4 – 11,0 respectivamente. Esses valores comprovam a maior constante de equilíbrio de adsorção do estireno e do DCPD quando comparados à do 1,7-octadieno.

Os resultados de WEN *et al.* (2013) corroboram a tendência encontrada na literatura. Ao avaliar a hidrogenação competitiva de estireno, 1,7-octadieno e 1-hexeno, notou-se que a hidrogenação do estireno ocorreu preferencialmente à das diolefinas e mono-olefinas, em consequência da sua maior constante de equilíbrio de adsorção.

FREIRE (2015) analisou a hidrogenação competitiva de duas misturas-modelo estireno/DCPD e estireno/1-octeno empregando catalisador de paládio em alumina. O DCPD se mostrou o composto com maior afinidade ao catalisador, hidrogenando primeiro, seguido pelo estireno e, por fim, o 1-octeno. A seletividade determinada para os pares supracitados foi, respectivamente, nas faixas de 0,88 – 0,99 e 26,5 – 53,7 de acordo com o modelo utilizado como base para o cálculo.

A Figura 2-4 apresenta a evolução temporal dos estudos avaliando a hidrogenação competitiva da hidrogenação de gasolina de pirólise. É necessário destacar que todos os autores mencionados, exceto FREIRE (2015), empregaram soluções equimolares dos compostos avaliados. No presente trabalho, essa avaliação foi realizada com solução equimolar e também com duas soluções com concentrações distintas de estireno e 1,7-octadieno.

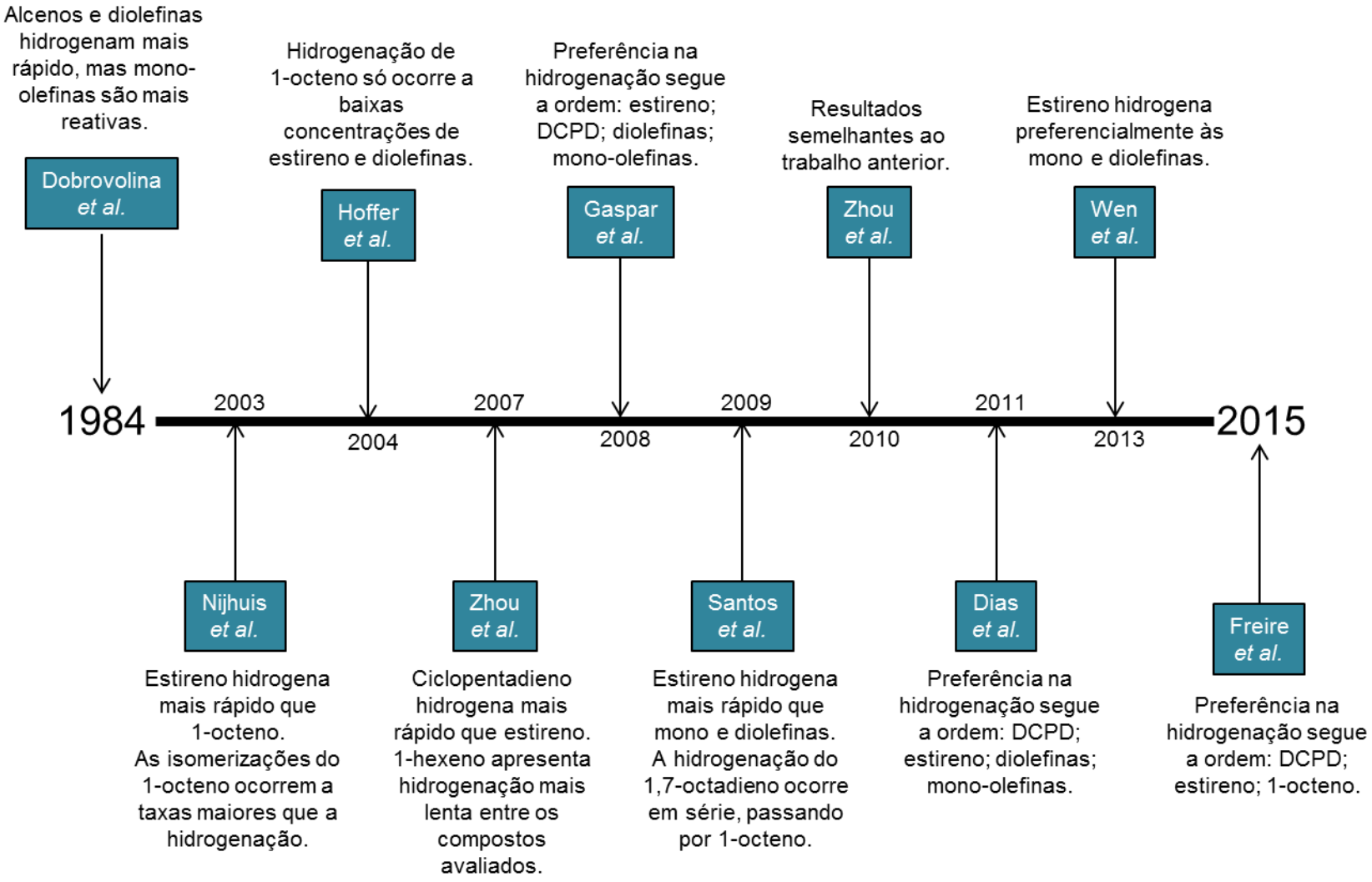


Figura 2-4: Evolução temporal dos estudos sobre hidrogenação competitiva.

Dessa forma, com base na literatura, foram adotados estireno e 1,7-octadieno como moléculas-modelo da gasolina de pirólise. O primeiro, por ser o composto mais recalcitrante da PYGAS; o segundo, como representante da família das diolefinas. A reação de hidrogenação do estireno pode ser observada na Figura 2-5 e a rede de reações descrevendo o processo de hidrogenação e isomerização do 1,7-octadieno é apresentada na Figura 2-6. Todas as reações foram consideradas como irreversíveis.

Além disso, foram adotadas condições de 25 – 55 bar de pressão e 60 – 100 ºC de temperatura, similares às encontradas na literatura.

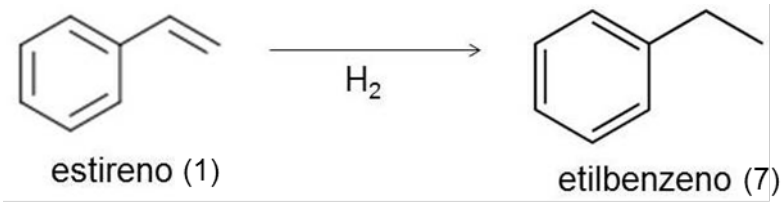


Figura 2-5: Reação de hidrogenação do estireno.

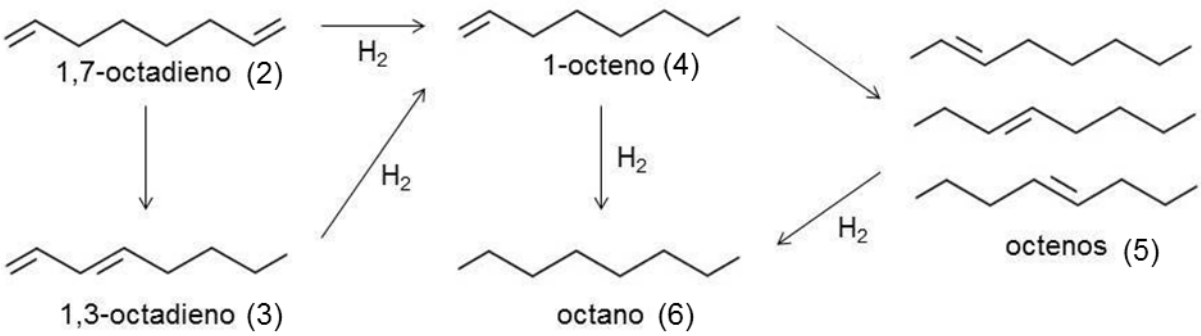


Figura 2-6: Rede de reações da hidrogenação e isomerização do 1,7-octadieno.

3. Materiais e Métodos

3.1. Testes Catalíticos

3.1.1. Catalisador de Paládio

No primeiro estágio do processo de hidrotratamento da gasolina de pirólise, é em geral, utilizado um catalisador de paládio suportado em alumina. Nesse trabalho foi utilizado um catalisador Pd/Al_2O_3 com teor de paládio de 0,30% m/m.

A dispersão de paládio avaliada pela técnica de quimissorção de CO foi igual a 34%. A área especifica e o volume de poros determinados por adsorção de N_2 foram 187 m^2/g e 0,50 cm^3/g, respectivamente. O catalisador foi sintetizado e caracterizado por FREIRE (2015).

3.1.2. Reagentes

A gasolina de pirólise apresenta grande complexidade em sua composição. Consequentemente, a maioria dos estudos catalíticos utilizam misturas-modelo constituídas por moléculas representativas das diferentes famílias de compostos presentes na gasolina de pirólise (CHENG *et al.,* 1986; GODINEZ *et al.,* 1995; MACHADO e SANTOS, 2011).

Neste trabalho, a gasolina de pirólise foi representada por diferentes misturas-modelo contendo estireno, 1,7-octadieno e tolueno em diferentes concentrações até 1,0 mol/L, como nos trabalhos de GASPAR *et al.*(2008), HOFFER *et al.*(2004), ZENG *et al.*(2009), ZHOU *et al.*(2010) e VALE (2013). A composição de cada mistura está apresentada na Tabela 3-1.

O estireno foi escolhido como molécula-modelo por ser um de seus componentes menos reativos à hidrogenação (NIJHUIS *et al*., 2003; GASPAR *et al*., 2008; ZENG *et al.*, 2009). Já o 1,7-octadieno foi selecionado como representante da família das diolefinas, que constituem aproximadamente 8% em massa da composição da gasolina de pirólise (MEDEIROS *et al.*, 2007). O tolueno foi utilizado

como solvente em virtude de sua estabilidade química frente às condições experimentais utilizadas.

Tabela 3-1: Composição das misturas-modelo.

Mistura	$C_{estireno}$(mol/L)	$C_{1,7-octadieno}$ (mol/L)
1	0,50	0,00
2	0,75	0,00
3	1,00	0,00
4	0,00	1,00
5	0,30	0,70
6	0,50	0,50
7	0,70	0,30

Alguns compostos altamente reativos podem formar oligômeros durante longos períodos de estocagem. Estabilizantes são adicionados a tais compostos para evitar a formação de oligômeros. No caso do estireno, o aditivo estabilizante utilizado é o 4-terc-butil-catecol, que pode envenenar o catalisador e interferir em sua atividade (HOFFER *et al.*, 2004).

A remoção desse aditivo foi realizada imediatamente antes da reação através da passagem de estireno por um leito de alumina sob fluxo de nitrogênio (GASPAR *et al.*, 2008; HOFFER *et al.*, 2004). A Figura 3-1 apresenta um esquema dessa etapa do processo. Foi utilizada uma razão de 5 mL de estireno por grama de alumina, a qual havia sido previamente calcinada em mufla a 500 ºC por 5 horas.

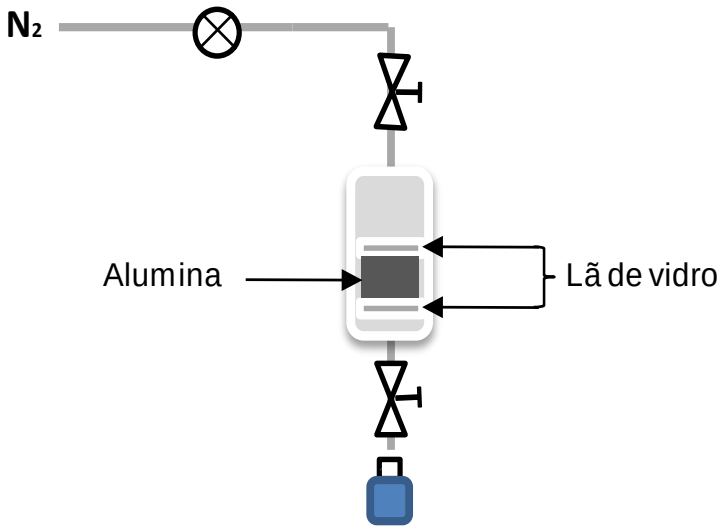


Figura 3-1: Esquema do processo de purificação de estireno (adaptado de VALE, 2013).

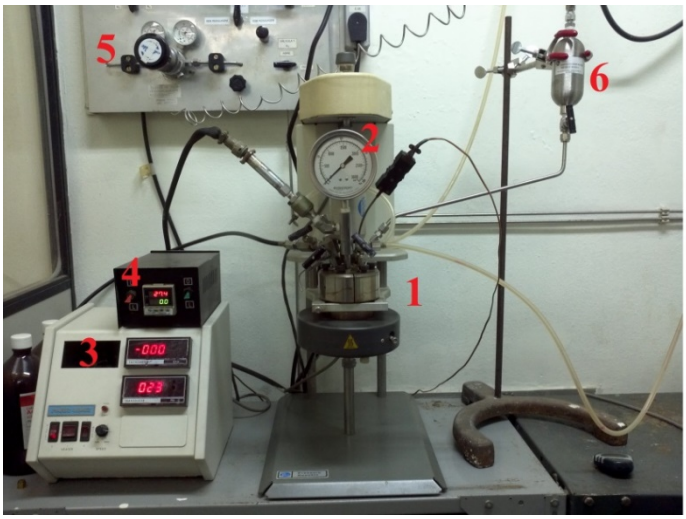
O tolueno também necessitou de purificação, visto que a pequena quantidade de água presente desativa o catalisador e reduz a taxa de reação (WOLFFENBUTTEL *et al.*, 2001). Para essa purificação, foram utilizadas peneiras moleculares 4Å de 4 a 8 mesh previamente calcinadas em mufla a 500 °C por 4 horas.

Após a purificação destes dois reagentes, foi realizado o preparo da mistura reagente em concentrações descritas na Tabela 3-1. O preparo de cada mistura foi feito imediatamente antes da realização do teste catalítico.

3.1.3. Descrição da Unidade

As reações de hidrogenação foram realizadas em reator batelada de 160 mL (Parr Instruments) com agitador mecânico, controle de pressão e aquecedor elétrico com programador e temperatura (Therma). Gases N_2 e H_2 de ultra pureza eram alimentados ao reator por linhas com válvulas de baixa e alta pressão, respectivamente, e sem purificação prévia.

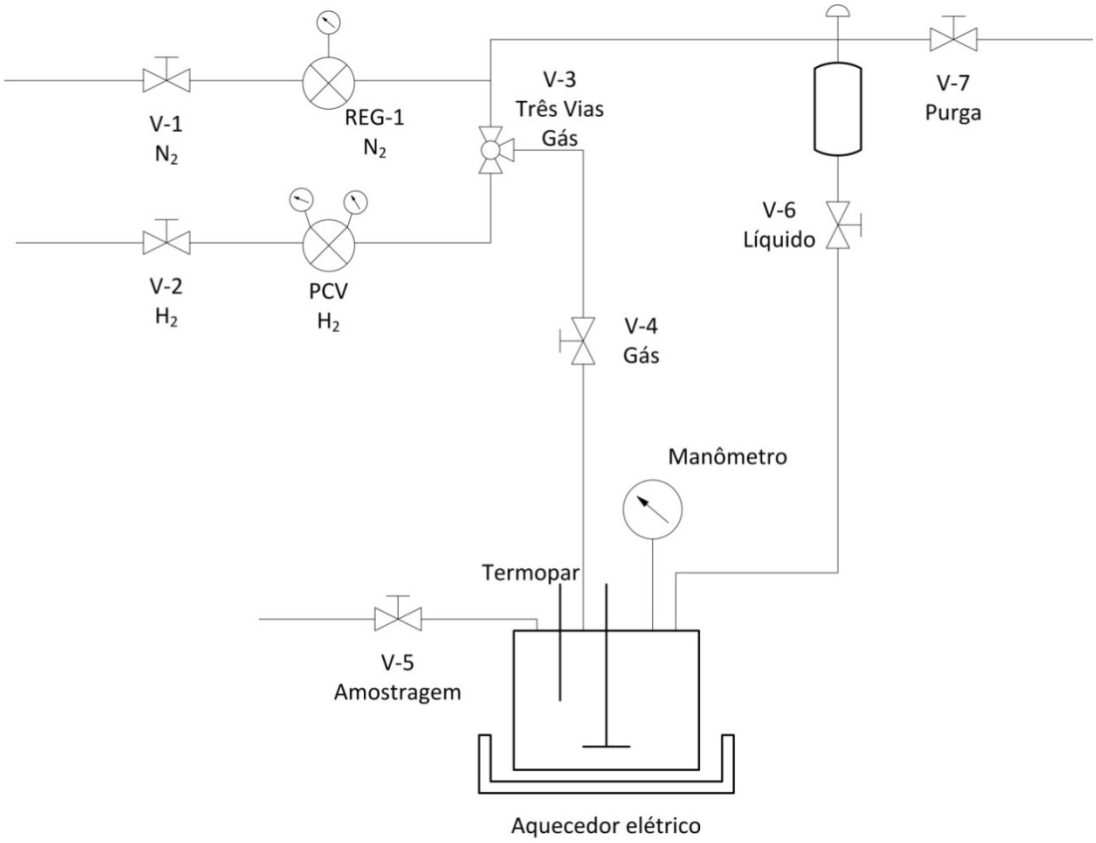
A unidade possuía um vaso inox de 150 mL para a adição da mistura reacional ao reator. O vaso era conectado também com uma linha de nitrogênio, possibilitando a purga do ar presente na mistura ainda no vaso e evitando sua entrada no reator, visto que o oxigênio prejudica a atividade do catalisador. A Figura 3-2 apresenta a foto da unidade enquanto a Figura 3-3 mostra seu esquema simplificado.



Legenda

1. Reator / Agitador / Forno
2. Leitor de Pressão
3. Controlador de Agitação
4. Programador de Temperatura
5. Painel de Gases
6. Vaso Acessório

Figura 3-2: Unidade de reação.



LEGENDA

V-1: válvula de bloqueio para N_2

V-2: válvula de bloqueiopara H_2

V-3: válvula três vias

V-4: válvula de bloqueio de alimentação dos gases ao reator

V-5: válvula de bloqueio para a retirada de alíquotas do reator

V-6: válvula de bloqueio para adição de líquidos ao reator

V-7: válvula reguladora (purga com N_2)

Figura 3-3: Esquema simplificado da unidade de reação.

3.1.4. Procedimento Experimental

Inicialmente, a massa pesada de catalisador foi transferida para o reator, o qual foi selado e purgado com fluxo de nitrogênio por 10minutos à temperatura ambiente, reduzindo a presença de ar durante a etapa de redução *in situ* do catalisador.

Para preparar a atmosfera para a redução, o nitrogênio presente no reator foi purgado com um fluxo de hidrogênio também por10 minutos à temperatura

ambiente. A seguir, o sistema foi pressurizado a 10 barg com hidrogênio e o aquecimento foi iniciado. Utilizou-se temperatura de redução de 150 ºC por 1 hora. Ao fim da redução, o reator foi despressurizado e resfriado até alcançar a temperatura ambiente.

Em concomitância com a etapa de resfriamento do reator, a mistura reacional foi adicionada ao vaso acessório descrito anteriormente, passando por purga com nitrogênio durante 10 minutos. A seguir, a válvula V-6 (Figura 3-4) foi aberta e a mistura reacional foi adicionada ao reator com o auxílio de uma vazão de nitrogênio de aproximadamente 30 mL/min, para evitar a entrada de ar.

A seguir, foi ligado novamente o aquecimento. A temperatura do reator demorava aproximadamente 1 hora para ficar estável no valor desejado. Nesse momento, era retirada a amostra t=0. A seguir, o reator era pressurizado com hidrogênio, a agitação era ligada a 600 rpm e a contagem de tempo da reação era iniciada. A pressão foi mantida constante através da alimentação contínua de hidrogênio. A reação foi acompanhada durante 1 hora através da retirada de alíquotas a cada 5 minutos.

As amostras coletadas foram analisadas através de cromatografia gasosa 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).

A agitação foi mantida constante em 600 rpm para garantir que as limitações difusionais fossem desprezíveis (VALE, 2013). Os efeitos das concentrações de estireno e 1,7-octadieno, da temperatura e da pressão foram analisados em duas Partes: na Parte I, foram avaliados os resultados obtidos a partir das misturas 1, 2 e 3 (Tabela 3-1), contendo apenas estireno e tolueno. Na Parte II, foram avaliados os resultados correspondentes às misturas 5, 6 e 7, contendo as duas moléculas-modelo. As Tabelas 3-2 e 3-3 apresentam, respectivamente, as condições experimentais utilizadas nas duas Partes.

Tabela 3-2: Planejamento experimental da Parte I.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Mistura
65	35	1
80	35	1
80	35	2
80	35	3
95	35	1

Tabela 3-3: Planejamento experimental da Parte II.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Mistura
60	25	5
60	25	6
60	25	7
60	35	5
60	35	6
60	35	7
60	45	5
60	45	6
60	45	7
60	55	5
60	55	6
60	55	7
80	25	5
80	25	6
80	25	7
80	35	5
80	35	6
80	35	7
80	45	5
80	45	6
80	45	7
80	55	5
80	55	6
80	55	7
100	25	5
100	25	6
100	25	7
100	35	5
100	35	6
100	35	7
100	45	5
100	45	6
100	45	7
100	55	5
100	55	6
100	55	7

3.2. Modelagem Cinética

Nas equações a seguir, é possível observar o balanço molar de cada componente do sistema.

$$\frac{dC_1}{dt} = -\frac{m_{cat}}{V} r_1 \tag{3-1}$$

$$\frac{dC_7}{dt} = \frac{m_{cat}}{V} r_1 \tag{3-2}$$

$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{m_{cat}}{V} (-r_2 - r_{iso,2}) \tag{3-3}$$

$$\frac{dC_3}{dt} = \frac{m_{cat}}{V} (r_{iso,2} - r_3) \tag{3-4}$$

$$\frac{dC_4}{dt} = \frac{m_{cat}}{V} (r_2 + r_3 - r_4 - r_{iso,4}) \tag{3-5}$$

$$\frac{dC_5}{dt} = \frac{m_{cat}}{V} (r_{iso,4} - r_5) \tag{3-6}$$

$$\frac{dC_6}{dt} = \frac{m_{cat}}{V} (r_4 + r_5) \tag{3-7}$$

Em que:

i= 1 a 7; respectivamente: estireno, 1,7-octadieno, 1,3-octadieno, 1-octeno, octenos internos, octano e etilbenzeno, conforme as Figuras 2-5 e 2-6;

r_i = taxa de reação relativa à hidrogenação de i em mol/(min g_{cat});

$r_{iso,i}$= taxa de reação relativa à isomerização de i em mol/(min g_{cat});

C_i= concentração de i em mol/L;

m_{cat}= massa de catalisador em g_{cat};

V = volume da mistura reacional em L.

Nesse estudo, foram testados inicialmente modelos mais simples, como lei de potências. A seguir, modelos mais complexos, do tipo Langmuir-Hinshelwood, foram utilizados para descrever o comportamento da reação.

3.2.1. Modelos de Lei de Potências

O modelo mais simples utilizado para representar a cinética da maioria das reações químicas é o modelo de lei de potências. Segundo esse modelo, a taxa de reação pode ser descrita pelo produto das concentrações dos reagentes elevadas, às suas respectivas ordens parciais.

Foram avaliados dois modelos distintos de lei de potências, um para cada Parte do trabalho anteriormente descrita. Para a Parte I, foi proposto um modelo de lei de potências que considerava a possibilidade de diferentes ordens parciais de reação relativas ao estireno e ao hidrogênio. Já na Parte II, foi considerado um modelo de ordem de reação igual a 2 para as hidrogenações (ordem parcial igual a 1 para o hidrogênio e para o composto orgânico) e ordem de reação igual a 1 para as isomerizações. Esses valores de ordem de reação foram adotados com base na literatura (CHENG *et al.,* 1986; NIJHUIS *et al.*, 2003; AUTHAYANUN *et al.*, 2008).Esses modelos (LP) são apresentados na Tabela 3-4.

Tabela 3-4: Equações de taxa de reação para os modelos de lei de potências.

Modelo	Equações de Taxa
LP_I	$r_1 = kC_1{}^{\alpha}C_H{}^{\beta}$
LP_II	$r_i = k_iC_iC_H$ $r_{iso,i} = k_iC_i$

3.2.2. Modelos de Langmuir-Hinshelwood

Os modelos de Langmuir-Hinshelwood se baseiam no mecanismo da reação para elaborar a equação da sua taxa. Eles consideram três etapas compondo o mecanismo: adsorção dos reagentes, reação superficial e dessorção dos produtos, admitindo não haver limitações difusionais. Nesse trabalho, todos os modelos de Langmuir-Hinshelwood avaliados consideraram a reação superficial como a etapa limitante do mecanismo, hipótese mais comumente empregada na literatura.

Os modelos avaliados consideraram distintas possibilidades quanto ao tipo de sítio catalítico para a adsorção de hidrogênio e compostos orgânicos, considerando um ou dois tipos de sítios. A adsorção do hidrogênio também foi avaliada segundo duas hipóteses: dissociativa e não-dissociativa. As siglas

adotadas na nomenclatura dos modelos para identificação das hipóteses consideradas são descritas na Tabela 3-5.

Tabela 3-5: Hipóteses utilizadas nos modelos Langmuir-Hinshelwood.

Tipo de Classificação	Hipótese	Sigla
Quanto à adsorção do hidrogênio	Não dissociativa	ND
	Dissociativa	D
Quanto aos tipos de sítios catalíticos	1 tipo de sítio catalítico	1
	2 tipos de sítios catalíticos	2

Também foram testadas simplificações de cada modelo, nas quais os termos representativos da adsorção de alguns dos compostos presentes no sistema eram considerados muito próximos a zero. Essas simplificações foram identificadas através do sistema descrito na Tabela 3-6, em que cada sufixo representa a inclusão no denominador da taxa de reação do termo correspondente à adsorção do composto ou grupo. Vale ressaltar que, na Parte I desse trabalho, foi considerada apenas a reação de hidrogenação do estireno e, consequentemente, a adsorção de estireno, etilbenzeno e hidrogênio.

Na Parte II, foram considerados significativos apenas os termos relativos à adsorção de estireno e das diolefinas no denominador, em virtude dos resultados da Parte I (descritos em detalhes no Capítulo 4) mostrarem que as constantes de equilíbrio de adsorção do hidrogênio e do etilbenzeno são muito menores que a do estireno. A literatura também apresenta diversos estudos mostrando que a constante de equilíbrio de adsorção de mono-olefinas é insignificante quando comparada a diolefinas e estireno (NIJHUIS *et al.*, 2003; HOFFER *et al.*, 2004; FREIRE, 2015).

Tabela 3-6: Simplificações utilizadas nos modelos Langmuir-Hinshelwood.

Adsorção Considerada no Denominador	Sufixo
Estireno	S
Etilbenzeno	E
Hidrogênio	H
Diolefinas	D

A Figura 3-4 apresenta, de forma simplificada, a nomenclatura dos modelos de Langmuir-Hinshelwood adotada nesse trabalho. O sufixo em letra minúscula

descrito como “versão do modelo” corresponde a cada nova estimação realizada para um mesmo modelo, igualando a zero os parâmetros não significativos da estimação anterior.

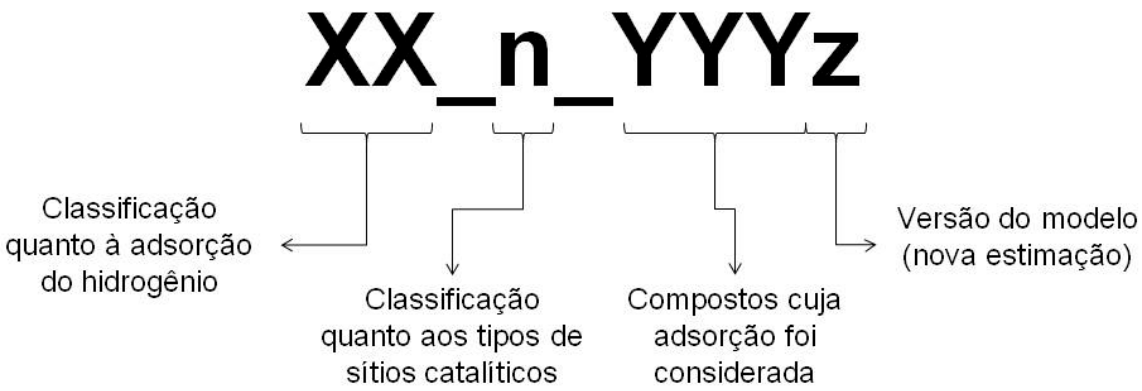


Figura 3-4: Nomenclatura adotada para os modelos de Langmuir-Hinshelwood.

3.2.2.1. Adsorção dos reagentes em um único tipo de sítio catalítico

São apresentadas a seguir as considerações realizadas para elaboração das equações das taxas de reação da hidrogenação das misturas-modelo segundo a hipótese de um único tipo de sítio catalítico para adsorção de hidrogênio e compostos orgânicos. As Tabelas 3-7 e 3-8 representam as etapas da hidrogenação e da isomerização, respectivamente, de cada composto e suas equações de taxa. Os termos presentes nas equações foram previamente definidos na seção Nomenclatura desse trabalho.

Tabela 3-7: Mecanismo das reações de hidrogenação.

Etapa	Descrição e Equação de Taxa
Adsorção do reagente	$i + S \leftrightarrow i \cdot S$ $r_{i_{ads}} = k_{i,ads} C_i C_S - k'_{i,ads} C_{i \cdot S}$
Adsorção do hidrogênio	$H_2 + \gamma S \leftrightarrow \gamma(H_2/_\gamma \cdot S)$ $r_{H_{ads}} = k_H C_H C_S{}^\gamma - k'_H C_{H_2/_\gamma \cdot S}{}^\gamma$
Reação superficial	$i \cdot S + \gamma(H_2/_\gamma \cdot S) \rightarrow P \cdot S + \gamma S$ $r_i = k_i C_{i \cdot S} C_{H_2/_\gamma \cdot S}{}^\gamma$
Dessorção do produto	$P \cdot S \leftrightarrow P + S$ $r_{P_{des}} = k'_P C_{P \cdot S} - k_P C_P C_S$

Tabela 3-8: Mecanismo das reações de isomerização.

Etapa	Descrição e Equação de Taxa
Adsorção do reagente	$i + S \leftrightarrow i \cdot S$ $r_{i_{ads}} = k_{i,ads} C_i C_S - k'_{i,ads} C_{i \cdot S}$
Reação superficial	$i \cdot S \rightarrow P \cdot S$ $r_{iso,i} = k_{iso,i} C_{i \cdot S}$
Dessorção do produto	$P \cdot S \leftrightarrow P + S$ $r_{P_{des}} = k'_P C_{P \cdot S} - k_P C_P C_S$

Considerando que as etapas de adsorção e dessorção de cada composto estão em equilíbrio, as suas taxas líquidas são nulas. Logo:

$$C_{i \cdot S} = \frac{k_i}{k'_i} C_i C_S \quad \rightarrow \quad C_{i \cdot S} = K_i C_i C_S \tag{3-8}$$

$$C_{H_2/\gamma} \cdot S = C_S \sqrt[\gamma]{\frac{k_H}{k'_H} C_H} \quad \rightarrow \quad C_{H_2/\gamma} \cdot S = C_S \sqrt[\gamma]{K_H C_H} \tag{3-9}$$

$$C_{P \cdot S} = \frac{k_P}{k'_P} C_P C_S \quad \rightarrow \quad C_{P \cdot S} = K_P C_P C_S \tag{3-10}$$

Sendo j o índice representativo de todos os compostos orgânicos presentes, o balanço dos sítios ativos totais no catalisador pode ser escrito como:

$$C_t = C_{H_2/\gamma} \cdot S + \sum_j C_{j \cdot S} + C_S \tag{3-11}$$

$$C_t = C_S \sqrt[\gamma]{K_H C_H} + \sum_j K_j C_j C_S + C_S \tag{3-12}$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + \sqrt[\gamma]{K_H C_H} + \sum_j K_j C_j} \tag{3-13}$$

Assim, pode-se substituir a concentração de sítios catalíticos livres em cada expressão correspondente às concentrações dos reagentes e produtos adsorvidos:

$$C_{i \cdot S} = \frac{K_i C_i C_t}{1 + \sqrt[\gamma]{K_H C_H} + \sum_j K_j C_j} \tag{3-14}$$

$$C^{\gamma}_{H_2/\gamma \cdot S} = \frac{K_H C_H {C_t}^{\gamma}}{\left(1 + \sqrt[\gamma]{K_H\, C_H} + \sum_j K_j\, C_j\right)^{\gamma}} \tag{3-15}$$

$$C_{P \cdot S} = \frac{K_P C_P C_t}{1 + \sqrt[\gamma]{K_H\, C_H} + \sum_j K_j\, C_j} \tag{3-16}$$

Então, pode-se obter a taxa de reação para o caso analisado:

$$r_i = \frac{k_i K_i\, K_H C_i C_H C_t^{\gamma+1}}{(1 + \sqrt[\gamma]{K_H\, C_H} + \sum_j K_j\, C_j)^{\gamma+1}} \tag{3-17}$$

$$r_{iso,i} = \frac{k_{iso,i} K_i C_i C_t}{1 + \sqrt[\gamma]{K_H\, C_H} + \sum_j K_j\, C_j} \tag{3-18}$$

Assim, é possível substituir $k_i K_i\, K_H C_t^{\gamma+1}$ por $K_{global,i}$, $k_{iso,i} K_i C_t$ por $K_{global,iso,i}$ e $\gamma = 1$ ou $\gamma = 2$ para os casos não-dissociativo e dissociativo, respectivamente. As Tabelas 3-9 e 3-10 apresentam os modelos de Langmuir-Hinshelwood com um único tipo de sítio avaliados nas duas Partes desse trabalho.

Tabela 3-9: Taxa de reação em um único tipo de sítio catalítico – Parte I.

Modelo	Equação da Taxa	$K_{global,i}$
ND_1_S	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 C_H}{(1 + K_1\, C_1)^2}$	$k_1 K_1\, K_H C_t^2$
ND_1_SE	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 C_H}{(1 + K_1\, C_1 + K_7\, C_7)^2}$	$k_1 K_1\, K_H C_t^2$
ND_1_SH	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 C_H}{(1 + K_H\, C_H + K_1\, C_1)^2}$	$k_1 K_1\, K_H C_t^2$
ND_1_SEH	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 C_H}{(1 + K_H\, C_H + K_1\, C_1 + K_7\, C_7)^2}$	$k_1 K_1\, K_H C_t^2$
D_1_S	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 C_H}{(1 + K_1\, C_1)^3}$	$k_1 K_1\, K_H C_t^3$
D_1_SE	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 C_H}{(1 + K_1\, C_1 + K_7\, C_7)^3}$	$k_1 K_1\, K_H C_t^3$
D_1_SH	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 C_H}{(1 + \sqrt{K_H\, C_H} + K_1\, C_1)^3}$	$k_1 K_1\, K_H C_t^3$
D_1_SEH	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 C_H}{(1 + \sqrt{K_H\, C_H} + K_1\, C_1 + K_7\, C_7)^3}$	$k_1 K_1\, K_H C_t^3$

Tabela 3-10: Taxa de reação em um único tipo de sítio catalítico – Parte II.

Modelo	Equação da Taxa	$K_{global,i}$	$K_{global,iso,i}$
ND_1_S	$r_i = \frac{K_{global,i} C_i C_H}{(1 + K_1\ C_1)^2}$ $r_{iso,i} = \frac{K_{global,iso,i} C_i}{1 + K_1\ C_1}$	$k_1 K_1\ K_H C_t^2$	$k_{iso,i} K_i C_t$
ND_1_SD	$r_i = \frac{K_{global,i} C_i C_H}{(1 + \sum_{j=1}^{3} K_j\ C_j)^2}$ $r_{iso,i} = \frac{K_{global,iso,i} C_i}{1 + \sum_{j=1}^{3} K_j\ C_j}$	$k_1 K_1\ K_H C_t^2$	$k_{iso,i} K_i C_t$
D_1_S	$r_i = \frac{K_{global,i} C_i C_H}{(1 + K_1\ C_1)^3}$ $r_{iso,i} = \frac{K_{global,iso,i} C_i}{1 + K_1\ C_1}$	$k_1 K_1\ K_H C_t^3$	$k_{iso,i} K_i C_t$
D_1_SD	$r_i = \frac{K_{global,i} C_i C_H}{(1 + \sum_{j=1}^{3} K_j\ C_j)^3}$ $r_{iso,i} = \frac{K_{global,iso,i} C_i}{1 + \sum_{j=1}^{3} K_j\ C_j}$	$k_1 K_1\ K_H C_t^3$	$k_{iso,i} K_i C_t$

Lembrando que:

j = 1 a 7; respectivamente: estireno, 1,7-octadieno, 1,3-octadieno, 1-octeno, octenos internos, octano e etilbenzeno.

3.2.2.2. Adsorção dos reagentes em diferentes sítios catalíticos

Foi considerado que o hidrogênio e os compostos orgânicos se adsorvem em tipos diferentes de sítios catalíticos, sendo utilizadas as notações S e S' para representar os sítios catalíticos para adsorção dos compostos orgânicos e do hidrogênio, respectivamente.

Os mecanismos das reações de hidrogenação e isomerização segundo essa hipótese são apresentados nas Tabelas 3-11 e 3-12, respectivamente.

Tabela 3-11: Mecanismo das reações de hidrogenação.

Etapa	Descrição e Equação de Taxa
Adsorção do reagente	$i + S \leftrightarrow i \cdot S$ $r_{i_{ads}} = k_{i,ads} C_i C_S - k'_{i,ads} C_{i \cdot S}$
Adsorção do hidrogênio	$H_2 + \gamma S' \leftrightarrow \gamma (H_{2/\gamma} \cdot S')$ $r_{H_{ads}} = k_H C_H C_{S'}{}^{\gamma} - k'_H C_{H_{2/\gamma} \cdot S'}{}^{\gamma}$
Reação superficial	$i \cdot S + H \cdot S' \rightarrow \theta \cdot S + S'$ $\theta \cdot S + (\gamma - 1)(H \cdot S') \rightarrow P \cdot S + (\gamma - 1) S'$ $r_i = k\, C_{i \cdot S}\, C_{H_{2/\gamma} \cdot S'}$
Dessorção do produto	$P \cdot S \leftrightarrow P + S$ $r_{P_{des}} = k'_P C_{P \cdot S} - k_P C_P C_S$

Tabela 3-12: Mecanismo das reações de isomerização.

Etapa	Descrição e Equação de Taxa
Adsorção do reagente	$i + S \leftrightarrow i \cdot S$ $r_{i_{ads}} = k_{i,ads} C_i C_S - k'_{i,ads} C_{i \cdot S}$
Reação superficial	$i \cdot S \rightarrow P \cdot S$ $r_{iso,i} = k_{iso,i} C_{i \cdot S}$
Dessorção do produto	$P \cdot S \leftrightarrow P + S$ $r_{P_{des}} = k'_P C_{P \cdot S} - k_P C_P C_S$

Admitiu-se que a dessorção do intermediário adsorvido $\theta \cdot S$ é desprezível e que a primeira etapa da reação superficial é a etapa controladora.

Considerando que as etapas de adsorção e dessorção de cada composto estão em equilíbrio, as suas taxas líquidas são nulas. Logo:

$$C_{i \cdot S} = \frac{k_i}{k'_i}\, C_i\, C_S \quad \rightarrow \quad C_{i \cdot S} = K_i\, C_i\, C_S \tag{3-19}$$

$$C_{H_{2/\gamma} \cdot S'} = C_{S'} \sqrt[\gamma]{\frac{k_H}{k'_H}\, C_H} \quad \rightarrow \quad C_{H_{2/\gamma} \cdot S'} = C_{S'} \sqrt[\gamma]{K_H\, C_H} \tag{3-20}$$

$$C_{P \cdot S} = \frac{k_P}{k'_P}\, C_P C_S \quad \rightarrow \quad C_{P \cdot S} = K_P C_P\, C_S \tag{3-21}$$

Sendo j o índice representativo de todos os compostos orgânicos presentes, o balanço dos sítios ativos totais no catalisador pode ser escrito como:

$$C_t = \sum_j C_{j\cdot S} + C_S \tag{3-22}$$

$$C_t = \sum_j K_j\, C_j C_S + C_S \tag{3-23}$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + \sum_j K_j\, C_j} \tag{3-24}$$

e

$$C_{t'} = C_{H\cdot S'} + C_{S'} \tag{3-25}$$

$$C_{t'} = C_{S'} \sqrt[\gamma]{K_H\, C_H} + C_{S'} \tag{3-26}$$

$$C_{S'} = \frac{C_{t'}}{1 + \sqrt[\gamma]{K_H\, C_H}} \tag{3-27}$$

Assim, pode-se substituir a concentração de sítios catalíticos livres em cada expressão correspondente às concentrações dos reagentes e produtos adsorvidos:

$$C_{i\cdot S} = \frac{K_i C_i C_t}{1 + \sum_j K_j\, C_j} \tag{3-28}$$

$$C_{H_2/\gamma\cdot S'} = \frac{\sqrt[\gamma]{K_H\, C_H}\, C_{t'}}{1 + \sqrt[\gamma]{K_H\, C_H}} \tag{3-29}$$

$$C_{P\cdot S} = \frac{K_P C_P C_t}{1 + \sum_j K_j\, C_j} \tag{3-30}$$

Então, podem-se obter as taxas de reação para o caso analisado:

$$r_i = \frac{k_i\, K_i C_i \sqrt[\gamma]{K_H\, C_H}\, C_{t'} C_t}{(1 + \sqrt[\gamma]{K_H\, C_H})\,(1 + \sum_j K_j\, C_j)} \tag{3-31}$$

$$r_{iso,i} = \frac{k_{iso,i} K_i C_i C_t}{1 + \sum_j K_j\, C_j} \tag{3-32}$$

Assim, é possível substituir $k_i K_i \sqrt[\gamma]{K_H} C_{t'} C_t$ por $K_{global,i}$, $k_{iso,i} K_i C_t$ por $K_{global,iso,i}$ e $\gamma = 1$ ou $\gamma = 2$ para os casos não-dissociativo e dissociativo, respectivamente. As Tabelas 3-13 e 3-14 apresentam os modelos de Langmuir-Hinshelwood de dois tipos de sítios avaliados nas duas Partes desse trabalho.

Tabela 3-13: Taxa de reação em dois tipos de sítios catalíticos – Parte I.

Modelo	Equação da Taxa	$K_{global,i}$
ND_2_S	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 C_H}{(1 + K_1\, C_1)}$	$k_1 K_1\, K_H C_{t'} C_t$
ND_2_SE	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 C_H}{(1 + K_1\, C_1 + K_7\, C_7)}$	$k_1 K_1\, K_H C_{t'} C_t$
ND_2_SH	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 C_H}{(1 + K_H\, C_H)\,(1 + K_1\, C_1)}$	$k_1 K_1\, K_H C_{t'} C_t$
ND_2_SEH	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 C_H}{(1 + K_H\, C_H)\,(1 + K_1\, C_1 + K_7\, C_7)}$	$k_1 K_1\, K_H C_{t'} C_t$
D_2_S	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 \sqrt{C_H}}{(1 + K_1\, C_1)}$	$k_1 K_1 \sqrt{K_H} C_{t'} C_t$
D_2_SE	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 \sqrt{C_H}}{(1 + K_1\, C_1 + K_7\, C_7)}$	$k_1 K_1 \sqrt{K_H} C_{t'} C_t$
D_2_SH	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 \sqrt{C_H}}{(1 + \sqrt{K_H\, C_H})\,(1 + K_1\, C_1)}$	$k_1 K_1 \sqrt{K_H} C_{t'} C_t$
D_2_SEH	$r_1 = \frac{K_{global,1} C_1 \sqrt{C_H}}{(1 + \sqrt{K_H\, C_H})\,(1 + K_1\, C_1 + K_7\, C_7)}$	$k_1 K_1 \sqrt{K_H} C_{t'} C_t$

Tabela 3-14: Taxa de reação em dois tipos de sítios catalíticos – Parte II.

Modelo	Equação da Taxa	$K_{global,i}$	$K_{global,iso,i}$
ND_2_S	$r_i = \frac{K_{global,i} C_i C_H}{1 + K_1\, C_1}$ $r_{iso,i} = \frac{K_{global,iso,i} C_i}{1 + \sum_{j=1}^{3} K_j\, C_j}$	$k_i K_i\, K_H C_{t'} C_t$	$k_{iso,i} K_i C_t$
ND_2_SD	$r_i = \frac{K_{global,i} C_i C_H}{1 + \sum_{j=1}^{3} K_j\, C_j}$ $r_{iso,i} = \frac{K_{global,iso,i} C_i}{1 + \sum_{j=1}^{3} K_j\, C_j}$	$k_i K_i\, K_H C_{t'} C_t$	$k_{iso,i} K_i C_t$
D_2_S	$r_i = \frac{K_{global,i} C_i \sqrt{C_H}}{1 + K_1\, C_1}$ $r_{iso,i} = \frac{K_{global,iso,i} C_i}{1 + K_1\, C_1}$	$k_i K_i \sqrt{K_H} C_{t'} C_t$	$k_{iso,i} K_i C_t$
D_2_SD	$r_i = \frac{K_{global,i} C_i \sqrt{C_H}}{1 + \sum_{j=1}^{3} K_j\, C_j}$ $r_{iso,i} = \frac{K_{global,iso,i} C_i}{1 + \sum_{j=1}^{3} K_j\, C_j}$	$k_i K_i \sqrt{K_H} C_{t'} C_t$	$k_{iso,i} K_i C_t$

Lembrando que:

j = 1 a 7; respectivamente: estireno, 1,7-octadieno, 1,3-octadieno, 1-octeno, octenos internos, octano e etilbenzeno.

