



Hidrogenação de Gasolina de Pirólise Utilizando Catalisadores Pd/xZrO₂/Al₂O₃

Gabriel Rosa dos Santos

Projeto Final de Curso

Orientadores

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

Alexandre Barros Gaspar, D. Sc.

Julho de 2007

Hidrogenação de Gasolina de Pirólise Utilizando Catalisadores Pd/xZrO₂/Al₂O₃

Gabriel Rosa dos Santos

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química,
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Alexandre Castro Leiras Gomes, D.Sc.

Caetano Moraes, Ph.D.

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D.Sc.

Orientado por:

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

Alexandre Barros Gaspar, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2007

dos Santos, Gabriel Rosa.

Hidrogenação de Gasolina de Pirólise Utilizando Catalisadores Pd/xZrO₂/Al₂O₃
Gabriel Rosa dos Santos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2007.

vii, 52 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2007.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva e Alexandre Barros Gaspar.

1. Gasolina de Pirólise. 2. Hidrogenação. 3. Paládio. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Mônica Antunes Pereira da Silva e Alexandre Barros Gaspar I. Título.

...a Deus, razão do meu viver; e aos meus pais, Haroldo e Miria, pela dedicação, amor e carinho.

A ciência incha, mas o amor edifica.

I Coríntios 8:1b

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me permitiu lutar por este sonho.

Aos meus pais, Haroldo e Miria, que com todo o amor me ensinaram o valor da educação e a maneira honrosa de se alcançar um sonho.

Às minhas irmãs, Grasiela e Mariana, pelo carinho e amor.

À minha, por hora, namorada; brevemente noiva e futuramente esposa Priscila Gaspar Morais, por compreender minha ausência.

Aos meus amigos, que com sabedoria sempre estiveram ao meu lado para parabenizar, aconselhar, compartilhar, corrigir...

Aos mestres da Escola de Química pela qualidade no ensino e pela dedicação em tornar os seus alunos grandes profissionais.

Aos companheiros de trabalho do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, Roberta, Raquel, Thais, Michelle, Leonardo, André e Diogo pela ajuda diária.

Aos meus orientadores e mestres, Mônica Antunes Pereira da Silva e Alexandre Barros Gaspar, pela dedicação e pelos ensinamentos transmitidos ao longo desses dois últimos anos.

Ao Núcleo de Catálise da COPPE/UFRJ pelas análises de caracterização dos catalisadores.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

HIDROGENAÇÃO DE GASOLINA DE PIRÓLISE UTILIZANDO CATALISADORES Pd/xZrO₂/Al₂O₃

Gabriel Rosa dos Santos

Julho, 2007

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

Alexandre Barros Gaspar, D. Sc.

Catalisadores à base de paládio suportados em ZrO₂ e xZrO₂/Al₂O₃ (x = 0, 10 e 20% p/p) foram preparados e caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia de reflectância difusa, redução a temperatura programada e quimissorção dinâmica de H₂.

Os catalisadores foram avaliados na hidrogenação de uma mistura modelo, representativa de gasolina de pirólise, contendo estireno, 1,7-octadieno, 1-octeno e dicitlopentadieno, em reator batelada operando a 30 bar e 60 °C. Os catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/10ZrO₂/Al₂O₃ foram testados em pressões de hidrogênio entre 10 e 40 bar. Os dados cinéticos foram ajustados via modelos de lei de potência e de Langmuir-Hinshelwood.

O catalisador Pd/Al₂O₃ apresentou maiores dispersão metálica e atividade na hidrogenação. Embora tenha ocorrido redução de paládio a temperaturas mais elevadas e nenhum consumo de H₂ a temperatura ambiente, o catalisador Pd/ZrO₂ apresentou a menor dispersão, atribuída à menor interação Pd-ZrO₂. A taxa inicial de hidrogenação do estireno foi a maior comparativamente a dos demais componentes. O modelo de primeira ordem foi o que melhor se ajustou à hidrogenação do estireno e do DCPD para os catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/10ZrO₂/Al₂O₃. Para o 1-octeno e 1,7-octadieno nenhum modelo testado ajustou bem os dados experimentais. Os resultados sugerem que na hidrogenação de 1,7-octadieno a octano ocorre uma reação em série, com o 1-octeno como intermediário.

ÍNDICE

1- Introdução.....	2
2- Objetivos.....	4
3- Revisão Bibliográfica	4
3.1- Refino	4
3.2- Hidrorrefino de Frações de Petróleo	6
3.3- Gasolina de Pirólise (PYGAS).....	9
3.4- Hidrogenação de PYGAS.....	12
3.5- Catalisadores	18
4- Materiais e Métodos.....	18
4.1- Preparo dos Suportes e Catalisadores	18
4.2- Caracterização dos Catalisadores	19
4.2.1- Análise de superfície específica (BET)	19
4.2.2- Fluorescência de raios-X (FRX).....	20
4.2.3- Difração de raios-X (DRX).....	20
4.2.4- Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	21
4.2.5- Redução a temperatura programada (TPR).....	21
4.2.6- Quimissorção dinâmica de H ₂	22
4.2.7- Distribuição de tamanhos de partículas.....	23
4.3- Hidrogenação da Mistura Modelo	24
4.3.1- Descrição da Unidade	24
4.3.2- Mistura Modelo	25
4.3.3- Testes Catalíticos	25
4.3.4- Taxas Iniciais	26
4.3.5- Modelagem Cinética.....	28
5- Resultados e Discussão	34
5.1- Caracterização dos Catalisadores	34
5.2- Testes Catalíticos	41
6- Conclusões.....	49
7- Sugestões.....	50
8- Referências Bibliográficas	50

1- Introdução

Dados de 2004 mostram que 80% da energia utilizada no mundo se originam de combustíveis não-renováveis, onde o petróleo representa 35,3%, o gás natural 21,1% e o carvão 23,2% [1].

Na Figura 1 está apresentada a matriz energética brasileira. Segundo dados de 2005, 55% da energia utilizada se originam de combustíveis não renováveis, sendo o petróleo responsável por 39% [2].

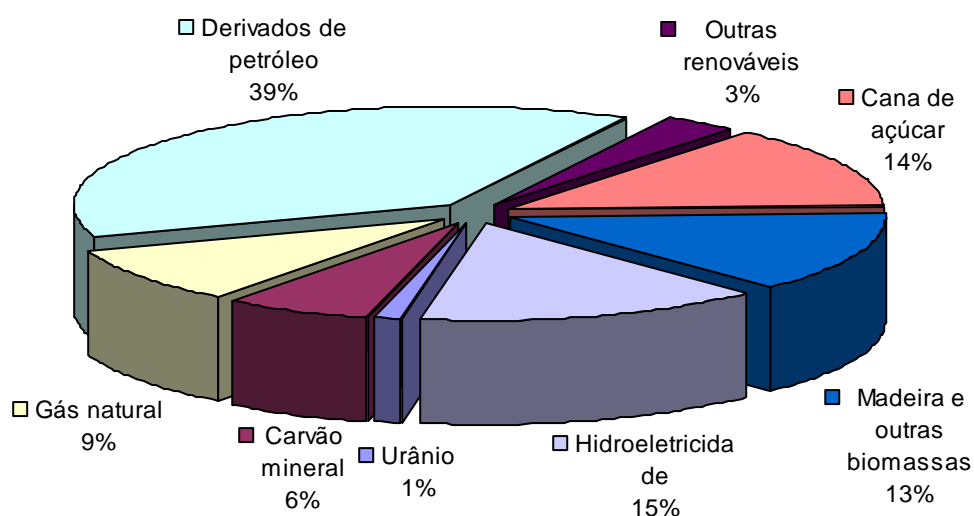


Figura 1. Matriz energética brasileira.