3.2.3. Efeito da Temperatura

Os modelos apresentados também representam o efeito da temperatura sobre a reação através das equações de Arrhenius e Van't Hoff, utilizadas em sua forma reparametrizada (Equações 3-33a 3-35) para proporcionar a estimação de parâmetros menos correlacionados entre si (SCHWAAB *et al.*, 2008; ABREU *et al.*, 2013).

$$K_{global,i} = \exp\left(A_{global,i} + B_{global,i}\left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right) \tag{3-33}$$

$$K_{global,iso,i} = \exp\left(A_{global,iso,i} + B_{global,iso,i}\left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right) \tag{3-34}$$

$$K_j = \exp\left(A_j + B_j\left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right) \tag{3-35}$$

onde T é a temperatura de reação, T_R é uma temperatura de referência (75 ºC) e $A_{global,i}$, $B_{global,i}$, $A_{global,iso,i}$, $B_{global,iso,i}$, A_j e B_j são parâmetros ajustáveis relacionados aos fatores pré-exponenciais ${K_{global,i}}^0$, ${K_{global,iso,i}}^0$ e ${K_j}^0$, às energias de ativação aparente E_i e $E_{iso,i}$ e à entalpia de adsorção Q_j , de acordo com as Equações 3-36 a 3-41, nas quais δ é igual a 0,5 para os modelos de dois tipos de sítios e adsorção não dissociativa do hidrogênio e igual a 1 para todos os outros modelos.

$$E_i = RT_R B_{global,i} - Q_i - \delta Q_H \tag{3-36}$$

$$E_{iso,i} = RT_R B_{global,iso,i} - Q_i \tag{3-37}$$

$$Q_j = RT_R B_j \tag{3-38}$$

$${K_{global,i}}^0 = \exp\left(A_{global,i} + B_{global,i}\right) \tag{3-39}$$

$${K_{global,iso,i}}^0 = \exp\left(A_{global,iso,i} + B_{global,iso,i}\right) \tag{3-40}$$

$${K_j}^0 = \exp\left(A_j + B_j\right) \tag{3-41}$$

3.3. Estimação de Parâmetros

A estimação dos parâmetros foi realizada em duas Partes. Na Parte I, foram avaliados os resultados referentes à hidrogenação de estireno, obtidos com as misturas-modelo 1, 2 e 3. Já na Parte II, estimaram-se os parâmetros relativos à hidrogenação de estireno e 1,7-octadieno, correspondentes às misturas 5, 6 e 7. Em ambas as Partes, foi utilizada a função objetivo de mínimos quadrados ponderados pela inversa das variâncias das medidas experimentais, como apresentado na Equação 3-42.

$$F_{obj} = \sum_{j}\sum_{k}\sum_{t}\left(\frac{C^{e}_{j,k,t} - C^{p}_{j,k,t}}{\sigma_i}\right)^2 \tag{3-42}$$

onde:

j = 1 a 7, respectivamente: estireno, 1,7-octadieno, 1,3-octadieno, 1-octeno, octenos internos, octano e etilbenzeno.

k = número do experimento

t = número da amostra ao longo do experimento k

$C^{e}_{j,k,t}$ = concentração experimental do composto j, no experimento k, na amostra t.

$C^{p}_{j,k,t}$ = concentração prevista do composto j, no experimento k, na amostra t.

σ_i = desvio padrão de $C^{e}_{j,k,t}$

O erro experimental das concentrações de compostos orgânicos foi calculado a partir de tréplicas realizadas com a mistura 6 (equimolar) a 80 °C e35 bar. A metodologia desse cálculo ocorre em duas etapas. Primeiramente, calcularam-se a média e a variância das concentrações de cada composto orgânico. A seguir, verificou-se a maior variância obtida para cada composto e esse valor foi extrapolado para as outras condições experimentais e adotado como a variância da concentração do composto.

Foi empregado o software EMSO (SOARES e SECCHI, 2003) com o método de otimização global DIRECT (JONES *et al.*, 1993), que é um método determinístico baseado no método *branch-and-bound*. O modelo do reator batelada foi integrado numericamente no EMSO pelo algoritmo DASSLC (SECCHI, 2012), usando tolerâncias relativas e absolutas de 10^{-6} e 10^{-8}, respectivamente.

O nível de confiança adotado para a análise estatística dos parâmetros estimados e da predição do modelo foi de 95%. A significância dos parâmetros estimados e seus intervalos de confiança foram calculados de acordo com a hipótese de uma distribuição *t* de *Student*.

Na Parte I, os parâmetros foram estimados com base em 90 pontos experimentais obtidos através de 12 experimentos, todos realizados a 35 bar. Foi avaliado principalmente o efeito da temperatura. Na Parte II, os parâmetros foram estimados com base em 454 pontos experimentais, obtidos através de 35 experimentos, variando pressão e temperatura.

Também foi avaliado o erro associado a cada parâmetro estimado. Os cálculos estatísticos relacionados aos parâmetros estimados também foram realizados com *software* EMSO, utilizando-se a matriz de covariância dos parâmetros e considerando, como descrito acima, nível de confiança de 95%.

Segundo o planejamento experimental, cada experimento deveria ocorrer à temperatura constante. Contudo, o controlador não consegue evitar pequenas, mas significativas, variações. Sendo assim, para diminuir os erros experimentais associados à variação de temperatura, essa variável foi medida a cada 20 segundos. A partir desses valores, foi realizado um ajuste polinomial de até nono grau. O polinômio gerado nesse ajuste foi, então, inserido na estimação como o dado de entrada referente à temperatura. Os polinômios ajustados para cada experimento estão apresentados nos Anexos A e B para as Partes I e II do trabalho, respectivamente.

A unidade apresentava apenas manômetro para medição da pressão de hidrogênio, impossibilitando o acompanhamento direto da concentração de hidrogênio na mistura reacional. Em virtude desse fato, a concentração de hidrogênio na fase líquida foi determinada através de um cálculo de *flash* simulando

as condições do reator e empregando equação de estado Soave-Redlich-Kwong (ZHOU *et al.*, 2006) e o *software* HYSYS, desprezando a presença de outros compostos na fase gás. É possível observar na Tabela 3-15 a correlação entre pressão, temperatura e concentração de hidrogênio na fase líquida.

Tabela 3-15: Concentração de hidrogênio na fase líquida.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Concentração de Hidrogênio (mol/L)
60	25	0,07070
60	35	0,09792
60	45	0,12399
60	55	0,15007
80	25	0,07904
80	35	0,10944
80	45	0,13984
80	55	0,17024
100	25	0,08640
100	35	0,11600
100	45	0,14300
100	55	0,20182

3.4. Seletividade da Hidrogenação

A seletividade do estireno em relação ao 1,7-octadieno (considerando apenas a hidrogenação) pode ser calculada por:

$$\frac{-r_1}{-r_2} = \frac{-\frac{dC_1}{dt}}{-\frac{dC_2}{dt}hid} = \frac{dC_1}{dC_2 hid} \tag{3-43}$$

Realizando a substituição de $-r_1$ e $-r_2$ na Equação 3-43 pelas suas respectivas expressões, obtém-se, para quaisquer dos modelos de Langmuir-Hinshelwood avaliados, a expressão que pode ser escrita como:

$$\frac{-r_1}{-r_2} = \frac{dC_1}{dC_2 hid} = \frac{K_{global,1}C_1}{K_{global,2}C_2} \tag{3-44}$$

Reorganizando os termos e integrando a Equação 3-44, obtém-se a Equação 3-45. Tal expressão é análoga à definição de seletividade de RADER e

SMITH (1962), que é apresentada na Equação 3-46 de forma adaptada às notações utilizadas neste trabalho para estireno e 1,7-octadieno.

$$S_{1-2} = \frac{\ln\left(\frac{C_1}{C_1^0}\right)}{\ln\left(\frac{C_2}{C_2^0}\right)} = \frac{K_{global,1}}{K_{global,2}} \tag{3-45}$$

$$S_{1-2} = \frac{\ln\left(\frac{C_1}{C_1^0}\right)}{\ln\left(\frac{C_2}{C_2^0}\right)} = \frac{k_1 K_1}{k_2 K_2} \tag{3-46}$$

Ainda segundo RADER e SMITH (1962), a razão k_1/k_2 entre as constantes cinéticas dos reagentes pode ser estimada através da razão entre as taxas iniciais das reações isoladas de cada reagente. As taxas iniciais foram calculadas com base nos primeiros 5 minutos de reação.

Com isso, a seletividade do estireno em relação ao 1,7-octadieno pode ser calculada de duas formas. Primeiramente, através da regressão linear do gráfico $\ln\left(\frac{C_1}{C_1^0}\right)\ x\ \ln\left(\frac{C_2}{C_2^0}\right)$ para cada mistura-modelo separadamente. Foram utilizados como base os experimentos realizados a 80°C e 35 bar. A segunda forma de cálculo da seletividade é através dos parâmetros estimados para cada modelo. Segundo a Equação 3-45, a razão entre as constantes globais da taxa de reação leva ao valor da seletividade. Esse cálculo também se baseou no cálculo das constantes a 80 °C, mas leva em consideração todo o conjunto de pontos experimentais avaliados, independente da mistura-modelo.

Sendo conhecidos os valores da seletividade e da razão entre as constantes cinéticas, foi calculado o valor da razão K_1/K_2 entre as constantes de equilíbrio de adsorção de estireno e 1,7-octadieno. Com esse resultado é possível avaliar a afinidade relativa de cada reagente pelos sítios catalíticos.

4. Resultados e Discussão

4.1. Hidrogenação de Estireno

Na Parte I desse trabalho, foi avaliada apenas a hidrogenação do estireno, representado pelas misturas-modelo 1, 2 e 3, com concentração de estireno e temperatura variando entre 0,5 e 1,0 mol/L e 65 a 95 °C, respectivamente. Todos os experimentos da Parte I foram realizados a pressão de hidrogênio de 35 bar. Os parâmetros não significativos estimados são apresentados sempre sem seu intervalo de confiança e os modelos com resultados significativos estão destacados em itálico.

4.1.1. Resultados Preliminares

Experimentos de hidrogenação de estireno a 80ºC e 35 bar foram realizados em triplicata para avaliar a reprodutibilidade do procedimento experimental e calcular o desvio padrão das concentrações de estireno e etilbenzeno, o que permitiu a avaliação estatística dos resultados obtidos com a estimação de parâmetros. A Figura 4-1 apresenta o perfil de conversão de estireno no tempo para as tréplicas realizadas com a mistura 1 e a Figura 4-2mostra os perfis de concentração de estireno e etilbenzeno em função do tempo para as tréplicas. Verifica-se uma boa reprodutibilidade experimental para hidrogenação do estireno nas condições avaliadas.

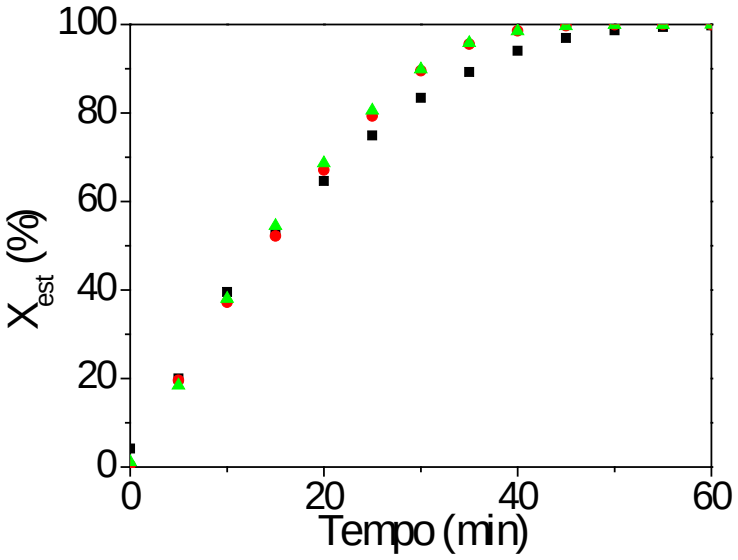


Figura 4-1: Tréplicas da hidrogenação de estireno (Mistura 1, T = 80 ºC, P = 35 bar).

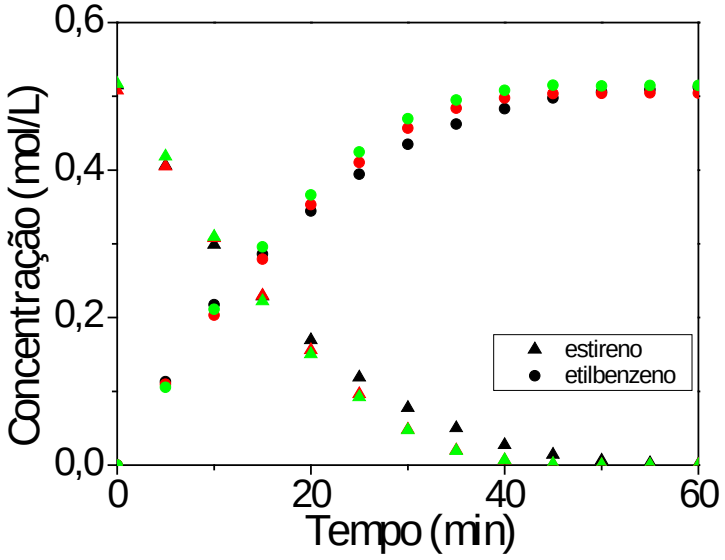


Figura 4-2: Perfis de concentração (Mistura 1, T = 80 ºC, P = 35 bar).

Para avaliar o efeito da temperatura sobre a reação, foram realizados experimentos a 60, 80 e 100 ºC. A Figura 4-3 apresenta os perfis de conversão de estireno no tempo para cada temperatura. Esses experimentos foram realizados com a mistura 1 (0,5 mol/L de estireno) a 35 bar de pressão. Conforme esperado, o aumento da temperatura resultou no aumento da conversão de estireno. Em todas as temperaturas avaliadas, foi alcançada a conversão completa do reagente em tempos inferiores a 60 minutos.

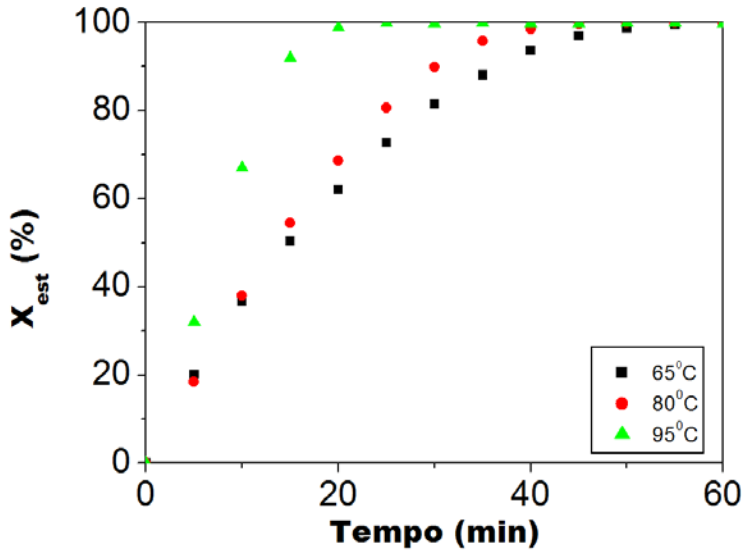


Figura 4-3: Conversão em função da temperatura (Mistura 1, P = 35 bar).

4.1.2. Modelo de Lei de Potências

A Tabela 4-1 apresenta os parâmetros estimados para o modelo de lei de potências avaliado. Observou-se que o valor de energia de ativação aparente foi muito baixo indicando que o modelo não é adequado para representar o efeito da temperatura na hidrogenação de estireno. Além disso, o parâmetro B, referente ao efeito da temperatura, não apresentou significância estatística. Lembra-se que a taxa de reação é expressa em mol/(min g_{cat}).

Tabela 4-1: Resultados para o modelo de lei de potências.

Parâmetro	Modelo LP_I
A	0,98 ± 0,13
B	0,83
α	-0,27 ± 0,08
β	1,64 ± 0,05
R^2	0,929
F_{obj}	42,1
E (kJ/mol)	2,4

Segundo TUKAK *et al.* (2007), a ordem da reação com relação ao estireno é 0,5. Esse valor difere muito do encontrado nesse trabalho, assim como o valor de 1 estimado por CHENG *et al.* (1986) e ALI (2012) e adotado por ABREU e MODESTO (2013). Contudo, o valor negativo para a ordem de reação com relação ao estireno é

um forte indício de que modelos de Langmuir-Hinshelwood são mais adequados para representara taxa de reação. Tal resultado é corroborado por JACKSON e SHAW (1995), que estimaram zero para a ordem com relação ao estireno.

Quanto à ordem de reação com relação ao hidrogênio, o resultado encontrado é muito superior aos valores observados na literatura. JACKSON e SHAW (1995) e ALI (2012) estimaram valores muito próximos de zero. Enquanto CHENG *et al.* (1962) adotaram ordem um em relação ao hidrogênio, mesmo valor estimado por TUKAK *et al.* (2007). NIJHUIS *et al.* (2003) também estimaram primeira ordem para o hidrogênio em pressões inferiores a 20 bar e ordem zero para pressões mais elevadas, sugerindo também que modelos de Langmuir-Hinshelwood são mais adequados.

Com relação à energia de ativação, o valor calculado a partir dos parâmetros estimados não foi significativo. Tal fato já era esperado em virtude do parâmetro representante do efeito da temperatura B não ser significativo. Além disso, o valor encontrado é muito inferior aos resultados encontrados por CHENG *et al.* (1986) e SANTOS *et al.* (2009), com valores de 14,9 e 12,2 kJ/mol, respectivamente. Também são encontrados na literatura resultados na faixa de 38,4 – 70,0 kJ/mol para a energia de ativação da hidrogenação de estireno com modelos de lei de potências (JACKSON e SHAW, 1996; TUKAK *et al.*, 2007; MACHADO e SANTOS, 2011; DIAS *et al.*, 2012; ABREU e MODESTO, 2013; CORVAISIER *et al.*, 2013; VALE, 2013).

A Figura 4-4 apresenta a comparação entre os valores observados e previstos pelo modelo de lei potências para hidrogenação do estireno.

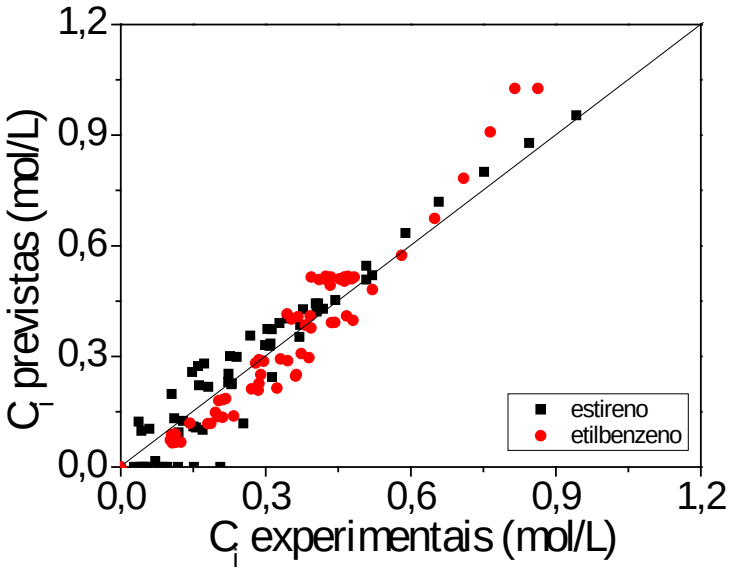


Figura 4-4: Ajuste do modelo LP_I para hidrogenação do estireno.

4.1.3. Modelos de Langmuir-Hinshelwood

Para estimação dos parâmetros dos modelos de Langmuir-Hinshelwood, foi adotado o seguinte procedimento:

- Inicialmente, realizava-se uma estimação considerando todos os parâmetros correspondentes ao modelo em questão;
- A seguir, verificava-se a significância dos parâmetros estimados;
- Então, realizava-se nova estimação considerando apenas os parâmetros significativos da estimação anterior, igualando os não significativos a zero.

A significância de cada parâmetro estimado e a matriz de correlação entre os mesmos para cada modelo avaliado pode ser observada no Anexo A. Lembra-se que a taxa de reação é expressa sempre em mol/(min g_{cat}).

A Tabela 4-2 apresenta os parâmetros estimados para os modelos em que a constante de equilíbrio de adsorção do estireno é muito maior que as constantes de equilíbrio de adsorção de etilbenzeno e hidrogênio. É possível observar que, de forma geral, os modelos obtiveram bons ajustes, principalmente os que consideram apenas um tipo de sítio catalítico. O modelo ND_2_S apresenta não representa bem o efeito da temperatura.

Tabela 4-2: Parâmetros estimados para os modelos em que $K_H = K_7 = 0$.

Modelo	$A_{global,1}$	$B_{global,1}$	A_1	B_1	R²	F_{obj}
ND_1_S	2,51 ± 0,23	2,17 ± 1,59	1,21 ± 0,19	0,29	0,929	37,9
ND_1_Sa	2,18 ± 0,20	2,34 ± 0,93	0,92 ± 0,17	-	0,923	36,9
D_1_S	2,21 ± 0,20	5,39 ± 1,52	0,37 ± 0,13	2,46 ± 1,04	0,935	34,5
ND_2_S	2,56 ± 0,70	1,17	2,55 ± 0,84	0,29	0,892	47,1
ND_2_Sa	2,70 ± 0,70	1,10	2,73 ± 0,83	-	0,895	47,0
D_2_S	2,41 ± 0,90	2,94	3,64 ± 0,94	-0,25	0,892	49,6
D_2_Sa	1,57 ± 0,70	2,72 ± 0,90	2,71 ± 0,82	-	0,893	48,3

Nomenclatura: XX_n_YYYz, onde ND = não dissociativo; D = dissociativo; n = número de tipos de sítios catalíticos; YYY = espécies adsorvidas; z = versão do modelo.

Para esses modelos, não foi possível calcular a energia de ativação aparente, visto que os parâmetros relacionados à constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio não foram estimados. As entalpias de adsorção do estireno estão apresentadas na Tabela 4-3.

Tabela 4-3: Entalpias de adsorção do estireno para modelos em que $K_H = K_7 = 0$.

Modelo	Q_1 (kJ/mol)
ND_1_S	0,84
ND_1_Sa	-
D_1_S	7,13 ± 3,00
ND_2_S	0,84
ND_2_Sa	-
D_2_S	-0,73
D_2_Sa	-

Os modelos ND_1_S, D_1_S e ND_2_S apresentaram entalpias de adsorção endotérmicas, o que está em desacordo com a termodinâmica (ZHOU *et al.*, 2007; 2009; FREIRE, 2015). O modelo D_2_S, apesar de apresentar entalpia de adsorção do estireno exotérmico, também está em desacordo com outros trabalhos na literatura, os quais reportam entalpias de adsorção de estireno muito superiores ao encontrado, alcançando valores de -24 e -177 kJ/mol (ABREU *et al.*, 2013) e de -54,0 e -108,9 kJ/mol (BETTI *et al.*, 2016).

As Figuras 4-5a 4-7 apresentam as comparações entre os valores observados e previstos apenas para os modelos com parâmetros com significância estatística (em itálico nas tabelas) na hidrogenação do estireno.

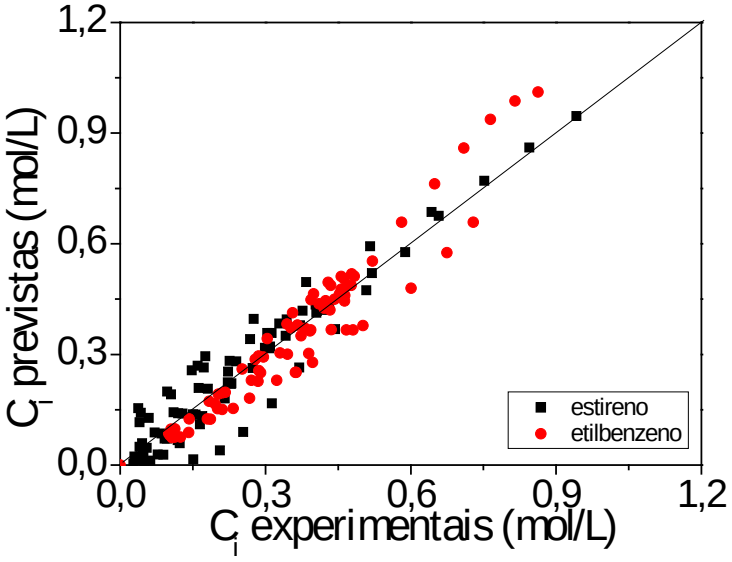


Figura 4-5: Ajuste do modelo *ND_1_Sa*.

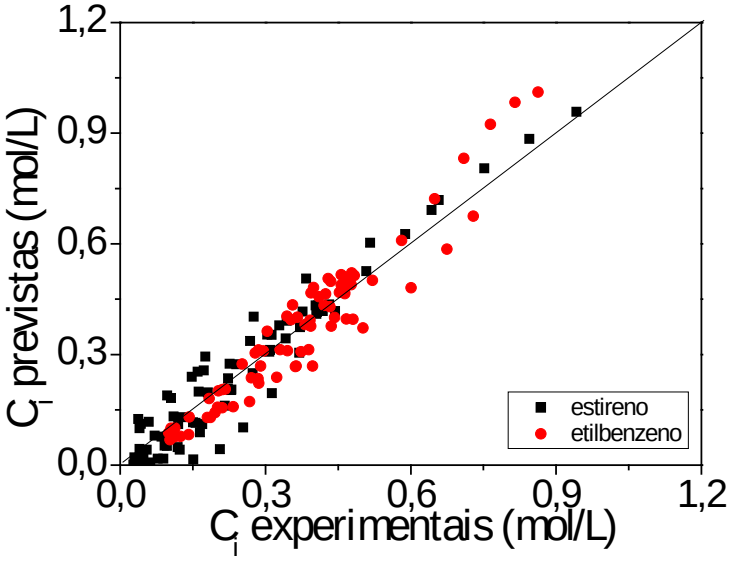


Figura 4-6: Ajuste do modelo *D_1_S*.

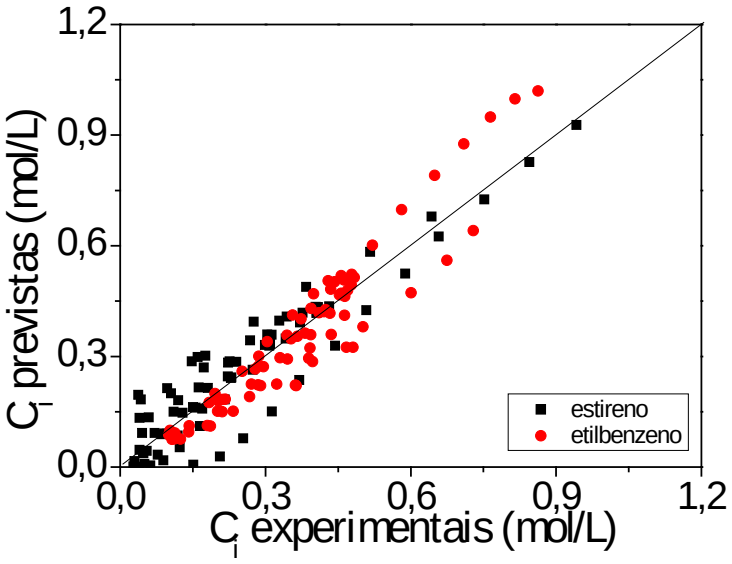


Figura 4-7: Ajuste do modelo *D_2_Sa*.

A Tabela 4-4exibeos parâmetros estimados para os modelos que consideram a constante de equilíbrio de adsorção do etilbenzeno desprezível em relação às constantes de equilíbrio de adsorção do estireno e do hidrogênio.

Tabela 4-4: Parâmetros estimados para os modelos em que $\boldsymbol{K_7 = 0}$.

Modelo	$A_{global,1}$	$B_{global,1}$	A_1	B_1	A_H	B_H	R^2	F_{obj}
ND_1_SH	2,56 ± 0,68	5,17	0,92 ± 0,40	4,50	1,33 ± 1,29	-1,94	0,906	40,5
ND_1_SHa	3,00 ± 0,62	2,50	1,46 ± 0,36	0,70	0,89	-	0,926	39,3
ND_1_SHb	2,26 ± 1,24	1,61	0,94 ± 0,64	-	-0,44	-	0,921	37,4
D_1_SH	4,33 ± 0,60	2,50	0,92 ± 0,29	0,83	2,67 ± 0,69	-3,67	0,920	36,6
D_1_SHa	4,33 ± 0,66	5,17	0,92 ± 0,26	1,38	2,67 ± 0,87	-	0,920	36,8
D_1_SHb	2,56 ± 0,40	2,20 ± 1,42	0,37 ± 0,15	-	-0,96	-	0,927	34,8
ND_2_SH	2,85 ± 1,64	2,50	2,55 ± 0,59	0,83 ± 0,77	1,11	-0,83	0,886	48,1
ND_2_SHa	2,60 ± 1,16	2,50	2,55 ± 0,79	0,83	-0,81	-	0,889	47,5
ND_2_SHb	2,56 ± 0,80	1,10	2,55 ± 0,66	-	-2,92	-	0,893	47,1
D_2_SH	3,00 ± 1,48	4,50	4,18 ± 1,53	0,83	0	-3,67	0,891	50,7
D_2_SHa	2,01 ± 0,69	2,87 ± 1,95	2,55 ± 0,83	-0,83	-	-3,67	0,885	50,0
D_2_SHb	1,67 ± 1,06	5,72	2,55 ± 0,80	2,50	0,86	-	0,886	49,3
D_2_SHc	1,67 ± 0,78	3,28 ± 2,19	2,73 ± 0,74	-	-0,25	-	0,890	48,7

Nomenclatura: XX_n_YYYz, onde ND = não dissociativo; D = dissociativo; n = número de tipos de sítios catalíticos; YYY = espécies adsorvidas; z = versão do modelo.

Observa-se que os ajustes não são tão bons quanto os dos modelos anteriores. Além disso, os parâmetros A_H e B_H, relativos à constante de equilíbrio de

adsorção do hidrogênio, são quase sempre nãosignificativos, indicando que essa constante é muito pequena quando comparada à do estireno, fato que é corroborado pela literatura (ZHOU *et al.*, 2007; 2009).

A Tabela 4-5mostraos valores calculados para energia de ativação aparente e entalpias de adsorção do estireno e do hidrogênio para esses modelos. Como esperado em virtude da análise dos parâmetros estimados para a adsorção hidrogênio, os valores encontrados para sua entalpia de adsorção e a energia de ativação aparente não foram significativos.

Mesmo assim, os resultados encontrados para a energia de ativação dos modelos de dois tipos de sítios se assemelham aos resultados de SANTOS *et al.* (2009) e CHENG *et al.* (1986) que encontraram 12,2 e 14,9 kJ/mol, respectivamente. O modelo ND_1_SH se aproxima de DIAS *et al.* (2011) e CORVAISIER *et al.* (2013), respectivamente 20,1 – 41,8 kJ/mol e 23 kJ/mol, enquanto o modelo D_1_SH obteve energia de ativação negativa, que não apresenta significado físico.

Tabela 4-5: Energia de ativação e entalpias de adsorção para modelos com$\boldsymbol{K_7 = 0}$.

Modelo	E (kJ/mol)	Q_1 (kJ/mol)	Q_H (kJ/mol)
ND_1_SH	22,34	13,02	-5,63
ND_1_SHa	-	2,02	-
ND_1_SHb	-	-	-
D_1_SH	-0,96	2,41	-10,61
D_1_SHa	-	3,98	-
D_1_SHb	-	-	-
ND_2_SH	7,23	2,41 ± 2,24	-2,41
ND_2_SHa	-	2,41	-
ND_2_SHb	-	-	-
D_2_SH	10,13	2,41	-10,61
D_2_SHa	0,60	-2,41	-10,61
D_2_SHb	-	7,23	-
D_2_SHc	-	-	-

Quanto à entalpia de adsorção do estireno, apenas o modelo D_2_SHa apresentou resultado exotérmico e foi também similar ao valor de -6 kJ/mol encontrados por ABREU e MODESTO (2013). Apenas os modelos considerando a adsorção dissociativa do hidrogênio alcançaram valores para a entalpia de adsorção

do hidrogênio comparáveis aos da literatura, como o resultado de -13,44kJ/mol de ZHOU *et al*. (2007).

A Tabela 4-6 apresenta os resultados da estimação para os modelos que consideram a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio muito menor que as constantes de equilíbrio de adsorção do estireno e do etilbenzeno. É possível notar que esses modelos não apresentam sensibilidade na região experimental investigada, visto que a maioria dos parâmetrosB_i não é significativa.

Os melhores ajustes foram novamente alcançados pelos modelos de único tipo de sítio, com destaque para o modelo ND_1_SEb, em itálico na Tabela 4-6, o qual considera as constantes de equilíbrio de adsorção do estireno e do etilbenzeno independentes da temperatura.

Tabela 4-6: Parâmetros estimados para os modelos em que $\boldsymbol{K_H = 0}$.

Modelo	$A_{global,1}$	$B_{global,1}$	A_1	B_1	A_7	B_7	R^2	F_{obj}
ND_1_SE	3,0 ± 0,36	5,50 ± 3,06	1,10 ± 0,26	4,50	1,07 ± 0,34	2,06	0,954	18,9
ND_1_SEa	3,0 ± 0,34	5,50	1,16 ± 0,25	4,50	1,07 ± 0,31	-	0,954	18,3
ND_1_SEb	3,30 ± 0,28	3,39 ± 1,50	1,46 ± 0,20	-	1,06 ± 0,25	-	0,958	16,7
D_1_SE	4,33 ± 0,89	5,50	0,92 ± 0,53	4,50	1,52 ± 0,48	-0,39	0,897	40,3
D_1_SEa	3,84 ± 0,46	8,50	0,92 ± 0,26	0,83	1,02 ± 0,28	-	0,927	29,9
D_1_SEb	2,85 ± 0,21	2,94 ± 1,17	0,39 ± 0,14	-	0,37 ± 0,15	-	0,955	18,0
ND_2_SE	4,33 ± 1,45	5,50	4,18 ± 1,50	4,50	3,46 ± 1,58	2,06	0,934	26,9
ND_2_SEa	4,33 ± 1,96	2,50	4,18 ± 2,02	0,83	3,52 ± 2,09	-	0,936	26,6
ND_2_SEb	4,93 ± 0,45	1,50 ± 1,76	4,73 ± 0,47	-	4,24 ± 0,47	-	0,939	25,9
D_2_SE	2,56 ± 0,47	6,50	0,92 ± 0,30	-0,39	0,74 ± 0,29	-0,39	0,938	26,8
D_2_SEa	2,56 ± 0,36	5,50	0,92 ± 0,20	0,65	0,74 ± 0,26	-	0,937	27,0
D_2_SEb	2,51 ± 0,21	7,50 ± 1,84	0,92 ± 0,13	-	0,67 ± 0,13	0,02 ± 0,01	0,939	26,6

Nomenclatura: XX_n_YYYz, onde ND = não dissociativo; D = dissociativo; n = número de tipos de sítios catalíticos; YYY = espécies adsorvidas; z = versão do modelo.

Para os modelos "*SE*", não foi possível determinara energia de ativação aparente, pois os parâmetros relacionados à constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio não foram estimados. Contudo, foi possível calcular as entalpias de adsorção do estireno e do etilbenzeno, apresentadas na Tabela 4-7.

Tabela 4-7: Entalpias de adsorção para os modelos considerando $K_H = 0$.

Modelo	Q_1 (kJ/mol)	Q_7 (kJ/mol)
ND_1_SE	13,02	5,95
ND_1_SEa	13,02	-
ND_1_SEb	-	-
D_1_SE	13,02	-1,13
D_1_SEa	2,41	-
D_1_SEb	-	-
ND_2_SE	13,02	5,95
ND_2_SEa	2,41	-
ND_2_SEb	-	-
D_2_SE	-1,13	-1,13
D_2_SEa	1,88	-
D_2_SEb	-	0,05 ± 0,03

Os valores encontrados para a entalpia de adsorção do estireno nos modelos ND_1_SE, D_1_SE e ND_2_SE são endotérmicos, estando em desacordo com a termodinâmica. Contudo, o modelo D_2_SE, que apresentou entalpia de adsorção positivo para o estireno, encontrou valor muito inferior aos reportados por ZHOU *et al.* (2007), DIAS *et al.* (2011) e FREIRE (2015), os quais obtiveram-10,71 kJ/mol, -13,6 – -30,2 kJ/mol e -11 – -45 kJ/mol, respectivamente.

Quanto à entalpia de adsorção do etilbenzeno, apenas os modelos que consideraram a adsorção dissociativa do hidrogênio (exceto D_2_SEb), encontraram valores exotérmicos. Mesmo assim, esses resultados são muito inferiores aos reportados por BETTI *et al.* (2016) e FREIRE (2015), respectivamente -54,4 kJ/mol e -39 a -58 kJ/mol.

As Figuras 4-8 a 4-11 apresentam as comparações entre os valores observados e previstos apenas para os modelos com parâmetros com significância estatística (em itálico nas tabelas) na hidrogenação do estireno.

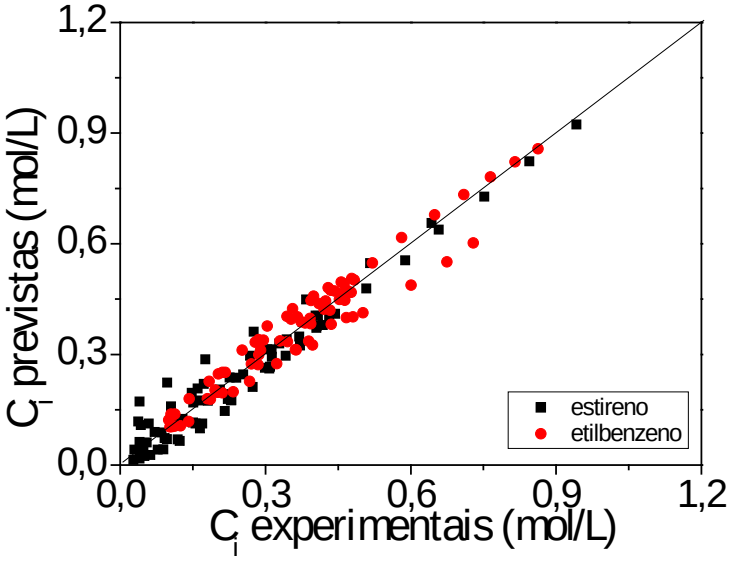


Figura 4-8: Ajuste do modelo *ND_1_SEb*.

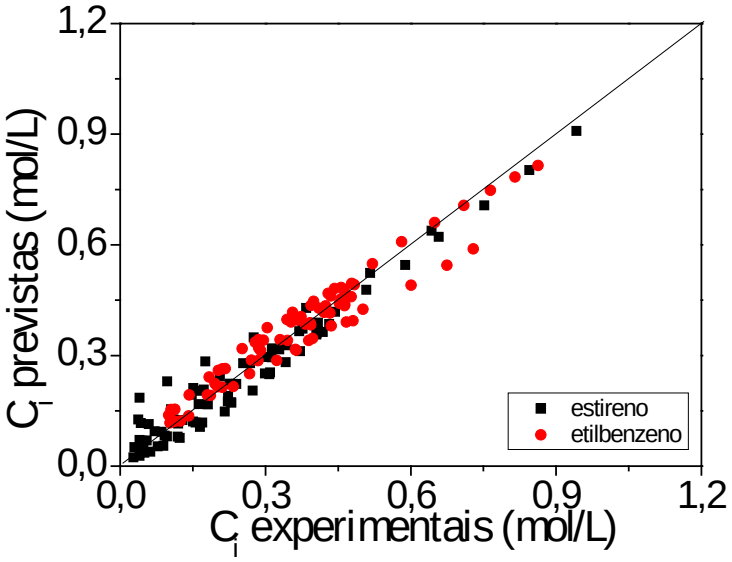


Figura 4-9: Ajuste do modelo *D_1_SEb*.

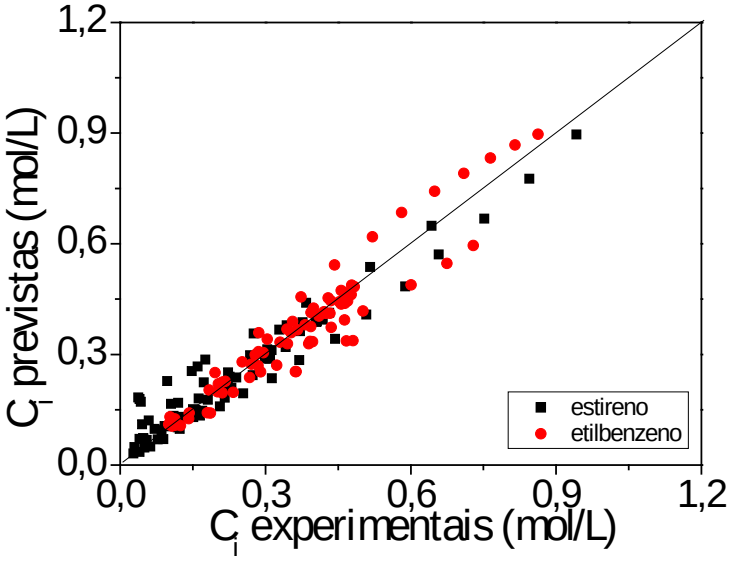


Figura 4-10: Ajuste do modelo *ND_2_SEb*.

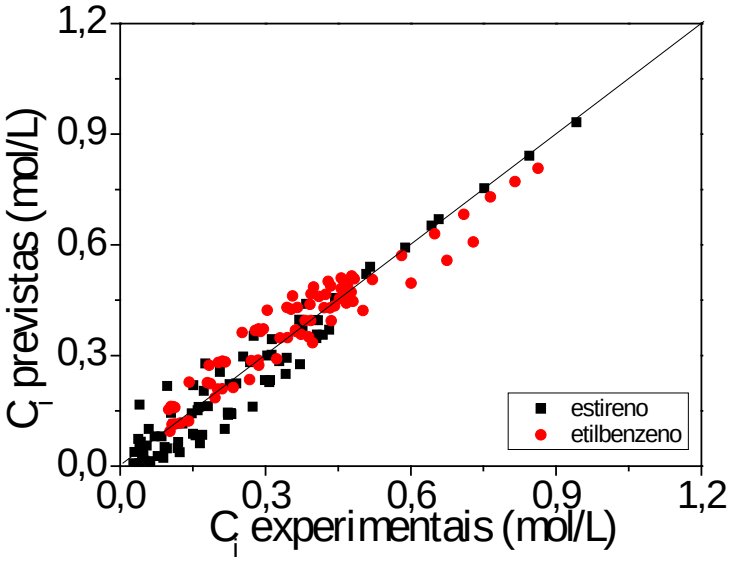


Figura 4-11: Ajuste do modelo *D_2_SEb*.

A Tabela 4-8mostra os parâmetros estimados para os modelos que consideraram significativa a adsorção de todos os compostos envolvidos na reação. Inicialmente, é possível notar que os parâmetros relativos à constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio não foram significativos em nenhum modelo, corroborando os resultados da literatura que indicam que sua constante de equilíbrio de adsorção é muito menor do que a do estireno.

Tabela 4-8: Parâmetros estimados para modelos com todos K_j.

Parâmetro	Modelo			
	ND_1_SEH	ND_1_SEHa	D_1_SEH	D_1_SEHa
$A_{global,1}$	3,00 ± 1,56	2,56 ± 0,37	4,33 ± 0,39	4,33 ± 3,86
$B_{global,1}$	8,50	2,50 ± 1,60	8,50	5,17 ± 2,58
A_1	0,92	0,92 ± 0,23	0,92 ± 0,31	0,92
B_1	4,91	-	4,50 ± 2,54	-
A_H	0	-0,96	0,89 ± 0,77	1,93
B_H	-0,83	-	5,83	-
A_7	1,22	0,37 ± 0,09	0,92 ± 0,33	0,37
B_7	4,50	-	0,83	-
R^2	0,950	0,953	0,948	0,957
F_{obj}	22,8	19,0	20,9	17,3
Parâmetro	**Modelo**			
	ND_2_SEH	**ND_2_SEHa**	**D_2_SEH**	**D_2_SEHa**
$A_{global,1}$	4,33 ± 1,57	4,33 ± 1,76	4,33 ± 2,69	4,33 ± 1,85
$B_{global,1}$	2,50	1,50	5,50	2,50
A_1	4,18 ± 1,66	4,18 ± 1,49	4,18	4,73 ± 1,74
B_1	0,83	-	0,83	-
A_H	-9,17	-5,83	4,00	1,26
B_H	-6,67	-	-3,06	-
A_7	3,46 ± 1,70	3,52 ± 1,46	3,09	4,36 ± 1,71
B_7	-0,39	-	4,50	-
R^2	0,932	0,937	0,925	0,934
F_{obj}	26,8	26,6	30,9	27,5

Nomenclatura: XX_n_YYYz, onde ND = não dissociativo; D = dissociativo; n = número de tipos de sítios catalíticos; YYY = espécies adsorvidas; z = versão do modelo.

Os modelos que admitem um único tipo de sítio forneceram os melhores ajustes. Destaca-se o modelo ND_1_SEHa, no qual apenas o parâmetro relativo à adsorção do hidrogênio não foi significativo. Isso sugere que a eliminação desse parâmetro, levando ao modelo ND_1_SEb testado anteriormente, seria um bom ajuste. Contudo, como já foi apresentado, esse modelo não consegue reproduzir o efeito da temperatura no sistema.

A Tabela 4-9 apresenta os resultados encontrados para as entalpias de adsorção e a energia de ativação aparente segundo os modelos "*SEH*". A inabilidade de reproduzir os efeitos da temperatura acarreta em valores não significativos para esses parâmetros calculados. Todos esses modelos se mostram

inadequados também pelo fato de apresentarem entalpias de adsorção positivas, quando a adsorção é exotérmica, e energia de ativação negativa no caso do modelo ND_2_SEH.

Tabela 4-9: Energia de ativação e entalpia de adsorção para modelos com todos K_j.

Modelo	E (kJ/mol)	Q_1 (kJ/mol)	Q_7 (kJ/mol)	Q_H (kJ/mol)
ND_1_SEH	36,38	14,20	13,02	-2,41
ND_1_SEHb	-	-	-	-
D_1_SEH	54,49	13,02 ± 7,34	2,41	16,88
D_1_SEHb	-	-	-	-
ND_2_SEH	-9,64	2,41	-1,13	-19,29
ND_2_SEHb	-	-	-	-
D_2_SEH	13,90	2,41	13,02	-8,84
D_2_SEHb	-	-	-	-

Já os modelosND_1_SEH e D_1_SEH apresentam energias de ativação similares às encontradas por FRAGA (2009) e VALE (2013), respectivamente 25 – 53 kJ/mol e 58,6 kJ/mol. O modelo ND_2_SEH obteve entalpia de adsorção do hidrogênio próxima do valor de -13,44 kJ/mol determinado por ZHOU *et al.* (2007) e a entalpia de adsorção do etilbenzeno foi a única exotérmica encontrada nesses modelos, apesar de ser um valor muito inferior aos reportados na literatura (BETTI *et al.*, 2016; FREIRE, 2015).

Para vários modelos avaliados na hidrogenação de estireno, foi significativa a obtenção de entalpias de adsorção endotérmicas, entrando em desacordo com a termodinâmica. Contudo, a diversidade de fatores fenomenológicos não considerados nos modelos cinéticos, mas que podem interferir nos resultados das estimações, resultando em algumas inconsistências físicas nos parâmetros estimados, como foi reportado por PINTO *et al.* (2011). Por outro lado, modelos com consistência termodinâmica, mas com pobre capacidade de predição não são úteis de um ponto de vista prático.