O petróleo é uma matéria-prima essencial à vida moderna, sendo o componente básico de mais de 6.000 produtos. Dele se produz gasolina, combustível de aviação, GLP, lubrificantes, borrachas, plásticos, tecidos sintéticos, tintas - e até mesmo, energia elétrica. O petróleo, no estado em que é extraído do solo, tem poucas aplicações práticas, servindo quase que tão somente como óleo combustível. Para que tenha seu potencial energético plenamente aproveitado e possa ser também utilizado como fonte de matérias-primas, é necessário que seja realizado seu desmembramento em cortes, com padrões pré-estabelecidos para determinados objetivos. Esta etapa é denominada de refino do petróleo.

A legislação ambiental apresenta restrições cada vez mais severas quanto à produção e comercialização de derivados de petróleo, particularmente

em relação aos combustíveis automotivos, como gasolina e óleo diesel. Para o setor da indústria ligado ao refino do petróleo, o atendimento a estas restrições significa aumento de custo no processamento de combustíveis, sem, necessariamente, repassá-lo ao consumidor final. Com isso, a indústria de refino se vê obrigada a operar em condições ótimas para evitar redução nas margens de lucro [3, 4].

De modo a atender as exigências da legislação ambiental, o principal processo industrial consiste no hidrotreamento (HDT) de seus cortes [3,4]. Este processo de hidrogenação é realizado em altas temperatura e pressão, empregando catalisadores heterogêneos, visando remover compostos sulfurados e nitrogenados bem como reduzir os teores de aromáticos policondensados [3].

As restrições da legislação ambiental permitem a incorporação à gasolina e ao óleo diesel, de subprodutos, que anteriormente, eram usados na geração de vapor ou integrados à cadeia de comercialização de derivados de petróleo. Um exemplo é o processo de pirólise para produção de olefinas monoméricas pelas centrais petroquímicas, que gera hidrocarbonetos na faixa de destilação da gasolina. Este subproduto é conhecido como gasolina de pirólise, ou PYGAS. Frações da PYGAS permitem obter produtos com alta octanagem, que para serem incorporados à gasolina automotiva, ainda necessitam sofrer processos de hidrotreamento para alcançar especificações de qualidade e preencher requisitos ambientais [5].

A Comunidade Européia estabeleceu no Auto Oil Program de 2004, regras para a redução dos teores de aromáticos na gasolina automotiva de 42 para 35% em volume em 2005. Visto que a gasolina de pirólise representa grande fonte de aromáticos, seu uso passará a ser limitado no bloco econômico. Há, porém, uma estimativa de aumento do consumo e produção de etileno e propileno para os próximos anos, gerando automaticamente grandes volumes de gasolina de pirólise. É neste contexto, que se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias de adequação da PYGAS às regulamentações brasileiras bem como as européias sendo esta a principal motivação do presente projeto [6].

Assim o objetivo central deste trabalho foi estudar a hidrogenação de uma mistura modelo de hidrocarbonetos em um reator batelada a 30 bar e

60°C contendo estireno, 1,7-octadieno, 1-octeno e dicitlopentadieno utilizando catalisadores à base de paládio suportados em ZrO_2 e $xZrO_2/Al_2O_3$ ($x = 0, 10$ e 20% p/p).

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia de reflectância difusa, redução a temperatura programada, quimissorção dinâmica de H_2 , fluorescência de raios-X e análise de superfície específica (BET).

2- Objetivos

Os objetivos específicos deste projeto foram:

- ✓ Preparar catalisadores $Pd/xZrO_2/Al_2O_3$ utilizando o óxido de zircônio (ZrO_2) de alta superfície específica;
- ✓ Caracterizar os catalisadores através de técnicas físico-químicas;
- ✓ Estudar o desempenho dos catalisadores preparados na hidrogenação de uma mistura representativa de gasolina de pirólise;
- ✓ Avaliar o efeito da pressão na atividade catalítica para a hidrogenação;
- ✓ Obter um modelo cinético que melhor represente os resultados experimentais obtidos.

3- Revisão Bibliográfica

3.1- Refino

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos, composta de diversos tipos de moléculas formadas por átomos de hidrogênio e carbono e, em menor parte, de oxigênio, nitrogênio e enxofre, combinados de forma variável, conferindo características diferenciadas aos diversos tipos encontrados na natureza.

O refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados. Ele começa pela destilação atmosférica, que consiste no fracionamento do óleo cru a ser processado em toda e qualquer refinaria. Tal operação é realizada em colunas de fracionamento, de dimensões variadas, que possuem vários estágios de separação, um para cada fração desejada.

O petróleo, proveniente dos tanques de armazenamento, é pré-aquecido e introduzido numa torre de destilação atmosférica. Os derivados deste fracionamento são, principalmente, gás, GLP, nafta, gasolina, querosene, óleo diesel e resíduo atmosférico. Tais frações, retiradas ao longo da coluna em seus vários estágios de separação, deverão ser tratadas, para se transformarem em produtos finais, ou ser enviadas como matéria-prima para outros processos de refino, que as beneficiarão.

O resíduo atmosférico, fração mais pesada obtida no fundo da torre de destilação atmosférica, após novo aquecimento, é submetido a um segundo fracionamento, agora sob vácuo, no qual são gerados cortes de gasóleos e um resíduo de vácuo, conhecido como óleo combustível.

As frações geradas na torre de destilação a vácuo são utilizadas como cargas de outros processos de refino que visam, principalmente, a obtenção de produtos de menor peso molecular e maior valor agregado. Exemplos clássicos desses processos são o craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) de gasóleos de vácuo, que apresenta como principais produtos o GLP e a gasolina, e o coqueamento de resíduo de vácuo, que gera GLP, nafta e óleo diesel. As correntes obtidas nesses processos de craqueamento (catalítico, no primeiro exemplo, e térmico, no segundo) são também enviadas para unidades de tratamento, onde se transformam em produtos acabados [7].

Na Figura 2 está representado um fluxograma contendo as principais etapas do refino de petróleo.

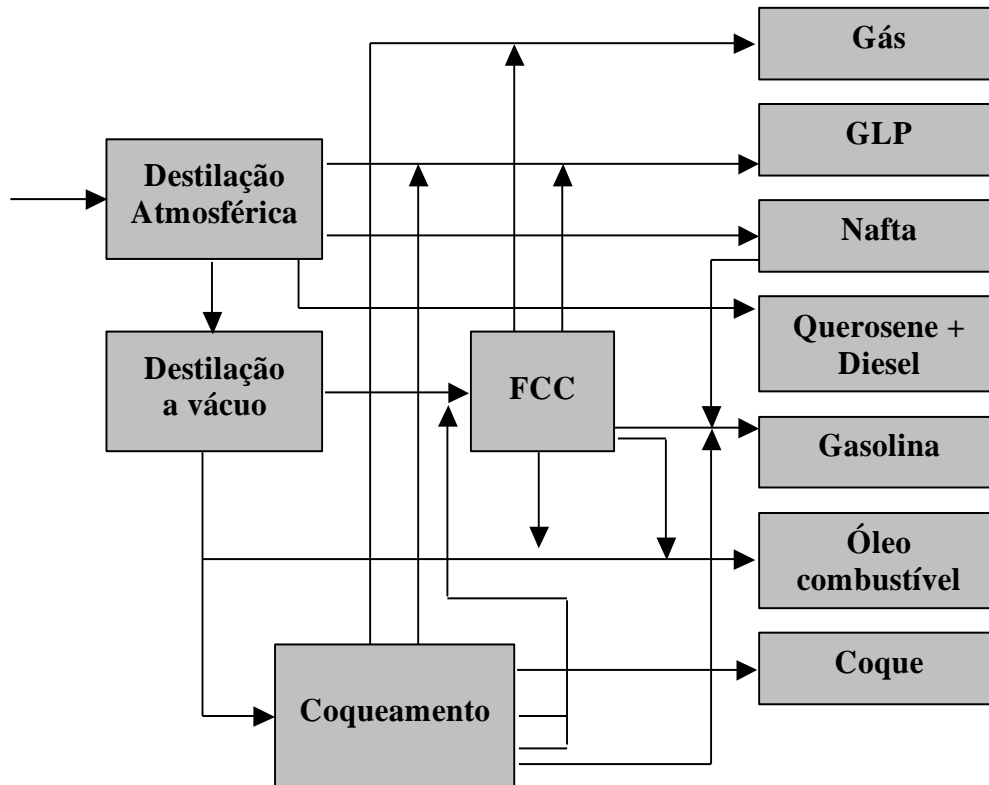


Figura 2. Principais etapas do refino de petróleo.

3.2- Hidrorrefino de Frações de Petróleo

O processo de hidrorrefino consiste na hidrogenação de frações de petróleo em presença de um catalisador. São basicamente duas as aplicações mais importantes desta etapa do refino, que se subdivide em processo de Hidroconversão e de Hidrotratamento. O processo de Hidroconversão é usado no processamento de cargas pesadas para produção de frações mais leves do que a carga, com melhoria da qualidade da fração não convertida. A utilização do Hidrotratamento é de fundamental importância na produção de óleos lubrificantes de alta qualidade e especificação de combustíveis como querosene de aviação e diesel, tendo em vista a obtenção de petróleos com mais altos teores de impurezas e cresce o grau de exigência do consumidor.

O hidrotreatamento (HDT) de frações de petróleo tem o objetivo de remover compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais pesados, bem como estabilizar as correntes por hidrogenação de compostos insaturados.

Este processo tornou-se extremamente importante para atender a crescente demanda de combustíveis com baixo teor de impurezas, que vem sendo criada pelo desejo da sociedade em melhorar a qualidade do meio ambiente e obter produtos menos poluentes.

A indústria de refino realiza o hidrotreatamento de cargas basicamente por dois motivos: obter a especificação de produtos, através de diversas reações de hidrogenação, e para obter a proteção de catalisadores de diversos processos através do pré-tratamento da carga, já que compostos nitrogenados e sulfurados são venenos para vários catalisadores.

São várias as reações que podem ocorrer simultaneamente no processo de Hidrorrefino, a saber:

- ✓ hidrogenação de olefinas (HO);
- ✓ hidrodessulfurização (HDS);
- ✓ hidrodessoxigenação (HDO);
- ✓ hidrodessnitrogenação (HDN);
- ✓ hidrogenação de aromáticos (HDA),
- ✓ hidrodessmetalização (HDM) e
- ✓ hidrocraqueamento (HC).

As condições operacionais e as características da carga, bem como o tipo de catalisador, são fatores que determinam as reações mais importantes do sistema [8]. As reações de hidrogenação de aromáticos, hidrodessnitrogenação e hidrodessulfurização estão apresentadas com mais detalhes abaixo por serem as mais importantes para o petróleo nacional.

HDA:

Novas especificações no que diz respeito à comercialização de combustíveis estão sendo introduzidas em muitos países para minimizar a poluição ambiental, tornando obrigatórios baixos teores de enxofre (0,05% p/p) e aromáticos (20-25%). Conseqüentemente, processos para diminuição de aromáticos na destilação têm recebido maior atenção nos últimos anos. O processo responsável pela redução de aromáticos no óleo é o HDA

(hidrodesaromatização). Sendo as reações de hidrogenação de aromáticos as mais lentas do processo de hidrotratamento, os produtos finais das reações de remoção de heteroátomos (S, N), isto é H₂S e NH₃, presentes no meio reacional, podem afetar a cinética do HDA. Análises de componentes aromáticos no diesel mostraram que compostos com um ou dois anéis constituem a maior fração de aromáticos. Portanto, a hidrogenação de aromáticos de um anel é a chave para a produção de combustíveis com baixo teor de aromáticos [9].

HDN:

Os compostos nitrogenados são causadores de instabilidade quanto à oxidação em produtos de petróleo, conduzindo à formação de borras durante a estocagem. Além disso, compostos com nitrogênio básico podem causar severo envenenamento nos catalisadores utilizados no processamento de petróleo, destruindo permanentemente os sítios ácidos de zeólitas (componente de catalisadores de craqueamento) e de outros catalisadores de natureza ácida (como os de reforma e hidrocrackeamento). O nitrogênio existe principalmente em óleos crus como moléculas aromáticas poli-nucleares (PNAs). Estas moléculas estão presentes nas frações mais pesadas do óleo cru, como os destilados médios, e os gasóleos atmosféricos e de vácuo, assim como resíduos. Grande parte destas frações passa por reações catalíticas, como o FCC, para aumentar a quantidade e a qualidade da gasolina produzida. O teor de nitrogênio da carga desses processos deve ser mantido a níveis toleráveis (menor que 1ppm), para evitar a redução do tempo de vida dos catalisadores. Hidrodesnitrogenação é um processo de hidrotratamento no qual a remoção de nitrogênio é a meta principal. A principal reação dos compostos de nitrogênio no HDN é a saturação dos PNAs, com liberação de amônia. A amônia é removida facilmente da corrente de hidrocarbonetos com o uso de aminas. Os catalisadores mais utilizados nos processos de HDN são os sulfetos mistos de um metal do grupo VIB (Mo ou W) e um metal do grupo VIII (Co ou Ni), sendo mais comuns as combinações Co-Mo, Ni-Mo e Ni-W. O suporte mais empregado é a γ -alumina e freqüentemente são adicionados promotores para melhorar o desempenho, sendo mais comuns a sílica e o fósforo. O hidrotratamento é realizado em reatores de leito fixo. O modelo mais

comum é um reator com múltiplos leitos em três estágios, ou uma série de três reatores de leito fixo. Para cargas com alto teor de metais, um pré-tratamento é feito para remover os metais prejudiciais e proteger o catalisador. Há uma alimentação de hidrogênio entre cada leito catalítico para auxiliar no controle da temperatura do reator já que as reações são exotérmicas. Quando o HDN é o processo principal, a pressão é mantida entre 1200 e 2500psig, a temperatura entre 340°C e 440°C, e a LHSV (*velocidade espacial do líquido*) entre 0,5 e 4h⁻¹. A larga faixa para as condições operacionais é devida à dificuldade de remover o nitrogênio em cargas mais pesadas. Quando possível, a temperatura é mantida abaixo de 420°C a fim de minimizar reações de hidrocraqueamento.

HDS:

Os compostos sulfurados, além de serem fator de poluição ambiental via emissões de SO_x através da queima de combustíveis, são também causadores de corrosão. Além disso, são venenos para catalisadores metálicos, como os de platina, empregados na reforma catalítica de naftas para produção de aromáticos e gasolina de alta octanagem, e para os de níquel, empregados na produção de gás de síntese e hidrogênio via reforma a vapor de metano. O processo de hidrodessulfurização consiste na remoção de compostos sulfurados de frações de petróleo. Dentre estes compostos, os dibenzotiofenos, com grupo alquil próximo ao átomo de enxofre (4^a e 6^a posições), são os mais conhecidos. A reação de HDS resulta na produção de H₂S. Alta concentração de H₂S tende a inibir o processo de HDS em diferentes extensões, dependendo do tipo de alimentação e condições reacionais. Vários estudos reportados na literatura com reações modelo mostram que as reações de HDS são moderadamente afetadas pelo H₂S e que isto, em sistemas de reações complexos envolvendo várias etapas de hidrogenação, pode afetar a distribuição de produtos [10].