Após a análise dos modelos estudados para a hidrogenação do estireno nessa parte do trabalho, notou-se que o modelo D_1_S obteve um bom ajuste e conseguiu reproduzir os efeitos da temperatura sobre o sistema. Na Figura 4-12, a predição do modelo (linhas contínuas) é comparada aos dados experimentais

(símbolos) para as condições experimentais de 0,5 mol/L de estireno, 80 ºC e 35 bar. As linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança da predição do modelo. A predição do modelo D_1_S para as outras condições experimentais pode ser observada no Anexo B.

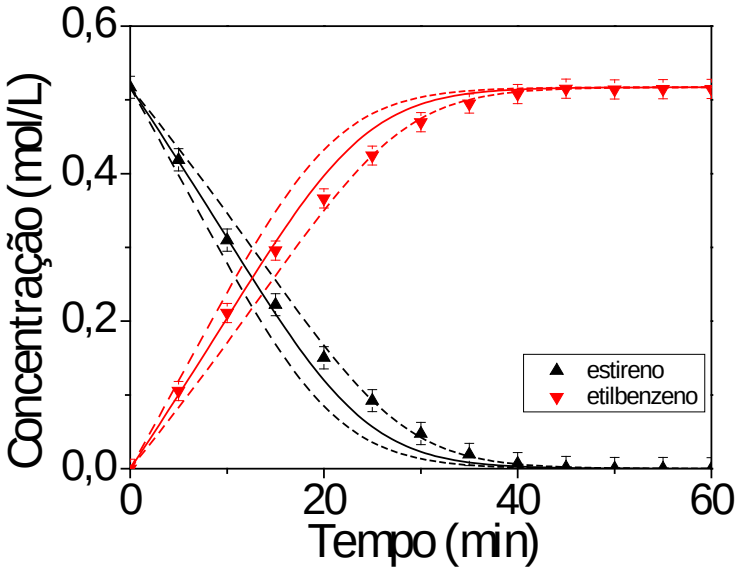


Figura 4-12: Predição do modelo D_1_S para 80 ºC e 35 bar.

4.2. Hidrogenação de estireno e 1,7-octadieno

Na Parte II desse trabalho, os efeitos de temperatura e pressão dentro das faixas de 60 a 100 ºC e 25 a 55 bar foram avaliados na hidrogenação competitiva do estireno e do 1,7-octadieno. Misturas-modelo 5, 6 e 7, com concentrações de estireno e 1,7-octadieno variando entre 0,3 e 0,7 mol/L foram empregadas. Os parâmetros não significativos estimados são apresentados sempre sem seu intervalo de confiança e os modelos com resultados significativos estão destacados em itálico.

4.2.1. Resultados preliminares

Foram realizadas tréplicas dos experimentos a 80 ºC e 35 bar com a mistura 6para testar a reprodutibilidade do procedimento experimental e calcular o desvio padrão das concentrações dos compostos orgânicos, o que permitiu a avaliação estatística dos resultados obtidos com a estimação de parâmetros. As Figuras4-13 e

4-14 apresentam, respectivamente, os perfis de conversão de estireno e 1,7-octadieno em função do tempo para as tréplicas realizadas com a mistura 6. As Figuras4-15 e 4-16 mostram os perfis de concentração de estireno e 1,7-octadieno com seus produtos em função do tempo para a hidrogenação da mistura 7 a 100 ºC e 35 bar, respectivamente.

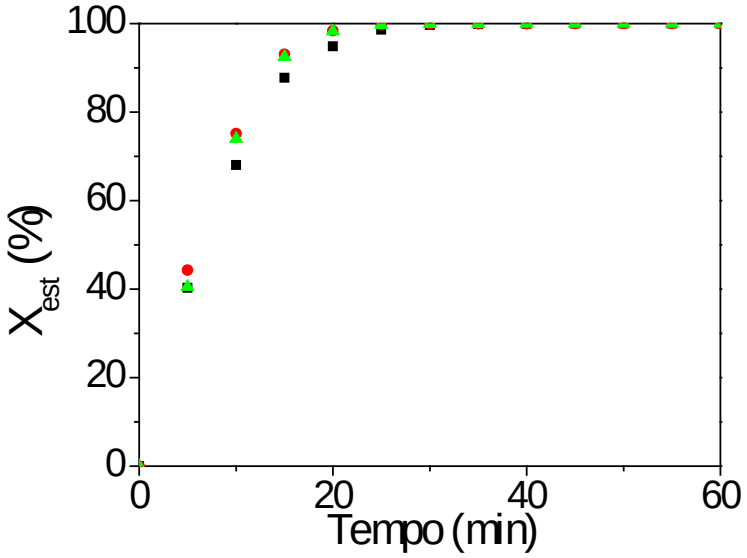


Figura 4-13: Conversão de estireno em triplicata (Mistura 6, T = 80ºC, P = 35bar).

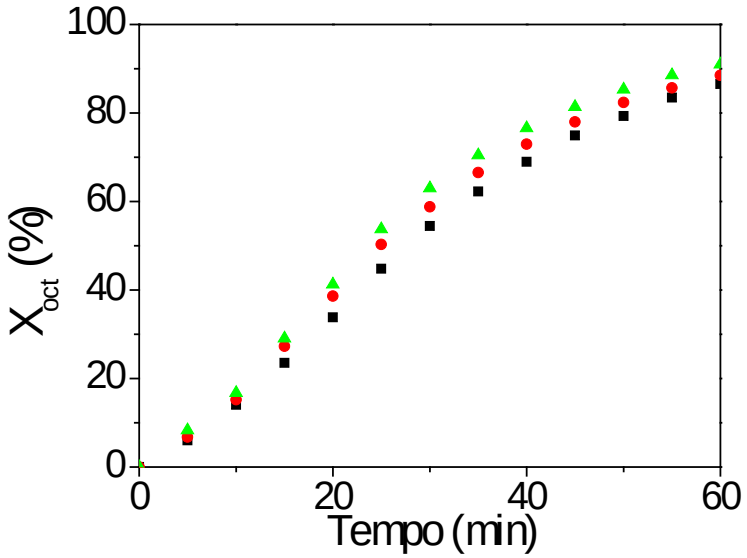


Figura 4-14: Conversão de 1,7-octadieno em triplicata (Mistura 6, T = 80ºC, P = 35bar).

Pelas Figuras 4-15 e 4-16 observa-se que a taxa de hidrogenação do estireno é mais elevada que a do 1,7-octadieno. Os perfis de concentração do 1,7-

octadieno e seus produtos (Figura 4-16) indicam que a reação ocorre em série. Verifica-se primeiramente a hidrogenação das diolefinas a olefinas e depois a hidrogenação das olefinas formadas a n-octano. Além disso, é possível observar as reações de isomerização. O 1,7-octadieno se isomeriza formando 1,3-octadieno, o qual logo hidrogena a mono-olefinas. O 1-octeno também se isomeriza, formando 2-octeno, 3-octeno e 4-octeno (agrupados na Figura 4-16), os quais são mais estáveis frente à hidrogenação que o 1-octeno.

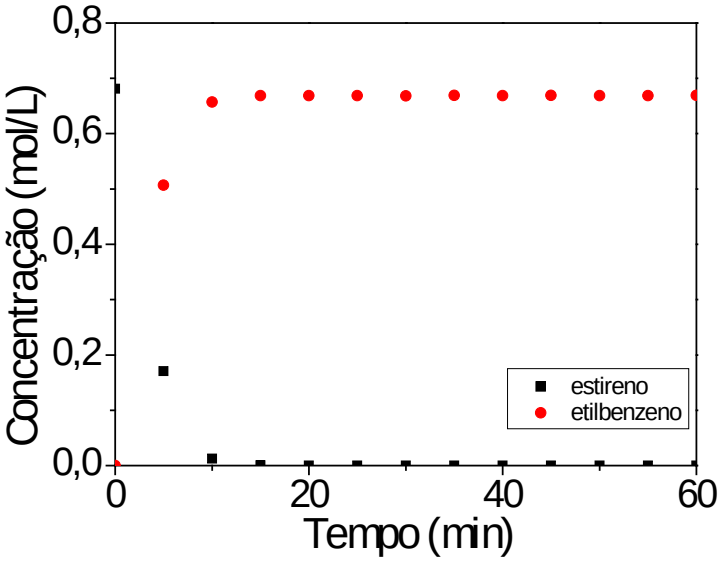


Figura 4-15: Perfis de concentração de estireno e etilbenzeno (Mistura7, T = 100 ºC, P = 35 bar).

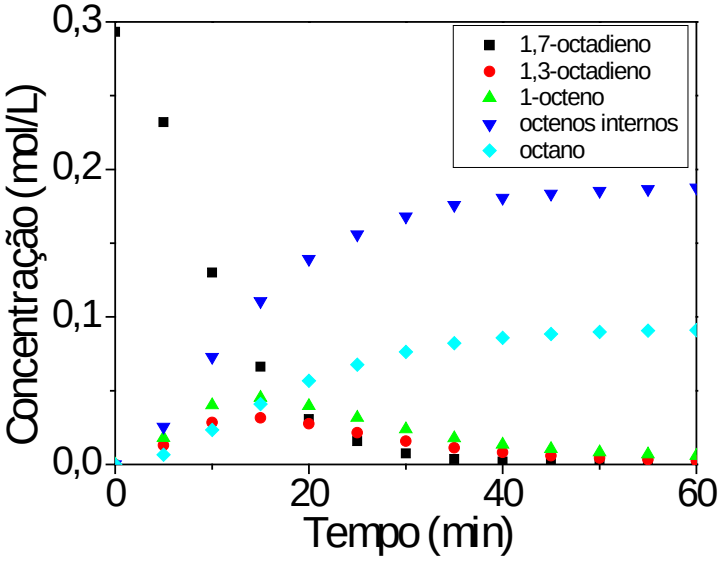


Figura 4-16: Perfis de concentração de1,7-octadieno e seus produtos(Mistura 7, T = 100ºC, P = 35 bar).

Os efeitos da temperatura (60 a 100ºC) na hidrogenação competitiva do estireno e do 1,7-octadieno foram avaliados empregando a mistura 6 (0,5 mol/L de cada reagente) a 35 bar. As Figuras 4-17 e 4-18 ilustram os perfis de conversão de estireno e 1,7-octadieno no tempo para cada temperatura, respectivamente. Conforme o esperado, o aumento da temperatura levou ao aumento da conversão de ambos os reagentes. Para todas as temperaturas avaliadas, foi alcançada a conversão completa apenas do estireno e a taxa de hidrogenação do estireno foi mais elevada que a do 1,7-octadieno. Nota-se também que a hidrogenação do 1,7-octadieno é mais sensível à temperatura.

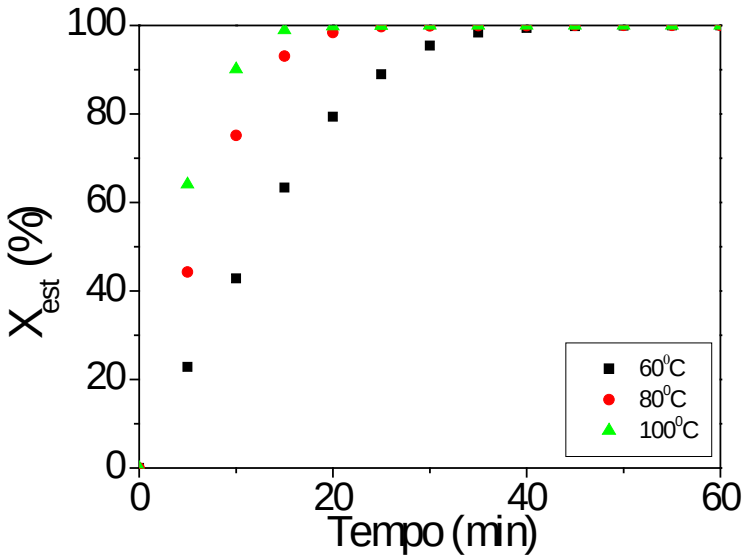


Figura 4-17: Efeito da temperatura – conversão do estireno (Mistura 6, P = 35 bar).

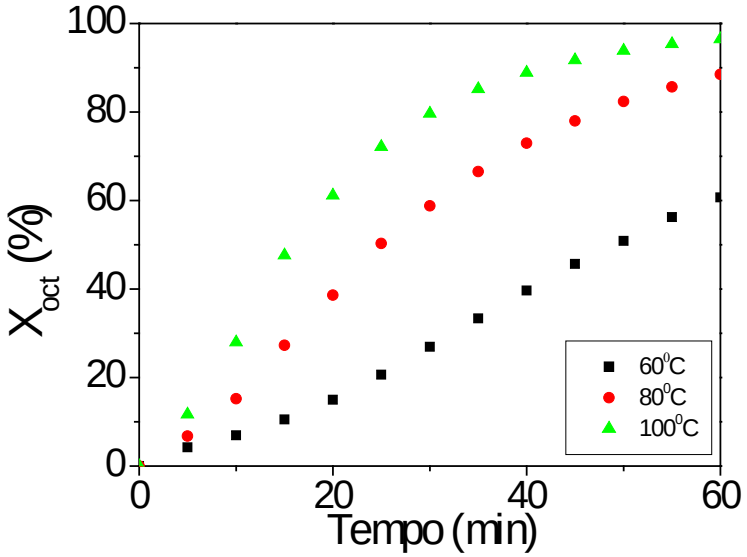


Figura 4-18: Efeito da temperatura – conversão do 1,7-octadieno (Mistura 6, P = 35 bar).

Para avaliar os efeitos da pressão de hidrogênio na hidrogenação competitiva do estireno e 1,7-octadieno, foram realizados experimentos a 100 ºC com a Mistura 6 (0,5 mol/L de cada reagente) em quatro níveis de pressão: 25, 35, 45 e 55 bar. As Figuras 4-19 e 4-20 apresentam os perfis de conversão de estireno e 1,7-octadieno em função do tempo para cada pressão, respectivamente. Os resultados mostram que o aumento da pressão favoreceu a conversão de ambos os reagentes. Em toda faixa de pressão avaliada, foi alcançada a conversão completa do estireno. No entanto, a conversão do 1,7-octadieno só atingiu 100% nas pressões mais elevadas, 45 e 55 bar.

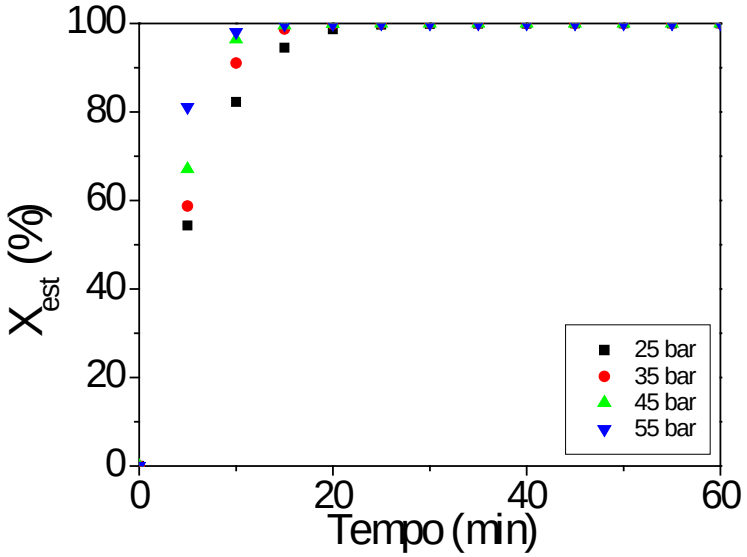


Figura 4-19: Efeito da pressão – conversão de estireno (Mistura 6, T = 100 ºC).

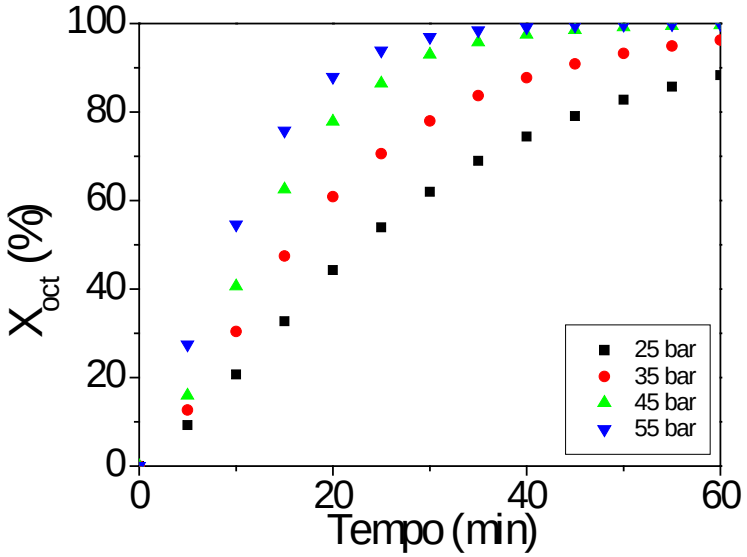


Figura 4-20: Efeito da pressão – conversão de 1,7-octadieno (Mistura 6, T = 100ºC).

4.2.2. Modelo de Lei de Potências

A Tabela 4-10 apresenta os resultados estimados para o modelo de lei de potências, considerando primeira ordem em relação a cada reagente envolvido no processo. Lembra-se que a taxa de reação é expressa em mol/ (min g_{cat}).

Observa-se que esse modelo não representa adequadamente a hidrogenação do 1-octeno e o efeito da temperatura sobre a hidrogenação do estireno. Nota-se também o valor negativo da energia de ativação calculada para a hidrogenação do 1,3-octadieno, não é possível fisicamente.

Tabela 4-10: Parâmetros estimados para o modelo LP_II.

Reação		Parâmetro								
		A			***B***			**E (kJ/mol)**		
hidrogenação	estireno	3,33	±	0,21	8,17	±	3,58	23,63	±	10,37
	1,7-octadieno	-3,33	±	1,59	4,50			13,02		
	1,3-octadieno	2,50	±	0,21	-7,50	±	3,35	-21,70	±	9,70
	1-octeno	-5,00			-2,50			-7,23		
	octenos internos	-0,83	±	0,18	4,50	±	2,12	13,02	±	6,15
isomerização	1,7-octadieno	-2,50	±	0,09	2,50	±	1,27	7,23	±	3,69
	1-octeno	-0,83	±	0,07	2,50	±	1,26	7,23	±	3,63
F_{obj}		203,1								

A energia de ativação aparente para a hidrogenação do estireno estimada a partir do modelo de lei de potências é similar aos resultados encontrados por CHENG *et al.* (1986), SANTOS *et al.* (2009) e MACHADO e SANTOS (2011), os quais encontraram, respectivamente, 14,9 kJ/mol, 12,2 kJ/mol e 32,1 – 38,4 kJ/mol. A energia de ativação da hidrogenação do 1,7-octadieno e octenos internos se encontram próximas às respectivas faixas de 8,1 – 52,8 kJ/mol e 14,3 – 79,1 kJ/mol encontradas por DIAS *et al.* (2011). No entanto, esses autores utilizaram modelos de Langmuir-Hinshelwood.

AFigura4-21 ilustra a comparação entre os valores experimentais e previstos pelo modelo de lei de potências para a reação estireno/1,7-octadieno. O modelo não ajustou adequadamente os dados experimentais, visto que ele é não contempla os efeitos competitivos entre os reagentes na adsorção nos sítios catalíticos, considerando a hidrogenação de cada composto de forma independente.

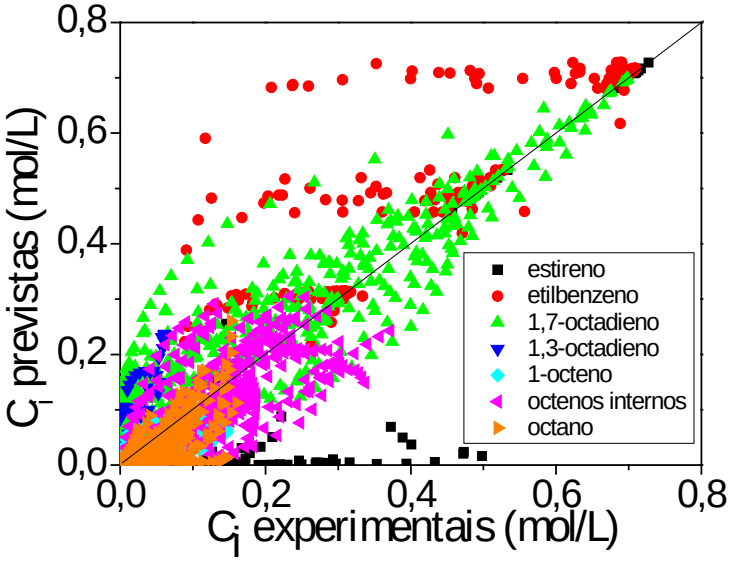


Figura 4-21: Ajuste do modelo LP_II para hidrogenação de estireno/1,7-octadieno.

4.2.3. Modelos de Langmuir Hinshelwood

O procedimento para estimação de parâmetros para a hidrogenação de estireno e 1,7-octadieno foi o mesmo adotado para a hidrogenação do estireno (Parte I) e descrito na Seção 4.1.3. No Anexo C, foram apresentadas as significâncias dos parâmetros estimados e a matriz de correlação para cada modelo avaliado. Lembra-se que a taxa de reação é expressa sempre em mol/ (min g_{cat}).

As Tabelas 4-11 a 4-14 apresentam os parâmetros estimados para os modelos em que a constante de equilíbrio de adsorção do estireno foi considerada muito maior que as constantes de equilíbrio de adsorção dos demais compostos. Verifica-se que os melhores ajustes foram obtidos com o modelo que considerou dois tipos de sítios e adsorção dissociativa do hidrogênio. Também foi constatado que boa parte dos parâmetros B_i estimados apresenta valor negativo. Isso não é fisicamente possível, porque leva a valores negativos de energia de ativação.

Tabela 4-11: Parâmetros estimados para o modelo ND_1_S.

Reação		ND_1_S						ND_1_Sa					
		A			***B***			***A***			***B***		
hidrogenação	estireno	1,89	±	0,10	16,81	±	1,11	1,96	±	0,05	19,84	±	1,02
	1,7-octadieno	-1,36	±	0,20	-6,12	±	1,67	-0,58	±	0,05	-0,33	±	1,06
	1,3-octadieno	2,69	±	0,22	8,16	±	3,37	-0,26	±	0,18	60,03	±	3,72
	1-octeno	-0,85	±	0,24	-9,36	±	4,22	-0,48	±	0,12	6,07	±	1,36
	octenos internos	-2,10	±	0,52	16,53	±	6,63	-2,82	±	0,81	-2,01	±	1,13
isomerização	1,7-octadieno	-2,88	±	0,13	11,37	±	1,72	-3,59	±	0,06	18,67	±	0,96
	1-octeno	-1,34	±	0,05	4,98	±	0,90	-1,46	±	0,05	5,54	±	0,87
adsorção	estireno	-13,83			2,44			-66,22			-		
F_{obj}		111,5						80,4					

Nomenclatura: XX_n_YYYz, onde ND = não dissociativo; D = dissociativo; n = número de tipos de sítios catalíticos; YYY = espécies adsorvidas; z = versão do modelo.

Tabela 4-12: Parâmetros estimados para o modelo D_1_S.

Reação		D_1_S						D_1_Sa					
		A			***B***			***A***			***B***		
hidrogenação	estireno	1,95	±	0,05	19,84	±	1,15	2,01	±	0,07	15,98	±	1,46
	1,7-octadieno	-0,59	±	0,05	-0,59			-0,56	±	0,05	-2,72	±	1,35
	1,3-octadieno	-0,24	±	0,18	59,49	±	3,71	-0,18	±	0,18	60,30	±	3,87
	1-octeno	-0,36	±	0,08	5,91	±	1,60	-0,35	±	0,06	5,62	±	1,23
	octenos internos	-10,42			49,90			-42,21			-		
isomerização	1,7-octadieno	-3,60	±	0,06	18,72	±	0,97	-3,57	±	0,06	18,49	±	0,94
	1-octeno	-1,50	±	0,05	5,48	±	0,91	-1,48	±	0,04	4,75	±	0,83
adsorção	estireno	-36,04			-35,92			-4,49		2,26	-73,33		46,68
F_{obj}		80,2						79,1					

Nomenclatura: XX_n_YYYz, onde ND = não dissociativo; D = dissociativo; n = número de tipos de sítios catalíticos; YYY = espécies adsorvidas; z = versão do modelo.

Tabela 4-13: Parâmetros estimados para o modelo ND_2_S.

Reação		ND_2_S						ND_2_Sa						ND_2_Sb					
		A			*B*			*A*			*B*			*A*			*B*		
hidrogenação	estireno	2,52	±	0,09	12,36	±	1,88	2,39	±	0,07	13,34	±	1,68	2,34	±	0,07	14,10	±	1,53
	1,7-octadieno	-0,65	±	0,07	-7,46	±	1,70	-0,52	±	0,05	-4,90	±	1,36	-0,53	±	0,04	-4,46	±	1,20
	1,3-octadieno	0,85	±	0,20	40,00	±	3,54	-0,03			56,10	±	3,50	-			56,03	±	1,99
	1-octeno	-0,31	±	0,12	1,65			-0,40	±	0,11	-			-0,45	±	0,11	-		
	octenos internos	-3,04	±	1,32	3,37			-2,61	±	0,56	-			-2,34	±	0,42	-		
isomerização	1,7-octadieno	-3,25	±	0,09	17,28	±	1,13	-3,41	±	0,06	16,31	±	0,95	-3,41	±	0,05	16,56	±	0,93
	1-octeno	-1,34	±	0,06	3,58	±	1,07	-1,37	±	0,05	3,65	±	0,85	-1,37	±	0,05	3,99	±	0,86
adsorção	estireno	0,73	±	0,24	-18,51	±	5,25	-0,02			-29,21	±	5,25	-			-25,56	±	4,71
F_{obj}		82,4						79,1						79,0					

Nomenclatura: XX_n_YYYz, onde ND = não dissociativo; D = dissociativo; n = número de tipos de sítios catalíticos; YYY = espécies adsorvidas; z = versão do modelo.

Tabela 4-14: Parâmetros estimados para o modelo D_2_S.

Reação		D_2_S						D_2_Sa					
		A			*B*			*A*			*B*		
hidrogenação	estireno	1,06	±	0,09	7,52	±	1,54	1,07	±	0,08	5,71	±	1,36
	1,7-octadieno	-1,27	±	0,04	5,49	±	0,89	-1,29	±	0,05	2,75	±	1,00
	1,3-octadieno	-0,98	±	0,18	3,99	±	2,58	-0,93	±	0,19	16,86	±	3,46
	1-octeno	-1,30	±	0,12	3,76	±	2,42	-1,28	±	0,10	3,93	±	1,23
	octenos internos	-5,34	±	4,99	3,02			-6,15			-		
isomerização	1,7-octadieno	-3,62	±	0,09	1,42	±	0,89	-3,51	±	0,09	5,00	±	1,58
	1-octeno	-1,41	±	0,06	2,87	±	1,15	-1,39	±	0,06	2,59	±	0,94
adsorção	estireno	0,64	±	0,24	-15,43	±	4,32	0,68	±	0,22	-19,06	±	3,86
F_{obj}		71,4						70,3					

Nomenclatura: XX_n_YYYz, onde ND = não dissociativo; D = dissociativo; n = número de tipos de sítios catalíticos; YYY = espécies adsorvidas; z = versão do modelo.

A Tabela 4-15 apresenta as entalpias de adsorção do estireno determinadas para vários modelos. Não foi possível calcular as energias de ativação das reações de hidrogenação, pois os parâmetros referentes à adsorção do hidrogênio não foram estimados. As energias de ativação das reações de isomerização também não são conhecidas porque os parâmetros relativos à adsorção de 1,7-octadieno e 1-octeno também não foram estimados.

Tabela 4-15: Entalpia de adsorção do estireno.

Modelo	Q_1 (kJ/mol)		
ND_1_S	7		
ND_1_Sa	-		
D_1_S	-104		
D_1_Sa	-212	±	135
ND_2_S	-54	±	15
ND_2_Sa	-85	±	15
ND_2_Sb	-74	±	14
D_2_S	-45	±	12
D_2_Sa	-55	±	11

Para o modelo ND_1_S, o valor da entalpia de adsorção do estireno é positivo. Tal fato está em desacordo com a literatura, que demonstra ser exotérmica a adsorção de estireno (ZHOU *et al.*, 2007; 2010). Já o modelo D_1_Sa se aproximou do valor de -265,8 kJ/mol encontrado por CORVAISIER *et al.* (2013). Os modelos ND_2_S e D_2_Sa obtiveram resultados similares aos de BETTI *et al.* (2016), que reportaram -54,1 kJ/mol, enquanto o modelo D_2_S se assemelhou ao resultado de FREIRE (2015), na faixa de -11 a -45kJ/mol.

Os ajustes para as versões com menor função objetivo de cada modelo considerando apenas a adsorção do estireno podem ser observados nas Figuras 4-22 a 4-25.

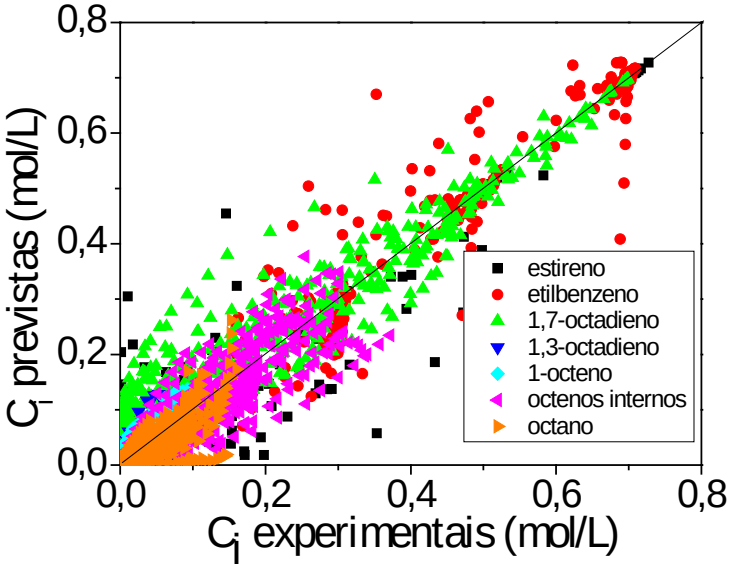


Figura 4-22: Ajuste do modelo ND_1_Sapara a reação estireno/1,7-octadieno.

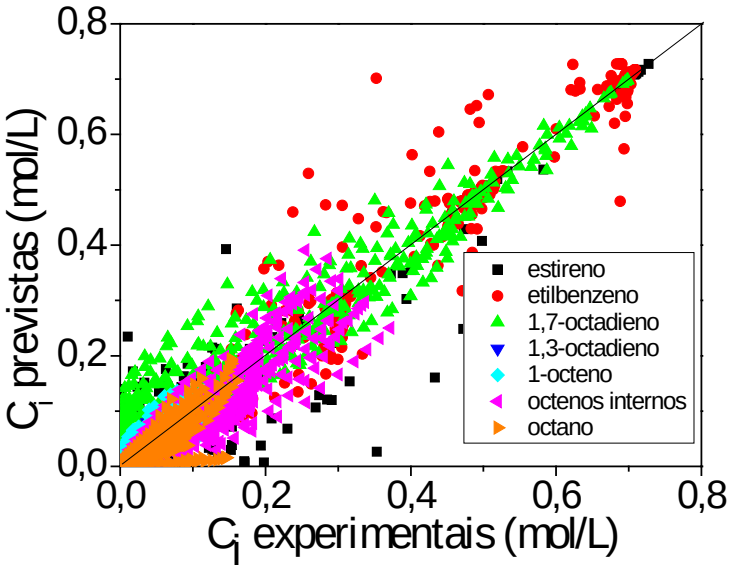


Figura 4-23: Ajuste do modelo D_1_Sapara a reação estireno/1,7-octadieno.

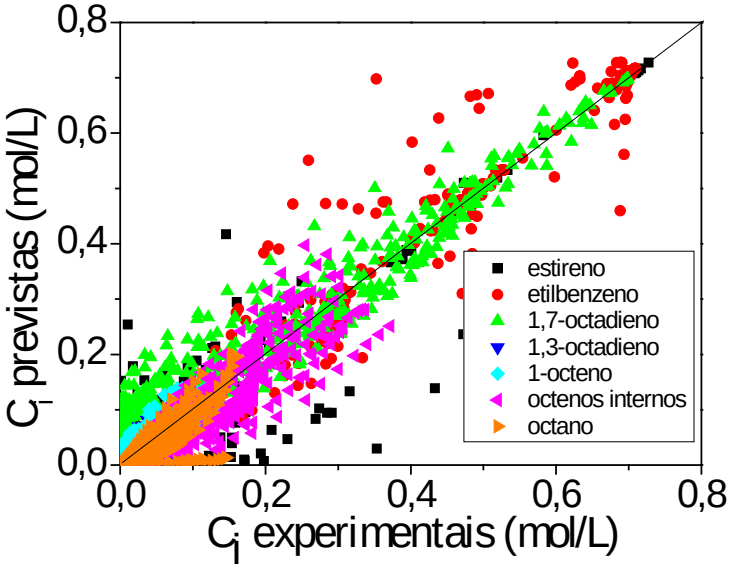


Figura 4-24: Ajuste do modelo *ND_2_Sb* para a reação estireno/1,7-octadieno.

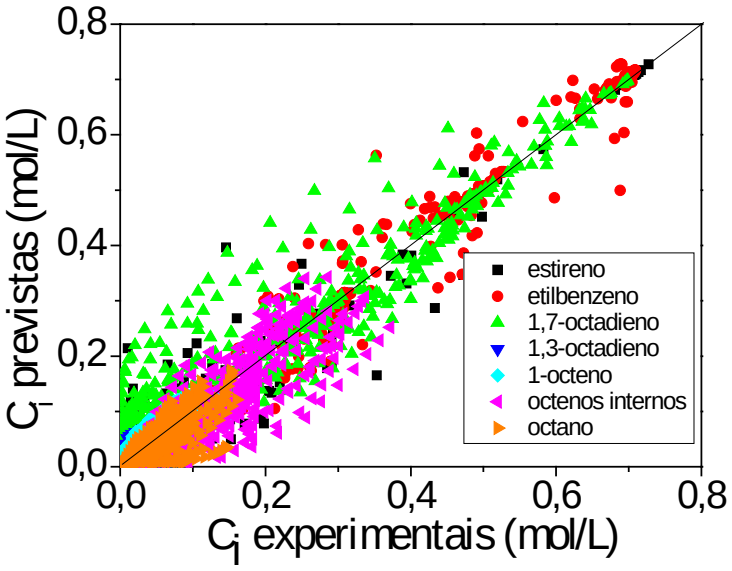


Figura 4-25: Ajuste do modelo D_2_Sapara a reação estireno/1,7-octadieno.

A Tabela 4-16 apresenta os parâmetros estimados para os modelos que consideram significativa a adsorção de estireno e diolefinas. Os melhores ajustes foram novamente alcançados pelos modelos de duplo sítio que consideram a adsorção do hidrogênio na forma dissociativa.

Tabela 4-16: Parâmetros estimados para os modelos que consideram significativa a adsorção de estireno e diolefinas.

Reação		ND_1_SD		D_1_SD		ND_2_SD	
		A	***B***	***A***	***B***	***A***	***B***
hidrogenação	estireno	2,38 ± 0,14	28,60 ± 2,79	2,54 ± 0,11	14,19 ± 2,23	2,75 ± 0,10	13,54 ± 2,17
	1,7-octadieno	-0,69 ± 0,08	-4,84 ± 1,52	-0,26 ± 0,09	-5,18 ± 2,32	-0,22 ± 0,07	-5,83 ± 1,84
	1,3-octadieno	0,44 ± 0,22	48,26 ± 5,07	0,19 ± 0,21	55,63 ± 4,09	0,32 ± 0,17	56,34 ± 3,85
	1-octeno	-0,34 ± 0,07	6,21 ± 1,32	-0,07	4,61 ± 2,38	-0,08	4,45 ± 2,31
	octenos internos	-73,22	-30,70	-13,32	15,10	-2,89 ± 0,96	-2,41
isomerização	1,7-octadieno	-3,38 ± 0,07	15,76 ± 1,24	-3,43 ± 0,07	18,14 ± 1,05	-3,03 ± 0,07	16,63 ± 1,71
	1-octeno	-1,46 ± 0,05	4,52 ± 0,92	-1,34 ± 0,05	4,28 ± 1,04	-1,08 ± 0,06	3,71 ± 1,66
adsorção	estireno	-1,36 ± 0,75	15,07 ± 11,28	-3,32 ± 2,35	-65,16 ± 49,72	0,53 ± 0,44	-25,39 ± 8,43
	1,7-octadieno	-31,27	52,05	-1,33 ± 0,23	0,17	0,06	2,16
	1,3-octadieno	-3,06	-3,06	-5,35	0,03	-7,45	-0,23
F_{obj}		87,2		77,4		76,2	

Reação		ND_2_SDa		D_2_SD		D_2_SDa	
		B	***A***	***A***	***B***	***A***	***B***
hidrogenação	estireno	2,75 ± 0,08	15,78 ± 2,17	2,14 ± 0,33	2,86	2,32 ± 0,12	2,62 ± 1,91
	1,7-octadieno	-0,20 ± 0,05	-3,70 ± 1,50	-0,29 ± 0,32	3,11	-0,11 ± 0,09	4,49 ± 0,92
	1,3-octadieno	0,21 ± 0,17	60,78 ± 3,86	-0,71 ± 0,35	5,39	-0,11 ± 0,13	-16,28 ± 2,88
	1-octeno	-	5,98 ± 1,52	-0,36 ± 0,33	2,04	-0,19 ± 0,13	0,60
	octenos internos	-18,53	-	-8,00	5,94	-3,21 ± 0,87	-
isomerização	1,7-octadieno	-3,06 ± 0,06	18,10 ± 1,51	-2,88 ± 0,31	0,21	-2,48 ± 0,09	-6,66 ± 1,51
	1-octeno	-1,11 ± 0,04	5,21 ± 1,29	-0,50 ± 0,32	1,57	-0,23 ± 0,10	0,52
adsorção	estireno	0,54 ± 0,36	-21,68 ± 7,85	2,40 ± 0,40	-15,19 ± 6,72	2,58 ± 0,17	-14,90 ± 2,79
	1,7-octadieno	-	6,64 ± 3,62	-5,80	5,00	-0,62 ± 0,58	-
	1,3-octadieno	-	-	3,74 ± 0,49	0,53	3,97 ± 0,18	-
F_{obj}		76,2		69,5		67,5	

Nomenclatura: XX_n_YYYz, onde ND = não dissociativo; D = dissociativo; n = número de tipos de sítios catalíticos; YYY = espécies adsorvidas; z = versão do modelo.

Notou-se a dificuldade em estimar parâmetros significativos referentes à adsorção das diolefinas, principalmente do 1,3-octadieno, sugerindo que esse composto apresenta constante de equilíbrio de adsorção muito inferior à do estireno.

A Tabela 4-17 apresenta os resultados para as entalpias de adsorção e a energia de ativação da isomerização do 1,7-octadieno, lembrando que os índices 1, 2 e 3 correspondem a estireno, 1,7-octadieno e 1,3-octadieno, respectivamente. Como esperado, nenhum modelo conseguiu resultado significativo para a entalpia de adsorção do 1,3-octadieno. Além disso, todos os modelos estimaram um valor positivo para a entalpia de adsorção do 1,7-octadieno, o que está em desacordo com a literatura.

Tabela 4-17: Energia de ativação de isomerização e entalpias de adsorção.

Modelo	$E_{iso,2}$ (kJ/mol)	Q_1 (kJ/mol)	Q_2 (kJ/mol)	Q_3 (kJ/mol)
ND_1_SD	196	44 ± 33	151	-9
D_1_SD	53	-189 ± 144	0,5	0,1
ND_2_SD	48 ± 5	-73 ± 24	6	-1
ND_2_SDa	52 ± 4	-63 ± 23	19 ± 10	-
D_2_SD	15	-44 ± 19	14	2
D_2_SDa	-	-43 ± 8	-	-

Quanto à entalpia de adsorção do estireno, apenas o modelo ND_1_SD não obteve resultado exotérmico em desacordo com a literatura. Os modelos D_2_S e D_2_Sa encontraram valores similares ao reportado por FREIRE (2015) na faixa de -11 – -45 kJ/mol. Já os modelos ND_2_SD e ND_2_SDa se aproximaram de BETTI *et al.* (2016), cuja entalpia de adsorção do estireno foi -54,1 kJ/mol. Valores de energia de ativação da isomerização do1,7-octadieno não foram encontrados na literatura. Contudo, FREIRE (2015) obteve 43 kJ/mol para a energia de ativação da isomerização de 1-octeno, resultado semelhante ao do modelo ND_2_SD para a isomerização do 1,7-octadieno.

As comparações entre os valores experimentais e previstos para os modelos "*SD*" para as reações estireno e 1,7-octadieno, que obtiveram os menores valores de função objetivo, podem ser observados nas Figuras 4-26 a 4-29.

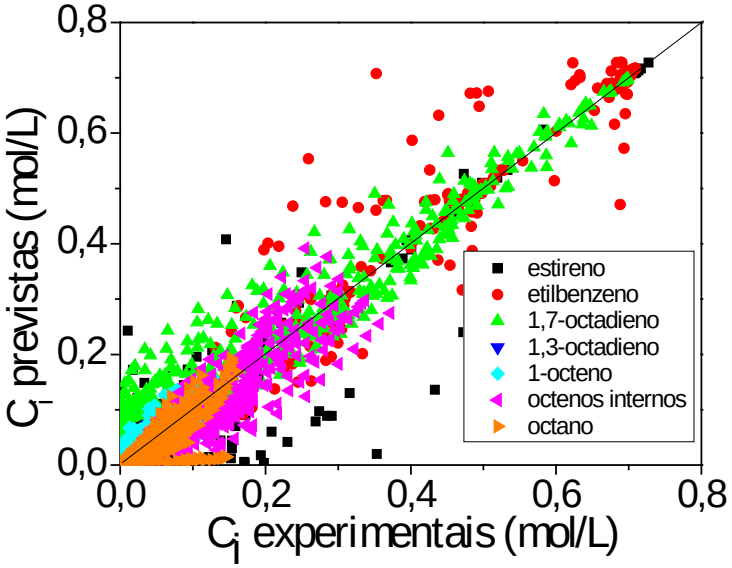


Figura 4-26: Ajuste do modelo ND_1_SD.

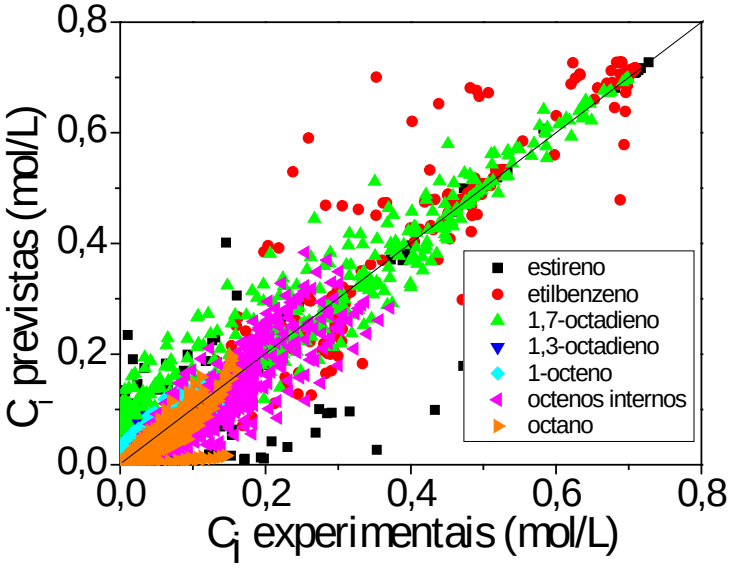


Figura 4-27: Ajuste do modelo D_1_SD.

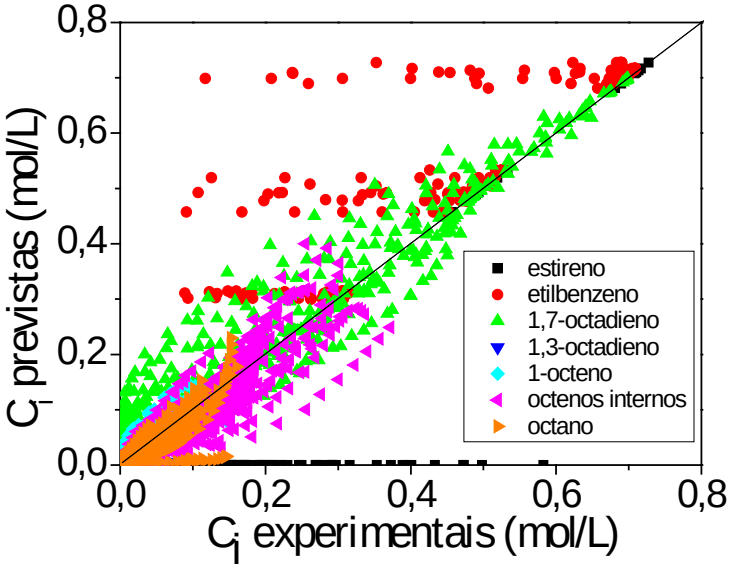


Figura 4-28: Ajuste do modelo ND_2_SD.

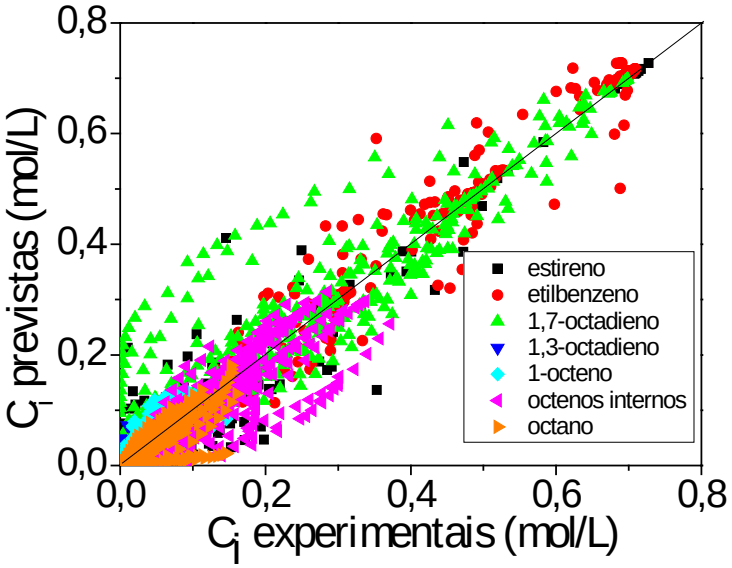


Figura 4-29: Ajuste do modelo D_2_SDa.

Após a análise dos modelos estudados nessa parte do trabalho, notou-se que o modelo D_2_Sa obteve um bom ajuste e conseguiu reproduzir os efeitos da temperatura sobre o sistema. Nas Figuras 4-30 a 4-33, a predição do modelo (linhas contínuas) é comparada aos dados experimentais (símbolos) para as condições experimentais de 0,5 mol/L de estireno, 0,5mol/L de 1,7-octadieno, 80 ºC e 35 bar. As linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança da predição do modelo.