3.3- Gasolina de Pirólise (PYGAS)

Além de ser responsável pelos vários insumos para a indústria de polímeros, o craqueamento a vapor da nafta demonstrado na Figura 3 gera quantidades significativas de corrente na faixa de destilação da gasolina rica

em olefinas e aromáticos (*PYGAS*). Esta corrente está representada na Figura 3, como *PYGAS*.

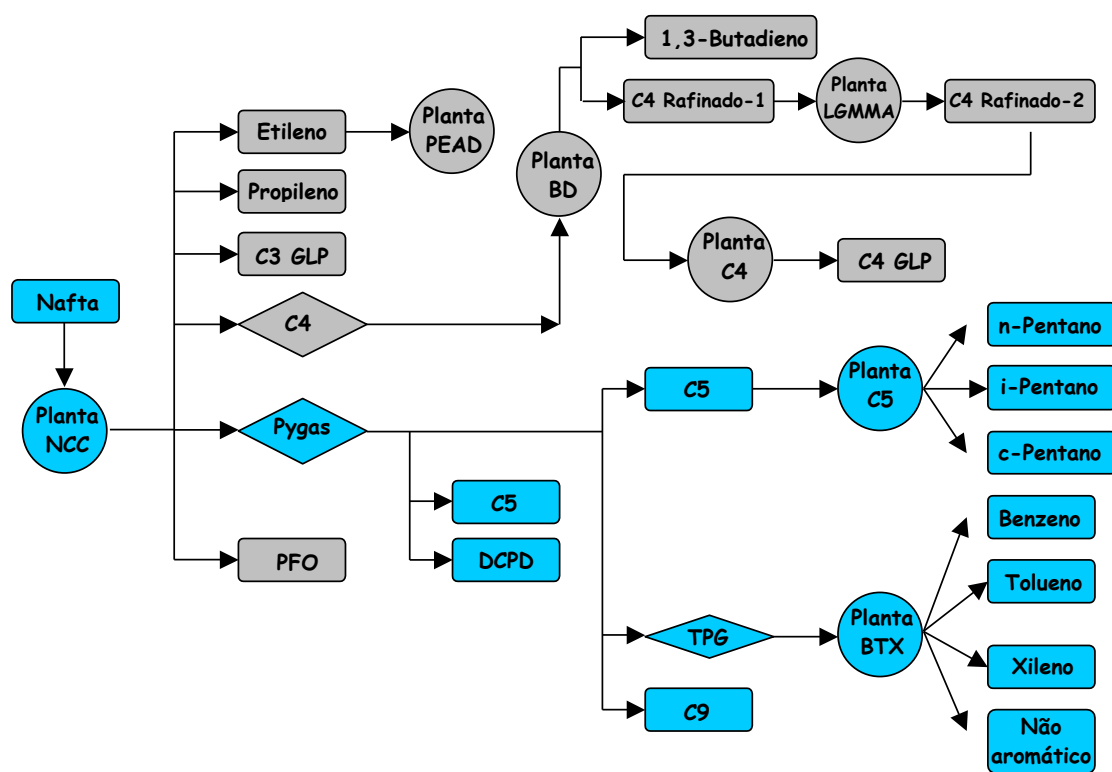


Figura 3. Fluxograma do craqueamento da nafta e seus produtos.

A *PYGAS* tem um número de octanas excelente devido ao alto teor de aromáticos e olefinas. Até recentemente, era utilizada no pool de gasolina após hidrogenação seletiva para eliminar compostos formadores de goma, como as diolefinas, compostos estirênicos e indenos. A tendência a um maior rigor na legislação ambiental em relação à gasolina, tem provocado, em outros países, a redução da quantidade de *PYGAS* no pool de gasolina [5]. As especificações europeias adotadas em 2005 limitaram ainda mais esta participação devido a: (i) alto teor de benzeno comparado ao limite máximo de 1% exigido ao pool; (ii) teor de enxofre geralmente maior que os 50 ppm exigidos; (iii) a *PYGAS* é rica em olefinas leves, que apresentam elevado MON (*Número de Octano Motor*).

A Tabela 1 mostra uma composição típica de *PYGAS* (rendimento típico da alimentação do craqueamento da ordem de 22% em peso).

Tabela 1. Composição típica da gasolina de pirólise

COMPONENTE	% EM PESO
Olefinas	5,5
Diolefinas	18,1
Parafinas e naftênicos	11,8
Benzeno	28,0
Tolueno	13,9
Xilenos	7,2
Estireno	3,0
Aromáticos C9+	12,5
Aromáticos Totais	64,6

O corte C5 pode ser separado dos aromáticos (C6+) após hidrogenação e enviada ao pool de gasolina. Esta prática é agora limitada devido à baixa octanagem desta corrente. Uma alternativa é enviar o corte C5, misturado à corrente de aromáticos, a um segundo estágio em unidade de hidrogenação dedicado à saturação de olefinas e hidrodessulfurização. Este esquema está apresentado na Figura 4 e resulta na completa saturação das olefinas de C5.

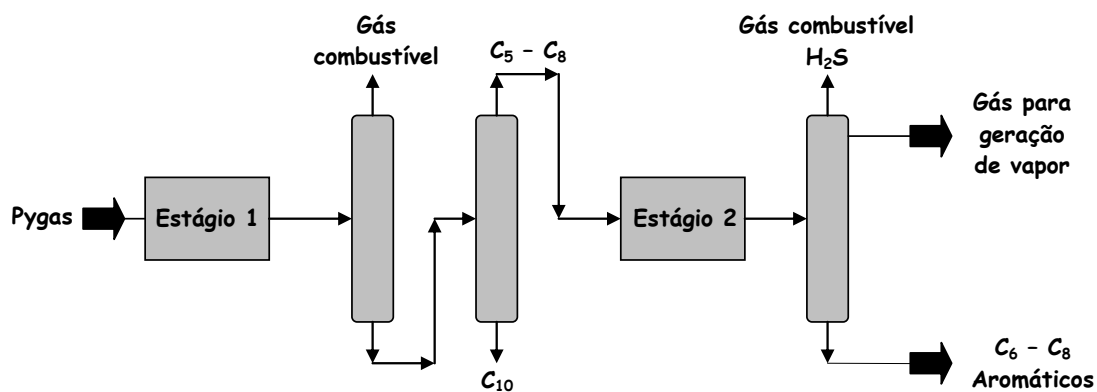


Figura 4. Fluxograma de hidrotreamento da gasolina de pirólise

A Figura 4 representa um típico processo de hidrotreamento de *PYGAS* admitindo, portanto, que frações C5 não foram previamente removidas. Esta representação também não descreve estruturas de reciclo, troca térmica e compressão de H₂. A corrente de *PYGAS* tratada por hidrogenação é representada por TPG (*PYGAS tratada*) na Figura 3. Após os dois estágios de

hidrotratamento, frações C5 podem ser removidas da TPG e recicladas à carga de pirólise de modo a aumentar o rendimento global do processo em olefinas leves.

A gasolina de pirólise contém cerca de 60% em peso de aromáticos (C6 a C10), dos quais, metade é benzeno, sendo uma excelente alimentação (após remoção de olefinas e enxofre) para processos de destilação extrativa. O corte C7+ apresenta RON (Número de Octano Pesquisa) de 102 e MON (Número de Octano Motor) de 88, sendo vantajosa a sua utilização no pool de gasolina, após hidrodessulfurização. Em caso de demanda alta de benzeno, este corte pode ser hidrodealquilado para converter os alquilbenzenos em benzenos [6].

Em suma, há enorme gama de opções de processos de acordo com as flutuações de mercado e especificações para o pool de gasolina. A necessidade de projeto baseado em modelos demanda uma caracterização química destas correntes e a existência de dados cinéticos do processo levantados experimentalmente.

3.4- Hidrogenação de PYGAS

Lepadat e col. [11] testaram os catalisadores industriais Pd/Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃ e o catalisador Ni/Al₂O₃ preparado em laboratório na hidrogenação de PYGAS. A reação foi realizada em uma unidade piloto nas temperaturas de 60, 80 e 120 °C, pressão de 25 bar, LHSV iguais a 2, 3, e 5 h⁻¹, e uma razão H₂/mistura variando de 150 a 200 NL/L. Para o catalisador Ni/Al₂O₃ foi observado um decréscimo na concentração de dienos (expressado em número de dienos) e olefinas (expressado em número de bromo) de 19,8 na mistura inicial para 0,43 no produto, e 60,5 para 18,8, respectivamente.

Medeiros e col. [12] estudaram os efeitos da temperatura e da velocidade espacial na conversão de estireno, dienos e olefinas em reator contínuo utilizando catalisador comercial Pd/Al₂O₃ com teor de Pd de 0,3% p/p. A partir de 120 experimentos de hidrogenação com uma mistura modelo de PYGAS contendo cinco componentes foi desenvolvido um modelo cinético para o primeiro estágio do processo de hidrogenação de PYGAS. Foram estimados cinco constantes cinéticas e dez constantes de adsorção de Langmuir a 40, 50, 60, 70 e 100 °C. Com os valores estimados foi gerado um modelo de

Arrhenius. Estes parâmetros e modelos são úteis na realização de projetos de reatores industriais de hidrogenação de PYGAS.

Zhou e col. [13] investigaram a hidrogenação seletiva da gasolina de pirólise utilizando catalisador de Pd/Al₂O₃ em reator semibatelada com agitação. Foi avaliada a conversão de estireno, ciclopentadieno, ciclopenteno e 1-hexeno variando a temperatura de 40 a 70 °C e a pressão total de 2 a 5 MPa. As taxas de reação das diolefinas foram maiores que as das monoolefinas. Os dados experimentais foram ajustados satisfatoriamente a um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. Foram determinados os parâmetros cinéticos e de adsorção utilizando o método de Runge-Kutta.

Cao e col. [14] investigaram a hidrogenação da gasolina de pirólise utilizando catalisador de Pd/Al₂O₃ em reator semibatelada com agitação variando temperatura e pressão. Foi adotado como modelo da gasolina de pirólise uma mistura contendo ciclopentadieno, estireno, 1-hexeno e n-heptano. As taxas de reação das diolefinas foram maiores que as das monoolefinas. Foi proposto um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood e os parâmetros cinéticos foram estimados através de uma regressão não linear.

Sk Corporation desenvolveu uma tecnologia denominada APUSM para utilização da gasolina de pirólise baseada em um processo catalítico para produção de benzeno, tolueno, xileno e gás liquefeito do petróleo utilizando catalisadores bifuncionais metal/zeólita. Neste processo os hidrocarbonetos não aromáticos presentes na gasolina de pirólise são seletivamente convertidos em uma corrente rica em gás liquefeito de petróleo, e os compostos aromáticos são convertidos em BTX. Como resultado, os rendimentos de BTX e GLP aumentam em comparação com o processo convencional que se baseia na extração com solventes. A corrente de BTX gerada neste processo pode ser enviada diretamente para uma unidade de destilação. As monoolefinas e diolefinas presentes na gasolina de pirólise devem ser removidas via hidrogenação para evitar polimerização [15].

Lv e col. [16] prepararam e caracterizaram o catalisador Pd/MCM-41 e a performance catalítica foi avaliada na hidrogenação seletiva de gasolina de pirólise utilizando pressão de 2,0 MPa e temperatura entre 35 e 70 °C. O catalisador apresentou alta estabilidade térmica e sítios ácidos fracos. O catalisador exibiu atividade relativamente alta e baixa formação de goma

durante o estágio de hidrogenação.

Li e col. [17] estudaram a hidrogenação de PYGAS utilizando o catalisador industrial Co-Mo/Al₂O₃. Foi utilizado um reator tubular de leito fixo variando a pressão entre 2,0 MPa e 4,0 MPa, temperatura entre 250 e 370 °C, relação molar entre hidrogênio e gasolina de pirólise de 1,5 a 3,5. A mistura modelo era constituída de ciclopenteno, 3-etil-1-penteno, estireno e 1-hexeno. As ordens de reação do ciclopenteno, 1-hexeno, estireno e 3-etil-1-penteno foram 1,725; 0,685; 0,7 e 0,655; respectivamente. As energias de ativação da reação de hidrogenação foram 63,4 kJ/mol, 61,8 kJ/mol; 52,1 kJ/mol e 54,2 kJ/mol, respectivamente. O catalisador Co-Mo/Al₂O₃ apresentou boa atividade catalítica para a hidrogenação do 1-hexeno, uma melhor atividade para o ciclopenteno, 3-etil-1-penteno e estireno, porém a atividade para o 1-hepteno foi ruim. Dentre as pressões testadas, a melhor foi de 3,5MPa.

Zhou e col. [18] estudaram a solubilidade do hidrogênio em gasolina de pirólise entre 25 e 70 °C e pressão de 6,0 MPa. Na Figura 5 está apresentado o equipamento utilizado. Os experimentos foram conduzidos em autoclave de 600 cm³ dotado de agitação magnética e medidor de pressão e temperatura. A solubilidade do hidrogênio em benzeno, tolueno, em uma mistura contendo benzeno, tolueno, xileno e estireno e em PYGAS aumentou com a elevação da temperatura e pressão. Também foi observado que o impedimento estérico do grupamento alquila dos compostos aromáticos tem um efeito positivo na solubilidade do hidrogênio na gasolina de pirólise. Para prever a solubilidade do hidrogênio foi utilizado a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong. Os resultados mostraram que a lei de Henry é aplicável nas condições operacionais testadas.

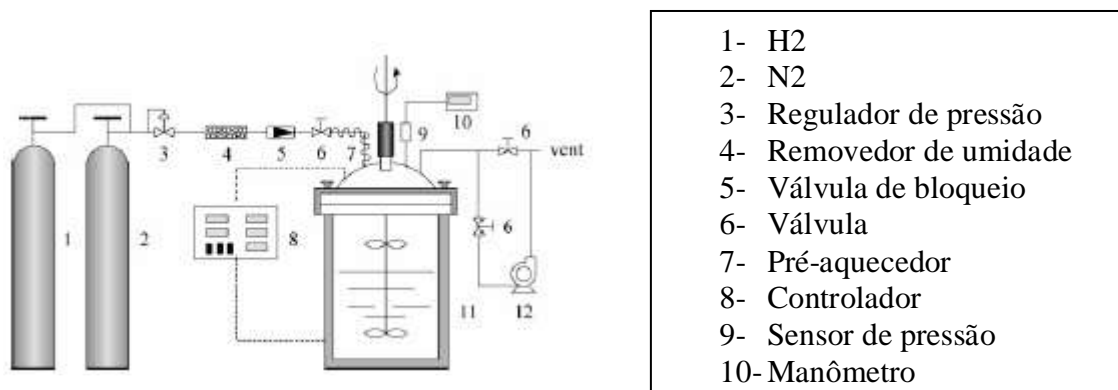


Figura 5. Equipamento utilizado para determinação da solubilidade.

A performance catalítica de catalisadores Pd/Al₂O₃ modificados com TiO₂ foi estudada na hidrogenação de gasolina de pirólise [19]. O catalisador Pd/Al₂O₃-TiO₂ apresentou maiores atividade e seletividade quando comparado com o catalisador industrial. No catalisador Pd/Al₂O₃-TiO₂ foi observado que o óxido de titânio se encontrava bem disperso na alumina e apresentava uma menor superfície específica e uma menor acidez quando comparado ao catalisador industrial. A redução do paládio foi mais fácil na presença de titânia na alumina.