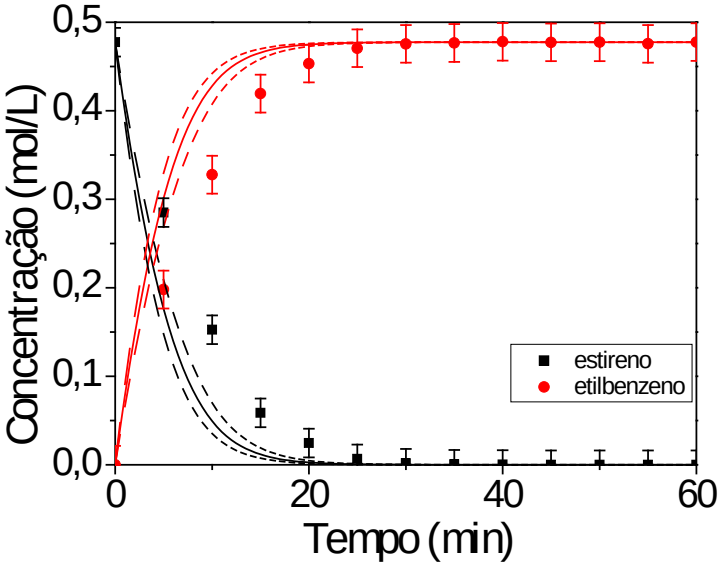


Figura 4-30: Predição do modelo D_2_Sa para estireno e etilbenzeno.

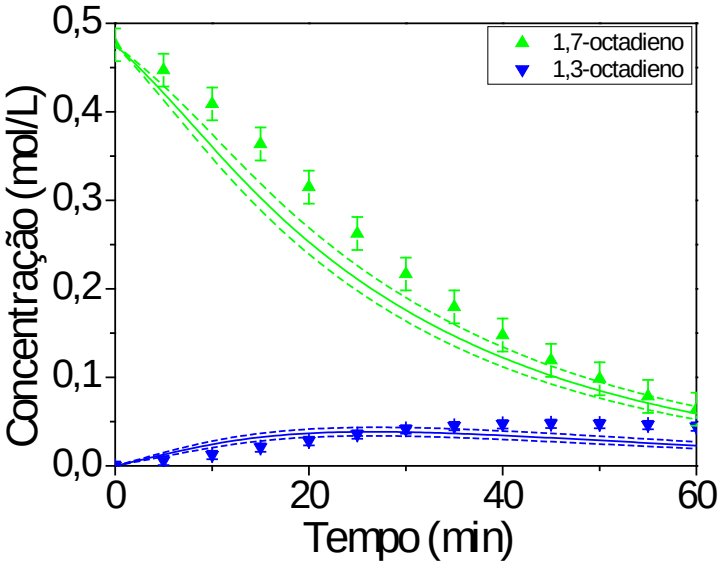


Figura 4-31: Predição do modelo D_2_Sa para as diolefinas.

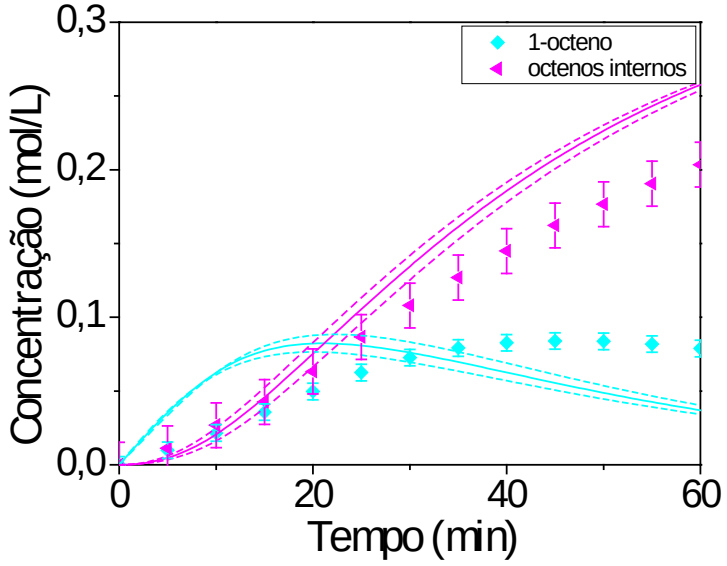


Figura 4-32: Predição do modelo D_2_Sa para as mono-olefinas.

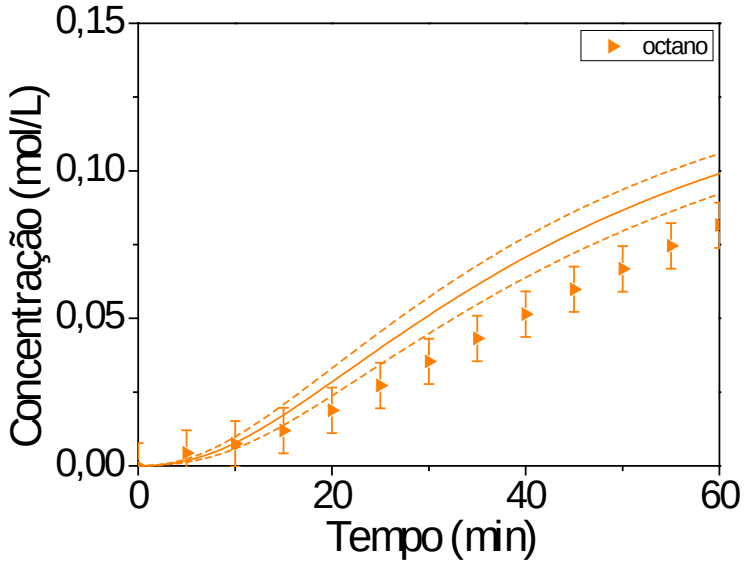


Figura 4-33: Predição do modelo D_2_Sa para octano.

Em busca de melhores ajustes e de modelos que conseguissem representar, com parâmetros estatisticamente significativos, a influência da temperatura sobre a hidrogenação de estireno e 1,7-octadieno foi realizada uma nova série de estimações. Os compostos presentes na mistura reacional foram todos agrupados em famílias para simplificação dos modelos. Sendo assim, foram consideradas as famílias de diolefinas e mono-olefinas em detrimento do maior detalhamento utilizado da modelagem anterior. Foi avaliado apenas o modelo D_2_S, o qual apresentou melhor desempenho entre os modelos testados para a hidrogenação das

misturas contendo estireno e 1,7-octadieno. A Tabela 4-18 apresenta os parâmetros estimados após as simplificações adotadas.

Tabela 4-18: Parâmetros estimados para os modelos D_2_S simplificados.

Reação		D_2_Sb						D_2_Sc					
		A			*B*			*A*			*B*		
hidrogenação	estireno	0,45	±	0,13	15,97	±	3,16	0,41	±	0,11	15,92	±	2,20
	diolefinas	-1,27	±	0,03	7,91	±	0,79	-1,27	±	0,03	7,93	±	0,65
	mono-olefinas	-2,34	±	0,06	2,58	±	1,24	-2,28	±	0,05		-	
adsorção	estireno	-2,10	±	1,74		0,27		-2,88	±	2,35		-	
F_{obj}		160,0						159,8					

Nomenclatura: XX_n_YYYz, onde ND = não dissociativo; D = dissociativo; n = número de tipos de sítios catalíticos; YYY = espécies adsorvidas; z = versão do modelo.

Os modelos continuam não representando adequadamente o efeito da temperatura sobre a hidrogenação da mistura, visto que no modelo D_2_Sb o parâmetro relativo a esse efeito sobre a adsorção de estireno não obteve significância estatística. O modelo só conseguiu um ajuste significativo com a eliminação de metade dos parâmetros relacionados ao efeito da temperatura. As Figuras4-34 a 4-36apresentam a comparação entre a predição do modelo e os dados experimentais.

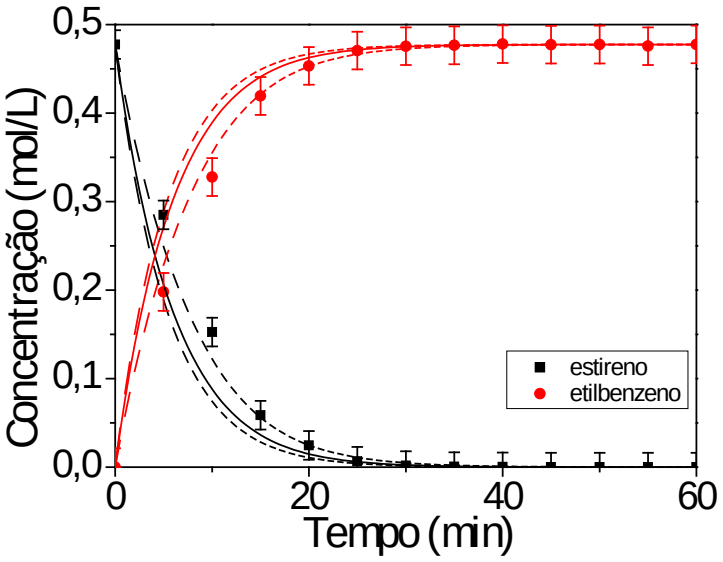


Figura 4-34: Predição do modelo D_2_Sc para estireno e etilbenzeno.

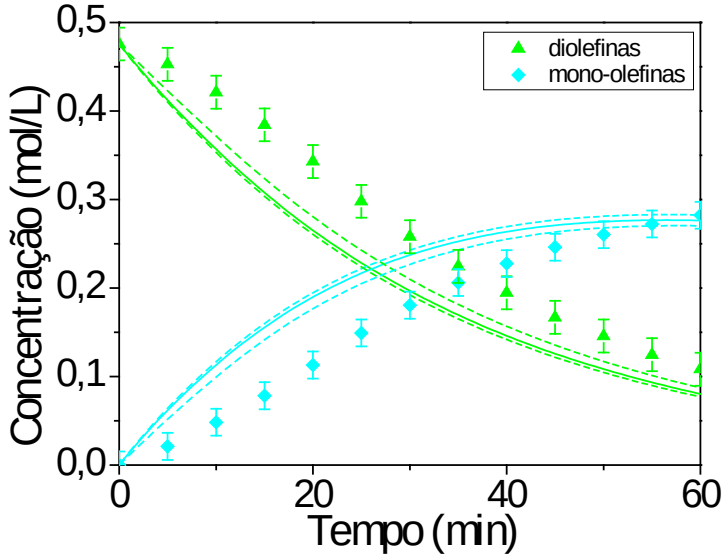


Figura 4-35: Predição do modelo D_2_Sc para mono e diolefinas.

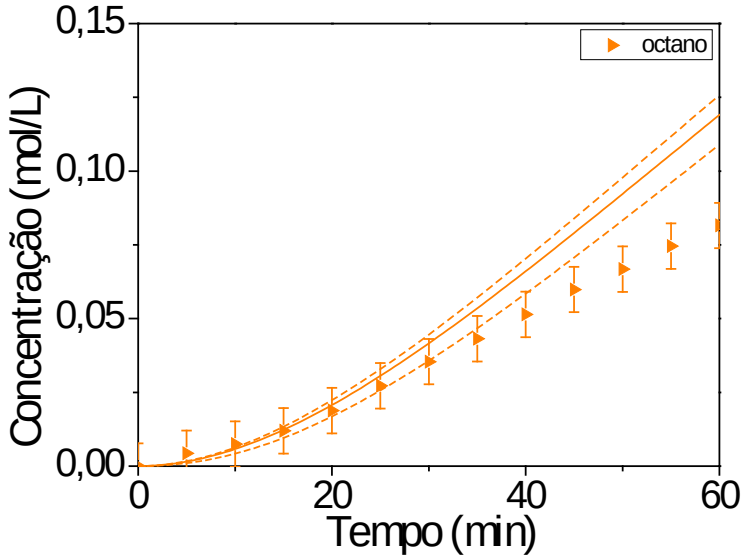


Figura 4-36: Predição do modelo D_2_Sc para octano.

As Figuras 4-37 a 4-41 apresentam a comparação entre as predições dos modelos D_2_Sa e D_2_Sc em relação aos dados experimentais.

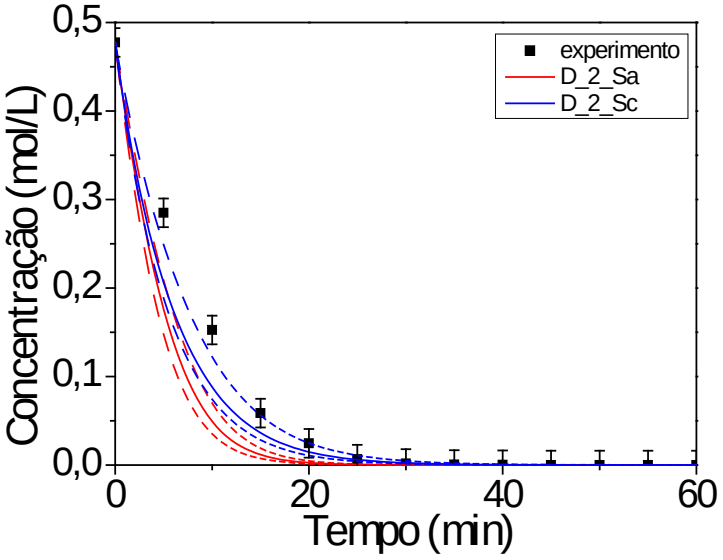


Figura 4-37: Comparação entre as predições para concentração de estireno.

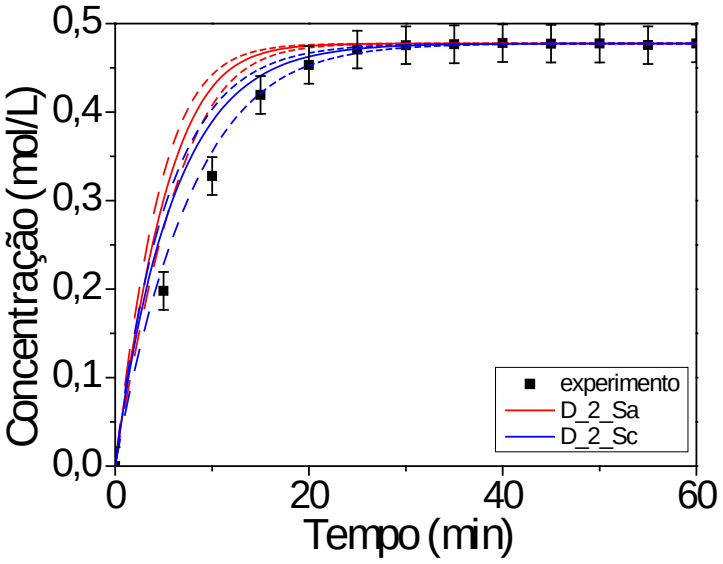


Figura 4-38: Comparação entre as predições para concentração de etilbenzeno.

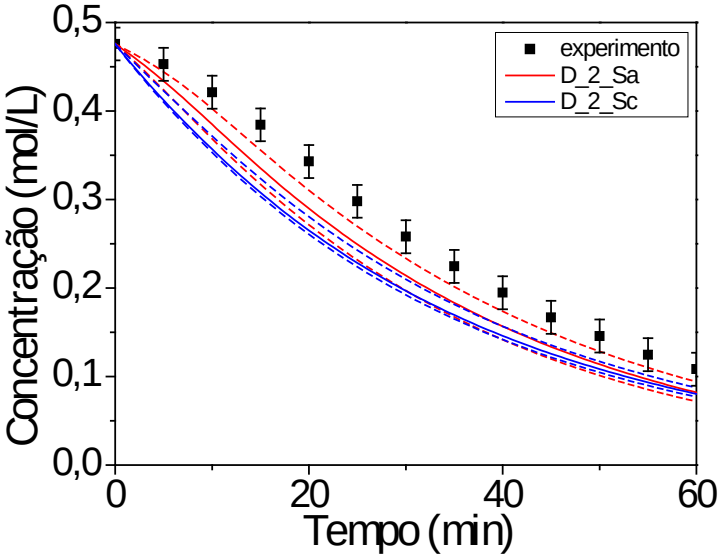


Figura 4-39: Comparação entre as predições para concentração de diolefinas.

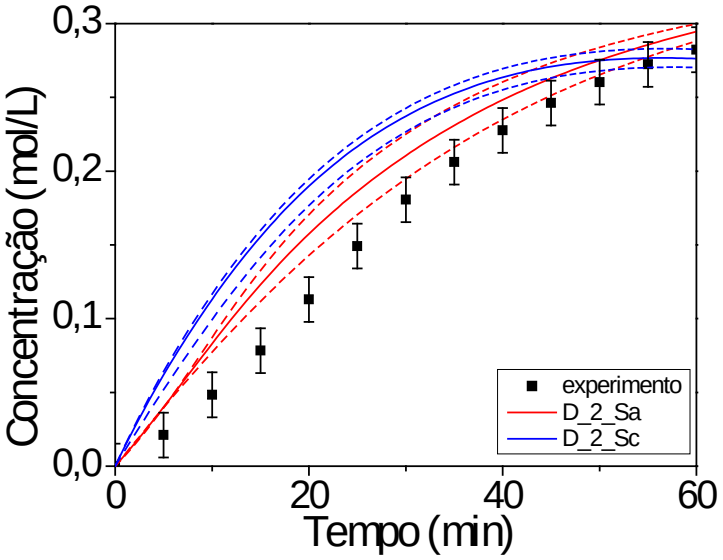


Figura 4-40: Comparação entre as predições para concentração de mono-olefinas.

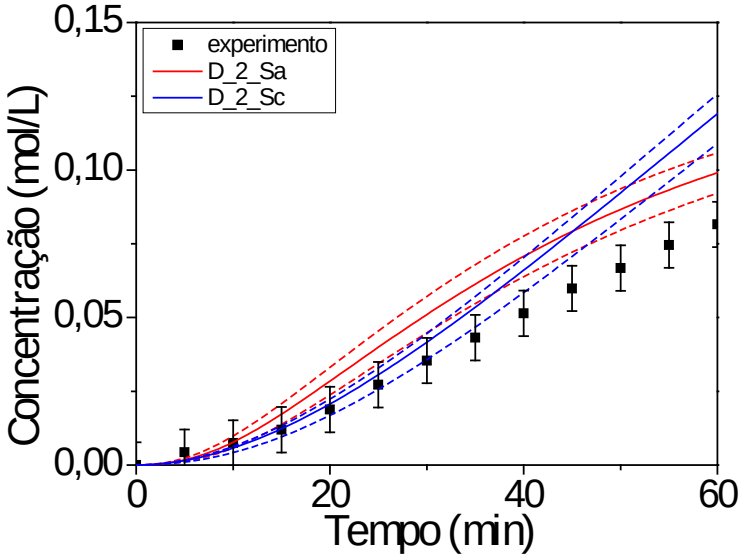


Figura 4-41: Comparação entre as predições para concentração de octano.

Nota-se que a predição do modelo D_2_Sc se aproxima mais dos valores experimentais para as concentrações de estireno e etilbenzeno, mas o modelo D_2_Sa ainda representa melhor a formação de octano. Quanto aos compostos insaturados, não é possível realizar tal comparação.

4.2.4. Competição e Seletividade na Hidrogenação

As Figuras 4-42 a 4-44 mostram os perfis de conversão para os reagentes em função do tempo em duas condições experimentais. Já a Figura 4-45 apresenta, como exemplo, o perfil de concentração de reagentes e produtos ao longo do tempo para a mistura 5, a 100 ºC e 35 bar. A partir das Figuras 4-42 a 4-45, é possível observar que a hidrogenação do estireno ocorre preferencialmente à hidrogenação do 1,7-octadieno. Isso ocorre em função da maior afinidade do estireno pelos sítios catalíticos.

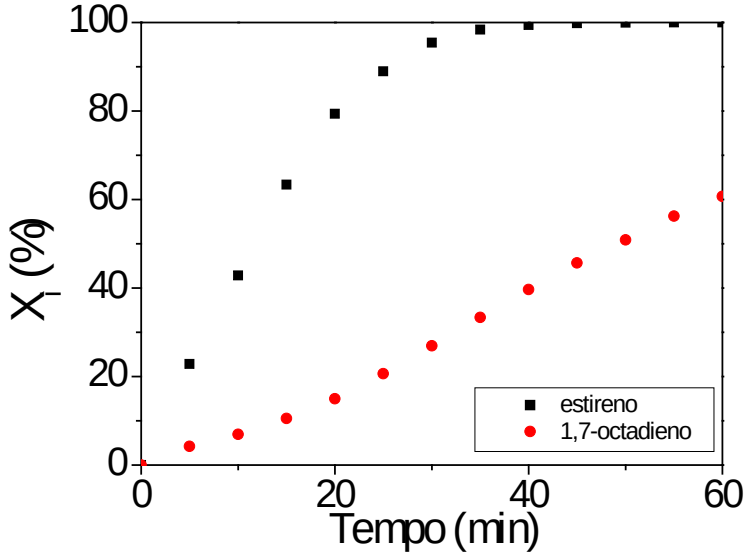


Figura 4-42: Conversão de estireno e 1,7-octadieno (Mistura 5, T=60ºC, P=35bar).

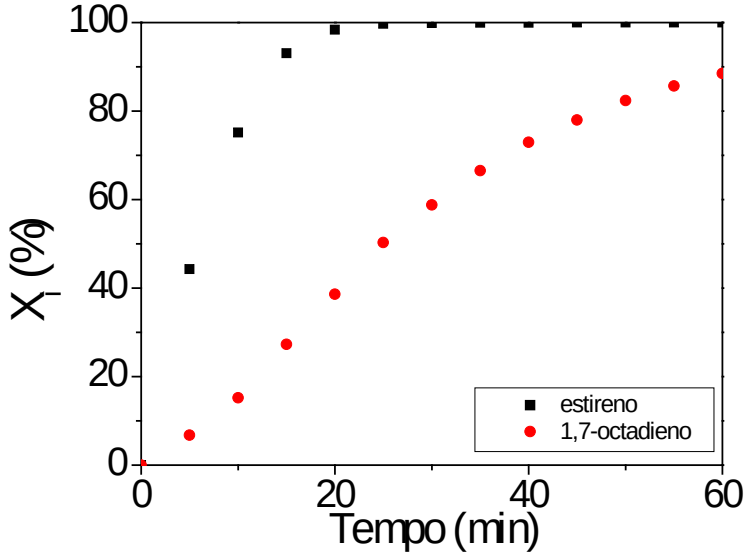


Figura 4-43: Conversão de estireno e 1,7-octadieno (Mistura 5, T=80ºC, P=35bar).

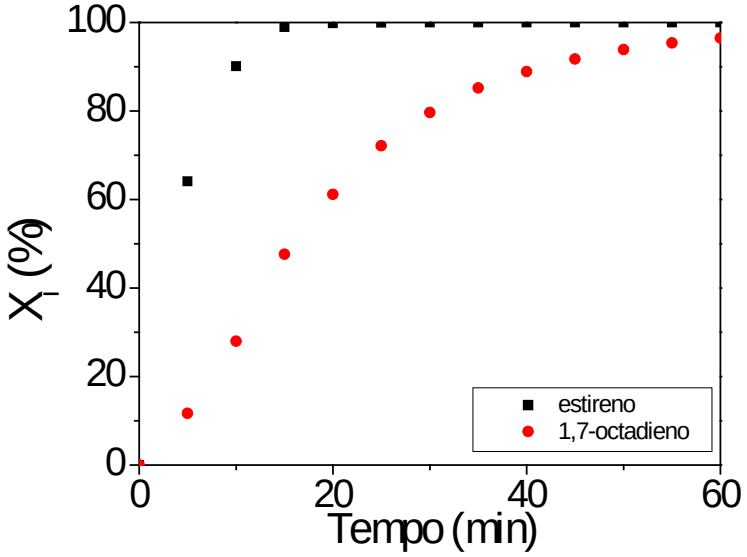


Figura 4-44: Conversão de estireno e 1,7-octadieno (Mistura 5, T=100ºC, P=35bar).

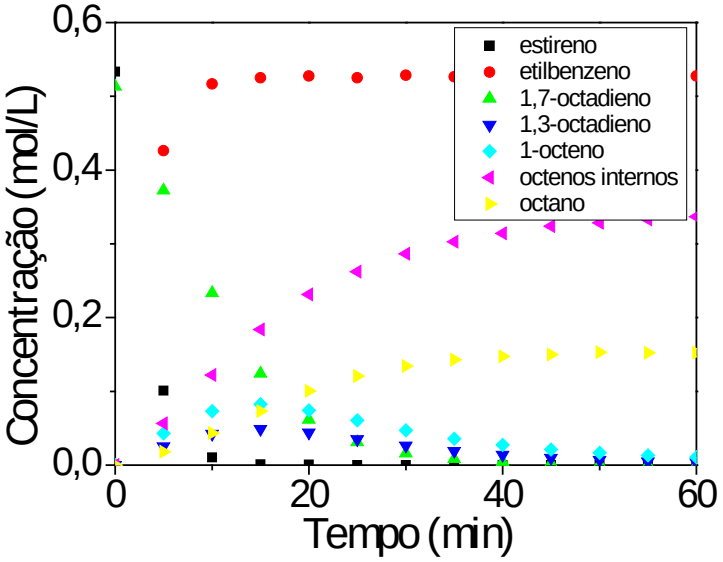


Figura 4-45: Perfil de concentração (Mistura 5, T=100ºC, P=55bar).

A Tabela 4-19 apresenta as taxas iniciais $-r_i{}^0$ para os experimentos realizados a 80 °C e 35 bar, lembrando sempre que os índices 1 e 2 correspondem ao estireno e 1,7-octadieno, respectivamente. Para cálculo da taxa inicial do 1,7-octadieno, foi desconsiderada sua isomerização, visto que apenas a sua hidrogenação compete com a hidrogenação do estireno.

Tabela 4-19: Taxas iniciais de estireno e 1,7-octadieno.

Mistura	Concentração inicial de estireno (mol/L)	Concentração inicial de 1,7-octadieno (mol/L)	$-r_1{}^0$ (mmol/(g_{cat}.min))	$-r_2{}^0$ (mmol/(g_{cat}.min))
1,7-octadieno	-	1,0	-	71
5	0,3	0,7	134	49
6	0,5	0,5	134	16
7	0,7	0,3	180	10
estireno	1,0	-	66	-

Foi possível observar que a taxa inicial do 1,7-octadieno apresenta comportamento crescente com a redução da concentração de estireno, sendo seu maior valor alcançado na ausência de estireno. Isso sugere que a constante de adsorção do estireno é superior à do 1,7-octadieno, fazendo com que a adsorção (e consequente hidrogenação) do estireno ocorra preferencialmente. Também foi observado que a taxa inicial do estireno aumenta com sua concentração inicial até atingir um máximo, e depois diminui. Esse comportamento pode ser atribuído a modelos de Langmuir-Hinshelwood com denominador elevado a potência maior que 1, como nos modelos de único sítio avaliados neste trabalho.

Para os reagentes isolados, o 1,7-octadieno apresentou taxa inicial ligeiramente superior a do estireno. Isso corrobora o fato apresentado na literatura de que o estireno apresenta cinética de hidrogenação mais lenta, apesar de ser o composto que apresenta a maior constante de equilíbrio de adsorção (NIJHUIS *et al.*, 2003).

A seletividade estireno/1,7-octadieno foi calculada segundo a metodologia apresentada no Capítulo 3 para cada uma das misturas reacionais, utilizando as mesmas condições experimentais empregadas no cálculo das taxas iniciais. Os ajustes obtidos podem ser observados nas Figuras 4-46 a 4-48.

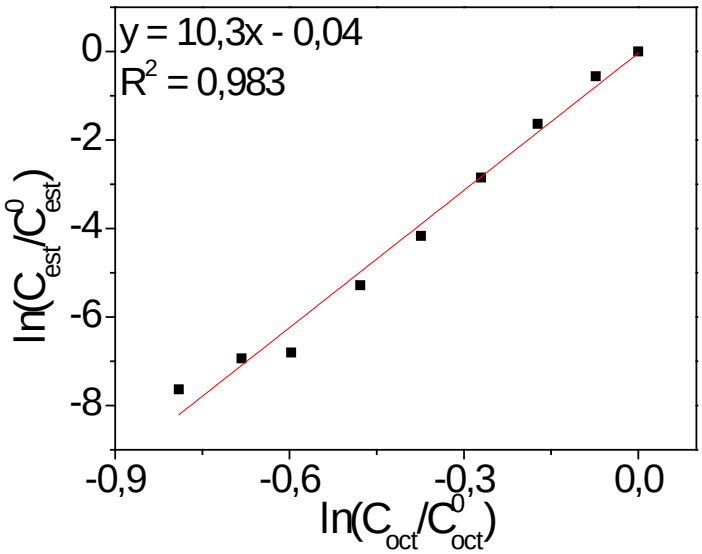


Figura 4-46: Ajuste de seletividade (Mistura 5, T=80ºC, P=35bar).

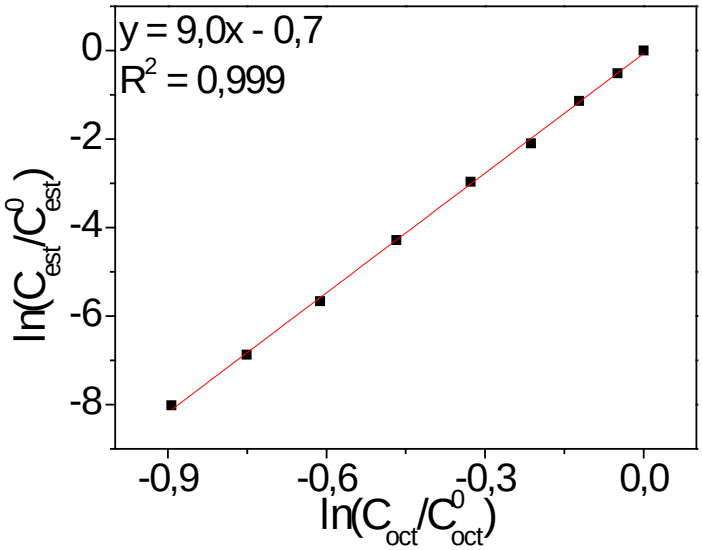


Figura 4-47: Ajuste de seletividade (Mistura 6, T=80ºC, P=35bar).

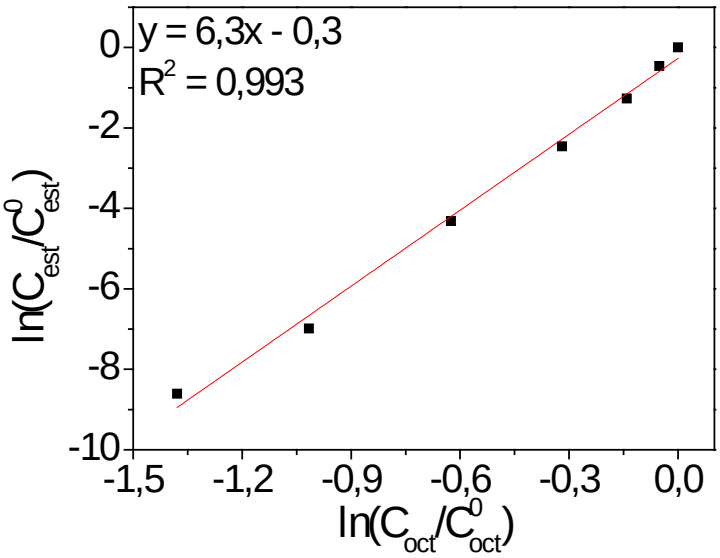


Figura 4-48: Ajuste de seletividade (Mistura 7, T=80ºC, P=35bar).

A Tabela 4-20 apresenta os resultados de seletividade. Verificou-se que a seletividade estireno/1,7-octadieno apresenta comportamento decrescente com o aumento da concentração inicial de estireno no meio reacional.

Tabela 4-20: Seletividade estireno/1,7-octadieno das misturas.

Mistura	Concentração inicial de estireno (mol/L)	Concentração inicial de 1,7-octadieno (mol/L)	Seletividade
5	0,3	0,7	10,3
6	0,5	0,5	9,0
7	0,7	0,3	6,3

A Tabela 4-21 mostra a razão entre as taxas iniciais para a hidrogenação dos reagentes isolados. Também é apresentada a razão entre as constantes de equilíbrio de adsorção, a qual foi calculada a partir da seletividade.

Tabela 4-21: Razão entre taxas iniciais e constantes de equilíbrio de adsorção a 80 ºC.

Mistura	$\frac{k_1}{k_2}$	$\frac{K_1}{K_2}$
5		11,15
6	0,92	9,74
7		6,82

A razão entre as taxas iniciais para os reagentes isolados corrobora novamente que o estireno é o composto mais recalcitrante presente na gasolina de pirólise. Quanto à razão entre as constantes de equilíbrio de adsorção, o comportamento observado não é condizente com o fato de essas constantes dependerem apenas da temperatura. Como esse cálculo foi baseado na hipótese de modelos de Langmuir-Hinshelwood para representar a taxa de reação, esse resultado pode significar uma limitação desse tipo de modelo em representar a competição entre os compostos. Uma tendência similar foi observada por FREIRE (2015) para a hidrogenação competitiva de estireno e 1-octeno.

A Tabela 4-22apresenta os valores calculados para a seletividade estireno/1,7-octadieno a 80 ºC a partir dos parâmetros estimados.

Tabela 4-22: Seletividade estireno/1,7-octadieno segundo os parâmetros estimados.

Modelo	$K_{global,1}$	$K_{global,2}$	S_{1-2}
ND_1_S	8,39	0,24	35,55
ND_1_Sa	9,41	0,56	16,92
D_1_S	9,33	0,55	16,95
D_1_Sa	9,38	0,55	17,11
ND_2_S	14,84	0,47	31,70
ND_2_Sa	13,19	0,56	23,73
ND_2_Sb	12,70	0,55	23,01
D_2_S	3,20	0,30	10,59
D_2_Sa	3,15	0,29	10,95
D_2_Sb	1,96	0,31	6,22
D_2_Sc	1,89	0,31	6,05
ND_1_SD	16,12	0,47	34,48
D_1_SD	15,44	0,72	21,49
ND_2_SD	18,87	0,74	25,59
ND_2_SDa	19,51	0,78	25,09
D_2_SD	8,83	0,79	11,25
D_2_SDa	10,53	0,96	11,01

Em que as unidades de $K_{global,1}$ e $K_{global,2}$ são $L^{1,5}/(mol^{0,5}.g_{cat}.min)$ para os modelos D_2_S e D_2_SD e $L^2/(mol.g_{cat}.min)$ para todos os outros modelos.

Nota-se que, em todos os casos, a seletividade é muito maior que 1. Esses elevados resultados estão de acordo com a constatação de que a hidrogenação do 1,7-octadieno só é significativa após serem alcançadas elevadas conversões de

estireno, comprovando que os modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood foram capazes de reproduzir a competição pelos sítios catalíticos entre os reagentes. Nota-se também que os modelos ND_1_Sa, D_1_S, D_1_Sa, D_2_S, D_2_Sa, D_2_Sb, D_2_Sc, D_2_SD e D_2_SDa geraram valores dentro da faixa de 3,1 – 17,4 encontrada por DIAS *et al.* (2011; 2012).

Os resultados da seletividade segundo os parâmetros estimados se aproximaram dos valores obtidos diretamente a partir dos dados experimentais apenas para os modelos que consideram adsorção dissociativa de hidrogênio e a adsorção de hidrogênio e compostos orgânicos em diferentes tipos de sítios catalíticos. Em particular, os modelos D_2_S, D_2_Sa, D_2_SD e D_2_SDa se aproximaram da seletividade calculada para as misturas 5 e 6, enquanto os modelos D_2_Sb e D_2_Sc (que não diferenciam entre cada composto das famílias de diolefinas e mono-olefinas) estão em conformidade com o resultado da mistura 7.

5. Conclusões

Este trabalho avaliou em duas partes modelos cinéticos dos tipos lei de potências e Langmuir-Hinshelwood para hidrogenação de gasolina de pirólise. A primeira parte analisou um modelo de lei de potências e 16 modelos de Langmuir-Hinshelwood para reação de hidrogenação de estireno.

Observou-se que o modelo de lei de potências não descreveu bem os dados experimentais. Já dentre os modelos avaliados de Langmuir-Hinshelwood, os que apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais foram os modelos que consideram a adsorção de hidrogênio dissociativa e ocorrendo em um mesmo tipo de sítio catalítico que a adsorção de compostos orgânicos.

Destacou-se o modelo D_1_S (um tipo de sítio e adsorção dissociativa do hidrogênio), que considera as constantes de equilíbrio de adsorção do etilbenzeno e do hidrogênio muito inferiores à do estireno. Esse modelo obteve um bom ajuste aos dados e conseguiu reproduzir o efeito da temperatura sobre o sistema. Contudo, a entalpia de adsorção estimada para o estireno obteve valor positivo, em desacordo com os encontrados na literatura.

A segunda parte desse trabalho avaliou a competição entre estireno e 1,7-octadieno na hidrogenação. Observou-se que o estireno se hidrogena preferencialmente em virtude de sua maior constante de equilíbrio de adsorção, apesar de ser a molécula mais recalcitrante da gasolina de pirólise. A hidrogenação das diolefinas ocorreu em série, sendo primeiramente formadas mono-olefinas, as quais foram, a seguir, hidrogenadas a octano.

Nessa parte, foram avaliados um modelo de lei de potências e oito modelos de Langmuir-Hinshelwood. Os modelos de Langmuir consideraram significativas apenas as constantes de equilíbrio de adsorção do estireno e das diolefinas. Os melhores ajustes foram obtidos por modelos de Langmuir de duplo sítio que consideraram dissociativa a adsorção do hidrogênio. Houve muita dificuldade na estimação das constantes de equilíbrio de adsorção das diolefinas, indicando que elas não sejam significativas para a modelagem da taxa de reação quando comparadas à constante de equilíbrio de adsorção do estireno.

O modelo D_2_Sc, que agrupava os compostos insaturados dentro das famílias de diolefinas e mono-olefinas, alcançou um melhor ajuste aos dados experimentais em relação ao estireno e etilbenzeno. Além disso, esse modelo foi um dos poucos a obter todos os parâmetros com significância estatística. Contudo, esse modelo não representa adequadamente a formação de octano. Esse resultado mostra que a inclusão das reações de isomerização na modelagem ajuda a melhor prever o comportamento do sistema.

Destacou-se o modelo D_2_Sa (dois tipos de sítios e adsorção dissociativa do hidrogênio) pelo bom ajuste e por conseguir estimar diversos parâmetros com significância estatística. No entanto, esse modelo não conseguiu prever adequadamente a hidrogenação dos octenos internos, igualmente a diversos outros testados nesse trabalho. Tal fato indica que a hidrogenação do 1-octeno ocorre de forma preferencial à dos octenos internos, mas os modelos não conseguiram reproduzir o fenômeno.

6. Sugestões

Para trabalhos futuros, sugere-se o emprego de misturas-modelo representativas de mais classes de compostos presentes na PYGAS. A inclusão de dienos cíclicos e mono-olefinas, por exemplo, ajudaria avaliar melhor os efeitos de competição entre os compostos.

O emprego de reator de leito gotejante possibilitaria o estudo em condições similares às utilizadas na indústria. A operação em regime contínuo também seria vantajosa por possibilitar a avaliação distinta do comportamento de hidrogenação e de desativação do catalisador.

A adoção de planejamento sequencial de experimentos permitiria uma melhor exploração da região de condições experimentais de modo a obter uma maior qualidade dos dados, como, por exemplo, aqueles relativos à hidrogenação do estireno na mistura, avaliando sua conversão de forma mais lenta.

A avaliação de modelos que considerem a transferência de massa do hidrogênio entre as fases líquida e gasosa também traria significativa melhora aos estudos. A concentração de hidrogênio na fase líquida foi considerada constante, mas o controle das condições reacionais foi feito através da pressão. A inclusão, na modelagem, de equações que reproduzam a transferência de massa entre as fases líquida e gasosa permitiria melhores ajustes dos modelos aos dados, pois considerariam a concentração real de hidrogênio em solução.

7. Referências

ABREU, B.M.N.B.; MODESTO, F.L.A. **Modelagem Cinética da Hidrogenação da Gasolina de Pirólise**. Projeto Final de Curso, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

ABREU, B.M.N.B.; MODESTO, F.L.A; TRAVALLONI, L.; SILVA, M.A.P. **Kinetic Modeling of Styrene Hydrogenation**. EuropaCat-XI, 2013.

ALI, JAVED. **The hydrogenation of pyrolysis gasoline (PyGas) over nickel and palladium catalysts**. Tese de Doutorado, University of Glasgow, 2012.

ANP, Agência Nacional do Petróleo. Disponível em http://www.anp.gov.br.Acessoemjaneiro de 2016.

AUTHAYANUN, S.; POTHONG, W.; SAEBEA, D.; PATCHARAVORACHOT, Y. ARPORNWICHANOP, A. **Modeling of an industrial fixed bed reactor based on lumped kinetic models for hydrogenation of pyrolysis gasoline.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14 (2008) 771–778.

BETTI, C.; BADANO, J.; LEDERHOS, C.; MACCARRONE, M.; CARRARA, N.; COLOMA-PASCUAL, F.; QUIROGA, M.; VERA, C. **Kinetic study of the selective hydrogenation of styrene over a Pd egg-shell composite catalyst.** Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 117(2016) 283–306.

BETTI, C.; BADANO, J.; MACCARRONE, M.; MAZZIERI, V.; VERA, C.; QUIROGA, M. **Effect of the sequence of impregnation on the activity and sulfur resistance of Pt–Ni/Al_2O_3 bimetallic catalysts for the selective hydrogenation of styrene.** Applied Catalysis A: General 435– 436 (2012) 181– 186.

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 A: General 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.

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.

CORVAISIER, F.; SCHUURMAN, Y.; FECANT, A.; THOMAZEAU, C.; RAYBAUD, P.; TOULHOAT, H.; FARRUSSENG, D. **Periodic trends in the selective hydrogenation of styrene over silica supported metal catalysts.** Journal of Catalysis 307 (2013) 352–361.

DIAS, R.B.; TRAVALLONI, L.; GASPAR, A.B.; SILVA, M.A.P. **Comportamento competitivo na hidrogenação de gasolina de pirólise.** Anais do XXIII Congresso Ibero-americano de Catálise, Santa Fé, Argentina, 2012.

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, Brasil, 2011.

DOBROVOLNÁ, Z.; KACER, P.; CERVENY, L. **Competitive hydrogenation in alkene–alkyne–diene systems with palladium and platinum catalysts.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 130 (1998) 279–284.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Demanda de Energia 2050**. Ministério de Minas e Energia, Rio de Janeiro, 2014.

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.

FARIA, R. **Uma metodologia de avaliação de catalisadores de hidrogenação de gasolina de pirólise.** Dissertação de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

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.

FREIRE, R.N.S.V. **Avaliação da Cinética e da Seletividade de Hidrogenação de Misturas-Modelo da Gasolina de Pirólise.** Dissertação de Mestrado, EQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

GASPAR, A.B.; SANTOS, G.R.; COSTA, R.S.; SILVA, M.A.P.; BRITTO, J.M. **Hydrogenation of synthetic PYGAS — Effects of zirconia on Pd/Al_2O_3**. Catalysis Today 133 (2008) 140–145.

GODINEZ, C.; CABANES, A.L.; VILORA, G. **Experimental study of the front-end selective hydrogenation of steam-cracking C_2-C_3 mixture.** Chemical Engineering Process 34 (1995) 459-468.

HARRAZ, F.A.; EL-HOUT, S.E.; KILLA, H.M.; IBRAHIM, I.A. **Palladium nanoparticles stabilized by polyethylene glycol: Efficient, recyclable catalyst for hydrogenation of styrene and nitrobenzene.** Journal of Catalysis 286 (2012) 184–192.

HIGHFILL, W.; AL-DAHHAN, M. **Liquid-solid mass transfer coefficient in high pressure trickle bed reactors**. Chemical Engineering Research and Design 79 (2001) 631-640.

HOFFER, B.W.; BONNÉ, R.L.C.; 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.

JACKSON, S. D.; SHAW, L. A. **The liquid-phase hydrogenation of phenyl acetylene and styrene on a palladium/carbon catalyst.** Applied Catalysis A: General 134 (1996) 91-99.

JONES, D.R.; PERTTUNEN, C.D.; STUCKMAN, B.E. **Lipschitzian optimization without the Lipschitz constant.** Journal of Optimization Theory and Applications. 79(1) (1993) 157-181.

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

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

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.

MOSTOUFI, N.; AHMADPOUR, M.; SOTUDEH-GHAREBAGH, R. **Modeling the two-stage pyrolysis gasoline hydrogenation.** Computer Aided Chemical Engineering 20 (2005) 451-456.

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.

PAWELEC, B.; CASTANÕ, P.; ARANDES, J.M.; BILBAO, J.; THOMAS, S.; PENÃ, M.A.; FIERRO, J.L.G. **Factors influencing the thioresistance of nickel catalysts in aromatics hydrogenation**. Applied Catalysis A: General 317 (2007) 20–33.

PINTO, J.C.; LOBAO, M.W.; ALBERTON, A.L.; SCHWAAB, M.; EMBIRUÇU, M.; MELO, S.V. **Critical Analysis of Kinetic Modeling Procedures.** International Journal of Chemical Reactor Engineering 9 (2011) Article A87.

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_3catalysts.**Catalysis Communications 12 (2011) 851–853.

REUTERS. Disponível em http://www.br.reuters.com. Acesso em janeiro de 2016.

ROJAS, M.; ZEPPIERI, S. **Simulation of an industrial fixed-bed reactor with cocurrent downflow for hydrogenation of PYGAS**. Catalysis Today 220– 222 (2014) 237– 247.

SANTOS, M.B.; MACHADO, M.A.; GASPAR, A.B.; SILVA, M.A.P.S. **Hidrogenação de Gasolina de Pirólise Sintética: Efeitos da Nióbia em Catalisadores Pd/Al_2O_3.** Anais do 15º Congresso Brasileiro de Catálise, Búzios, Brasil, 2009.

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.

SECCHI, A.R. **DASSLC: Differential-Algebraic System Solver in C – User's Manual – version 3.8 (2012)**. Disponível em http://www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric, acessado em 01/04/2015.

SOARES, R.P.; SECCHI, A.R. **EMSO: A New Environment for Modeling, Simulation and Optimization**. ESCAPE 13 (2003) 947–952.

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

VALE, C.S.A. **Hidrogenação de gasolina de pirólise empregando catalisadores à base de paládio**. Projeto Final de Curso, 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: General 468 (2013) 204– 215.

WITTCOFF, H. A.; REUBEN, B. G.; PLOTKIN, J. S. **Industrial Organic Chemicals**, Wiley-Interscience, Second Edition, Canada, 2004.

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.

ZDONIK, S.B.; GREEN, E.J.; HALLEE, L. P. **Ethylene Worldwide**. The Oil and Gas Journal 64 (1966) 62-66.