Xie e Liu [20] estudaram catalisadores de paládio modificados com TiO₂ e verificaram a mesma atividade de hidrogenação dos catalisadores de Pd suportados em alumina pura. No entanto, foi observado uma melhor seletividade em relação aos dienos quando adicionado TiO₂. A adição de TiO₂ provocou uma redução da área superficial e uma diminuição do volume de poros. A existência de TiO₂ diminuiu a interação forte metal-suporte entre PdO e alumina.

Godinez e col. [21] estudaram a hidrogenação seletiva de cortes de craqueamento a vapor para eliminar a maior parte dos alcinos, dienos e compostos similares nas correntes olefínicas. Os autores apresentaram um estudo cinético da hidrogenação seletiva de uma mistura de C₂-C₃ em catalisador de Pd/Al₂O₃, com variações de compostos denominados de *front-end*. Para tal, conduziram experimentos em vários níveis de temperatura, teor de H₂ na alimentação, vazão volumétrica de H₂ e níveis de CO₂ na alimentação para avaliar os efeitos na atividade e seletividade. Os experimentos foram realizados em reator tubular, operando de forma integral. Modelos cinéticos

aparentes foram obtidos através da minimização do resíduo quadrático. O esquema experimental está apresentado na Figura 6.

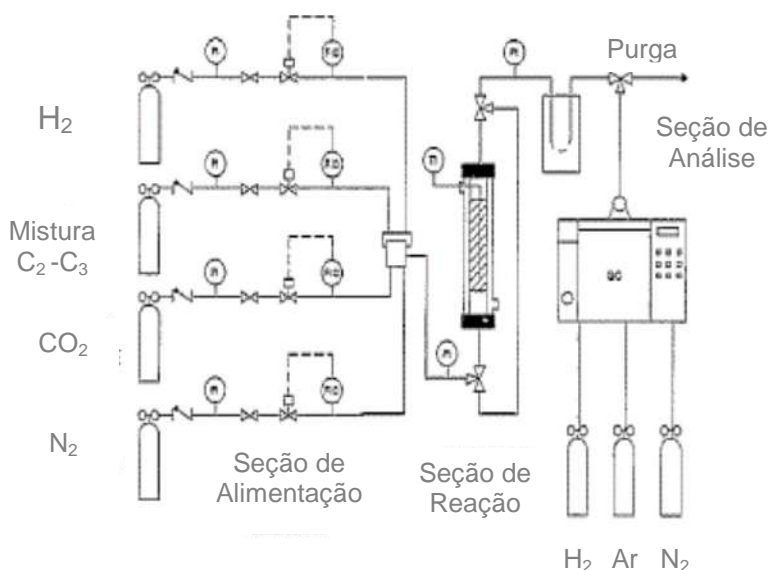


Figura 6. Esquema experimental para levantamento de dados cinéticos (Godinez e col.).

Cheng e col. [22] conduziram a hidrogenação de gasolina de pirólise sobre catalisador de Pd. Os autores investigaram os efeitos de variáveis operacionais sobre a redução do catalisador e sobre a hidrogenação da gasolina de pirólise. As condições de redução foram determinadas pela técnica de TPR, e sua influência foi observada na reação de hidrogenação. Foi reportado que a temperatura de reação que promovia a máxima pseudo-constante de reação de hidrogenação aumentava com aumento da pressão. O aumento da pressão apresentou o efeito adicional de reduzir a polimerização de dienos.

A Figura 7 apresenta o fluxograma do processo de estabilização de PYGAS. Os autores destacam a importância do primeiro estágio na estabilização da gasolina de pirólise, via minimização da ocorrência de formação de goma, devido à polimerização de dienos. Os autores afirmam que este objetivo pode ser atingido mantendo-se a temperatura em valor reduzido do referido estágio, ou através do controle do reator *trickle-bed* com fluxo

descendente, como adotado pela Bayer. Neste trabalho, compostos modelos foram selecionados e, com base em um programa experimental, foi desenvolvido um modelo cinético.

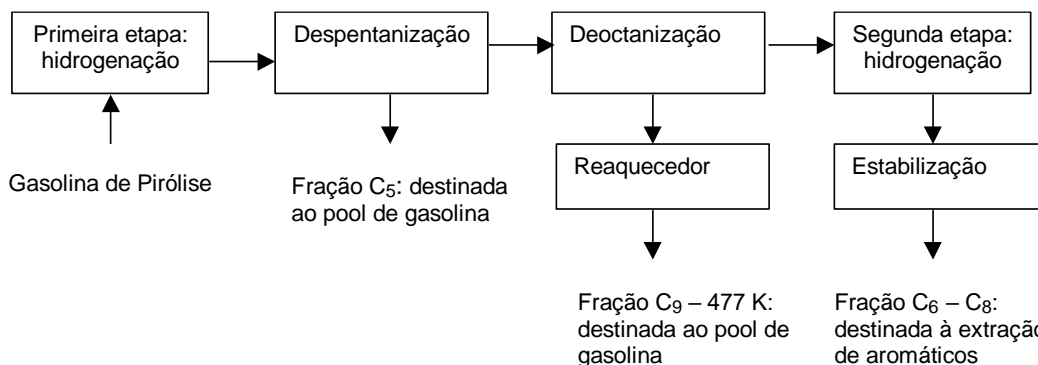


Figura 7. Fluxograma simplificado do processo de estabilização de PYGAS [22]

O processo de hidrogenação de gasolina de pirólise é realizado em duas etapas. No primeiro estágio é realizada a hidrogenação seletiva de monoolefinas, di-olefinas, estireno e dicitlopentadienos, como compostos principais, utilizando catalisadores de paládio ou níquel suportados em alumina [23]. O segundo estágio emprega geralmente catalisadores regeneráveis, como molibdato de cobalto sobre alumina, para complementar a saturação das olefinas e remover compostos sulfurados [24]. O presente trabalho utilizou condições referentes ao primeiro estágio. Neste contexto, estudos da literatura têm utilizado misturas modelo de PYGAS para obtenção de dados experimentais [25, 26]. Assim, monoolefinas, diolefinas e estireno têm sido empregados como compostos representativos da gasolina de pirólise.

De modo a simplificar a caracterização dos componentes da gasolina de pirólise, misturas modelo têm sido empregadas utilizando moléculas representativas das várias classes de compostos presentes [21-22]. No entanto, devido à diversidade da composição destas misturas modelo escolhidas, e das condições de temperatura e pressão envolvidas, os resultados dos vários trabalhos apresentam diferenças entre si.

3.5- Catalisadores

Atualmente, os catalisadores comerciais empregados nas unidades de hidrogenação de frações de petróleo são de paládio ou níquel, suportados em alumina. No entanto, em função da característica cada vez mais restritiva da legislação ambiental, é fundamental para a indústria petroquímica o desenvolvimento de catalisadores com maior atividade, seletividade e resistência às condições de processo.

Nos últimos anos, o óxido de zircônio tem sido largamente empregado como suporte catalítico para as mais diversas reações, como hidrogenação de hidrocarbonetos, metanação e reforma de metano. O comportamento específico da zircônia nestas reações é devido a uma combinação única de propriedades superficiais, como alta estabilidade térmica, presença de sítios ácidos e básicos e capacidade de armazenamento de oxigênio. A zircônia, no entanto, tem baixa superfície específica e é mais cara que óxidos tradicionais (Al_2O_3 e SiO_2). A dispersão da zircônia nestes óxidos constitui uma opção atrativa, pois permite combinar as propriedades químicas da zircônia de alta superfície específica com a estabilidade mecânica dos óxidos tradicionais [27].

A utilização de sistemas $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ como suporte para partículas metálicas é ainda pouco estudada [28, 29]. O emprego destes óxidos suportados na catálise heterogênea exige melhor conhecimento da sua estrutura e dos efeitos da interação do suporte com a fase metálica. A zircônia é um óxido redutível e, como tal é capaz de modificar a interface metal-suporte, que pode atuar como centro ativo em várias reações.