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.; CHENG, Z.; YANG, D.; ZHOU, X.; YUAN, W. **Solubility of Hydrogen in Pyrolysis Gasoline**. Journal of Chemical and Engineering Data 51 (2006) 972–976.

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.

Anexo A. Ajuste da temperatura para os experimentos da Parte I

No Anexo A, são apresentados os ajustes polinomiais da temperatura (realizados no *software Origin*) de cada experimento da Parte I desse trabalho de acordo com a Equação A-1. Esses polinômios foram utilizados como dado de entrada relativo à temperatura nas estimações.

$$T = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + a_5 t^5 + a_6 t^6 + a_7 t^7 + a_8 t^8 + a_9 t^9 \quad \text{(A-1)}$$

Tabela A-1: Ajuste polinomial da temperatura para os experimentos da Parte I.

nº	T (ºC)	C_{est} (mol/L)	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9
1	60	0,5	64,09789	0,20573	-0,05203	0,00777	-5,34272E-04	1,90274E-05	-3,67407E-07	3,66274E-09	-1,47924E-11	0
2	60	0,5	64,88270	-0,53775	0,06063	-0,00236	3,83903E-05	-2,22710E-07	0	0	0	0
3	60	0,5	65,00274	-0,62760	0,13093	-0,01034	4,08273E-04	-8,62346E-06	9,32095E-08	-4,05327E-10	0	0
4	60	0,5	80,17181	-1,61692	0,40349	-0,04023	0,00212	-6,43730E-05	1,13025E-06	-1,06326E-08	4,13969E-11	0
5	80	0,5	79,59923	-3,11534	0,91615	-0,11199	0,00758	-3,10236E-04	7,86147E-06	-1,20333E-07	1,01788E-09	-3,64827E-12
6	80	0,5	79,79476	0,16653	-0,35954	0,07852	-0,00710	3,41323E-04	-9,45479E-06	1,51851E-07	-1,31529E-09	4,75687E-12
7	80	0,5	79,77230	-0,98015	0,19891	-0,01528	5,93479E-04	-1,25141E-05	1,36952E-07	-6,09760E-10	0	0
8	80	1	80,38347	-1,34391	0,26293	-0,01996	7,64860E-04	-1,57697E-05	1,66949E-07	-7,12762E-10	0	0
9	80	0,75	79,98565	-1,56304	0,52963	-0,07729	0,00620	-2,92302E-04	8,26216E-06	-1,37260E-07	1,23375E-09	-4,62537E-12
10	100	0,5	95,21328	-0,24959	-0,09066	0,01828	-0,00129	4,62439E-05	-9,05607E-07	9,21437E-09	-3,81075E-11	0
11	100	0,5	94,59718	-1,14435	0,28596	-0,02925	0,00159	-4,92402E-05	8,75234E-07	-8,30234E-09	3,26059E-11	0
12	100	0,5	94,81862	-0,11943	0,01695	-7,99951E-04	1,57427E-05	-1,08402E-07	0	0	0	0

Anexo B. Ajuste da temperatura para os experimentos da Parte II

No Anexo B, são apresentados os ajustes polinomiais da temperatura (realizados no *software Origin*) de cada experimento da Parte II desse trabalho de acordo com a Equação B-1. Esses polinômios foram utilizados como dado de entrada relativo à temperatura nas estimações.

$$T = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + a_5 t^5 + a_6 t^6 + a_7 t^7 + a_8 t^8 + a_9 t^9 \quad \text{(B-1)}$$

Tabela B-1: Ajuste polinomial da temperatura para os experimentos com a Mistura 5 da Parte II.

nº	T (ºC)	P (bar)	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9
1	60	25	6,000893069778450E+01	-1,118838654123360E+00	2,444515776968510E-01	-2,018363882938670E-02	8,340139186595040E-04	-1,844017887860720E-05	2,082696938429010E-07	-9,431421691504700E-10	0	0
2	60	45	6,034100806763270E+01	-4,907601689753820E-01	1,276879650897940E-01	-1,233816262554120E-02	5,590666250248310E-04	-1,285696590015950E-05	1,454000823436350E-07	-6,418374950875330E-10	0	0
3	80	25	7,988445202048990E+01	6,169278753733410E-02	-4,958603902272840E-02	8,984319223682980E-03	-7,246975888044200E-04	3,071233445508500E-05	-7,237641774188660E-07	9,395846251943020E-09	-6,124687720219380E-11	1,486030506147350E-13
4	80	35	8,018655632293410E+01	-8,115227548715410E-02	1,491802630699220E-02	-3,193525971871020E-03	2,769029067815420E-04	-1,133876849001390E-05	2,406673546642320E-07	-2,576244532931470E-09	1,102756892243040E-11	0
5	80	35	79,90263	1,24956	-0,34747	0,03671	-0,00203	6,55E-05	-1,27E-06	1,42E-08	-8,35E-11	1,88E-13
6	80	45	7,944810411409640E+01	1,006855236637150E+00	-2,583670548697210E-01	2,216009170229390E-02	-7,455507901690250E-04	4,689323985424640E-07	6,715206936259670E-07	-1,930448788880340E-08	2,279666338144070E-10	-1,011969926367170E-12
7	80	55	7,981889460955150E+01	1,427188007029970E+00	-4,956006971544660E-01	6,275311021689800E-02	-4,140513980919400E-03	1,612964207095400E-04	-3,855756254481150E-06	5,559237713561090E-08	-4,433620638227080E-10	1,500223692251440E-12
8	100	25	9,995119265756190E+01	3,903461352136850E-01	-1,056350051646150E-01	1,009505737122880E-02	-5,655688157697250E-04	2,334343399918630E-05	-7,040491707296150E-07	1,359344636925820E-08	-1,439006307183680E-10	6,270719392450170E-13
9	100	35	1,000175041676590E+02	2,069397475636590E-02	-8,718228678798050E-02	1,087542219047930E-02	-5,325805085871620E-04	1,273780529756810E-05	-1,489645682835750E-07	6,824905400762350E-10	0	0
10	100	45	1,007843804148750E+02	2,853134033533060E+00	-1,271117216486200E+00	1,978305807561750E-01	-1,569220961039000E-02	7,169280062577050E-04	-1,961880273933500E-05	3,171764387441370E-07	-2,790771974076930E-09	1,029469762998770E-11

Tabela B-2: Ajuste polinomial da temperatura para os experimentos com a Mistura 6 da Parte II.

nº	T (ºC)	P (bar)	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9
1	60	25	6,015603715170220E+01	-8,231380853411340E-01	1,807434135352790E-01	-1,483598343521550E-02	6,009801275438520E-04	-1,288806329549940E-05	1,402132782938390E-07	-6,093665536392960E-10	0	0
2	60	35	5,979876160990640E+01	-5,806334114809750E-01	1,434237288341620E-01	-1,273580442435380E-02	5,581850175976760E-04	-1,296814585485410E-05	1,525971792228110E-07	-7,143348567508560E-10	0	0
3	60	45	6,065288309436220E+01	-4,999517573829120E-01	1,130230623009660E-01	-5,690543149105280E-03	3,002863894865630E-04	-1,961836169808810E-05	6,617407819188570E-07	-9,927696822648310E-09	5,436461281379690E-11	0
4	60	55	6,020458348134610E+01	4,016271492393320E-01	-1,236296770873700E-01	1,217957581453570E-02	-5,476413735937940E-04	1,100809774305620E-05	-1,443609987452060E-08	-3,372056980269700E-09	5,546181377368370E-11	-2,852844690435830E-13
5	80	35	8,018113836627750E+01	-9,834610549415770E-01	1,985847144944740E-01	-1,605378132361010E-02	6,611686644974760E-04	-1,465503955969820E-05	1,662607499141710E-07	-7,567939456492200E-10	0	0
6	80	35	8,041259823767450E+01	-1,396037214592390E+00	2,527481084965240E-01	-1,834222949911310E-02	6,800730332630750E-04	-1,362476780188570E-05	1,402683178537890E-07	-5,814536340867630E-10	0	0
7	80	35	7,997335873620710E+01	-3,370336701482500E-01	4,088222704940680E-02	-2,502546902700720E-03	1,168830762173680E-04	-3,640660474713830E-06	5,941979130830080E-08	-3,754484249838280E-10	0	0
8	80	45	7,976627535910820E+01	1,872831116256590E+00	-7,115384455750550E-01	1,014365485701960E-01	-7,530093828997730E-03	3,264540860414400E-04	-8,569165086107100E-06	1,339977949335300E-07	-1,147410243586820E-09	4,137234827690370E-12
9	80	55	8,134293696395370E+01	-8,126166649323010E-02	9,608792576583730E-01	-2,190538013279890E-01	2,032081140282050E-02	-1,003837478609640E-03	2,866638595190060E-05	-4,748951628616710E-07	4,238475953847050E-09	-1,576460874634340E-11
10	100	35	9,980126220528720E+01	-2,242677260817960E-01	-7,692141708078440E-04	2,555148580353950E-03	-1,574156545210990E-04	3,893567251466180E-06	-4,371517027868660E-08	1,843825249400260E-10	0	0
11	100	35	9,961609907120760E+01	-1,045567837736700E-01	6,115141291503070E-03	8,545631234903330E-04	-7,583181180682010E-05	2,244650842787790E-06	-2,886824905394150E-08	1,372057594964680E-10	0	0
12	100	45	1,000022267206390E+02	5,473581635773400E-01	-3,124761771514900E-01	4,701248768931840E-02	-3,347733046179240E-03	1,333310310238180E-04	-3,140383311623750E-06	4,345864662301550E-08	-3,265783506949020E-10	1,027966742458590E-12
13	100	55	1,024268733830700E+02	-7,306337964097630E-01	4,454511740918910E-04	6,817219932917290E-03	-4,693021856513180E-04	1,329616586601270E-05	-1,740124641881480E-07	8,677052466257520E-10	0	0

Tabela B-3: Ajuste polinomial da temperatura para os experimentos com a Mistura 7 da Parte II.

nº	T (ºC)	P (bar)	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9
1	60	25	5,994913919540940E+01	-7,816610243612940E-01	1,764777702705090E-01	-1,525577628662100E-02	6,557295157866160E-04	-1,488664043132440E-05	1,706124953756140E-07	-7,769271737747140E-10	0	0
2	60	35	5,990367151859390E+01	-9,357928462393890E-01	2,079757112014900E-01	-1,703756199265270E-02	6,806874479811690E-04	-1,427692974809530E-05	1,512983593051780E-07	-6,398907163579020E-10	0	0
3	60	45	5,963913024327210E+01	-6,312163602310360E-01	1,445615273558700E-01	-1,240812501470720E-02	5,343801542832150E-04	-1,230912580641970E-05	1,445574971098520E-07	-6,788353314750660E-10	0	0
4	60	55	5,963115176498620E+01	-8,932988162146550E-01	2,052690144554820E-01	-1,778420835403160E-02	7,632027539911100E-04	-1,728092263441310E-05	1,975094109323040E-07	-8,973195613921320E-10	0	0
5	80	25	7,969181000129360E+01	-7,323603988696440E-01	1,646749702480510E-01	-1,408323035114420E-02	6,011161056397430E-04	-1,357241058826380E-05	1,548020397072780E-07	-7,021802990989170E-10	0	0
6	80	35	8,021715993342460E+01	-8,483151291457730E-01	1,914301123551550E-01	-2,036797700299090E-02	1,339174223660950E-03	-5,705491625941960E-05	1,527100888582170E-06	-2,429284009204980E-08	2,078280342502210E-10	-7,322618490749070E-13
7	80	45	7,955639746953070E+01	-8,135197781660970E-01	2,125247477047950E-01	-2,149110593857190E-02	1,136801804459900E-03	-3,430477322004430E-05	5,935148678136140E-07	-5,474129049164130E-09	2,084841780772790E-11	0
8	80	55	8,016957960689280E+01	-1,223789310032270E+00	2,733395908058270E-01	-2,473683501253530E-02	1,190339364641060E-03	-3,301594297484430E-05	5,289553191047850E-07	-4,543893491586940E-09	1,618846865475360E-11	0
9	100	25	1,003459881900520E+02	-5,925276297774910E-01	7,648508448275490E-02	-3,915239120845260E-03	1,058285098530130E-04	-1,734988113202900E-06	1,773815603090820E-08	-8,754298112233970E-11	0	0
10	100	35	9,984186746420300E+01	3,017766385370140E-01	-3,865178975765800E-01	7,822787080023180E-02	-6,942316095496760E-03	3,351318799648210E-04	-9,441915136041060E-06	1,551838185016530E-07	-1,379334827200800E-09	5,123400480722460E-12
11	100	45	9,967783320264270E+01	-2,275893566668430E-01	-3,577061694468740E-02	8,021460300158460E-03	-4,757334875216210E-04	1,267541770524890E-05	-1,594816669127920E-07	7,714630920154340E-10	0	0
12	100	55	5,963115176498620E+01	-8,932988162146550E-01	2,052690144554820E-01	-1,778420835403160E-02	7,632027539911100E-04	-1,728092263441310E-05	1,975094109323040E-07	-8,973195613921320E-10	0	0

Anexo C. Significância dos parâmetros e matrizes de correlação para os modelos da Parte I

Neste anexo, são apresentadas as matrizes com as significâncias de cada parâmetro e as matrizes de correlação entre os parâmetros para cada modelo testado na Parte I, que contemplava apenas a hidrogenação de estireno. Os modelos são exibidosna mesma ordem descrita no Capítulo 4.

LP_I

Parâmetros:
[AB α β]

Significância dos parâmetros:
[1 0,808872 1 1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:
[1 -0,377218 0,570519 0,80483]
[-0,377218 1 -0,345202 -0,160177]
[0,570519 -0,345202 1 0,0335793]
[0,80483 -0,160177 0,0335793 1]

ND_1_S

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,991695 1 0,518333]

Matriz de correlação entre os parâmetros:
[1 0,156301 0,987726 0,120777]
[0,156301 1 0,203566 0,453818]
[0,987726 0,203566 1 0,0843898]
[0,120777 0,453818 0,0843898 1]

ND_1_Sa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,999997 1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:
[1 -0,189282 0,984148]
[-0,189282 1 -0,154346]
[0,984148 -0,154346 1]

D_1_S

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1$]

Significância dos parâmetros:
[1 1 1 0,999991]

Matriz de correlação entre os parâmetros:
[1 -0,319821 0,973718 -0,733212]
[-0,319821 1 -0,215398 0,446988]
[0,973718 -0,215398 1 -0,692306]
[-0,733212 0,446988 -0,692306 1]

ND_2_S

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,0551856 1 0,0109631]

Matriz de correlação entre os parâmetros:
[1 -0,351239 0,997777 -0,36294]
[-0,351239 1 -0,374435 0,998345]
[0,997777 -0,374435 1 -0,387552]
[-0,36294 0,998345 -0,387552 1]

ND_2_Sa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,759833 1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:
[1 0,172325 0,998352]
[0,172325 1 0,197141]
[0,998352 0,197141 1]

D_2_S

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1$]

Significância dos parâmetros:
[0,999999 0,170566 1 0,506771]

Matriz de correlação entre os parâmetros:
[1 -0,264658 0,99897 -0,27419]
[-0,264658 1 -0,265021 0,997829]
[0,99897 -0,265021 1 -0,275819]
[-0,27419 0,997829 -0,275819 1]

D_2_Sa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1$]

Significância dos parâmetros
[0,999985 1 1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:
[1 -0,509087 0,997508]
[-0,509087 1 -0,468021]
[0,997508 -0,468021 1]

ND_1_SH

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_H B_H$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,0974272 0,999981 0,191258 0,957818 0,509787]

Matriz de correlação entre os parâmetros:
[1 -0,433004 0,850572 -0,413961 0,935737 -0,437909]
[-0,433004 1 -0,128124 0,954157 -0,573864 0,989211]
[0,850572 -0,128124 1 -0,213305 0,621062 -0,0962318]
[-0,413961 0,954157 -0,213305 1 -0,508214 0,901331]
[0,935737 -0,573864 0,621062 -0,508214 1 -0,593811]
[-0,437909 0,989211 -0,0962318 0,901331 -0,593811 1]

ND_1_SHa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_H$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,226993 1 0,0687942 0,759181]

Matriz de correlação entre os parâmetros:
[1 -0,14181 0,933865 -0,136152 0,84656]
[-0,14181 1 -0,415688 0,995444 0,266324]
[0,933865 -0,415688 1 -0,413482 0,60748]
[-0,136152 0,995444 -0,413482 1 0,269171]
[0,84656 0,266324 0,60748 0,269171 1]

ND_1_SHb

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 A_H$]

Significância dos parâmetros:
[1 1 0,657394]

Matriz de correlação entre os parâmetros:
[1 0,839612 0,851748]
[0,839612 1 0,44638]
[0,851748 0,44638 1]

D_1_SH

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_H B_H$]

Significância dos parâmetros:

[1	0,00693374	1	0,00687171	1	0,504246]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	-0,345756	0,829118	-0,353867	0,931872	-0,342936]
[-0,345756	1	-0,421204	0,998105	-0,171405	0,999725]
[0,829118	-0,421204	1	-0,454648	0,585102	-0,408889]
[-0,353867	0,998105	-0,454648	1	-0,166402	0,996413]
[0,931872	-0,171405	0,585102	-0,166402	1	-0,173681]
[-0,342936	0,999725	-0,408889	0,996413	-0,173681	1]

D_1_SHa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_H$]

Significância dos parâmetros:

[1	0,563964	1	0,137625	1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,28691	0,768713	0,239044	0,958444]
[0,28691	1	-0,262686	0,989429	0,459535]
[0,768713	-0,262686	1	-0,323231	0,563682]
[0,239044	0,989429	-0,323231	1	0,41935]
[0,958444	0,459535	0,563682	0,41935	1]

D_1_SHb

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 A_H$]

Significância dos parâmetros:

[1	0,997213	0,999994	0,860803]	

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	-0,0219148	0,862111	0,954924]
[-0,0219148	1	0,0701632	-0,0306239]
[0,862111	0,0701632	1	0,684968]
[0,954924	-0,0306239	0,684968	1]

ND_2_SH

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_H B_H$]

Significância dos parâmetros:
[0,999131 0,120633 1 0,964918 0,240091 0,504861]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	-0,359164	-0,115485	0,154943	0,960466	-0,438241]
[-0,359164	1	0,494052	-0,207222	-0,479201	0,994237]
[-0,115485	0,494052	1	-0,206378	-0,386163	0,502235]
[0,154943	-0,207222	-0,206378	1	0,206822	-0,233061]
[0,960466	-0,479201	-0,386163	0,206822	1	-0,555252]
[-0,438241	0,994237	0,502235	-0,233061	-0,555252	1]

ND_2_SHa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_H$]

Significância dos parâmetros:
[0,999976 0,107064 1 0,0283453 0,525713]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	-0,321492	0,312108	-0,39687	0,841807]
[-0,321492	1	-0,503751	0,994622	-0,0547913]
[0,312108	-0,503751	1	-0,482618	-0,248637]
[-0,39687	0,994622	-0,482618	1	-0,144381]
[0,841807	-0,0547913	-0,248637	-0,144381	1]

ND_2_SHb

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 A_H$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,467781 1 0,515042]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,70922	0,174746	0,798892]
[0,70922	1	-0,309385	0,84321]
[0,174746	-0,309385	1	-0,450814]
[0,798892	0,84321	-0,450814	1]

D_2_SH

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_H B_H$]

Significância dos Parâmetros:
[0,999876 0,0572426 0,999999 0,0123176 0 0,502791]

Matriz de correlação entre os parâmetros:
[1 -0,165457 0,99937 0,118115 0,136069 -0,323931]
[-0,165457 1 -0,162869 0,610837 -0,0023614 0,611142]
[0,99937 -0,162869 1 0,102662 0,12582 -0,305543]
[0,118115 0,610837 0,102662 1 0,155045 -0,253229]
[0,136069 -0,0023614 0,12582 0,155045 1 -0,158288]
[-0,323931 0,611142 -0,305543 -0,253229 -0,158288 1]

D_2_SHa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 B_H$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,995689 1 0,515095 0,53752]

Matriz de correlação entre os parâmetros:
[1 -0,619162 0,997557 -0,385224 0,35031]
[-0,619162 1 -0,609911 0,303461 -0,259398]
[0,997557 -0,609911 1 -0,409907 0,374202]
[-0,385224 0,303461 -0,409907 1 -0,997275]
[0,35031 -0,259398 0,374202 -0,997275 1]

D_2_SHb

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_H$]

Significância dos parâmetros:
[0,997679 0,255006 1 0,0914385 0,224592]

Matriz de correlação entre os parâmetros:
[1 -0,0555448 0,0267479 -0,122074 0,846363]
[-0,0555448 1 -0,381416 0,99577 0,137977]
[0,0267479 -0,381416 1 -0,355621 -0,508258]
[-0,122074 0,99577 -0,355621 1 0,0659234]
[0,846363 0,137977 -0,508258 0,0659234 1]

ND_1_SE

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_7 B_7$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,999406 1 0,920512 1 0,408356]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,231929	0,934954	0,164735	0,886494	-0,190401]
[0,231929	1	0,185054	0,552758	0,172431	0,212511]
[0,934954	0,185054	1	-0,0117648	0,688676	-0,0586012]
[0,164735	0,552758	-0,0117648	1	0,29632	-0,571462]
[0,886494	0,172431	0,688676	0,29632	1	-0,379291]
[-0,190401	0,212511	-0,0586012	-0,571462	-0,379291	1]

ND_1_SEa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_7$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,819375 1 0,643877 1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,0400699	0,930256	-0,0202742	0,869028]
[0,0400699	1	-0,142865	0,97743	0,22141]
[0,930256	-0,142865	1	-0,223291	0,650472]
[-0,0202742	0,97743	-0,223291	1	0,17951]
[0,869028	0,22141	0,650472	0,17951	1]

ND_1_SEb

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 A_7$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,999978 1 1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,311219	0,959362	0,827858]
[0,311219	1	0,321358	0,351433]
[0,959362	0,321358	1	0,661549]
[0,827858	0,351433	0,661549	1]

D_1_SE

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_7 B_7$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,0993612 0,999158 0,141851 1 0,507089]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	-0,65823	0,938425	-0,644115	0,964443	-0,675225]
[-0,65823	1	-0,780686	0,990615	-0,638597	0,991156]
[0,938425	-0,780686	1	-0,787687	0,845655	-0,777171]
[-0,644115	0,990615	-0,787687	1	-0,611397	0,966389]
[0,964443	-0,638597	0,845655	-0,611397	1	-0,667228]
[-0,675225	0,991156	-0,777171	0,966389	-0,667228	1]

D_1_SEa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_7$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,88938 1 0,126607 1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	-0,336146	0,932863	-0,394724	0,882732]
[-0,336146	1	-0,498684	0,976759	-0,0933286]
[0,932863	-0,498684	1	-0,559778	0,675037]
[-0,394724	0,976759	-0,559778	1	-0,156299]
[0,882732	-0,0933286	0,675037	-0,156299	1]

D_1_SEb

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 A_7$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,999997 0,999999 0,999993]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	-0,673755	0,880499	0,743559]
[-0,673755	1	-0,352038	-0,888332]
[0,880499	-0,352038	1	0,376772]
[0,743559	-0,888332	0,376772	1]

ND_2_SE

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_7 B_7$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,0222481 1 0,0177217 0,999963 0,00781153]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	-0,250406	0,996746	-0,251078	0,975734	-0,252613]
[-0,250406	1	-0,284217	0,999933	-0,309397	0,999339]
[0,996746	-0,284217	1	-0,285253	0,961868	-0,285439]
[-0,251078	0,999933	-0,285253	1	-0,308984	0,998908]
[0,975734	-0,309397	0,961868	-0,308984	1	-0,314948]
[-0,252613	0,999339	-0,285439	0,998908	-0,314948	1]

ND_2_SEa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_7$]

Significância dos parâmetros:
[0,999967 0,269438 0,99991 0,0690492 0,998792]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,176494	0,998524	0,125826	0,988224]
[0,176494	1	0,156737	0,991398	0,245422]
[0,998524	0,156737	1	0,104601	0,979515]
[0,125826	0,991398	0,104601	1	0,195994]
[0,988224	0,245422	0,979515	0,195994	1]

ND_2_SEb

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 A_7$]

Significância dos parâmetros:
[1 1 1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,990834	0,947427]
[0,990834	1	0,900997]
[0,947427	0,900997	1]

D_2_SE

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_7 B_7$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,261844 1 0,513379 0,999997 0,512145]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	-0,80033	0,968459	-0,803869	0,894102	-0,763876]
[-0,80033	1	-0,842398	0,98863	-0,725192	0,969507]
[0,968459	-0,842398	1	-0,859271	0,781603	-0,784907]
[-0,803869	0,98863	-0,859271	1	-0,699851	0,92633]
[0,894102	-0,725192	0,781603	-0,699851	1	-0,743766]
[-0,763876	0,969507	-0,784907	0,92633	-0,743766	1]

D_2_SEa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_7$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,739054 1 0,115241 1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	-0,30811	0,92683	-0,34689	0,845294]
[-0,30811	1	-0,476954	0,980418	-0,0561018]
[0,92683	-0,476954	1	-0,525842	0,609675]
[-0,34689	0,980418	-0,525842	1	-0,0924197]
[0,845294	-0,0561018	0,609675	-0,0924197	1]

D_2_SEb

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 B_7$]

Significância dos parâmetros:
[1 1 1 1 0,99988]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,146318	0,917693	0,608284	0,125933]
[0,146318	1	0,190068	0,188125	-0,453896]
[0,917693	0,190068	1	0,303237	0,0812044]
[0,608284	0,188125	0,303237	1	-0,018332]
[0,125933	-0,453896	0,0812044	-0,018332	1]

ND_1_SEH

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_7 B_7 A_H B_H$]

Significância dos parâmetros:
[0,999754 0,119632 0,786727 0,214022 0,921408 0,195647 0 0,500582]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,869777	0,993682	-0,154364	0,990743	0,284958	-0,11329	0,962418	]
[0,869777	1	0,853997	0,285119	0,850223	0,677228	-0,0179683	0,937788	]
[0,993682	0,853997	1	-0,207317	0,976954	0,255261	-0,143363	0,962571	]
[-0,154364	0,285119	-0,207317	1	-0,180535	0,813751	0,348216	-0,0592348	]
[0,990743	0,850223	0,976954	-0,180535	1	0,23261	-0,134373	0,956016	]
[0,284958	0,677228	0,255261	0,813751	0,23261	1	0,222635	0,392591	]
[-0,11329	-0,0179683	-0,143363	0,348216	-0,134373	0,222635	1	-0,144367	]
[0,962418	0,937788	0,962571	-0,0592348	0,956016	0,392591	-0,144367	1	]

ND_1_SEHa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 A_7 A_H$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,997449 1 1 0,617325]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,322046	0,912879	-0,108309	0,911278	]
[0,322046	1	0,312655	-0,0821937	0,349241	]
[0,912879	0,312655	1	-0,0734254	0,680933	]
[-0,108309	-0,0821937	-0,0734254	1	-0,209651	]
[0,911278	0,349241	0,680933	-0,209651	1	]

D_1_SEH

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_7 B_7 A_H B_H$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,371825 1 0,999314 1 0,119828 0,975433 0,0801393]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,582934	0,875207	0,1138	0,793261	0,109742	-0,0993375	0,590334	]
[0,582934	1	0,820993	-0,00633765	0,658241	0,519425	-0,69163	0,983167	]
[0,875207	0,820993	1	0,23217	0,749457	0,318941	-0,465253	0,805652	]
[0,1138	-0,00633765	0,23217	1	0,00575285	0,153025	-0,0511444	-0,0995021	]
[0,793261	0,658241	0,749457	0,00575285	1	-0,0464342	-0,511017	0,713448	]
[0,109742	0,519425	0,318941	0,153025	-0,0464342	1	-0,221608	0,373169	]
[-0,0993375	-0,69163	-0,465253	-0,0511444	-0,511017	-0,221608	1	-0,71513	]
[0,590334	0,983167	0,805652	-0,0995021	0,713448	0,373169	-0,71513	1	]

D_1_SEHa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 A_7 A_H$]

Significância dos parâmetros:
[0,971948 0,999856 0,813702 0,428294 0,519727]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,832126	0,998349	0,988079	0,998975	]
[0,832126	1	0,834607	0,831113	0,830607	]
[0,998349	0,834607	1	0,98473	0,995623	]
[0,988079	0,831113	0,98473	1	0,98333	]
[0,998975	0,830607	0,995623	0,98333	1	]

ND_2_SEH

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_7 B_7 A_H B_H$]

Significância dos parâmetros:
[1 0,115447 0,999997 0,0461277 0,999881 0,508358 0,500072 0,500003]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,0805055	0,748576	-0,0563355	0,749765	-0,0202838	0,320099	0,248395	]
[0,0805055	1	0,0236819	0,846509	-0,00660104	0,713217	0,108044	0,572415	]
[0,748576	0,0236819	1	-0,148483	0,966469	-0,105661	-0,385163	0,140766	]
[-0,0563355	0,846509	-0,148483	1	-0,166891	0,829718	0,148163	0,0830597	]
[0,749765	-0,00660104	0,966469	-0,166891	1	-0,186865	-0,357871	0,147979	]
[-0,0202838	0,713217	-0,105661	0,829718	-0,186865	1	0,151406	-0,0392787	]
[0,320099	0,108044	-0,385163	0,148163	-0,357871	0,151406	1	0,169793	]
[0,248395	0,572415	0,140766	0,0830597	0,147979	-0,0392787	0,169793	1	]

ND_2_SEHa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 A_7 A_H$]

Significância dos parâmetros:
[0,999995 0,571242 1 0,999993 0,501524]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,623304	0,835361	0,842483	0,589612	]
[0,623304	1	0,181182	0,209474	0,878609	]
[0,835361	0,181182	1	0,96881	0,0518276	]
[0,842483	0,209474	0,96881	1	0,0888386	]
[0,589612	0,878609	0,0518276	0,0888386	1	]

D_2_SEH

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 B_1 A_7 B_7 A_H B_H$]

Significância dos parâmetros:
[0,998075 0,0137136 0,92804 0,00274416 0,795614 0,0140258 0,815495 0,502096]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[	1	-0,566065	0,939427	-0,683377	0,93504	-0,680971	-0,68828	-0,0993119	]
[	-0,566065	1	-0,613617	0,764634	-0,615766	0,767144	0,551112	0,678164	]
[	0,939427	-0,613617	1	-0,65976	0,993497	-0,6598	-0,894631	-0,200082	]
[	-0,683377	0,764634	-0,65976	1	-0,672642	0,998714	0,493442	0,0449758	]
[	0,93504	-0,615766	0,993497	-0,672642	1	-0,675566	-0,890828	-0,188168	]
[	-0,680971	0,767144	-0,6598	0,998714	-0,675566	1	0,497496	0,0498337	]
[	-0,68828	0,551112	-0,894631	0,493442	-0,890828	0,497496	1	0,29263	]
[	-0,0993119	0,678164	-0,200082	0,0449758	-0,188168	0,0498337	0,29263	1	]

D_2_SEHa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_1 A_7 A_H$]

Significância dos parâmetros:
[0,999988 0,816701 0,999999 0,999998 0,113274]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[	1	0,812651	-0,776855	-0,736412	0,945913	]
[	0,812651	1	-0,809615	-0,788204	0,863972	]
[	-0,776855	-0,809615	1	0,978089	-0,938012	]
[	-0,736412	-0,788204	0,978089	1	-0,911022	]
[	0,945913	0,863972	-0,938012	-0,911022	1	]

Anexo D. Predição do modelo D_1_S para a Parte I

Nas Figuras D-1eD-2, a predição do modelo D_1_S para a hidrogenação do estireno (linhas contínuas) é comparada aos dados experimentais (símbolos). As linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança da predição do modelo.

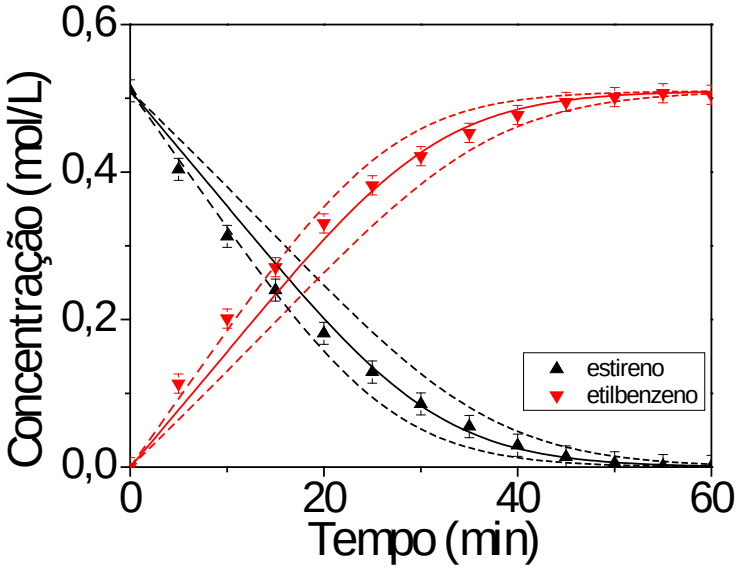


Figura D-1: Predição do modelo para condição de 65 °C e 35 bar.

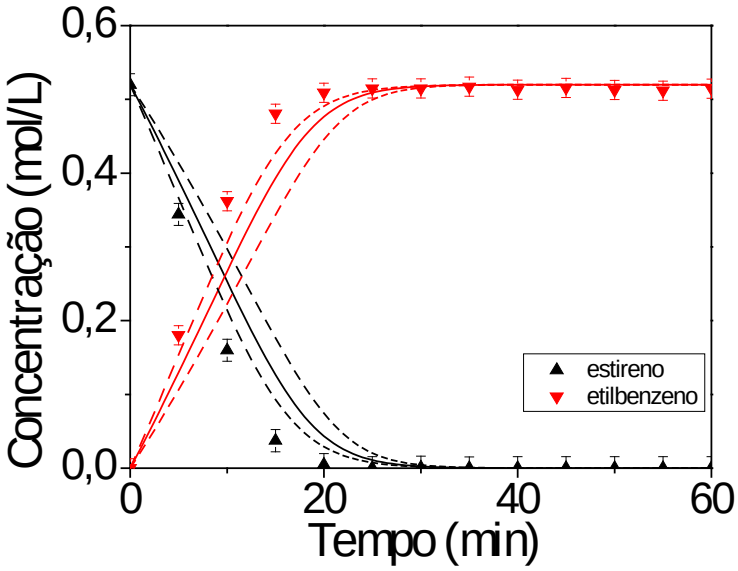


Figura D-2: Predição do modelo para condição de 95 °C e 35 bar.

Anexo E. Significância dos parâmetros e matrizes de correlação para os modelos da Parte II

Neste anexo, são expostas as matrizes com as significâncias de cada parâmetro e as matrizes de correlação entre os parâmetros para cada modelo testado na Parte II desse trabalho, que contemplava a hidrogenação de estireno e 1,7-octadieno. Os modelos são exibidosna ordem descrita no Capítulo 4 .

LP_II

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} A_{global,4} B_{global,4} A_{global,5} B_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4}$]

Significância dos Parâmetros:
[1 0,99999 0,999978 0,310563 1 0,999993 0,676458 0,648919 1 0,999962 1 0,999868 1 0,999894]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[	1	-0,262566	-0,0663589	0,153035	0,0182074	-0,03594	0,010905	0,0455777	-0,00990538	-0,0160877	0,0664113	-0,11648	-0,0112161	-0,00547784	]
[	-0,262566	1	-0,062808	0,17839	0,0061974	-0,0324465	0,0597332	0,112665	-0,0540152	0,0242357	0,0623181	-0,161099	-0,0250394	0,00288506	]
[	-0,0663589	-0,062808	1	-0,443003	-0,285006	0,0927826	-0,23612	-0,454182	0,144209	-0,138806	-0,920484	0,397816	0,0997459	-0,0401395	]
[	0,153035	0,17839	-0,443003	1	0,0918102	-0,195189	0,489875	0,924266	-0,405208	0,118799	0,430997	-0,813453	-0,274574	0,00848402	]
[	0,0182074	0,0061974	-0,285006	0,0918102	1	-0,801205	0,100538	0,188464	-0,109185	0,093652	0,17813	-0,00320544	-0,164165	0,0909819	]
[	-0,03594	-0,0324465	0,0927826	-0,195189	-0,801205	1	-0,155848	-0,284576	0,15854	-0,116787	-0,0119425	0,0846789	0,18725	-0,0978017	]
[	0,010905	0,0597332	-0,23612	0,489875	0,100538	-0,155848	1	0,613039	-0,90299	0,590279	0,242401	-0,410728	-0,600954	0,166093	]
[	0,0455777	0,112665	-0,454182	0,924266	0,188464	-0,284576	0,613039	1	-0,537095	0,273193	0,430532	-0,735597	-0,36502	0,0371852	]
[	-0,00990538	-0,0540152	0,144209	-0,405208	-0,109185	0,15854	-0,90299	-0,537095	1	-0,677835	-0,176952	0,333754	0,502833	-0,158352	]
[	-0,0160877	0,0242357	-0,138806	0,118799	0,093652	-0,116787	0,590279	0,273193	-0,677835	1	0,133722	-0,181723	-0,362455	0,00384552	]
[	0,0664113	0,0623181	-0,920484	0,430997	0,17813	-0,0119425	0,242401	0,430532	-0,176952	0,133722	1	-0,435347	-0,0656281	0,0127534	]
[	-0,11648	-0,161099	0,397816	-0,813453	-0,00320544	0,0846789	-0,410728	-0,735597	0,333754	-0,181723	-0,435347	1	0,193552	0,0525472	]
[	-0,0112161	-0,0250394	0,0997459	-0,274574	-0,164165	0,18725	-0,600954	-0,36502	0,502833	-0,362455	-0,0656281	0,193552	1	-0,130066	]
[	-0,00547784	0,00288506	-0,0401395	0,00848402	0,0909819	-0,0978017	0,166093	0,0371852	-0,158352	0,00384552	0,0127534	0,0525472	-0,130066	1	]

ND_1_S

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} A_{global,4} B_{global,4} A_{global,5} B_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4} A_1 B_1$]

Significância dos Parâmetros:
[1 1 1 1 1 0,999997 1 0,999992 1 0,999999 1 1 1 1 0,500065 6,45991e-005]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,25066	-0,0464547	-0,146918	0,283375	-0,108086	0,0430077	-0,0440107	0,0283424	-0,0286601	0,232103	-0,143745	0,215684	-0,0702023	0,887649	0,849836	]
[0,25066	1	-0,0535782	-0,16621	0,032712	0,00406999	0,00914636	-0,00432746	-0,00563401	0,00796824	0,050706	0,00518064	0,021039	-0,00265584	0,110258	0,35327	]
[-0,0464547	-0,0535782	1	0,475915	-0,45217	0,421862	-0,0128366	-0,00628494	-0,0226485	0,0136518	-0,898851	0,770075	-0,0255092	-0,0118785	-0,0247372	-0,0428695	]
[-0,146918	-0,16621	0,475915	1	-0,134126	0,0882607	-0,039964	-0,0753975	-0,0150513	0,0314411	-0,324736	0,0826027	-0,0836272	0,0770288	-0,0996039	-0,168911	]
[0,283375	0,032712	-0,45217	-0,134126	1	-0,862955	0,00999366	-0,0157897	0,00993847	-0,0024322	0,454912	-0,396875	0,0209439	0,0185794	0,31151	0,257577	]
[-0,108086	0,00406999	0,421862	0,0882607	-0,862955	1	0,00645008	0,0139866	-0,00945981	-0,00079103	-0,39196	0,339937	0,0118527	-0,0572487	-0,121223	-0,0828021	]
[0,0430077	0,00914636	-0,0128366	-0,039964	0,00999366	0,00645008	1	0,818817	-0,862155	0,72727	0,0329936	0,00149582	-0,53807	0,0142169	0,0468431	0,0461696	]
[-0,0440107	-0,00432746	-0,00628494	-0,0753975	-0,0157897	0,0139866	0,818817	1	-0,655365	0,4666	-0,0139105	0,056664	-0,466358	-0,0357597	-0,0490029	-0,0122352	]
[0,0283424	-0,00563401	-0,0226485	-0,0150513	0,00993847	-0,00945981	-0,862155	-0,655365	1	-0,946725	0,0223608	-0,0349406	0,616965	-0,117874	0,0362332	0,0431008	]
[-0,0286601	0,00796824	0,0136518	0,0314411	-0,0024322	-0,00079103	0,72727	0,4666	-0,946725	1	-0,0143479	0,0110211	-0,567537	0,163274	-0,0380186	-0,0544846	]
[0,232103	0,050706	-0,898851	-0,324736	0,454912	-0,39196	0,0329936	-0,0139105	0,0223608	-0,0143479	1	-0,886974	0,105439	-0,0353511	0,246383	0,218211	]
[-0,143745	0,00518064	0,770075	0,0826027	-0,396875	0,339937	0,00149582	0,056664	-0,0349406	0,0110211	-0,886974	1	-0,0938	0,033282	-0,167155	-0,122953	]
[0,215684	0,021039	-0,0255092	-0,0836272	0,0209439	0,0118527	-0,53807	-0,466358	0,616965	-0,567537	0,105439	-0,0938	1	-0,339315	0,245041	0,213897	]
[-0,0702023	-0,00265584	-0,0118785	0,0770288	0,0185794	-0,0572487	0,0142169	-0,0357597	-0,117874	0,163274	-0,0353511	0,033282	-0,339315	1	-0,0813519	-0,0767056	]
[0,887649	0,110258	-0,0247372	-0,0996039	0,31151	-0,121223	0,0468431	-0,0490029	0,0362332	-0,0380186	0,246383	-0,167155	0,245041	-0,0813519	1	0,850363	]
[0,849836	0,35327	-0,0428695	-0,168911	0,257577	-0,0828021	0,0461696	-0,0122352	0,0431008	-0,0544846	0,218211	-0,122953	0,213897	-0,0767056	0,850363	1	]

ND_1_Sa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} A_{global,4} B_{global,4} A_{global,5} B_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4} A_1$]

Significância dos Parâmetros:
[1 1 1 0,726971 0,998147 1 1 1 1 0,999737 1 1 1 1 0,500002]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,29044	-0,00305642	-0,00297498	0,00193107	-0,00413495	0,000696496	-0,00168152	-0,00149517	-0,000709707	-0,00192747	-0,0149366	-0,00346674	-0,00695208	0,00502559	]
[0,29044	1	-0,0149303	-0,00893958	0,00595518	-0,00674649	-0,000716905	-0,00066715	0,00084112	0,000181532	0,00248601	-0,00328135	-0,00115309	-0,00158342	-0,00871746	]
[-0,00305642	-0,0149303	1	0,619678	-0,543692	0,358591	-0,0173998	-0,0456576	-0,00112363	0,00687212	-0,479114	-0,167202	0,0083137	-0,0615135	0,129535	]
[-0,00297498	-0,00893958	0,619678	1	-0,424206	0,25296	-0,0314815	-0,000475783	-0,00942366	0,000264603	-0,438958	-0,200958	-0,0917909	0,0595034	0,149152	]
[0,00193107	0,00595518	-0,543692	-0,424206	1	-0,825735	0,0240401	0,0225407	-0,00292615	0,00241135	0,565257	-0,0277861	0,0350817	0,0262223	-0,0644876	]
[-0,00413495	-0,00674649	0,358591	0,25296	-0,825735	1	-0,00939676	-0,0230468	-0,0111698	-0,00877216	-0,414324	0,0572621	-0,0452327	-0,0476709	0,0410361	]
[0,000696496	-0,000716905	-0,0173998	-0,0314815	0,0240401	-0,00939676	1	-0,121111	-0,853594	-0,317297	0,0215486	0,0164499	-0,470665	0,124168	-0,0213999	]
[-0,00168152	-0,00066715	-0,0456576	-0,000475783	0,0225407	-0,0230468	-0,121111	1	-0,0984848	-0,149479	0,0295575	-0,0189407	0,00489892	0,200725	-0,0173087	]
[-0,00149517	0,00084112	-0,00112363	-0,00942366	-0,00292615	-0,0111698	-0,853594	-0,0984848	1	0,387396	-0,00998321	-0,00632097	0,618086	-0,100335	0,0137797	]
[-0,000709707	0,000181532	0,00687212	0,000264603	0,00241135	-0,00877216	-0,317297	-0,149479	0,387396	1	-0,00365882	-0,0060654	0,229391	0,00316032	0,00803767	]
[-0,00192747	0,00248601	-0,479114	-0,438958	0,565257	-0,414324	0,0215486	0,0295575	-0,00998321	-0,00365882	1	-0,340788	0,0102215	0,0291343	-0,0463892	]
[-0,0149366	-0,00328135	-0,167202	-0,200958	-0,0277861	0,0572621	0,0164499	-0,0189407	-0,00632097	-0,0060654	-0,340788	1	0,0190399	-0,0491611	0,0306917	]
[-0,00346674	-0,00115309	0,0083137	-0,0917909	0,0350817	-0,0452327	-0,470665	0,00489892	0,618086	0,229391	0,0102215	0,0190399	1	-0,327461	-0,0106428	]
[-0,00695208	-0,00158342	-0,0615135	0,0595034	0,0262223	-0,0476709	0,124168	0,200725	-0,100335	0,00316032	0,0291343	-0,0491611	-0,327461	1	-0,0248638	]
[0,00502559	-0,00871746	0,129535	0,149152	-0,0644876	0,0410361	-0,0213999	-0,0173087	0,0137797	0,00803767	-0,0463892	0,0306917	-0,0106428	-0,0248638	1	]

D_1_S

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} A_{global,4} B_{global,4} A_{global,5} B_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4} A_1 B_1$]

Significância dos Parâmetros:
[1 1 1 0,838374 0,995776 1 1 1 0,50861 0,00572967 1 1 1 1 0,631027 0,861699]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[	1	0,422824	-0,0196612	-0,0218397	0,0132228	-0,00471458	-0,00193126	-0,00978714	0,00375816	-0,00355493	0,0138186	0,0110808	0,00315031	-0,00623333	-0,1462	-0,395351	]
[	0,422824	1	-0,021033	-0,0264506	0,0103696	0,000954035	-0,00264706	-0,0172436	0,00561857	-0,00525189	0,013388	0,013194	0,00562177	-0,0114904	-0,175914	-0,47059	]
[	-0,0196612	-0,021033	1	0,662646	-0,570936	0,382635	-0,0284324	-0,0208122	0,00342867	-0,00330694	-0,510419	-0,178755	-0,00462937	-0,0289142	-0,148454	0,0344118	]
[	-0,0218397	-0,0264506	0,662646	1	-0,468071	0,28892	-0,0585238	-0,00673467	-0,00155089	0,00245906	-0,480545	-0,215714	-0,0954013	0,0559343	-0,239935	0,0369486	]
[	0,0132228	0,0103696	-0,570936	-0,468071	1	-0,831196	0,0361944	0,0121456	-0,00268379	0,0027118	0,583989	-0,0293012	0,0488678	0,0107149	0,109928	-0,0209204	]
[	-0,00471458	0,000954035	0,382635	0,28892	-0,831196	1	-0,0207862	-0,00501288	-0,0102672	0,00941447	-0,430875	0,0617119	-0,0558292	-0,0412653	-0,0746561	-0,00175831	]
[	-0,00193126	-0,00264706	-0,0284324	-0,0585238	0,0361944	-0,0207862	1	0,093429	-0,658741	0,643918	0,0286767	0,0221945	-0,148623	-0,0764931	0,00539742	0,000980028	]
[	-0,00978714	-0,0172436	-0,0208122	-0,00673467	0,0121456	-0,00501288	0,093429	1	-0,212404	0,175071	0,0221347	-0,00609954	-0,0945486	-0,0717596	0,0190906	0,00927865	]
[	0,00375816	0,00561857	0,00342867	-0,00155089	-0,00268379	-0,0102672	-0,658741	-0,212404	1	-0,998268	-0,0086564	-0,00406327	0,413916	0,0447471	-0,00364166	-0,00408754	]
[	-0,00355493	-0,00525189	-0,00330694	0,00245906	0,0027118	0,00941447	0,643918	0,175071	-0,998268	1	0,0083327	0,00339458	-0,408178	-0,0231934	0,00341509	0,00385907	]
[	0,0138186	0,013388	-0,510419	-0,480545	0,583989	-0,430875	0,0286767	0,0221347	-0,0086564	0,0083327	1	-0,331922	0,0215701	0,0119609	0,105799	-0,0295149	]
[	0,0110808	0,013194	-0,178755	-0,215714	-0,0293012	0,0617119	0,0221945	-0,00609954	-0,00406327	0,00339458	-0,331922	1	0,0245795	-0,0466287	0,0413609	-0,0342508	]
[	0,00315031	0,00562177	-0,00462937	-0,0954013	0,0488678	-0,0558292	-0,148623	-0,0945486	0,413916	-0,408178	0,0215701	0,0245795	1	-0,229609	-0,00423209	-0,00568114	]
[	-0,00623333	-0,0114904	-0,0289142	0,0559343	0,0107149	-0,0412653	-0,0764931	-0,0717596	0,0447471	-0,0231934	0,0119609	-0,0466287	-0,229609	1	0,0192488	0,00458639	]
[	-0,1462	-0,175914	-0,148454	-0,239935	0,109928	-0,0746561	0,00539742	0,0190906	-0,00364166	0,00341509	0,105799	0,0413609	-0,00423209	0,0192488	1	0,382107	]
[	-0,395351	-0,47059	0,0344118	0,0369486	-0,0209204	-0,00175831	0,000980028	0,00927865	-0,00408754	0,00385907	-0,0295149	-0,0342508	-0,00568114	0,00458639	0,382107	1	]

D_1_Sa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} A_{global,4} B_{global,4} A_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4} A_1 B_1$]

Significância dos Parâmetros:
[1 1 1 0,999955 0,975576 1 1 1 0,500001 1 1 1 1 0,999947 0,998927]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[	1	-0,408676	0,123156	-0,312107	0,024932	-0,00674016	0,122696	-0,108688	-0,040752	0,0964911	-0,00981562	0,151044	-0,139246	0,145898	0,0278542	]
[	-0,408676	1	-0,147976	0,287417	-0,0172352	0,00760366	-0,116159	0,0956902	0,0302039	-0,0900588	0,0202707	-0,142235	0,126928	-0,397199	-0,289634	]
[	0,123156	-0,147976	1	0,522873	-0,56298	0,379032	0,0159961	-0,0726034	0,151075	-0,484818	-0,137491	0,0388965	-0,0862615	0,1084	0,0807417	]
[	-0,312107	0,287417	0,522873	1	-0,445322	0,272792	-0,147119	0,0855379	0,197465	-0,497999	-0,146231	-0,180928	0,128083	-0,0938403	-0,024996	]
[	0,024932	-0,0172352	-0,56298	-0,445322	1	-0,82395	0,0481405	0,0180456	-0,0931582	0,574696	-0,0537633	0,0565078	0,0184323	-0,00198956	-0,00723685	]
[	-0,00674016	0,00760366	0,379032	0,272792	-0,82395	1	-0,0409102	-0,0263031	0,0582467	-0,421498	0,0662753	-0,0558699	-0,0474093	-0,00763423	-0,00637867	]
[	0,122696	-0,116159	0,0159961	-0,147119	0,0481405	-0,0409102	1	-0,402946	-0,0125658	0,0477618	0,0223235	0,235235	0,00572777	0,0340141	0,0055157	]
[	-0,108688	0,0956902	-0,0726034	0,0855379	0,0180456	-0,0263031	-0,402946	1	0,0354268	0,0105985	-0,0176525	0,0165717	0,275625	-0,0117752	0,0144895	]
[	-0,040752	0,0302039	0,151075	0,197465	-0,0931582	0,0582467	-0,0125658	0,0354268	1	-0,0778812	0,0465846	-0,0278531	0,00807238	-0,00933658	-0,000320047	]
[	0,0964911	-0,0900588	-0,484818	-0,497999	0,574696	-0,421498	0,0477618	0,0105985	-0,0778812	1	-0,374173	0,049016	0,00386281	0,0320838	0,0110284	]
[	-0,00981562	0,0202707	-0,137491	-0,146231	-0,0537633	0,0662753	0,0223235	-0,0176525	0,0465846	-0,374173	1	0,0271997	-0,0405262	-0,0520046	-0,0508644	]
[	0,151044	-0,142235	0,0388965	-0,180928	0,0565078	-0,0558699	0,235235	0,0165717	-0,0278531	0,049016	0,0271997	1	-0,362052	0,0357407	0,00220396	]
[	-0,139246	0,126928	-0,0862615	0,128083	0,0184323	-0,0474093	0,00572777	0,275625	0,00807238	0,00386281	-0,0405262	-0,362052	1	-0,0211498	0,0102667	]
[	0,145898	-0,397199	0,1084	-0,0938403	-0,00198956	-0,00763423	0,0340141	-0,0117752	-0,00933658	0,0320838	-0,0520046	0,0357407	-0,0211498	1	0,98739	]
[	0,0278542	-0,289634	0,0807417	-0,024996	-0,00723685	-0,00637867	0,0055157	0,0144895	-0,000320047	0,0110284	-0,0508644	0,00220396	0,0102667	0,98739	1	]

ND_2_S

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} A_{global,4} B_{global,4} A_{global,5} B_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4} A_1 B_1$]

Significância dos Parâmetros:
[1 1 1 1 1 1 1 0,849954 0,999996 0,242607 1 1 1 1 1 1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[	1	-0,249456	0,023577	-0,25666	0,0982541	-0,0310879	0,0235805	-0,00757317	0,0510476	-0,0377846	0,257216	-0,0712493	0,21772	-0,0831208	0,776145	0,075476	]
[	-0,249456	1	-0,0131816	0,281395	0,00138785	0,039574	-0,0339966	0,046093	0,00108246	0,00417491	-0,0963748	0,183327	-0,0746817	0,144826	0,0714148	0,761421	]
[	0,023577	-0,0131816	1	0,696119	-0,658291	0,561847	-0,0187262	-0,00105121	-0,00910596	0,00100065	-0,674639	0,320892	-0,0174161	-0,00337422	0,0243791	-0,00436867	]
[	-0,25666	0,281395	0,696119	1	-0,461823	0,36353	-0,0388268	0,0244788	-0,0333205	0,0238353	-0,618469	0,254902	-0,176314	0,150801	-0,163494	0,217736	]
[	0,0982541	0,00138785	-0,658291	-0,461823	1	-0,883579	0,0307782	-0,0184221	0,00879053	0,00160914	0,706989	-0,483126	0,084614	-0,0352524	0,141666	0,0727909	]
[	-0,0310879	0,039574	0,561847	0,36353	-0,883579	1	-0,0288353	0,0268885	-0,00200866	-0,0113297	-0,615113	0,479887	-0,0655493	0,0235404	-0,0152062	0,0365401	]
[	0,0235805	-0,0339966	-0,0187262	-0,0388268	0,0307782	-0,0288353	1	-0,2364	-0,854921	0,544384	0,0404455	-0,021253	-0,497543	0,279368	0,0125886	-0,031731	]
[	-0,00757317	0,046093	-0,00105121	0,0244788	-0,0184221	0,0268885	-0,2364	1	0,346123	-0,741381	-0,00897715	0,0278533	0,224189	-0,354109	0,0138757	0,059771	]
[	0,0510476	0,00108246	-0,00910596	-0,0333205	0,00879053	-0,00200866	-0,854921	0,346123	1	-0,772371	0,0178435	-0,000814857	0,677485	-0,418888	0,067802	0,0340238	]
[	-0,0377846	0,00417491	0,00100065	0,0238353	0,00160914	-0,0113297	0,544384	-0,741381	-0,772371	1	-0,0101113	-0,00895021	-0,512309	0,584167	-0,0439732	-0,0167148	]
[	0,257216	-0,0963748	-0,674639	-0,618469	0,706989	-0,615113	0,0404455	-0,00897715	0,0178435	-0,0101113	1	-0,687503	0,127247	-0,0469303	0,292962	0,0439843	]
[	-0,0712493	0,183327	0,320892	0,254902	-0,483126	0,479887	-0,021253	0,0278533	-0,000814857	-0,00895021	-0,687503	1	-0,0459929	0,0400597	0,0157699	0,204995	]
[	0,21772	-0,0746817	-0,0174161	-0,176314	0,084614	-0,0655493	-0,497543	0,224189	0,677485	-0,512309	0,127247	-0,0459929	1	-0,515269	0,246699	0,0378452	]
[	-0,0831208	0,144826	-0,00337422	0,150801	-0,0352524	0,0235404	0,279368	-0,354109	-0,418888	0,584167	-0,0469303	0,0400597	-0,515269	1	-0,0168711	0,154197	]
[	0,776145	0,0714148	0,0243791	-0,163494	0,141666	-0,0152062	0,0125886	0,0138757	0,067802	-0,0439732	0,292962	0,0157699	0,246699	-0,0168711	1	0,565317	]
[	0,075476	0,761421	-0,00436867	0,217736	0,0727909	0,0365401	-0,031731	0,059771	0,0340238	-0,0167148	0,0439843	0,204995	0,0378452	0,154197	0,565317	1	]

ND_2_Sa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} A_{global,4} A_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4} A_1 B_1$]

Significância dos Parâmetros:
[1 1 1 1 0,641255 1 1 1 1 1 1 1 0,633399 1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[	1	-0,429615	0,108591	-0,270814	-0,0844975	0,0778478	0,06579	-0,0393731	0,128612	-0,147743	0,0850326	-0,138389	0,201012	-0,606978	]
[	-0,429615	1	-0,0249069	0,360932	-0,0966118	0,0688372	-0,0686433	0,0320567	-0,246157	0,178017	-0,113869	0,150935	0,0626715	0,767799	]
[	0,108591	-0,0249069	1	0,555823	-0,592769	0,407325	0,012205	-0,0305183	-0,471748	-0,105868	0,0147452	-0,0590441	0,532581	0,14891	]
[	-0,270814	0,360932	0,555823	1	-0,45659	0,286977	-0,0673156	0,0101515	-0,565544	0,0164304	-0,16892	0,178525	0,356048	0,585636	]
[	-0,0844975	-0,0966118	-0,592769	-0,45659	1	-0,826804	0,0173348	0,00690187	0,542056	-0,117692	0,0363611	-0,000673149	-0,901878	-0,433453	]
[	0,0778478	0,0688372	0,407325	0,286977	-0,826804	1	-0,000675745	-0,0219886	-0,395237	0,119368	-0,0432326	-0,031305	0,755922	0,348609	]
[	0,06579	-0,0686433	0,012205	-0,0673156	0,0173348	-0,000675745	1	-0,848017	0,0452091	-0,00988545	-0,373981	-0,0302891	0,0256492	-0,087591	]
[	-0,0393731	0,0320567	-0,0305183	0,0101515	0,00690187	-0,0219886	-0,848017	1	-0,0099775	0,00445563	0,535649	0,0531225	-0,0462458	0,0303912	]
[	0,128612	-0,246157	-0,471748	-0,565544	0,542056	-0,395237	0,0452091	-0,0099775	1	-0,483523	0,0680491	-0,0567424	-0,455857	-0,47311	]
[	-0,147743	0,178017	-0,105868	0,0164304	-0,117692	0,119368	-0,00988545	0,00445563	-0,483523	1	-0,0223654	0,0173278	0,0942305	0,266482	]
[	0,0850326	-0,113869	0,0147452	-0,16892	0,0363611	-0,0432326	-0,373981	0,535649	0,0680491	-0,0223654	1	-0,338312	-0,0509011	-0,17053	]
[	-0,138389	0,150935	-0,0590441	0,178525	-0,000673149	-0,031305	-0,0302891	0,0531225	-0,0567424	0,0173278	-0,338312	1	0,0167359	0,212363	]
[	0,201012	0,0626715	0,532581	0,356048	-0,901878	0,755922	0,0256492	-0,0462458	-0,455857	0,0942305	-0,0509011	0,0167359	1	0,39356	]
[	-0,606978	0,767799	0,14891	0,585636	-0,433453	0,348609	-0,087591	0,0303912	-0,47311	0,266482	-0,17053	0,212363	0,39356	1	]

ND_2_Sb

Parâmetros:

[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} A_{global,4} A_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4} B_1$]

Significância dos Parâmetros:

[1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	-0,411566	0,0544395	-0,341809	0,00118844	0,0525989	-0,0268315	0,190771	-0,150343	0,0897144	-0,143443	-0,746151	]
[-0,411566	1	-0,084488	0,346668	-0,0186429	-0,0647433	0,0320817	-0,217158	0,155688	-0,105148	0,14563	0,778767	]
[0,0544395	-0,084488	1	0,412389	-0,178191	0,0248961	-0,03481	-0,235673	-0,213715	0,0480918	-0,0745392	-0,125356	]
[-0,341809	0,346668	0,412389	1	-0,170485	-0,0590007	0,00786894	-0,415708	-0,0508284	-0,170161	0,202125	0,502278	]
[0,00118844	-0,0186429	-0,178191	-0,170485	1	0,0194762	-0,0230684	0,100072	0,0364936	-0,0214869	-0,0505786	-0,018797	]
[0,0525989	-0,0647433	0,0248961	-0,0590007	0,0194762	1	-0,85019	0,0373326	-0,00471923	-0,391228	-0,0111513	-0,0992595	]
[-0,0268315	0,0320817	-0,03481	0,00786894	-0,0230684	-0,85019	1	-0,0123227	0,00226341	0,533778	0,0340877	0,050029	]
[0,190771	-0,217158	-0,235673	-0,415708	0,100072	0,0373326	-0,0123227	1	-0,491519	0,0549082	-0,060998	-0,313983	]
[-0,150343	0,155688	-0,213715	-0,0508284	0,0364936	-0,00471923	0,00226341	-0,491519	1	-0,0177978	0,0139017	0,234456	]
[0,0897144	-0,105148	0,0480918	-0,170161	-0,0214869	-0,391228	0,533778	0,0549082	-0,0177978	1	-0,353221	-0,15888	]
[-0,143443	0,14563	-0,0745392	0,202125	-0,0505786	-0,0111513	0,0340877	-0,060998	0,0139017	-0,353221	1	0,226042	]
[-0,746151	0,778767	-0,125356	0,502278	-0,018797	-0,0992595	0,050029	-0,313983	0,234456	-0,15888	0,226042	1	]

D_2_S

Parâmetros:

[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} A_{global,4} B_{global,4} A_{global,5} B_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4} A_1 B_1$]

Significância dos Parâmetros:

[1 1 1 1 1 0,997487 1 0,997525 0,98186 0,0541547 1 0,998225 1 0,999999 1 1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	-0,221857	0,395502	-0,187602	0,104819	-0,0676814	0,0853249	-0,0457234	0,00857429	-0,00360138	0,254526	-0,205666	0,21963	-0,113167	0,911059	0,219016	]
[-0,221857	1	-0,156196	0,286168	-0,0575687	0,110565	-0,0384974	0,0677842	0,00431332	-0,00846543	-0,124868	0,374302	-0,0833082	0,141378	-0,0147087	0,785707	]
[0,395502	-0,156196	1	-0,306593	-0,516423	0,135261	-0,00638412	-0,0215598	0,0354881	-0,0336428	-0,315975	-0,000247326	0,151803	-0,165661	0,399834	0,0360341	]
[-0,187602	0,286168	-0,306593	1	0,0771163	-0,466623	0,00294935	-0,0410689	-0,0563054	0,0900335	-0,011573	-0,144641	-0,174573	0,269952	-0,0988418	0,278233	]
[0,104819	-0,0575687	-0,516423	0,0771163	1	-0,289186	0,104454	-0,0645036	-0,0491769	0,0683825	0,850626	-0,182533	0,0856301	0,0647099	0,115518	0,0201318	]
[-0,0676814	0,110565	0,135261	-0,466623	-0,289186	1	-0,142491	0,205412	0,151008	-0,237229	-0,19005	0,59852	0,118795	-0,299854	-0,0894962	-0,00616323	]
[0,0853249	-0,0384974	-0,00638412	0,00294935	0,104454	-0,142491	1	-0,461471	-0,870956	0,579013	0,11016	-0,218496	-0,503992	0,255643	0,0854149	-0,00074572	]
[-0,0457234	0,0677842	-0,0215598	-0,0410689	-0,0645036	0,205412	-0,461471	1	0,464001	-0,821033	-0,07002	0,294644	0,264364	-0,40885	-0,0269765	0,0638736	]
[0,00857429	0,00431332	0,0354881	-0,0563054	-0,0491769	0,151008	-0,870956	0,464001	1	-0,727925	-0,0428808	0,226083	0,676307	-0,336189	0,0146868	0,0187425	]
[-0,00360138	-0,00846543	-0,0336428	0,0900335	0,0683825	-0,237229	0,579013	-0,821033	-0,727925	1	0,0622654	-0,353875	-0,436194	0,589013	-0,0137599	-0,0267783	]
[0,254526	-0,124868	-0,315975	-0,011573	0,850626	-0,19005	0,11016	-0,07002	-0,0428808	0,0622654	1	-0,213622	0,123568	0,0328544	0,265058	0,026812	]
[-0,205666	0,374302	-0,000247326	-0,144641	-0,182533	0,59852	-0,218496	0,294644	0,226083	-0,353875	-0,213622	1	0,163086	-0,457327	-0,179933	0,187691	]
[0,21963	-0,0833082	0,151803	-0,174573	0,0856301	0,118795	-0,503992	0,264364	0,676307	-0,436194	0,123568	0,163086	1	-0,379369	0,233536	0,0427538	]
[-0,113167	0,141378	-0,165661	0,269952	0,0647099	-0,299854	0,255643	-0,40885	-0,336189	0,589013	0,0328544	-0,457327	-0,379369	1	-0,0984151	0,0770724	]
[0,911059	-0,0147087	0,399834	-0,0988418	0,115518	-0,0894962	0,0854149	-0,0269765	0,0146868	-0,0137599	0,265058	-0,179933	0,233536	-0,098415	1	0,494484	]
[0,219016	0,785707	0,0360341	0,278233	0,0201318	-0,0061632	-0,00074572	0,0638736	0,0187425	-0,0267783	0,026812	0,187691	0,0427538	0,0770724	0,494484	1	]

D_2_Sa

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} A_{global,4} B_{global,4} A_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4} A_1 B_1$]

Significância dos Parâmetros:
[1 1 1 1 1 1 1 1 0,920932 1 1 1 1 1 1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	-0,314753	0,362268	-0,185087	0,0959818	-0,0690702	0,145015	-0,168898	-0,0148956	0,232921	-0,152026	0,219654	-0,152661	0,890591	0,196876	]
[-0,314753	1	-0,185045	0,230764	-0,0398614	0,0873297	-0,0535993	0,18338	-0,0062987	-0,1074	0,227847	-0,0958434	0,184237	-0,0642844	0,729234	]
[0,362268	-0,185045	1	0,0486955	-0,520196	0,0784181	0,0240866	-0,109111	0,0038716	-0,388143	-0,23929	0,115959	-0,155389	0,36894	0,0376446	]
[-0,185087	0,230764	0,0486955	1	-0,100565	-0,424819	-0,0760614	0,105559	-0,010927	-0,312778	-0,378039	-0,153023	0,147807	-0,105313	0,206554	]
[0,0959818	-0,0398614	-0,520196	-0,100565	1	-0,567047	0,0756899	-0,0248436	-0,00803716	0,814793	-0,149725	0,13421	-0,0500149	0,102125	0,0233886	]
[-0,0690702	0,0873297	0,0784181	-0,424819	-0,567047	1	-0,0309248	0,000921307	0,0241539	-0,27862	0,715209	-0,050942	0,0901892	-0,0674274	0,0191695	]
[0,145015	-0,0535993	0,0240866	-0,0760614	0,0756899	-0,0309248	1	-0,136771	-0,832179	0,0954812	-0,0162139	-0,395886	-0,0597478	0,152671	0,0368108	]
[-0,168898	0,18338	-0,109111	0,105559	-0,0248436	0,000921307	-0,136771	1	-0,127687	-0,0613526	0,000876604	-0,100346	0,246606	-0,143738	0,0798974	]
[-0,0148956	-0,0062987	0,0038716	-0,010927	-0,00803716	0,0241539	-0,832179	-0,127687	1	-0,00229013	0,0268113	0,618725	0,072925	-0,0162079	-0,0129237	]
[0,232921	-0,1074	-0,388143	-0,312778	0,814793	-0,27862	0,0954812	-0,0613526	-0,00229013	1	-0,00618916	0,172648	-0,0613794	0,233029	0,0214634	]
[-0,152026	0,227847	-0,23929	-0,378039	-0,149725	0,715209	-0,0162139	0,000876604	0,0268113	-0,00618916	1	-0,0282718	0,120536	-0,112367	0,130545	]
[0,219654	-0,0958434	0,115959	-0,153023	0,13421	-0,050942	-0,395886	-0,100346	0,618725	0,172648	-0,0282718	1	-0,235583	0,228341	0,0332322	]
[-0,152661	0,184237	-0,155389	0,147807	-0,0500149	0,0901892	-0,0597478	0,246606	0,072925	-0,0613794	0,120536	-0,235583	1	-0,110197	0,126015	]
[0,890591	-0,0642844	0,36894	-0,105313	0,102125	-0,0674274	0,152671	-0,143738	-0,0162079	0,233029	-0,112367	0,228341	-0,110197	1	0,527893	]
[0,196876	0,729234	0,0376446	0,206554	0,0233886	0,0191695	0,0368108	0,0798974	-0,0129237	0,0214634	0,130545	0,0332322	0,126015	0,527893	1	]

ND_1_SD

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} A_{global,4} B_{global,4} A_{global,5} B_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4} A_1 B_1 A_2 B_2 A_3 B_3$]

Significância dos Parâmetros:
[1 1 1 1 0,999896 1 1 1 0,810928 0,838752 1 1 1 1 0,999793 0,991057 0,509323 0,0199608 0,631539 0,193189]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,693924	0,181857	-0,100411	0,13854	0,0300747	0,228742	-0,0659613	-0,104917	-0,104882	0,220596	0,0361721	0,246658	-0,0243569	0,760092	0,0322601	0,0267774	0,00399529	0,211806	-0,185588	]
[0,693924	1	-0,0728544	-0,0401715	0,0506361	0,0851231	0,033369	0,07579	-0,104446	-0,10446	0,104241	0,135672	0,050086	0,118232	0,22989	0,616539	0,0625164	-0,0170915	0,0163738	0,00207486	]
[0,181857	-0,0728544	1	0,6792	-0,107966	-0,0912608	0,275292	-0,232382	-0,115668	-0,115671	-0,282659	-0,390529	0,200601	-0,193278	0,327474	-0,259228	-0,0622104	0,0591585	0,590124	-0,624415	]
[-0,100411	-0,0401715	0,6792	1	-0,191374	-0,120712	0,0105835	-0,0922676	-0,137955	-0,138041	-0,463389	-0,361818	-0,07736	-0,0486694	-0,135175	0,12895	-0,0156405	0,0455731	0,304537	-0,365663	]
[0,13854	0,0506361	-0,107966	-0,191374	1	-0,708903	0,283573	-0,0894126	0,0259443	0,0260538	0,65546	-0,32693	0,231568	-0,0535615	0,123747	-0,0345552	-0,0811609	-0,00474479	0,490459	-0,476019	]
[0,0300747	0,0851231	-0,0912608	-0,120712	-0,708903	1	-0,135704	0,185123	0,0235159	0,0234587	-0,29854	0,579848	-0,0708633	0,198006	-0,0213218	0,0136913	0,0733177	-0,00574843	-0,362064	0,463916	]
[0,228742	0,033369	0,275292	0,0105835	0,283573	-0,135704	1	-0,374566	-0,0140572	-0,0135934	0,235552	-0,130001	0,419176	-0,0122089	0,28818	-0,187153	-0,0602643	0,0227094	0,490147	-0,456861	]
[-0,0659613	0,07579	-0,232382	-0,0922676	-0,0894126	0,185123	-0,374566	1	0,0236051	0,0232652	0,00430374	0,189715	-0,0221518	0,369796	-0,171891	0,166052	0,0398962	-0,00911751	-0,200681	0,237336	]
[-0,104917	-0,104446	-0,115668	-0,137955	0,0259443	0,0235159	-0,0140572	0,0236051	1	0,999875	0,0672958	0,0714874	-0,00266206	0,0152786	-0,0186902	0,0267566	-0,00618174	0,0213136	-0,0548494	0,0657553	]
[-0,104882	-0,10446	-0,115671	-0,138041	0,0260538	0,0234587	-0,0135934	0,0232652	0,999875	1	0,0674029	0,0714603	-0,00280841	0,0153934	-0,0186376	0,0266619	-0,00617187	0,0213372	-0,0548166	0,0657303	]
[0,220596	0,104241	-0,282659	-0,463389	0,65546	-0,29854	0,235552	0,00430374	0,0672958	0,0674029	1	-0,225656	0,226423	0,04572	0,216332	-0,0895029	-0,040061	-0,00364163	0,289288	-0,228882	]
[0,0361721	0,135672	-0,390529	-0,361818	-0,32693	0,579848	-0,130001	0,189715	0,0714874	0,0714603	-0,225656	1	-0,0444173	0,192869	-0,0541441	0,099951	0,0673247	-0,0251201	-0,406373	0,498125	]
[0,246658	0,050086	0,200601	-0,07736	0,231568	-0,0708633	0,419176	-0,0221518	-0,00266206	-0,00280841	0,226423	-0,0444173	1	-0,246746	0,313806	-0,198736	-0,0294025	0,0292481	0,354223	-0,313567	]
[-0,0243569	0,118232	-0,193278	-0,0486694	-0,0535615	0,198006	-0,0122089	0,369796	0,0152786	0,0153934	0,04572	0,192869	-0,246746	1	-0,156116	0,188286	0,031144	-0,00748028	-0,108679	0,162898	]
[0,760092	0,22989	0,327474	-0,135175	0,123747	-0,0213218	0,28818	-0,171891	-0,0186902	-0,0186376	0,216332	-0,0541441	0,313806	-0,156116	1	-0,493888	-0,0141039	0,0281653	0,224941	-0,213132	]
[0,0322601	0,616539	-0,259228	0,12895	-0,0345552	0,0136913	-0,187153	0,166052	0,0267566	0,0266619	-0,0895029	0,099951	-0,198736	0,188286	-0,493888	1	0,0483715	-0,032108	-0,126934	0,106406	]
[0,0267774	0,0625164	-0,0622104	-0,0156405	-0,0811609	0,0733177	-0,0602643	0,0398962	-0,00618174	-0,00617187	-0,040061	0,0673247	-0,0294025	0,031144	-0,0141039	0,0483715	1	0,933412	-0,181768	0,182671	]
[0,00399529	-0,0170915	0,0591585	0,0455731	-0,00474479	-0,00574843	0,0227094	-0,00911751	0,0213136	0,0213372	-0,00364163	-0,0251201	0,0292481	-0,00748028	0,0281653	-0,032108	0,933412	1	-0,0132292	0,0112044	]
[0,211806	0,0163738	0,590124	0,304537	0,490459	-0,362064	0,490147	-0,200681	-0,0548494	-0,0548166	0,289288	-0,406373	0,354223	-0,108679	0,224941	-0,126934	-0,181768	-0,0132292	1	-0,981482	]
[-0,185588	0,00207486	-0,624415	-0,365663	-0,476019	0,463916	-0,456861	0,237336	0,0657553	0,0657303	-0,228882	0,498125	-0,313567	0,162898	-0,213132	0,106406	0,182671	0,0112044	-0,981482	1	]

D_1_SD

Parâmetros:

[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} A_{global,4} B_{global,4} A_{global,5} B_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4} A_1 B_1 A_2 B_2 A_3 B_3$]

Significância dos Parâmetros:

[1 1 1 0,999993 0,922035 1 0,884596 0,999837 0,500436 7,58697e-005 1 1 1 1 0,99712 0,994829 1 0,041739 0,529944 7,05439e-005]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[	1	-0,24197	0,623671	-0,23437	0,283495	0,00565712	0,476251	-0,149362	-0,0564459	0,0411558	0,33167	-0,0540367	0,420447	-0,143465	0,319102	0,256979	0,509752	-0,0829126	0,338216	-0,0423005	]
[	-0,24197	1	-0,0724761	0,701208	-0,134006	0,331386	-0,104824	0,573881	0,0281065	-0,102591	-0,150404	0,346496	-0,127656	0,445463	-0,18989	-0,131757	0,236961	0,726751	-0,325514	0,0960305	]
[	0,623671	-0,0724761	1	0,0202962	0,0494186	0,237108	0,521074	-0,146537	-0,060205	0,0418615	0,0876924	-0,0571897	0,423102	-0,0972524	0,210402	0,186193	0,614707	-0,0751528	0,408917	-0,0431533	]
[	-0,23437	0,701208	0,0202962	1	-0,408162	0,513156	-0,219519	0,643692	0,0700825	-0,145053	-0,414954	0,394725	-0,176655	0,492754	-0,0874183	-0,0480402	0,170328	0,818266	-0,441484	0,138672	]
[	0,283495	-0,134006	0,0494186	-0,408162	1	-0,707261	0,325042	-0,173622	-0,0712057	0,0754571	0,666311	-0,220293	0,214299	-0,0796297	0,0343672	0,0156671	0,118321	-0,153556	0,442409	-0,0752191	]
[	0,00565712	0,331386	0,237108	0,513156	-0,707261	1	-0,0760911	0,329604	0,106543	-0,167763	-0,399168	0,315626	-0,0129415	0,18095	-0,0305028	-0,0217689	0,158156	0,420921	-0,147509	0,163747	]
[	0,476251	-0,104824	0,521074	-0,219519	0,325042	-0,0760911	1	-0,147367	-0,608051	0,449967	0,312918	-0,0695746	0,181141	-0,0712759	0,103397	0,0793976	0,438418	-0,0546299	0,389108	-0,467008	]
[	-0,149362	0,573881	-0,146537	0,643692	-0,173622	0,329604	-0,147367	1	-0,0225277	-0,265274	-0,14873	0,393057	-0,1416	0,384678	-0,120338	-0,0956868	0,193451	0,713787	-0,430699	0,243113	]
[	-0,0564459	0,0281065	-0,060205	0,0700825	-0,0712057	0,106543	-0,608051	-0,0225277	1	-0,858055	-0,0559044	0,0404915	0,348598	-0,0519208	0,0167411	0,0228043	-0,0820063	-0,0816489	-0,0534463	0,878776	]
[	0,0411558	-0,102591	0,0418615	-0,145053	0,0754571	-0,167763	0,449967	-0,265274	-0,858055	1	0,0546321	-0,0970894	-0,259448	0,144406	-0,0127423	-0,0211808	0,0286384	0,0039058	0,0797324	-0,999122	]
[	0,33167	-0,150404	0,0876924	-0,414954	0,666311	-0,399168	0,312918	-0,14873	-0,0559044	0,0546321	1	-0,457174	0,221148	-0,0743465	0,0481285	0,0243042	0,184584	-0,142619	0,376947	-0,054686	]
[	-0,0540367	0,346496	-0,0571897	0,394725	-0,220293	0,315626	-0,0695746	0,393057	0,0404915	-0,0970894	-0,457174	1	-0,00989415	0,226819	-0,0955903	-0,084275	0,236158	0,512394	-0,350152	0,0922539	]
[	0,420447	-0,127656	0,423102	-0,176655	0,214299	-0,0129415	0,181141	-0,1416	0,348598	-0,259448	0,221148	-0,00989415	1	-0,266647	0,144123	0,120791	0,363916	-0,121365	0,215209	0,269894	]
[	-0,143465	0,445463	-0,0972524	0,492754	-0,0796297	0,18095	-0,0712759	0,384678	-0,0519208	0,144406	-0,0743465	0,226819	-0,266647	1	-0,126429	-0,10438	0,12209	0,557473	-0,226981	-0,1397	]
[	0,319102	-0,18989	0,210402	-0,0874183	0,0343672	-0,0305028	0,103397	-0,120338	0,0167411	-0,0127423	0,0481285	-0,0955903	0,144123	-0,126429	1	0,995355	0,0966392	-0,143794	0,0759945	0,013597	]
[	0,256979	-0,131757	0,186193	-0,0480402	0,0156671	-0,0217689	0,0793976	-0,0956868	0,0228043	-0,0211808	0,0243042	-0,084275	0,120791	-0,10438	0,995355	1	0,0984767	-0,125498	0,04271	0,0218641	]
[	0,509752	0,236961	0,614707	0,170328	0,118321	0,158156	0,438418	0,193451	-0,0820063	0,0286384	0,184584	0,236158	0,363916	0,12209	0,0966392	0,0984767	1	0,27024	-0,212219	-0,0339693	]
[	-0,0829126	0,726751	-0,0751528	0,818266	-0,153556	0,420921	-0,0546299	0,713787	-0,0816489	0,0039058	-0,142619	0,512394	-0,121365	0,557473	-0,143794	-0,125498	0,27024	1	-0,405995	-0,01242	]
[	0,338216	-0,325514	0,408917	-0,441484	0,442409	-0,147509	0,389108	-0,430699	-0,0534463	0,0797324	0,376947	-0,350152	0,215209	-0,226981	0,0759945	0,04271	-0,212219	-0,405995	1	-0,0766525	]
[	-0,0423005	0,0960305	-0,0431533	0,138672	-0,0752191	0,163747	-0,467008	0,243113	0,878776	-0,999122	-0,054686	0,0922539	0,269894	-0,1397	0,013597	0,0218641	-0,0339693	-0,01242	-0,0766525	1	]

ND_2_SD

Parâmetros:

[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} A_{global,4} B_{global,4} A_{global,5} B_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4} A_1 B_1 A_2 B_2 A_3 B_3$]

Significância dos Parâmetros:

[1 1 1 1 0.999805 1 0.91448 0.999827 1 0.627481 1 1 1 0.999986 0.981392 1 0.532012 0.643712 0.512685 0.500003]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

1	-0.479195	0.328945	-0.435248	0.104117	-0.164234	0.116754	-0.282503	0.0444112	-0.040206	0.354582	-0.449386	0.309533	-0.442662	0.666931	0.205129	0.234784	-0.4182	0.0732353	-0.0926191
-0.479195	1	-0.420755	0.627568	-0.181175	0.286188	-0.249699	0.378144	-0.015349	0.0395042	-0.491294	0.584003	-0.43989	0.553825	-0.0956751	0.401202	-0.597293	0.586299	-0.0313449	0.199378
0.328945	-0.420755	1	-0.12786	-0.302467	0.0226785	0.224973	-0.382471	0.0253154	-0.0693279	0.0582932	-0.56886	0.445074	-0.587448	0.161385	-0.0234163	0.673935	-0.601709	0.0879846	-0.305919
-0.435248	0.627568	-0.12786	1	-0.446063	0.466345	-0.255741	0.424567	-0.0186554	0.0258225	-0.692903	0.610569	-0.455111	0.61959	-0.128254	0.237237	-0.583195	0.689865	-0.0511593	0.129659
0.104117	-0.181175	-0.302467	-0.446063	1	-0.793591	0.0677999	-0.090254	0.00919042	-0.00292206	0.56157	-0.217746	0.128727	-0.135888	-0.00632759	-0.116845	0.142363	-0.202446	0.00687582	0.118149
-0.164234	0.286188	0.0226785	0.466345	-0.793591	1	-0.143865	0.218573	-0.00342629	0.0167684	-0.50169	0.398653	-0.232345	0.312297	-0.0481383	0.085218	-0.307301	0.342372	0.00271581	0.19516
0.116754	-0.249699	0.224973	-0.255741	0.0677999	-0.143865	1	-0.418009	-0.775773	0.239094	0.177336	-0.290053	-0.103036	-0.189414	-0.0059767	-0.110909	0.325284	-0.328025	0.0408539	-0.115773
-0.282503	0.378144	-0.382471	0.424567	-0.090254	0.218573	-0.418009	1	0.163225	-0.567307	-0.294809	0.49518	-0.202077	0.393304	-0.137849	0.0358052	-0.510225	0.566835	-0.0379021	0.177418
0.0444112	-0.015349	0.0253154	-0.0186554	0.00919042	-0.00342629	-0.775773	0.163225	1	-0.36906	0.027825	-0.0110777	0.496061	-0.139981	0.0363034	0.0133035	0.0195363	-0.00726296	0.0277385	0.0114563
-0.040206	0.0395042	-0.0693279	0.0258225	-0.00292206	0.0167684	0.239094	-0.567307	-0.36906	1	-0.0405585	0.0403366	-0.262116	0.295945	-0.0235645	0.00238984	-0.0580198	0.0100822	-0.0102513	0.0980662
0.354582	-0.491294	0.0582932	-0.692903	0.56157	-0.50169	0.177336	-0.294809	0.027825	-0.0405585	1	-0.6747	0.352634	-0.456816	0.110501	-0.184154	0.477786	-0.549905	0.0815172	0.0366583
-0.449386	0.584003	-0.56886	0.610569	-0.217746	0.398653	-0.290053	0.49518	-0.0110777	0.0403366	-0.6747	1	-0.487049	0.700955	-0.226613	0.058768	-0.742908	0.794027	-0.0444118	0.352134
0.309533	-0.43989	0.445074	-0.455111	0.128727	-0.232345	-0.103036	-0.202077	0.496061	-0.262116	0.352634	-0.487049	1	-0.671245	0.0930674	-0.137222	0.571806	-0.545825	0.116043	-0.144942
-0.442662	0.553825	-0.587448	0.61959	-0.135888	0.312297	-0.189414	0.393304	-0.139981	0.295945	-0.456816	0.700955	-0.671245	1	-0.227489	0.045746	-0.74814	0.747815	-0.0567053	0.375741
0.666931	-0.0956751	0.161385	-0.128254	-0.00632759	-0.0481383	-0.0059767	-0.137849	0.0363034	-0.0235645	0.110501	-0.226613	0.0930674	-0.227489	1	0.812408	-0.156377	-0.128531	0.05596	-0.208896
0.205129	0.401202	-0.0234163	0.237237	-0.116845	0.085218	-0.110909	0.0358052	0.0133035	0.00238984	-0.184154	0.058768	-0.137222	0.045746	0.812408	1	-0.363079	0.115235	0.0180725	-0.155406
0.234784	-0.597293	0.673935	-0.583195	0.142363	-0.307301	0.325284	-0.510225	0.0195363	-0.0580198	0.477786	-0.742908	0.571806	-0.74814	-0.156377	-0.363079	1	-0.922149	-0.00651772	-0.104182
-0.4182	0.586299	-0.601709	0.689865	-0.202446	0.342372	-0.328025	0.566835	-0.00726296	0.0100822	-0.549905	0.794027	-0.545825	0.747815	-0.128531	0.115235	-0.922149	1	0.00420859	0.0497015
0.0732353	-0.0313449	0.0879846	-0.0511593	0.00687582	0.00271581	0.0408539	-0.0379021	0.0277385	-0.0102513	0.0815172	-0.0444118	0.116043	-0.0567053	0.05596	0.0180725	-0.00651772	0.00420859	1	-0.120541
-0.0926191	0.199378	-0.305919	0.129659	0.118149	0.19516	-0.115773	0.177418	0.0114563	0.0980662	0.0366583	0.352134	-0.144942	0.375741	-0.208896	-0.155406	-0.104182	0.0497015	-0.120541	1

ND_2_SDa

Parâmetros:

[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} B_{global,4} A_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4} A_1 B_1 B_2$]

Significância dos Parâmetros

[1 1 1 0.999999 0.98872 1 1 0.512052 1 1 1 1 0.996478 1 0.999647]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	-0.164834	0.133812	-0.215083	0.0799992	-0.0235413	-0.0776199	0.00357874	0.254466	-0.114567	0.24211	-0.208297	0.641732	0.188749	-0.0385914	]
[-0.164834	1	-0.0851055	0.541035	-0.0186763	0.246151	0.445991	0.00820891	-0.0610667	0.561436	0.00931278	0.532941	0.0959298	0.575488	0.59877	]
[0.133812	-0.0851055	1	0.388815	-0.560365	0.340383	-0.130591	-0.0152189	-0.423079	-0.137789	0.0458673	-0.153148	0.219291	0.116779	-0.11689	]
[-0.215083	0.541035	0.388815	1	-0.365436	0.434213	0.398709	-0.000124636	-0.382104	0.475469	-0.070885	0.530277	-0.0261176	0.327289	0.563356	]
[0.0799992	-0.0186763	-0.560365	-0.365436	1	-0.758547	0.0473022	0.0634915	0.55431	-0.0457897	0.0769796	0.0144248	0.0439003	-0.0130174	0.0397357	]
[-0.0235413	0.246151	0.340383	0.434213	-0.758547	1	0.205966	-0.0337013	-0.335326	0.323214	0.00437264	0.239336	0.0383336	0.148235	0.336884	]
[-0.0776199	0.445991	-0.130591	0.398709	0.0473022	0.205966	1	0.018087	0.0737699	0.551042	0.196419	0.670547	-0.0611209	0.142931	0.68443	]
[0.00357874	0.00820891	-0.0152189	-0.000124636	0.0634915	-0.0337013	0.018087	1	0.0383202	0.00787474	0.0102159	0.0165152	-0.0047175	-0.00563987	0.0244085	]
[0.254466	-0.0610667	-0.423079	-0.382104	0.55431	-0.335326	0.0737699	0.0383202	1	-0.225278	0.145	0.0115539	0.200915	0.0175097	0.113425	]
[-0.114567	0.561436	-0.137789	0.475469	-0.0457897	0.323214	0.551042	0.00787474	-0.225278	1	0.0832768	0.62041	-0.0687073	0.207003	0.804372	]
[0.24211	0.00931278	0.0458673	-0.070885	0.0769796	0.00437264	0.196419	0.0102159	0.145	0.0832768	1	-0.142389	0.242408	0.105913	0.14119	]
[-0.208297	0.532941	-0.153148	0.530277	0.0144248	0.239336	0.670547	0.0165152	0.0115539	0.62041	-0.142389	1	-0.176005	0.130963	0.755399	]
[0.641732	0.0959298	0.219291	-0.0261176	0.0439003	0.0383336	-0.0611209	-0.0047175	0.200915	-0.0687073	0.242408	-0.176005	1	0.783015	-0.0581553	]
[0.188749	0.575488	0.116779	0.327289	-0.0130174	0.148235	0.142931	-0.00563987	0.0175097	0.207003	0.105913	0.130963	0.783015	1	0.169433	]
[-0.0385914	0.59877	-0.11689	0.563356	0.0397357	0.336884	0.68443	0.0244085	0.113425	0.804372	0.14119	0.755399	-0.0581553	0.169433	1	]

D_2_SD

Parâmetros:

[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} A_{global,4} B_{global,4} A_{global,5} B_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4} A_1 B_1 A_2 B_2 A_3 B_3$]

Significância dos Parâmetros

[1 0,653567 0,961904 0,68348 0,999958 0,892101 0,983346 0,478935 0,549812 0,00472219 1 0,0544915 0,998909 0,38909 1 0,999994 0,528737 0,00252772 1 0,0909721]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[	1	-0,56831	0,954101	-0,568673	0,753518	-0,449075	0,914445	-0,552237	-0,0282188	0,0309449	0,940697	-0,55393	0,940478	-0,562182	0,988677	-0,459545	0,462553	-0,342503	0,911839	-0,550757	]
[	-0,56831	1	-0,569235	0,949267	-0,456991	0,708413	-0,551401	0,906417	0,02729	-0,032054	-0,560276	0,93463	-0,562247	0,932633	-0,514138	0,978529	-0,350371	0,62501	-0,536902	0,885413	]
[	0,954101	-0,569235	1	-0,595076	0,74819	-0,45153	0,952656	-0,578917	-0,024001	0,0283732	0,965682	-0,574697	0,981931	-0,589709	0,933454	-0,470559	0,475036	-0,37067	0,964828	-0,577029	]
[	-0,568673	0,949267	-0,595076	1	-0,461237	0,703138	-0,577344	0,947356	0,0255841	-0,0267026	-0,579798	0,961949	-0,589297	0,977725	-0,520281	0,917759	-0,350872	0,58701	-0,567383	0,955314	]
[	0,753518	-0,456991	0,74819	-0,461237	1	-0,621721	0,762744	-0,465612	-0,0454973	0,0455736	0,873971	-0,513265	0,778275	-0,470743	0,746364	-0,371493	0,261184	-0,268422	0,767432	-0,450434	]
[	-0,449075	0,708413	-0,45153	0,703138	-0,621721	1	-0,459241	0,722776	0,0427682	-0,0542833	-0,518209	0,840308	-0,463731	0,7374	-0,414587	0,679165	-0,240229	0,366618	-0,438983	0,723759	]
[	0,914445	-0,551401	0,952656	-0,577344	0,762744	-0,459241	1	-0,591503	-0,248213	0,196514	0,940236	-0,563017	0,930001	-0,56512	0,894629	-0,456266	0,438525	-0,35308	0,93574	-0,563323	]
[	-0,552237	0,906417	-0,578917	0,947356	-0,465612	0,722776	-0,591503	1	0,122843	-0,211999	-0,568783	0,934865	-0,566172	0,931172	-0,506314	0,874204	-0,331232	0,540525	-0,556358	0,929058	]
[	-0,0282188	0,02729	-0,024001	0,0255841	-0,0454973	0,0427682	-0,248213	0,122843	1	-0,839921	-0,0339399	0,0324463	0,0691341	-0,0156508	-0,0232435	0,0270376	-0,0470521	0,0271135	-0,0171529	0,0244866	]
[	0,0309449	-0,032054	0,0283732	-0,0267026	0,0455736	-0,0542833	0,196514	-0,211999	-0,839921	1	0,035979	-0,03844	-0,0429066	0,0468964	0,0268524	-0,0307918	0,0405052	-0,0309378	0,022509	-0,026502	]
[	0,940697	-0,560276	0,965682	-0,579798	0,873971	-0,518209	0,940236	-0,568783	-0,0339399	0,035979	1	-0,581195	0,965166	-0,577796	0,923297	-0,461023	0,436279	-0,357333	0,940328	-0,561217	]
[	-0,55393	0,93463	-0,574697	0,961949	-0,513265	0,840308	-0,563017	0,934865	0,0324463	-0,03844	-0,581195	1	-0,572519	0,96036	-0,505757	0,904534	-0,340696	0,559979	-0,547182	0,928989	]
[	0,940478	-0,562247	0,981931	-0,589297	0,778275	-0,463731	0,930001	-0,566172	0,0691341	-0,0429066	0,965166	-0,572519	1	-0,593259	0,921694	-0,463637	0,441156	-0,357392	0,963948	-0,574057	]
[	-0,562182	0,932633	-0,589709	0,977725	-0,470743	0,7374	-0,56512	0,931172	-0,0156508	0,0468964	-0,577796	0,96036	-0,593259	1	-0,515163	0,900445	-0,335884	0,554511	-0,565978	0,955217	]
[	0,988677	-0,514138	0,933454	-0,520281	0,746364	-0,414587	0,894629	-0,506314	-0,0232435	0,0268524	0,923297	-0,505757	0,921694	-0,515163	1	-0,390407	0,373167	-0,287498	0,90683	-0,508074	]
[	-0,459545	0,978529	-0,470559	0,917759	-0,371493	0,679165	-0,456266	0,874204	0,0270376	-0,0307918	-0,461023	0,904534	-0,463637	0,900445	-0,390407	1	-0,32495	0,570398	-0,435799	0,859745	]
[	0,462553	-0,350371	0,475036	-0,350872	0,261184	-0,240229	0,438525	-0,331232	-0,0470521	0,0405052	0,436279	-0,340696	0,441156	-0,335884	0,373167	-0,32495	1	-0,635221	0,267741	-0,253867	]
[	-0,342503	0,62501	-0,37067	0,58701	-0,268422	0,366618	-0,35308	0,540525	0,0271135	-0,0309378	-0,357333	0,559979	-0,357392	0,554511	-0,287498	0,570398	-0,635221	1	-0,26774	0,372647	]
[	0,911839	-0,536902	0,964828	-0,567383	0,767432	-0,438983	0,93574	-0,556358	-0,0171529	0,022509	0,940328	-0,547182	0,963948	-0,565978	0,90683	-0,435799	0,267741	-0,26774	1	-0,572167	]
[	-0,550757	0,885413	-0,577029	0,955314	-0,450434	0,723759	-0,563323	0,929058	0,0244866	-0,026502	-0,561217	0,928989	-0,574057	0,955217	-0,508074	0,859745	-0,253867	0,372647	-0,572167	1	]