4- Materiais e Métodos

O projeto foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos da EQ/UFRJ.

4.1- Preparo dos Suportes e Catalisadores

Os suportes $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, contendo 0, 10 e 20% p/p ZrO_2 , foram preparados por impregnação úmida de soluções aquosas de hidróxido acetato de zircônio ($\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_{1,4}(\text{OH})_{2,6}$, Aldrich) e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Engelhard Harshaw AL3916-P), calcinada previamente a 500°C por 4h. A impregnação foi feita em

evaporador rotativo por 18h, seguida de secagem a vácuo por 2h. Após a secagem, o suporte foi calcinado a 500 °C sob fluxo de ar por 8h.

O preparo do óxido de zircônio (ZrO_2) consistiu na adição de uma solução 10% de acetato de zircônio a uma solução 5M de NH_4OH com controle do pH [30]. Após a digestão por 72 h a 90 °C, procedeu-se a filtração, lavagem e calcinação a 500 °C durante 12 horas (1 °C /min) com ar comprimido.

Os catalisadores foram preparados contendo 1% (p/p) de paládio, por impregnação seca de solução de cloreto de paládio (Acros) sobre cada suporte. O $PdCl_2$ foi solubilizado em HCl, de acordo com metodologia reportada anteriormente [31]. Após a impregnação, todos os precursores foram secos em estufa por 16 horas a 120°C e calcinados a 500°C por 1 hora sob fluxo de ar comprimido seco (30cm³/min).

4.2- Caracterização dos Catalisadores

4.2.1- Análise de superfície específica (BET)

As análises de superfície específica se baseiam em isotermas de adsorção física de Brunauer-Emmet-Teller (BET), reproduzindo o fenômeno da adsorção de um gás sobre uma superfície sólida. Experimentos de adsorção em diversas pressões, mantendo a temperatura e o gás adsorvente, são executados e a partir desses dados obtém-se uma isoterma de adsorção. A isoterma de adsorção relaciona a quantidade de gás adsorvido com a pressão do gás, possibilitando o cálculo do volume de gás adsorvido na monocamada. A superfície específica do sólido é calculada a partir da área superficial de uma molécula do gás adsorvente e do volume de gás adsorvido na monocamada [32].

Este teste físico-químico foi realizado tanto nos suportes quanto nos catalisadores previamente calcinados a fim de avaliar o valor da superfície específica, principalmente da zircônia sintetizada. Foi utilizado um equipamento Micromeritics ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) modelo 2000. As amostras, aproximadamente 400 mg, previamente secas em estufa, eram submetidas a pré-tratamento no próprio equipamento, que consistia no aquecimento sob vácuo de $5 \cdot 10^{-3}$ Torr a 300 °C por 3 horas, para retirada da água superficial adsorvida. Após o tratamento, as amostras eram pesadas novamente para determinação exata da sua massa.

4.2.2- Fluorescência de raios-X (FRX)

Esta técnica possibilita a determinação do teor de elementos em amostras sólidas ou líquidas. Os átomos contidos nas amostras são excitados por raios-X primários e emitem espectros característicos como resposta. Para as raias emitidas são determinadas as respectivas intensidades, podendo ser estas relacionadas às concentrações dos elementos na amostra. O espectro de um elemento obtido pela fluorescência de raios-X não depende de seu estado químico [32].

Os teores reais de paládio e zircônia presentes nos catalisadores preparados foram determinados por fluorescência de raios-X, utilizando-se um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, dotado de tubo gerador de raios-X de ródio. A contagem dos pulsos foi feita utilizando um detector proporcional de fluxo. Para a realização das análises, as amostras foram prensadas com ácido bórico e a pastilha obtida levada ao equipamento sem nenhum tratamento adicional.

4.2.3- Difração de raios-X (DRX)

Essa técnica aplica-se principalmente para a determinação das espécies cristalinas presentes em uma determinada amostra. O método de difração de raios-X baseia-se na aplicação da lei de Bragg,

$$\lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$$

onde: λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, d é a distância interplanar e θ , o ângulo de Bragg, direção na qual se observa máximo de difração.

Por esta lei, λ é a diferença de caminho ótico entre dois feixes difratados por planos adjacentes. Uma interferência aditiva é produzida quando essa diferença de caminho ótico é um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios incidentes.

Um feixe de raios-X incide em um sólido cristalino sofrendo difração devido ao espalhamento elástico dos elétrons da amostra. A rede cristalina

apresenta um máximo de intensidade em ângulos de incidência específicos para um determinado comprimento de onda.

De posse do valor de θ para uma amostra desconhecida, pode-se identificar a presença de uma espécie. Para isso, calcula-se d na equação acima, comparando o valor obtido com padrões da literatura [32].

As análises de DRX foram realizadas nos catalisadores e suporte calcinados em um difratômetro Miniflex (Rigaku) (voltagem: 30KV; corrente: 15mA) utilizando radiação Cu K α ($\lambda=1,5417\text{\AA}$), na faixa de 10 a 70° com intervalo de $2\theta = 0,05^\circ$ e com tempo de contagem fixo em 2s por passo.

4.2.4- Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

Esta técnica é baseada na reflexão da radiação UV-visível por materiais finamente divididos. Na espectroscopia de reflectância difusa, a intensidade da luz espalhada em um determinado comprimento de onda a partir de uma camada de material sólido é comparada com o espalhamento obtido a partir de uma camada sólida de uma substância de referência, não absorvente (branco). A razão entre as intensidades luminosas espalhadas pelo catalisador e pela referência é registrada em função do comprimento de onda, originando o espectro de DRS [32].

Foram realizadas análises de espectroscopia de reflectância difusa para identificar o estado eletrônico do paládio nos catalisadores. As análises de DRS foram realizadas num espectrofotômetro Varian Cary 5 com faixa de varredura no UV-VIS-NIR e acessório de reflectância difusa Harrick de geometria Praying Mantis. As amostras foram analisadas na faixa de 800 a 200nm (UV-VIS). O próprio suporte dos catalisadores foi utilizado como referência. Os espectros foram obtidos utilizando a função $F(R_\infty)$ da teoria de Schuster-Kubelka-Munk (SKM) onde R_∞ é a razão entre a intensidade da luz refletida da amostra e a intensidade da luz refletida da referência.

4.2.5- Redução a temperatura programada (TPR)

Esta técnica consiste na redução dos catalisadores pela passagem de um fluxo de gás redutor, geralmente uma mistura de hidrogênio em inerte, num

reator aquecido com taxa linear de temperatura. O esquema da unidade utilizada nas análises é apresentado esquematicamente na Figura 8.