D_2_SDa

Parâmetros:

[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,2} B_{global,2} A_{global,3} B_{global,3} A_{global,4} B_{global,4} A_{global,5} A_{global,iso,2} B_{global,iso,2} A_{global,iso,4} B_{global,iso,4} A_1 B_1 A_2 A_3$]

Significância dos Parâmetros:

[1 0,992744 0,990983 1 0,960213 1 0,998279 0,610549 1 1 1 0,999998 0,690607 1 1 0,982221 1]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[	1	-0,256621	0,650497	-0,11677	0,267064	-0,247226	0,484381	-0,0685279	0,000621129	0,604414	-0,208334	0,571103	-0,110912	0,956155	-0,0465987	-0,0989884	0,496286	]
[	-0,256621	1	-0,168868	0,389258	-0,0524904	0,205651	-0,0914065	0,182065	-0,0340408	-0,180369	0,397762	-0,145093	0,251862	-0,179497	0,912612	0,0908528	-0,108571	]
[	0,650497	-0,168868	1	-0,198108	0,114889	-0,257711	0,66213	-0,0656204	0,0336106	0,620055	-0,0937457	0,805802	-0,115475	0,637588	-0,0173269	-0,408151	0,876932	]
[	-0,11677	0,389258	-0,198108	1	0,200427	-0,0729983	-0,0463579	0,162338	-0,0116757	0,0756101	0,3502	-0,0802669	0,30644	-0,113224	0,405567	0,17822	-0,0884824	]
[	0,267064	-0,0524904	0,114889	0,200427	1	0,0765301	0,260338	0,015354	-0,00650294	0,694	-0,161454	0,309899	0,0107782	0,234262	0,0419246	-0,0977142	0,265649	]
[	-0,247226	0,205651	-0,257711	-0,0729983	0,0765301	1	-0,189439	0,13422	-0,0441246	-0,320948	0,656665	-0,265457	0,192203	-0,192546	0,185079	-0,195802	-0,154456	]
[	0,484381	-0,0914065	0,66213	-0,0463579	0,260338	-0,189439	1	-0,0796513	-0,496028	0,561561	-0,104843	0,530999	-0,0828485	0,447586	0,0146385	-0,158911	0,631804	]
[	-0,0685279	0,182065	-0,0656204	0,162338	0,015354	0,13422	-0,0796513	1	-0,221266	-0,0738957	0,297267	-0,0966932	0,328173	-0,059694	0,182093	0,036441	-0,0371808	]
[	0,000621129	-0,0340408	0,0336106	-0,0116757	-0,00650294	-0,0441246	-0,496028	-0,221266	1	0,0112704	-0,019195	0,294317	0,0572365	0,0299276	-0,00875069	-0,240918	0,116242	]
[	0,604414	-0,180369	0,620055	0,0756101	0,694	-0,320948	0,561561	-0,0738957	0,0112704	1	-0,348363	0,672108	-0,116418	0,558418	-0,0317707	-0,170263	0,566282	]
[	-0,208334	0,397762	-0,0937457	0,3502	-0,161454	0,656665	-0,104843	0,297267	-0,019195	-0,348363	1	-0,155878	0,399566	-0,146458	0,376423	-0,175463	-0,00989788	]
[	0,571103	-0,145093	0,805802	-0,0802669	0,309899	-0,265457	0,530999	-0,0966932	0,294317	0,672108	-0,155878	1	-0,182032	0,553181	0,00045317	-0,386181	0,820235	]
[	-0,110912	0,251862	-0,115475	0,30644	0,0107782	0,192203	-0,0828485	0,328173	0,0572365	-0,116418	0,399566	-0,182032	1	-0,0899884	0,254933	-0,00253745	-0,0393436	]
[	0,956155	-0,179497	0,637588	-0,113224	0,234262	-0,192546	0,447586	-0,059694	0,0299276	0,558418	-0,146458	0,553181	-0,0899884	1	0,0834143	-0,252125	0,508382	]
[	-0,0465987	0,912612	-0,0173269	0,405567	0,0419246	0,185079	0,0146385	0,182093	-0,00875069	-0,0317707	0,376423	0,00045317	0,254933	0,0834143	1	-0,0986427	0,0622062	]
[	-0,0989884	0,0908528	-0,408151	0,17822	-0,0977142	-0,195802	-0,158911	0,036441	-0,240918	-0,170263	-0,175463	-0,386181	-0,00253745	-0,252125	-0,0986427	1	-0,626513	]
[	0,496286	-0,108571	0,876932	-0,0884824	0,265649	-0,154456	0,631804	-0,0371808	0,116242	0,566282	-0,00989788	0,820235	-0,0393436	0,508382	0,0622062	-0,626513	1	]

D_2_Sb

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,diolefinas} B_{global,diolefinas} A_{global,mono-olefinas} B_{global,mono-olefinas} A_1 B_1$]

Significância dos Parâmetros:
[1 1 1 1 1 0,999951 0,991033 0,00930231]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,492685	0,401517	0,143384	0,109327	-0,0618357	0,734611	0,424133	]
[0,492685	1	0,171811	0,450056	0,0343909	0,042652	0,588302	0,810335	]
[0,401517	0,171811	1	-0,0103994	0,0723009	-0,110023	0,512876	0,291013	]
[0,143384	0,450056	-0,0103994	1	-0,0229185	-0,00245599	0,404192	0,586124	]
[0,109327	0,0343909	0,0723009	-0,0229185	1	-0,60102	0,121324	0,05466	]
[-0,0618357	0,042652	-0,110023	-0,00245599	-0,60102	1	-0,0739695	0,0127653	]
[0,734611	0,588302	0,512876	0,404192	0,121324	-0,0739695	1	0,800363	]
[0,424133	0,810335	0,291013	0,586124	0,05466	0,0127653	0,800363	1	]

D_2_Sc

Parâmetros:
[$A_{global,1} B_{global,1} A_{global,diolefinas} B_{global,diolefinas} A_{global,mono-olefinas} A_1$]

Significância dos Parâmetros:
[1 1 1 1 1 0,99164]

Matriz de correlação entre os parâmetros:

[1	0,201318	0,28136	-0,133155	0,0802303	0,592427	]
[0,201318	1	-0,231486	0,105809	-0,0683269	-0,459064	]
[0,28136	-0,231486	1	-0,282774	0,0118988	0,491954	]
[-0,133155	0,105809	-0,282774	1	-0,0878047	-0,232468	]
[0,0802303	-0,0683269	0,0118988	-0,0878047	1	0,142782	]
[0,592427	-0,459064	0,491954	-0,232468	0,142782	1	]

Anexo F. Predição do modelo D_2_Sa para a Parte II

Nas Figuras F-1a F-11, a predição do modelo D_2_Sa para a hidrogenação de estireno e 1,7-octadieno (linhas contínuas) é comparada aos dados experimentais (símbolos). As linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança da predição do modelo. Foram avaliados os experimentos realizados com a mistura 6, contendo 0,5 mol/L de estireno e 0,5 mol/L de 1,7-octadieno.

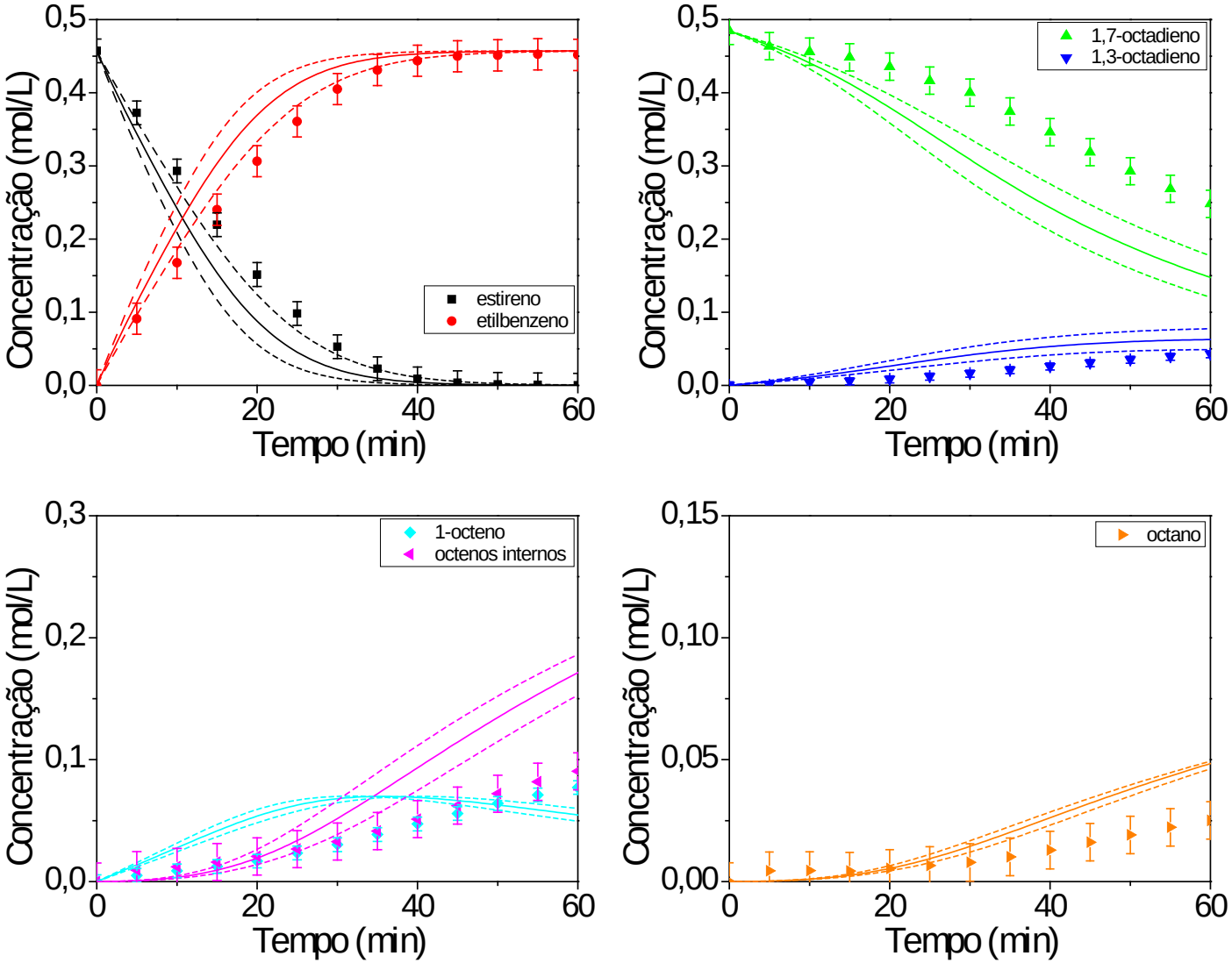


Figura F-1: Predição do modelo para condição de 60 °C e 25 bar.

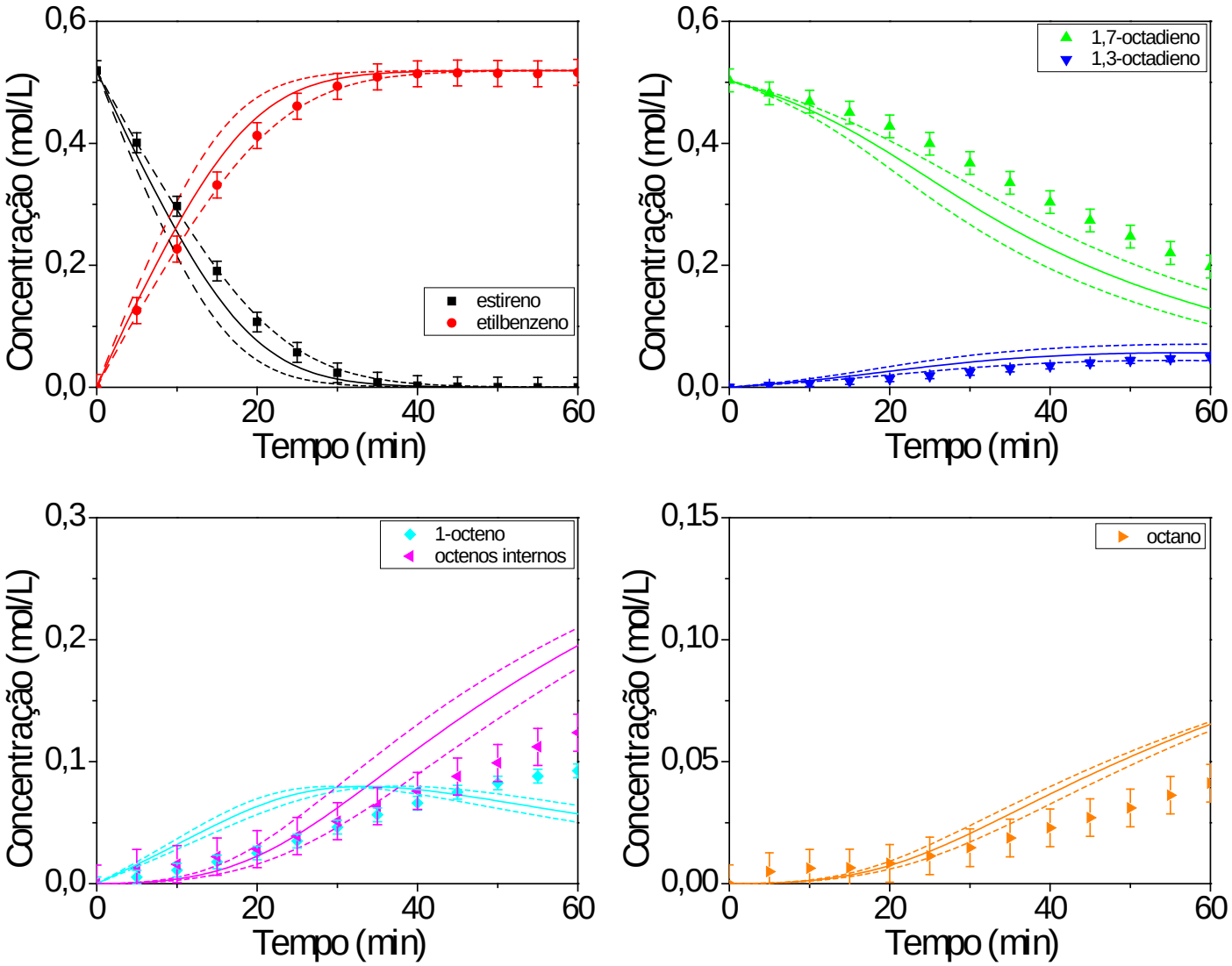


Figura F-2: Predição do modelo para condição de 60 °C e 35 bar.

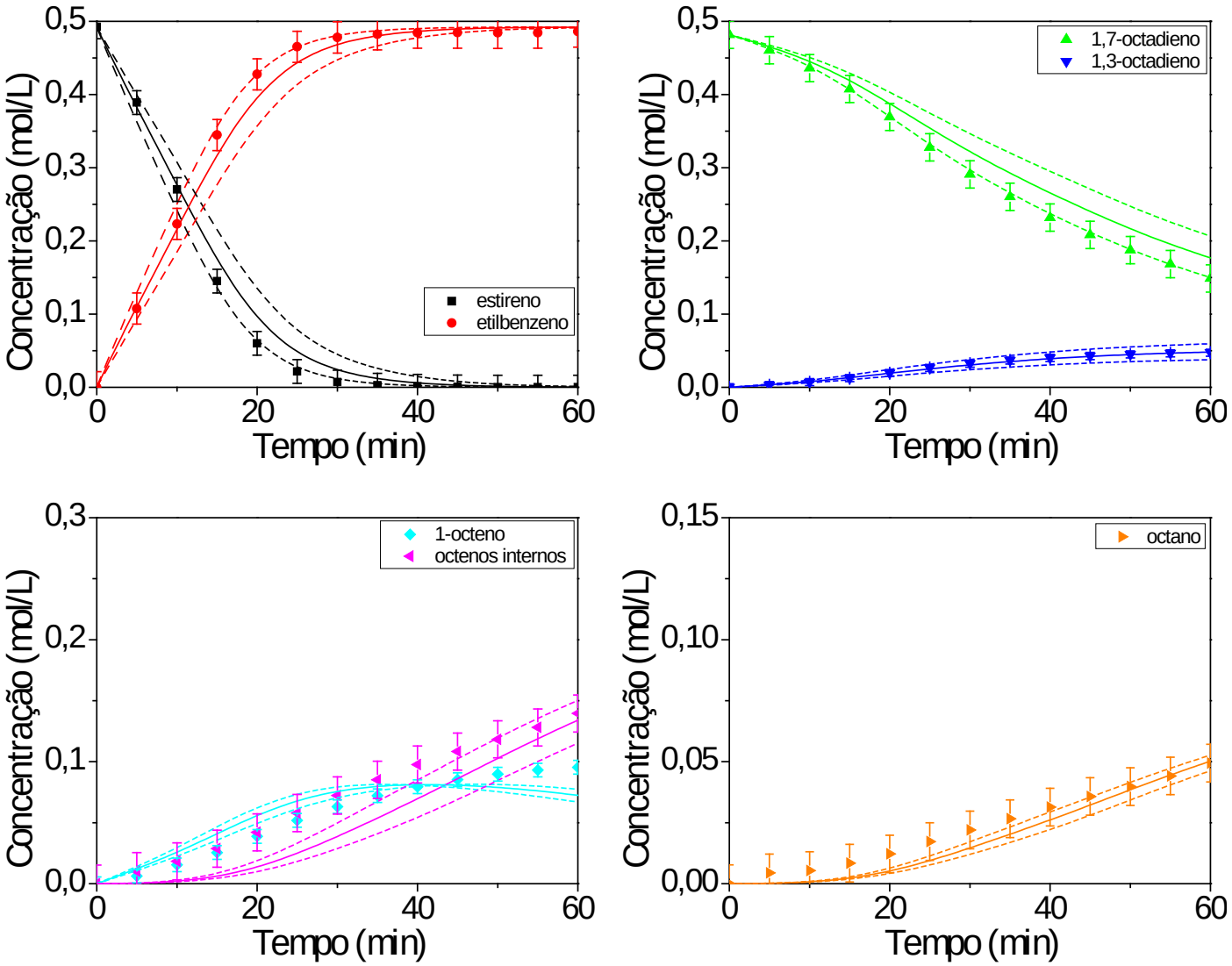


Figura F-3: Predição do modelo para condição de 60 °C e 45 bar.

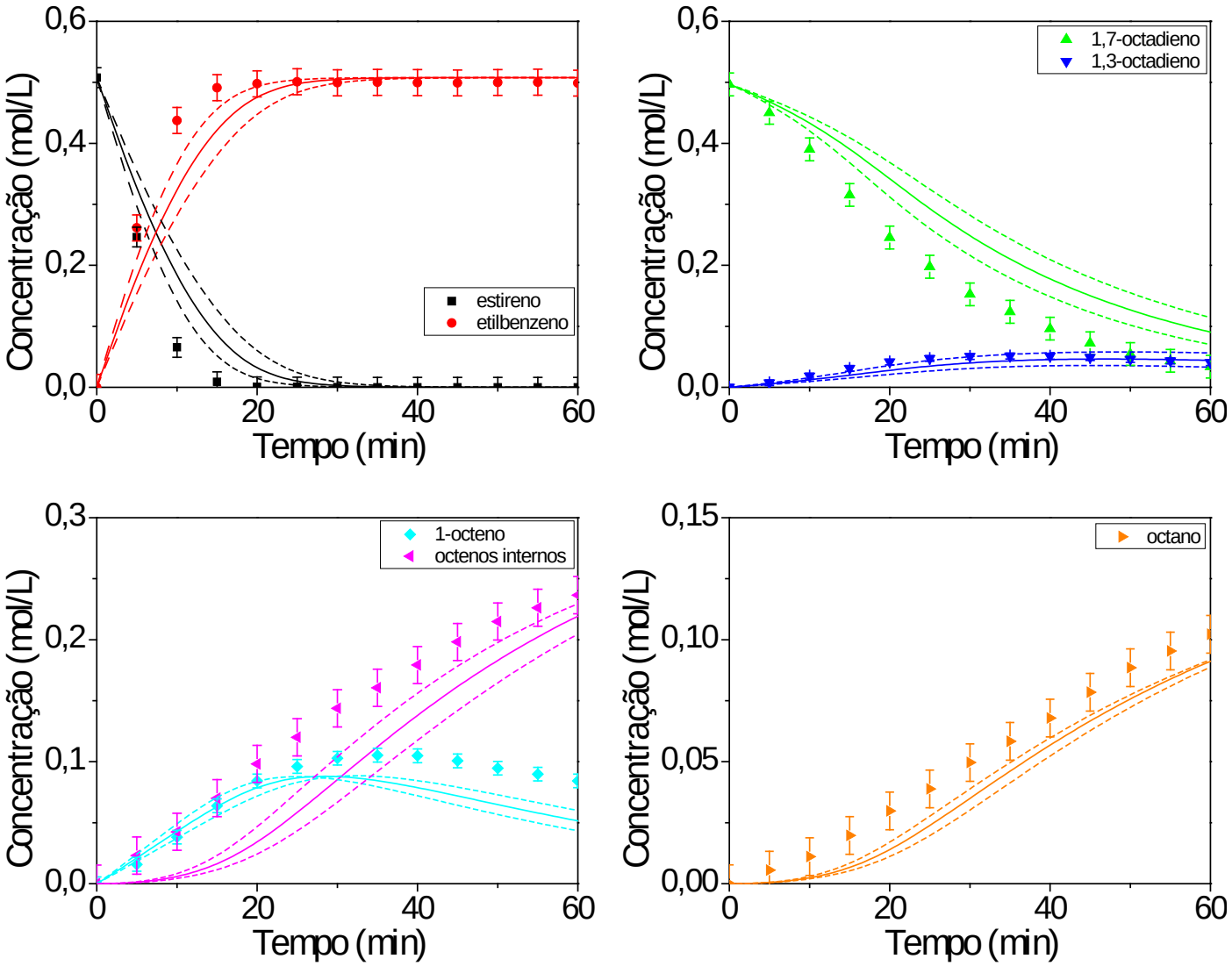


Figura F-4: Predição do modelo para condição de 60 °C e 55 bar.

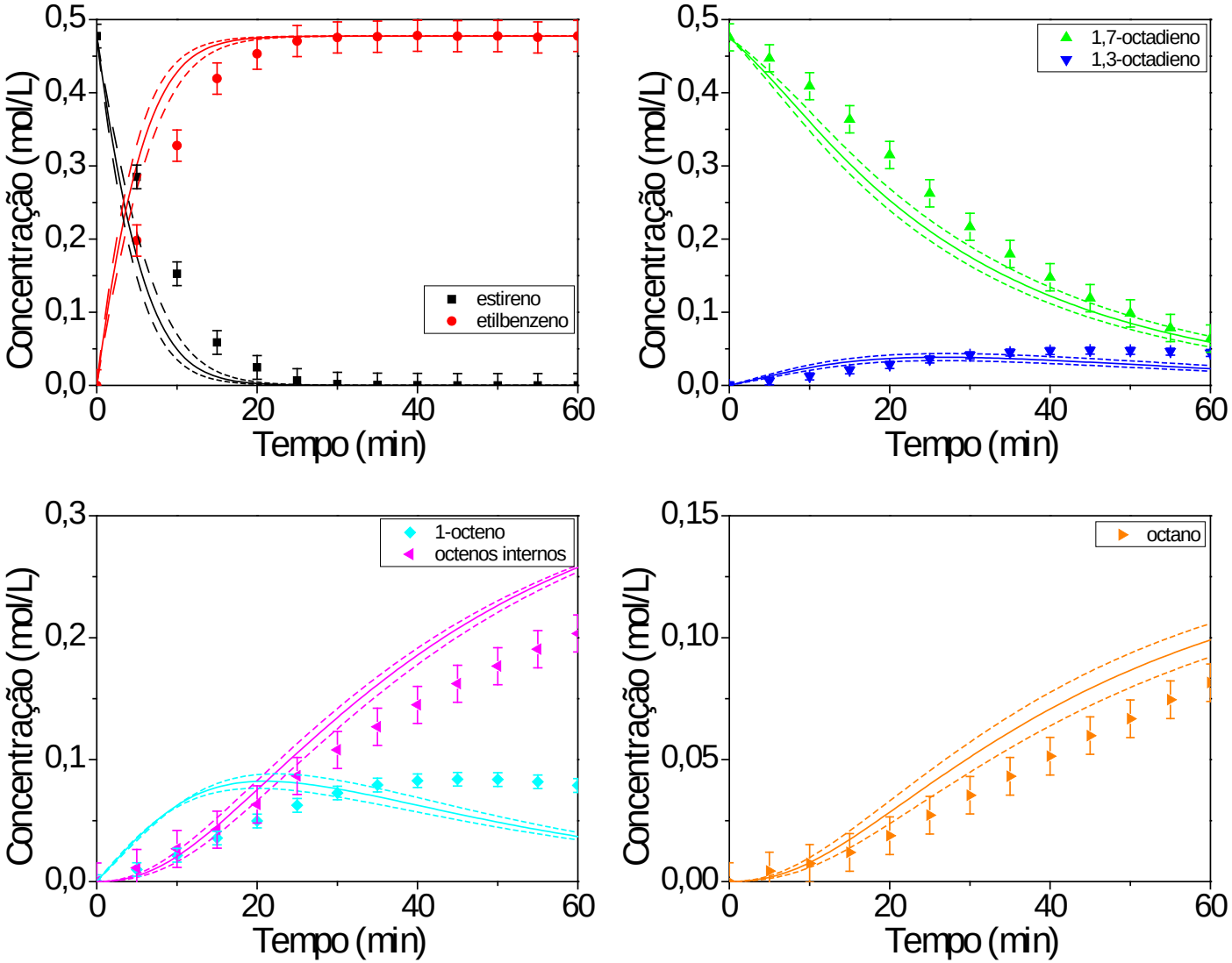


Figura F-5: Predição do modelo para condição de 80 °C e 25 bar.

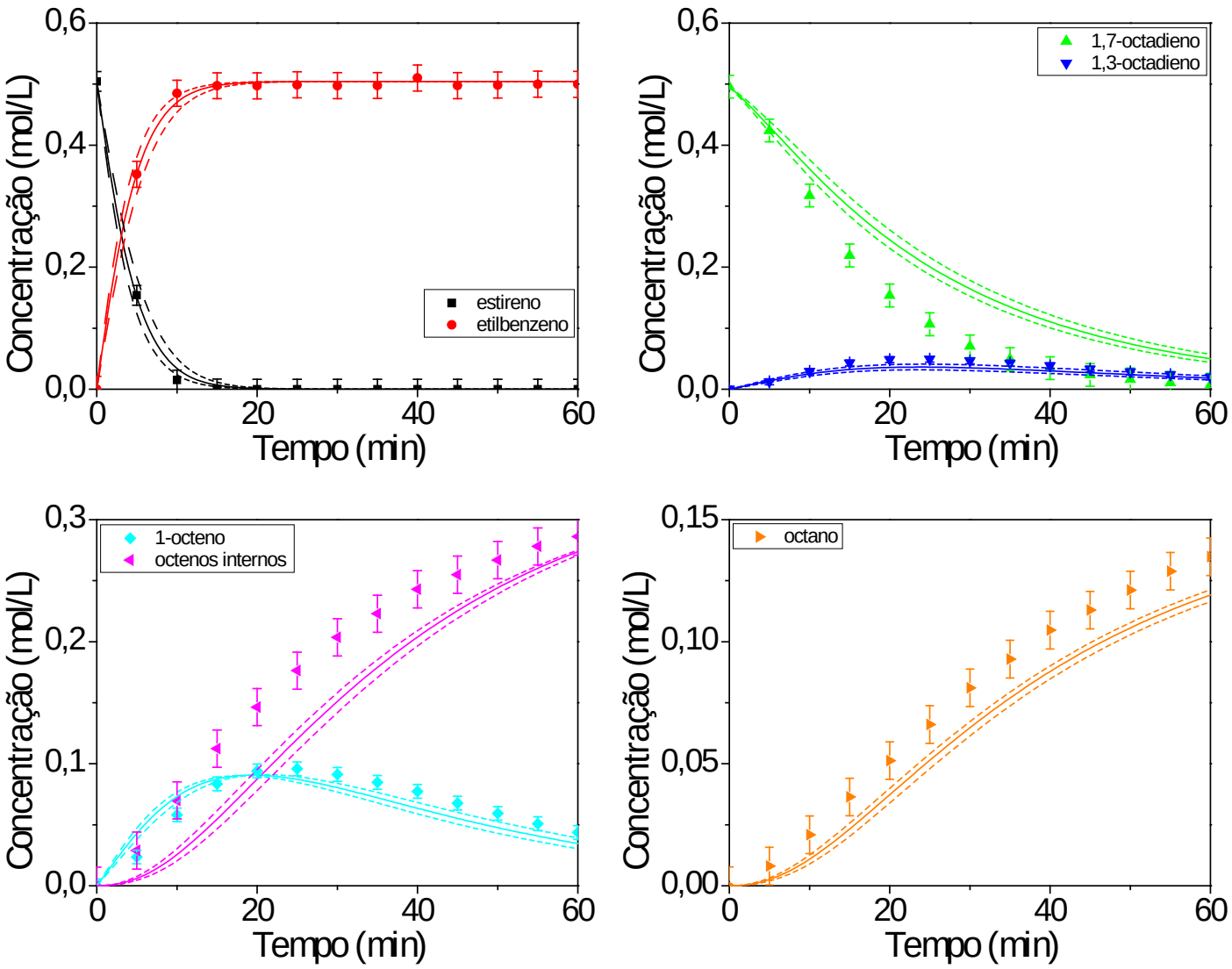


Figura F-6: Predição do modelo para condição de 80 °C e 45 bar.

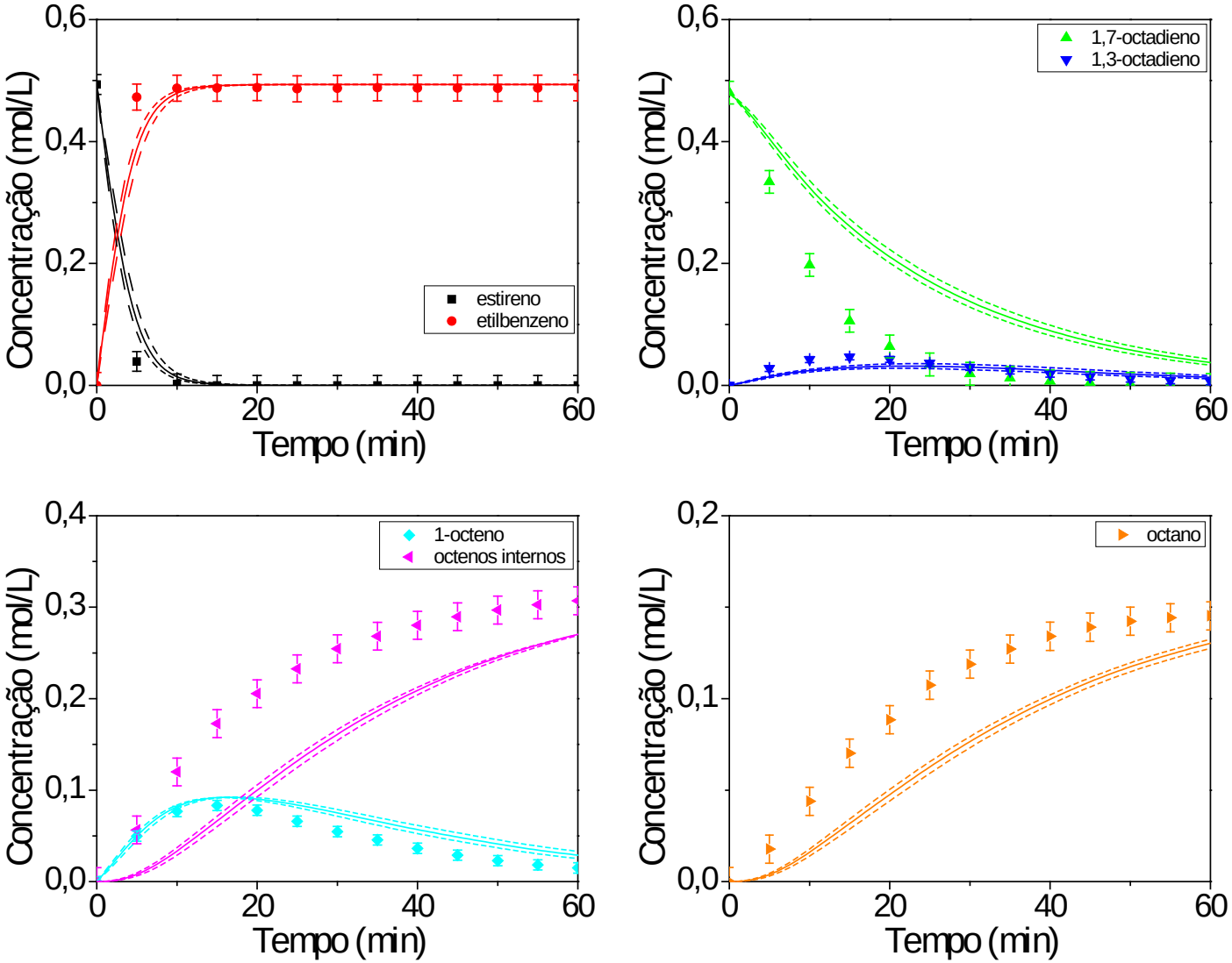


Figura F-7: Predição do modelo para condição de 80 °C e 55 bar.

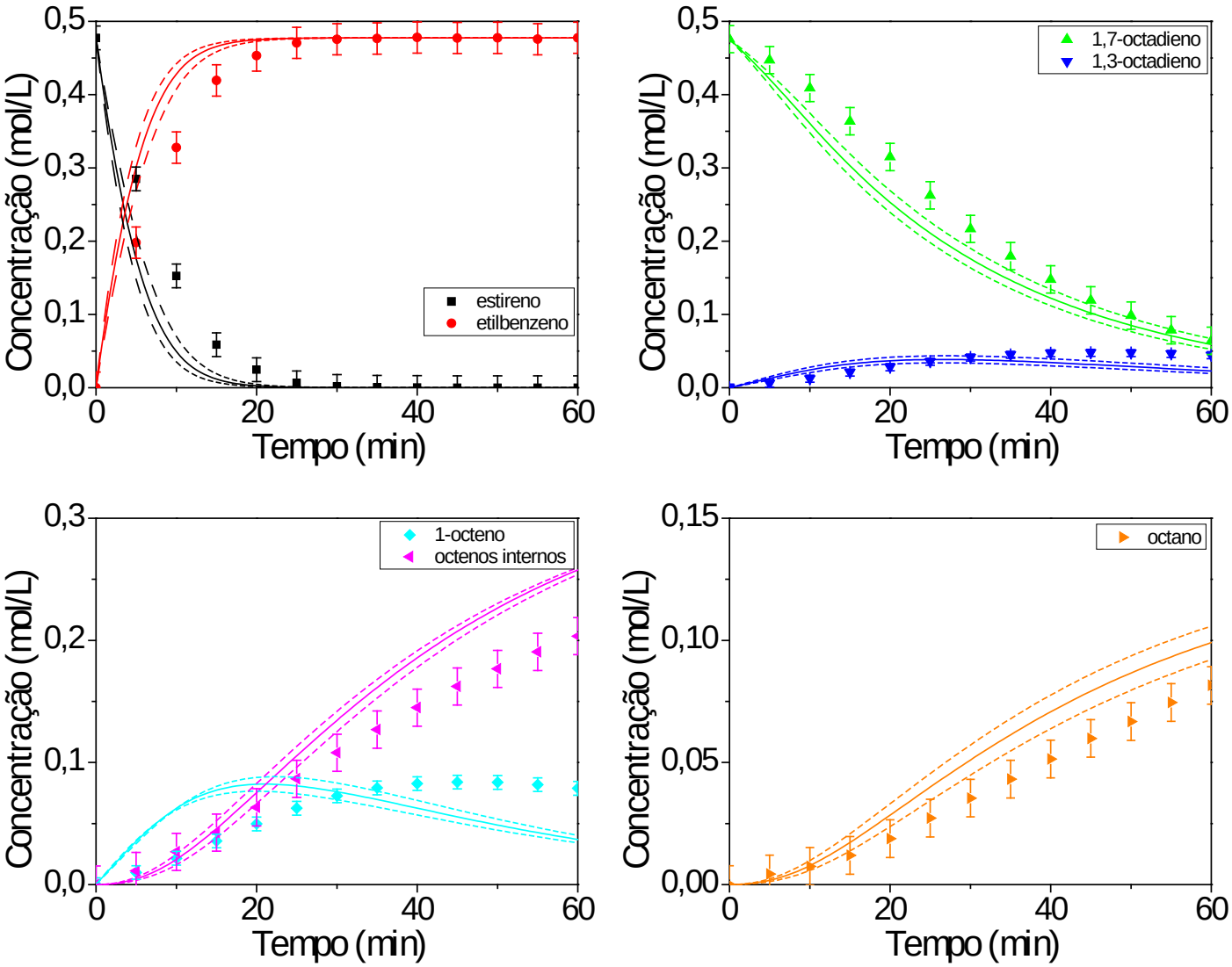


Figura F-8: Predição do modelo para condição de 80 °C e 25 bar.

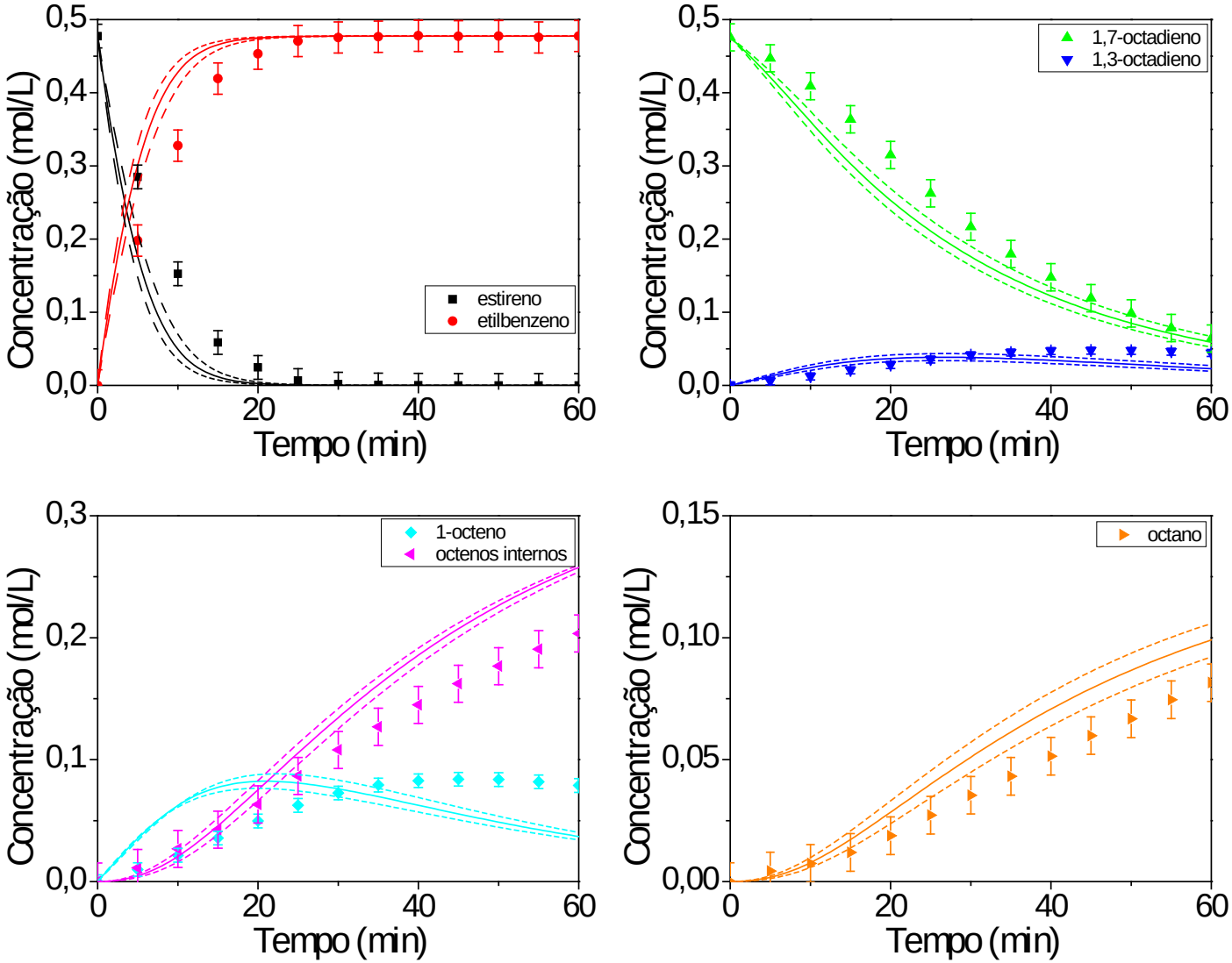


Figura F-9: Predição do modelo para condição de 100 °C e 35 bar.

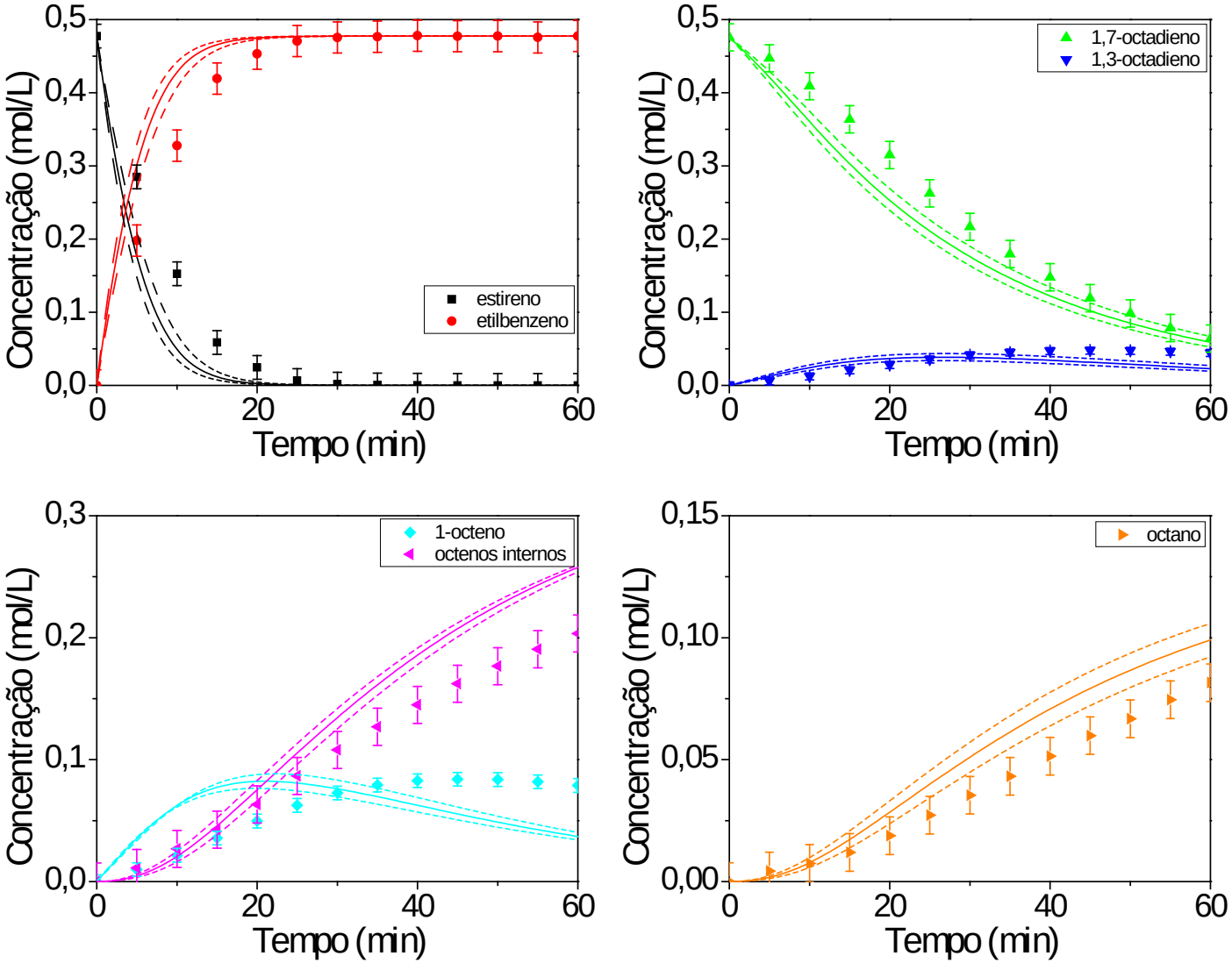


Figura F-10: Predição do modelo para condição de 100 °C e 45 bar.

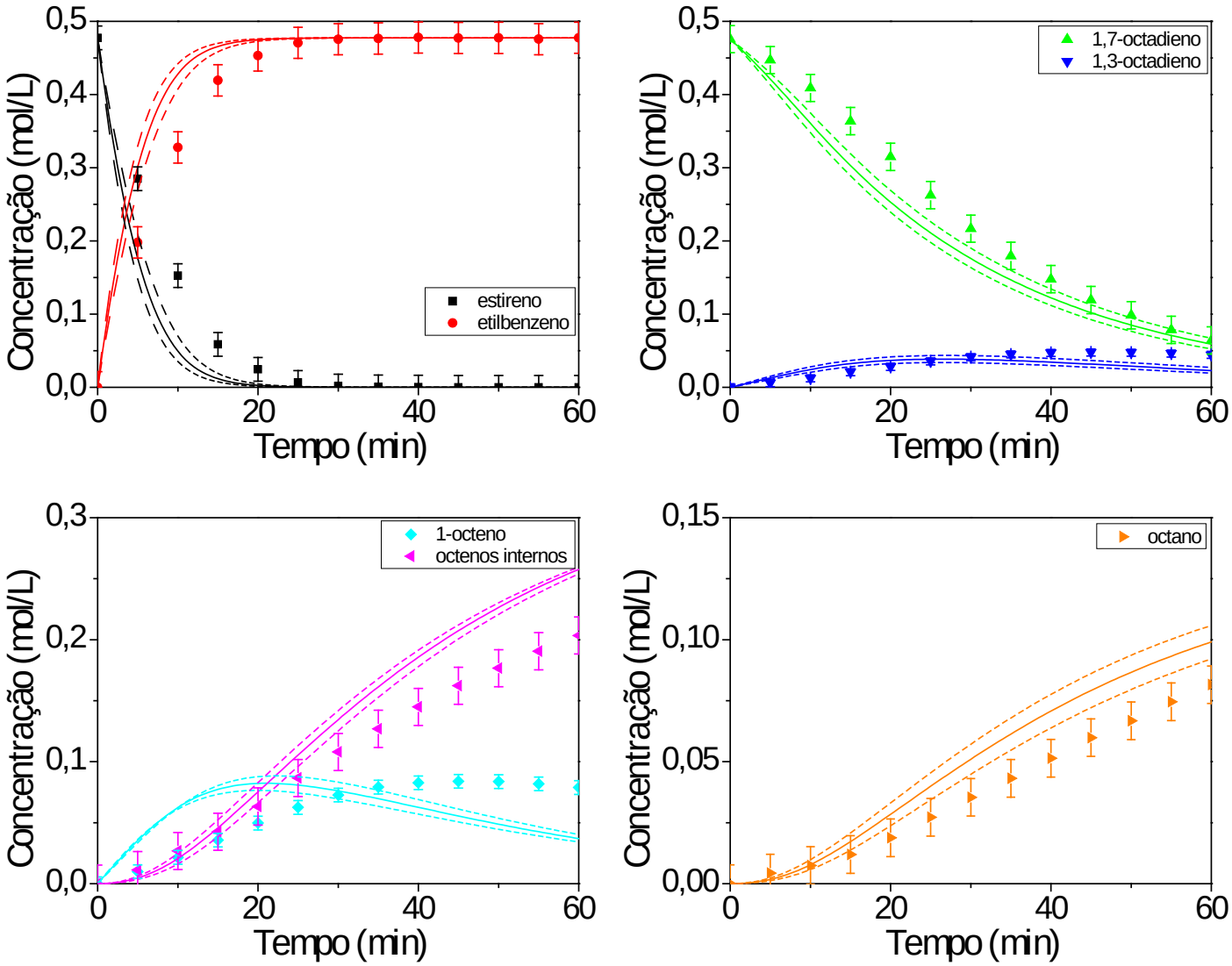


Figura F-11: Predição do modelo para condição de 100 °C e 55 bar.

Anexo G. Predição do modelo D_2_Sc para a Parte II

Nas Figuras G-1 a G-11, a predição do modelo D_2_Sc para a hidrogenação de estireno e 1,7-octadieno (linhas contínuas) é comparada aos dados experimentais (símbolos). As linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança da predição do modelo. Foram avaliados os experimentos realizados com a mistura 6, contendo 0,5 mol/L de estireno e 0,5 mol/L de 1,7-octadieno.

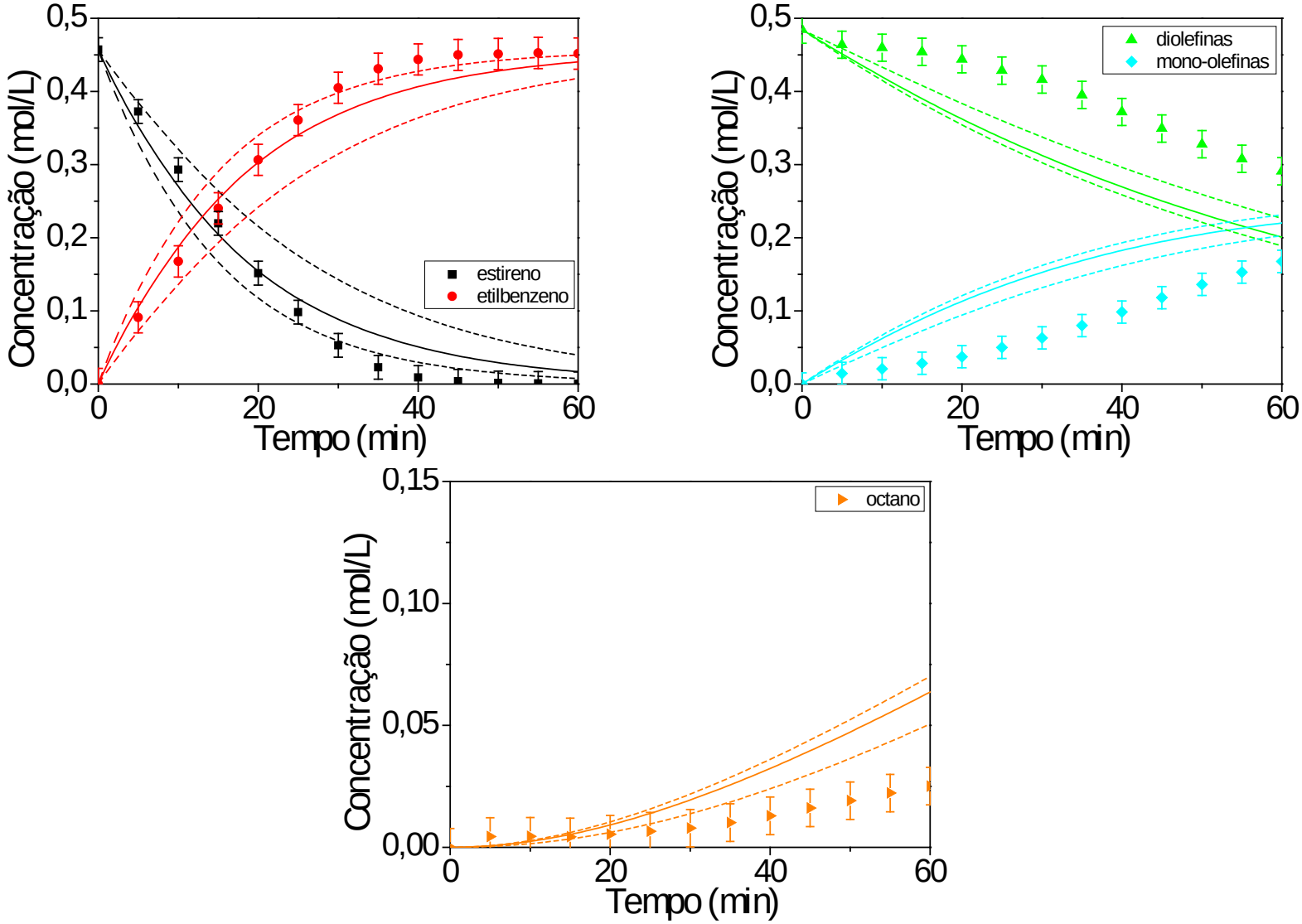


Figura G-1: Predição do modelo para condição de 60 °C e 25 bar.

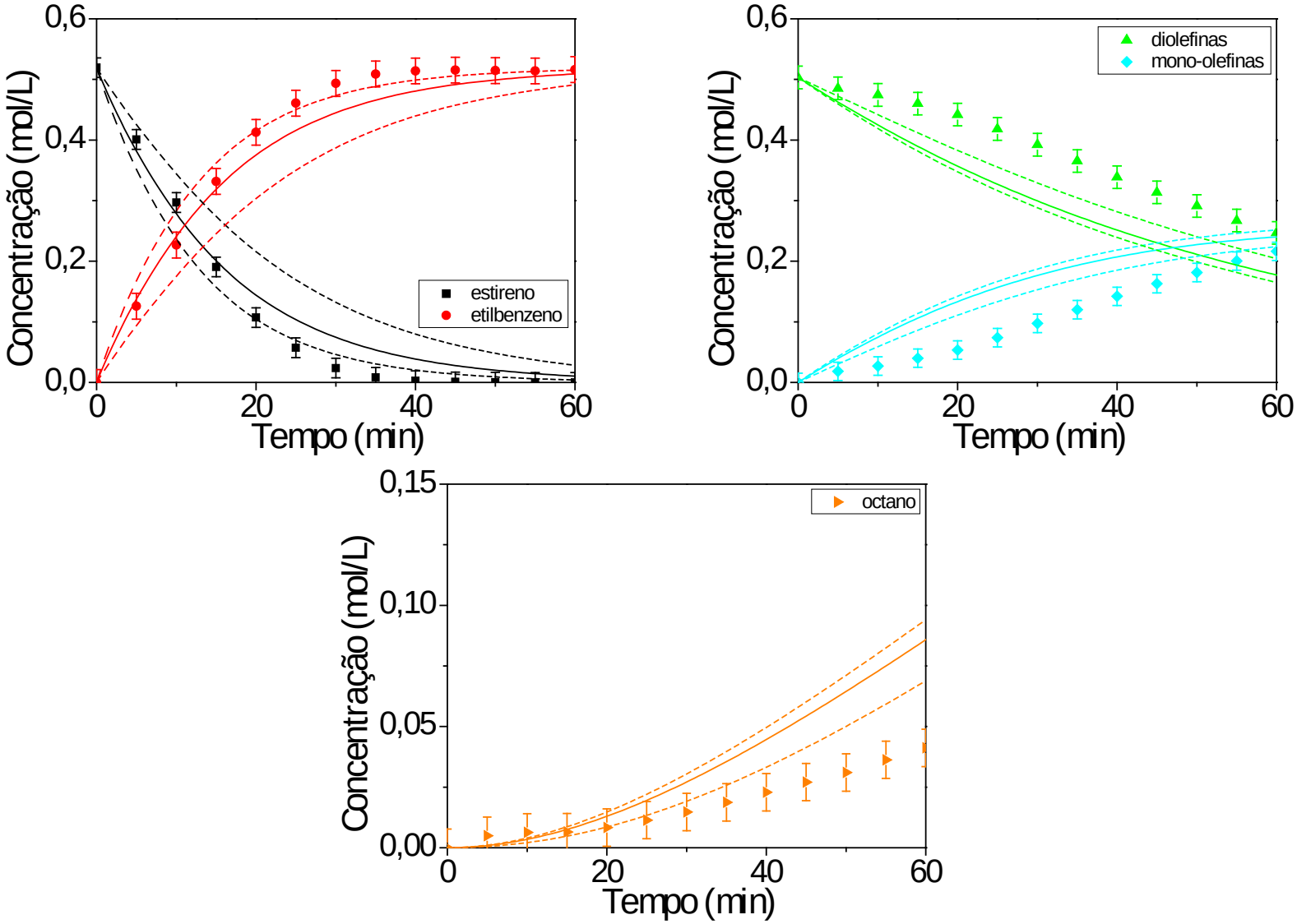


Figura G-2: Predição do modelo para condição de 60 °C e 35 bar.

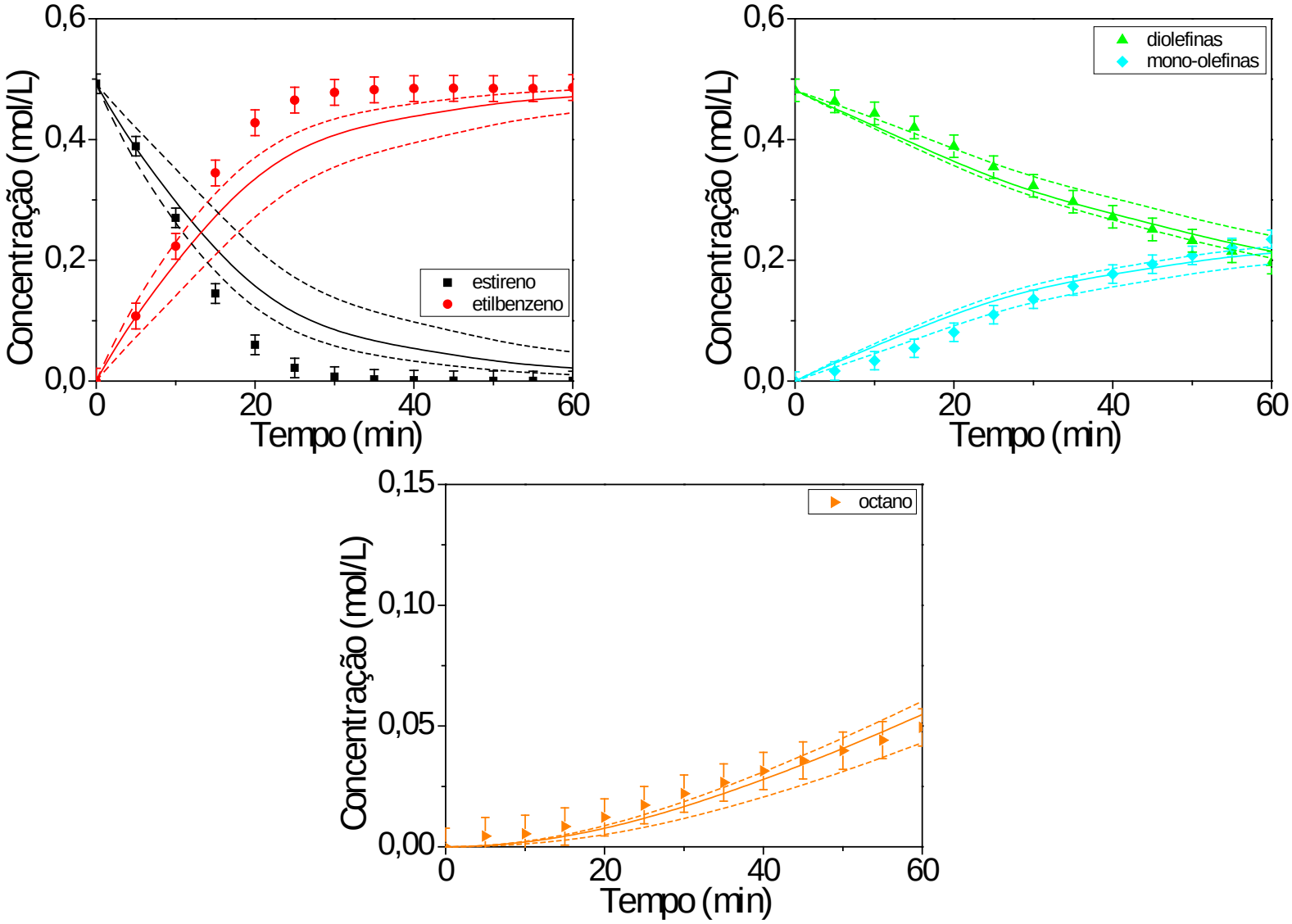


Figura G-3: Predição do modelo para condição de 60 °C e 45 bar.

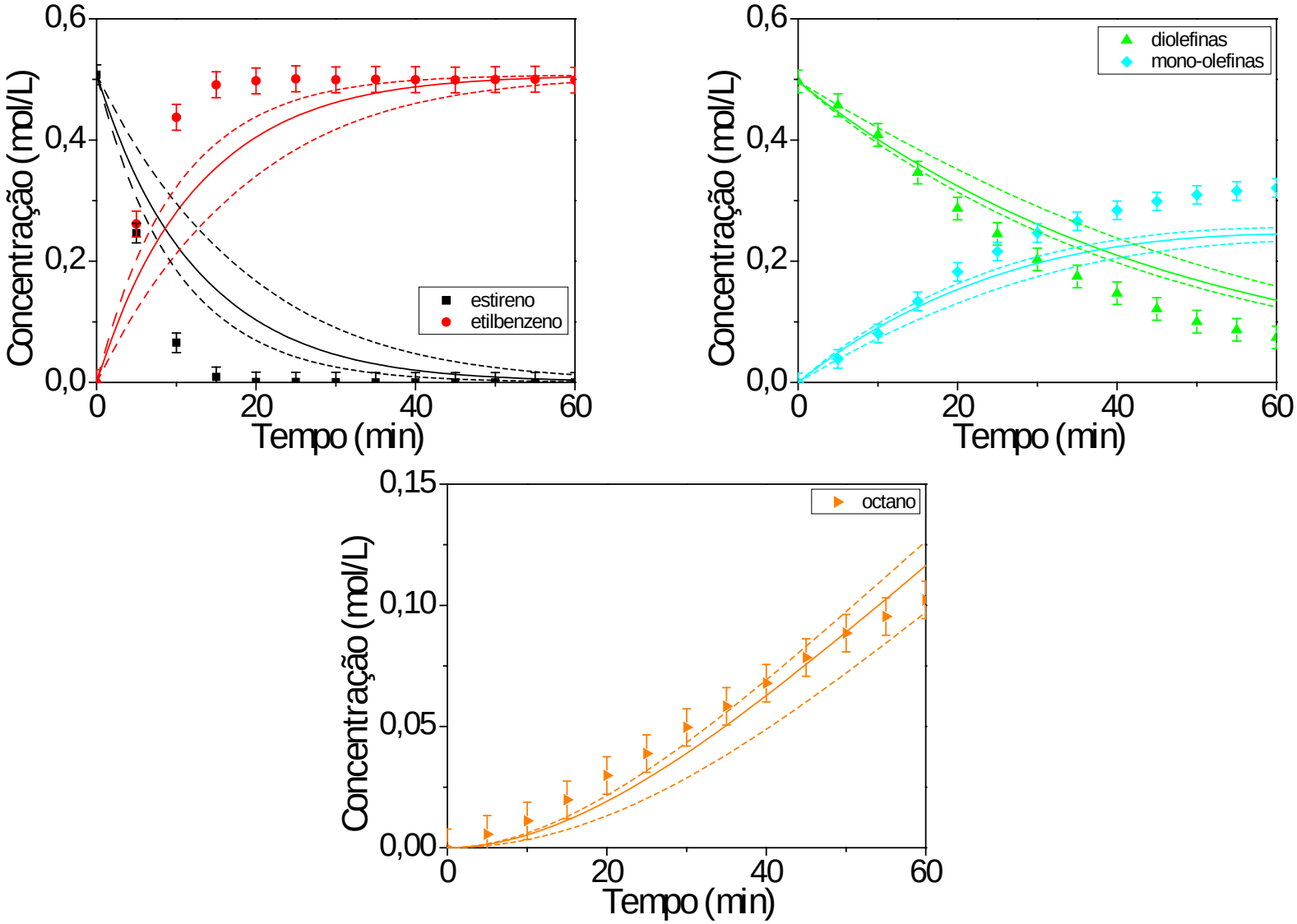


Figura G-4: Predição do modelo para condição de 60 °C e 55 bar.

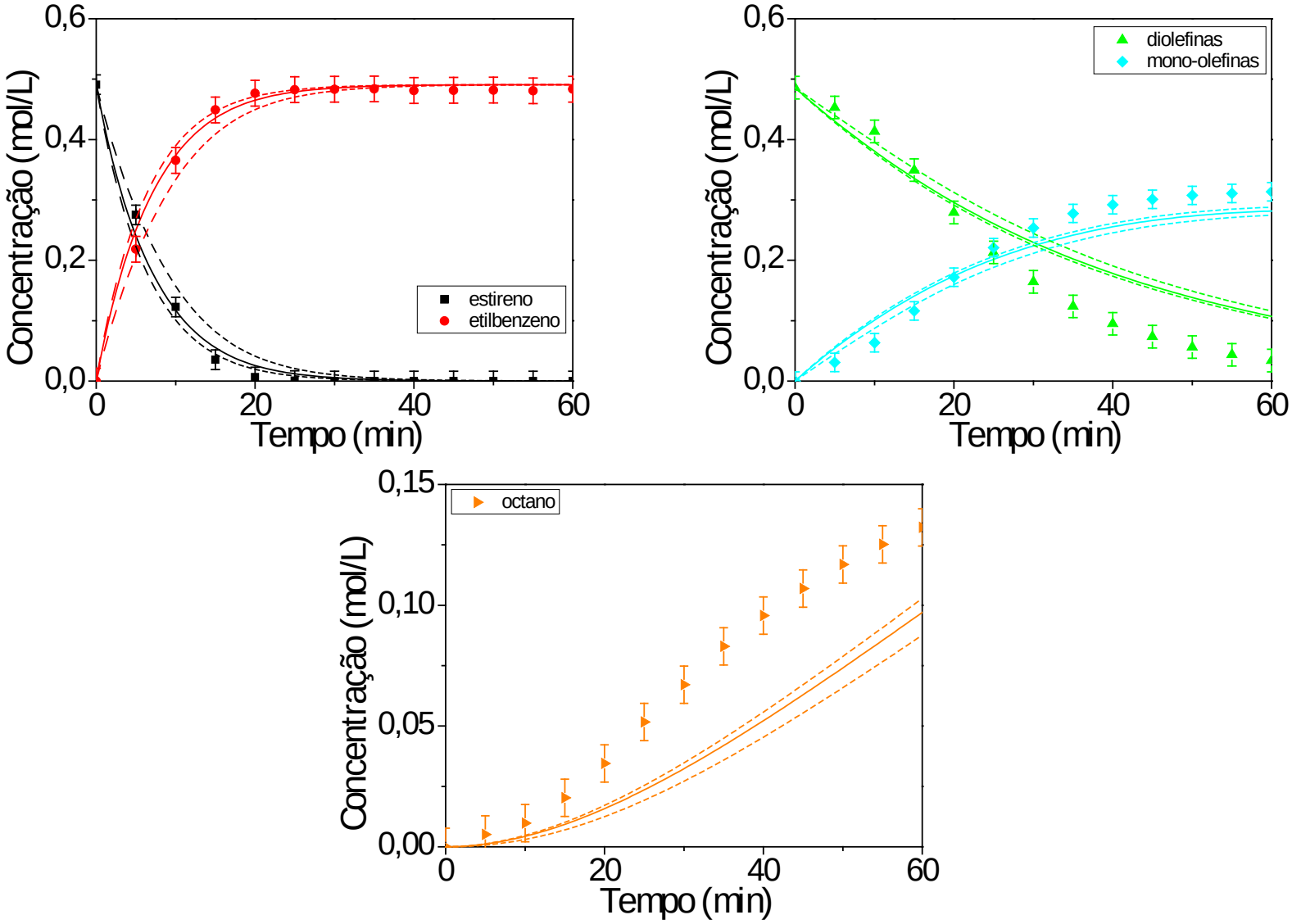


Figura G-5: Predição do modelo para condição de 80 °C e 25 bar.

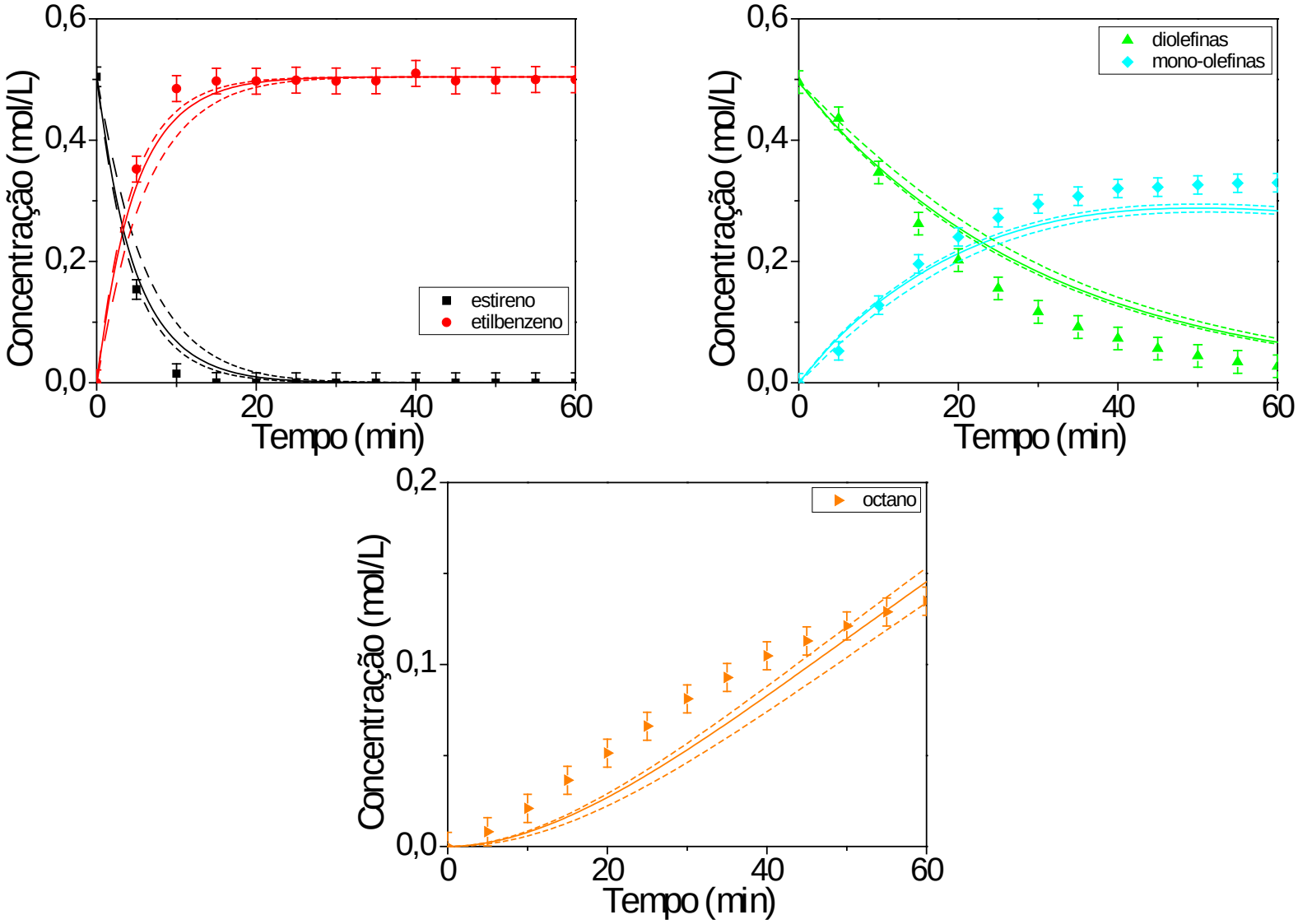


Figura G-6: Predição do modelo para condição de 80 °C e 45 bar.

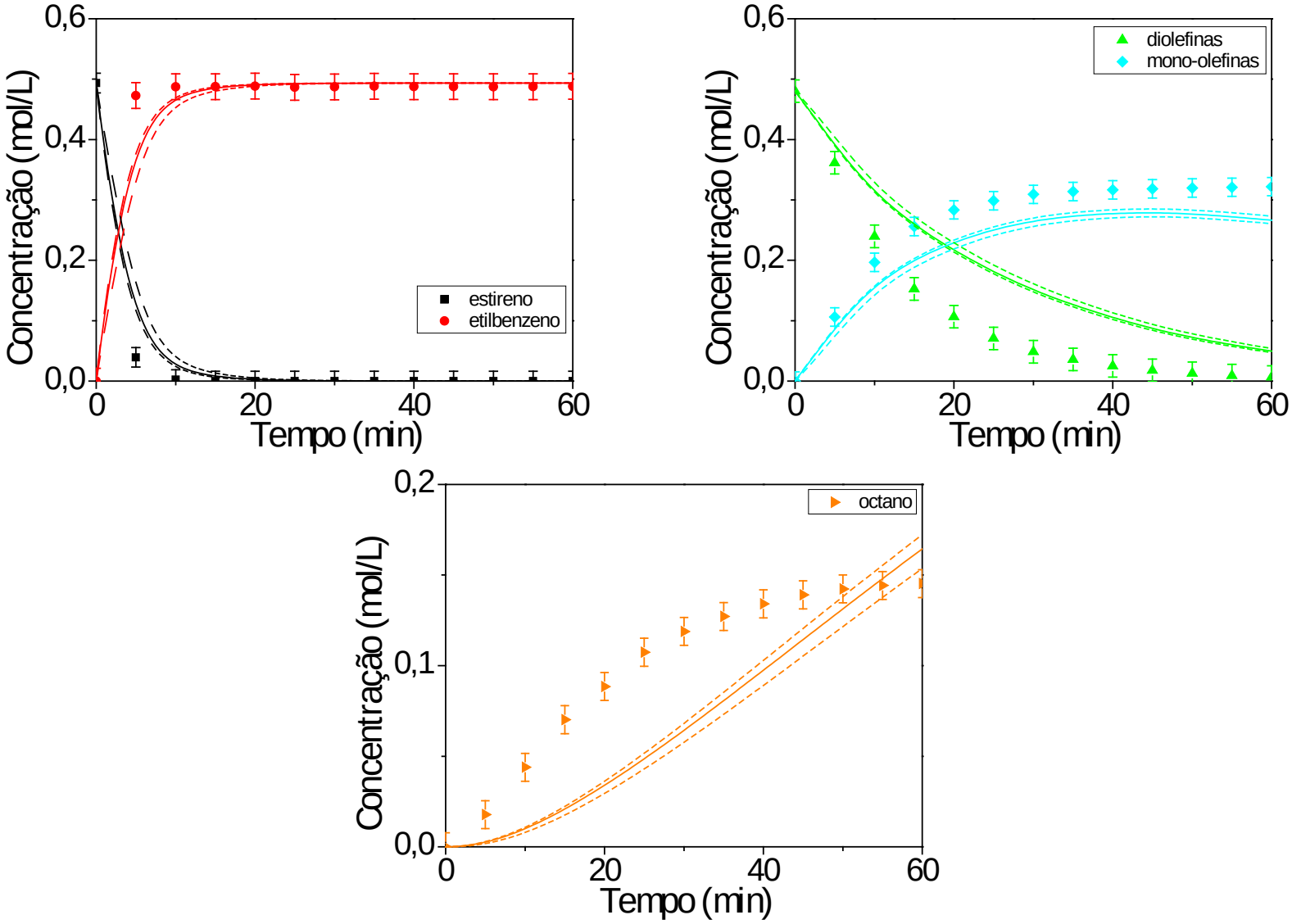


Figura G-7: Predição do modelo para condição de 80 °C e 55 bar.

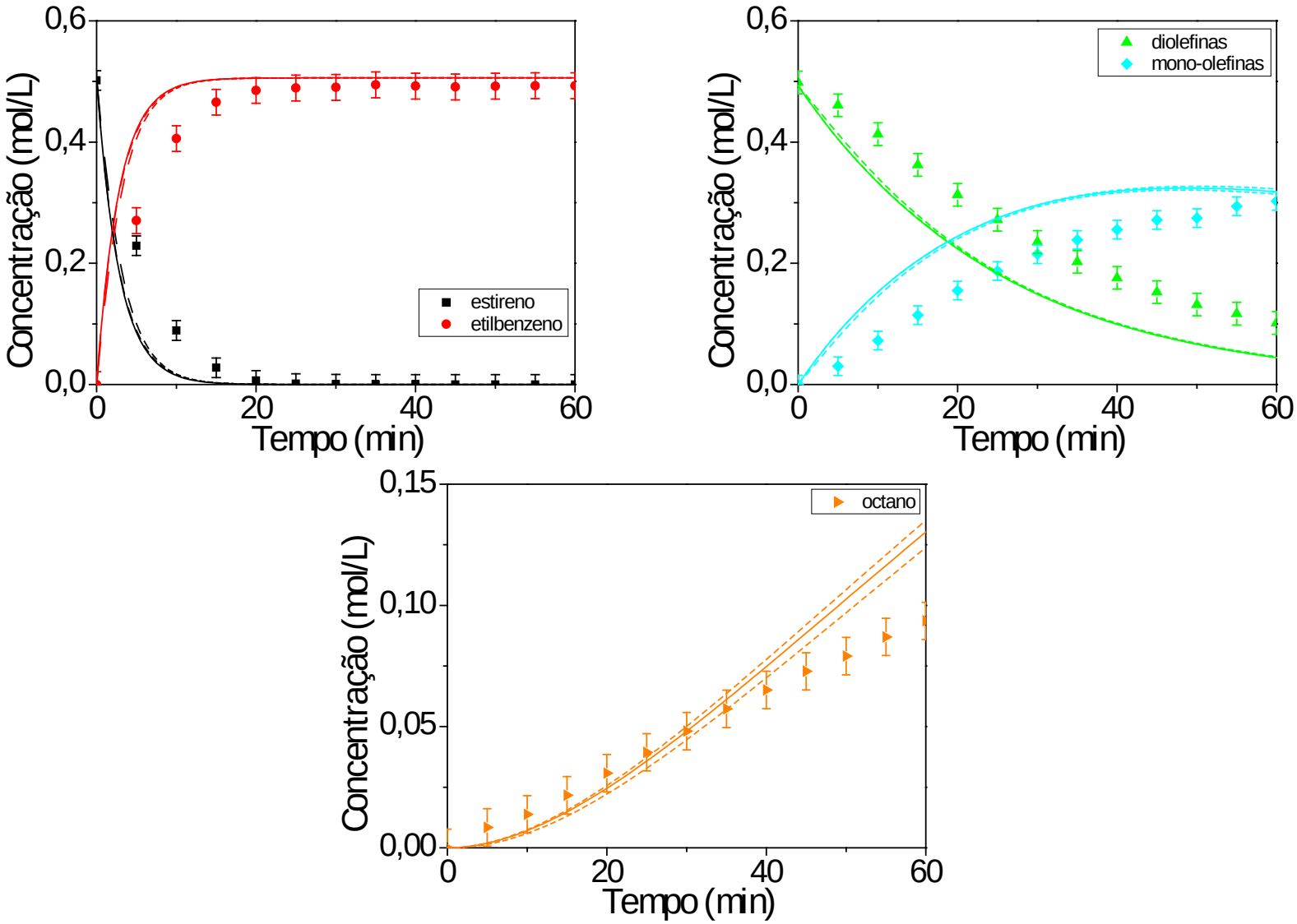


Figura G-8: Predição do modelo para condição de 100 °C e 25 bar.

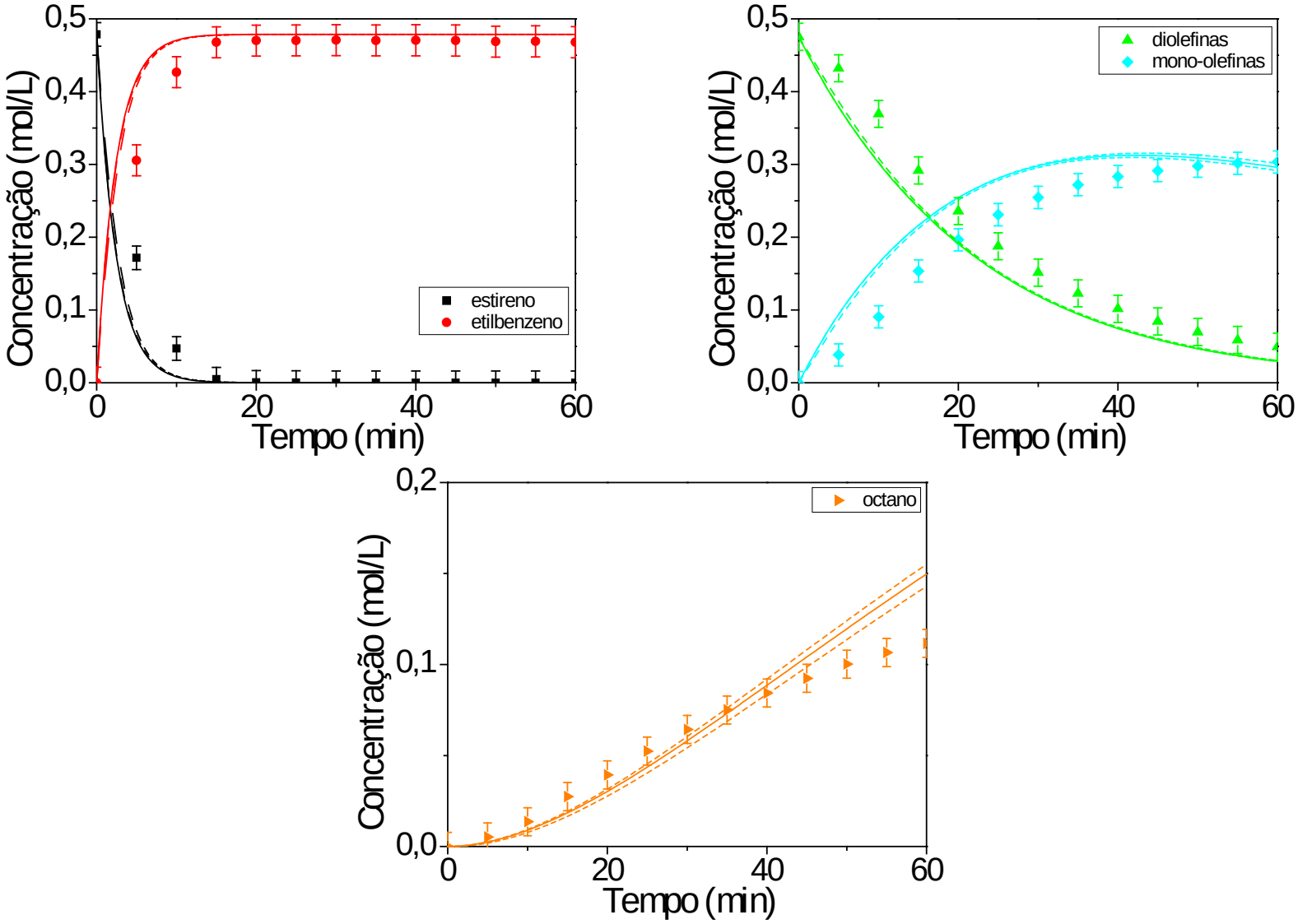


Figura G-9: Predição do modelo para condição de 100 °C e 35 bar.

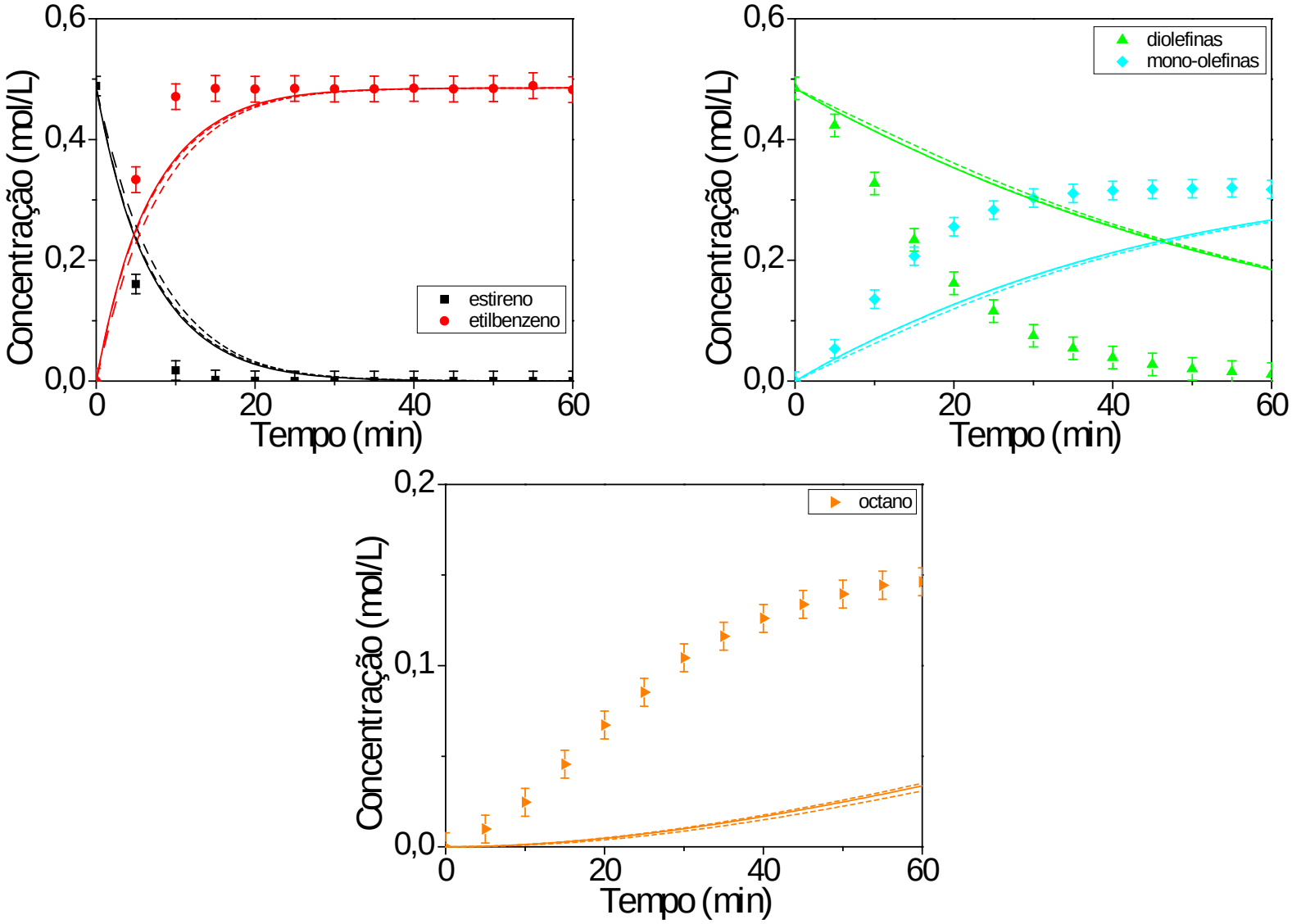


Figura G-10: Predição do modelo para condição de 100 °C e 45 bar.

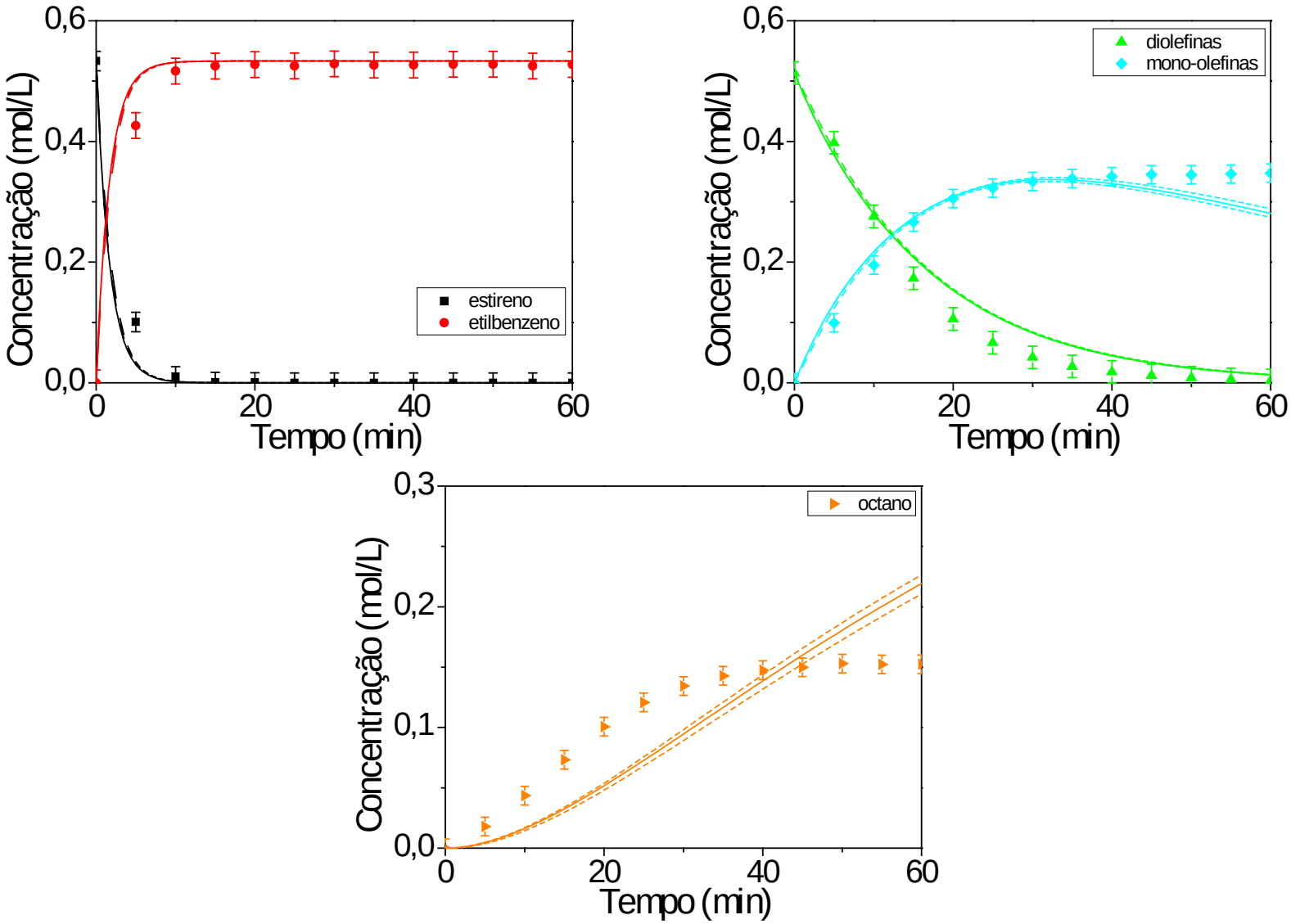


Figura G-11: Predição do modelo para condição de 100 °C e 55 bar.