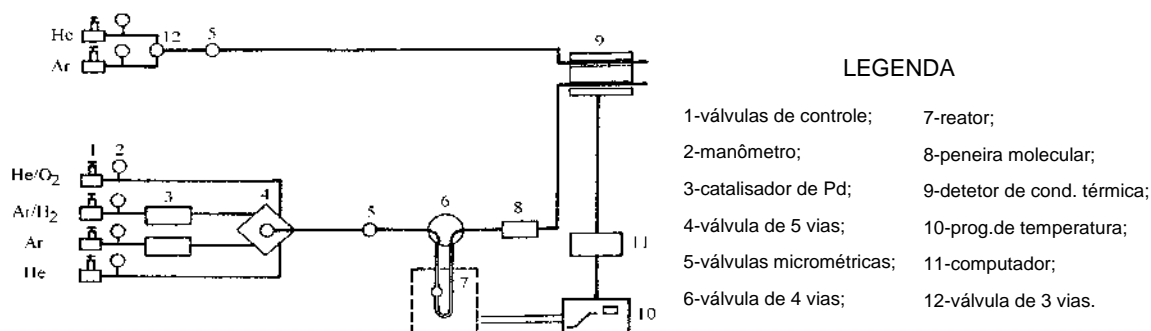


Figura 8. Esquema da unidade de redução a temperatura programada

As análises de TPR foram realizadas para todos os catalisadores, utilizando-se a seguinte metodologia. Após terem sido pesados e introduzidos no reator de quartzo, os catalisadores foram secos a 150°C pela passagem de argônio puro (30cm³/min) no período de 30 min. O fluxo de argônio era mantido até o resfriamento da amostra. A análise de TPR foi feita com aquecimento da temperatura ambiente até 500°C, por meio de um programador linear de temperatura a uma taxa de 10°C/min. A mistura redutora era constituída de 1,74% em volume de H₂ em Ar (AGA, com 99,999% de pureza). O consumo de H₂ durante a redução foi observado utilizando um detector de condutividade térmica, que enviava um sinal para o computador. O início do aquecimento da amostra somente acontecia quando o sinal do detector retornava a linha de base do perfil, demonstrando o término do consumo de H₂ à temperatura ambiente. A massa de amostra utilizada em cada análise foi de aproximadamente 0,5g.

4.2.6- Quimissorção dinâmica de H₂

Com a finalidade de determinar a dispersão metálica dos catalisadores preparados, utilizou-se o método de quimissorção dinâmica de H₂ (método frontal). O método consiste na passagem de um fluxo de uma mistura gasosa, constituído de um gás inerte e um adsorbato, de composição conhecida por uma amostra do catalisador, previamente reduzida, em uma determinada temperatura. A quantidade de adsorbato adsorvida pelo catalisador nessa etapa corresponde à adsorção química e física. Posteriormente, determina-se a

adsorção física realizando o mesmo procedimento após uma purga do catalisador com gás inerte. A adsorção química é obtida por diferença [32].

A análise foi realizada no mesmo aparelho utilizado para o TPR. Após a redução dos catalisadores até 500°C, passou-se Ar puro (30cm³/min) durante 30 min, a 500°C, resfriando-se posteriormente à temperatura ambiente. A adsorção foi realizada a 70°C, pela passagem da mistura de H₂/Ar sobre o catalisador, que adsorve hidrogênio até atingir a saturação. O primeiro pico é referente à adsorção total de H₂ sobre a superfície metálica. Em seguida, altera-se o fluxo de gás para Ar puro, a fim de remover o hidrogênio fracamente adsorvido (fisissorvido). Passa-se novamente a mistura H₂/Ar, de forma que esse pico corresponde à adsorção reversível de H₂. A partir das áreas de cada pico é possível calcular o número de mols de hidrogênio adsorvido, total e reversível. O hidrogênio adsorvido irreversivelmente sobre o metal é calculado por diferença. Foram determinadas as adsorções total e reversível de H₂ a 70°C.

4.2.7- Distribuição de tamanhos de partículas

A distribuição de tamanhos de partículas foi determinada por análise no equipamento Malvern Mastersizer Micro “Plus”, MAF 5001, do laboratório de Sistemas Particulados da COPPE/UFRJ. Este equipamento utiliza como princípio o espalhamento de luz para a determinação da distribuição de tamanhos de partículas.

Um feixe de radiação laser, ao incidir sobre partículas sólidas, sofrerá uma difração a um ângulo inversamente proporcional ao seu tamanho (grandes ângulos são produzidos por pequenas partículas e vice-versa). É, portanto possível determinar distribuições de tamanhos de partículas medindo-se a intensidade da luz difratada por uma amostra em função do ângulo de difração. Essa informação angular é comparada a um valor teórico de difração (teoria de Mie) de maneira a calcular a distribuição de tamanhos de partículas. A técnica possui uma larga faixa de aplicação, desde 3,5 mm até menos de 100 nm, dependendo da faixa de ângulos sobre os quais se coleta o padrão de difração e da configuração ótica do instrumento.

O método apresenta flexibilidade suficiente para medir uma ampla gama de amostras: partículas dispersas em um meio líquido (difração a laser úmida)

ou partículas sólidas em uma corrente de ar (difração a laser seca). Pode-se também fazer medidas em dispositivos de aerosol tais como atomizadores líquidos e inalantes farmacêuticos. Amostras de análise úmida precisam ser previamente diluídas. A concentração das amostras a serem medidas deve situar-se entre 50 e 1000 ppm. O resultado é fornecido sob forma de uma curva de distribuição, com resultados cumulativos.

4.3- Hidrogenação da Mistura Modelo

4.3.1- Descrição da Unidade

A unidade de reação utilizada nos testes catalíticos era constituída de um reator batelada (Parr Instruments) de 160cm³, com agitação elétrica, aquecimento elétrico com programador de temperatura Therma e controles de temperatura e pressão. O sistema de alimentação de gases permitia a alimentação de nitrogênio e hidrogênio de cilindro. A alimentação era feita sem purificação adicional. As linhas de N₂ e H₂ possuíam válvulas reguladoras de pressão Norgreen (baixa pressão) e AGA (alta pressão), respectivamente. O sistema de alimentação de líquido era composto por um vaso acessório. O vaso consistia de um tanque de 100cm³, adaptado à linha de N₂. A Figura 9 mostra a unidade de hidrogenação utilizada.



LEGENDA:

- 1-Reator/Agitador/Forno;
- 2-Controle de pressão e agitação;
- 3-Programador de temperatura;
- 4-Painel de gases;
- 5-Vaso acessório.

Figura 9. Unidade de reação

4.3.2- Mistura Modelo

Para representar os principais componentes da gasolina de pirólise (PYGAS) foi utilizada uma mistura modelo contendo tolueno (82,9%v/v), 1,7-octadieno (6,0%v/v), 1-octeno (1,8%v/v), estireno (8,5%v/v) e dicitopentadieno (DCPD, 0,8%v/v). As concentrações dos compostos foram determinadas a partir da composição típica da gasolina de pirólise [5]. A mistura modelo era mantida sob refrigeração, a fim de evitar variações na sua composição, em um frasco com peneira molecular, para manter a mistura isenta de umidade.

4.3.3- Testes Catalíticos

Os experimentos de hidrogenação da mistura modelo foram realizados no reator descrito acima, operando com agitação de 600 rpm, pressão de hidrogênio igual a 30 bar e temperatura de 60°C. Os catalisadores (0,01g) eram reduzidos previamente *in situ*, sob fluxo de hidrogênio puro (30cm³/min) a 150°C por 1h. Após a redução, o reator era resfriado até a temperatura ambiente e, com o auxílio do vaso acessório, eram adicionados 100cm³ da mistura modelo, sob atmosfera de N₂. Após a introdução da carga líquida era passado um fluxo de H₂ por cinco minutos para remover o nitrogênio do reator. Durante esta etapa era programada no controlador a temperatura reacional desejada. Então, a válvula que era mantida aberta para permitir o fluxo de gás era fechada, iniciava-se então a agitação e a pressão de H₂ era ajustada através de uma válvula reguladora de pressão.

Para a realização das amostragens, a agitação do reator era desligada e aguardava-se dez segundos para que o catalisador decantasse. Então, eram retiradas duas alíquotas por uma válvula de amostragem, sendo que a primeira era descartada e a segunda guardada sob refrigeração em um frasco vedado até ser analisada por cromatografia gasosa. As alíquotas eram retiradas a cada 10 min durante a primeira hora de reação e após este período, mais quatro alíquotas a intervalos de 30 min, totalizando 3h de reação. Também eram retiradas alíquotas da alimentação da carga líquida a cada reação para se verificar pequenas variações na sua composição inicial. Foram retiradas alíquotas a intervalos regulares, analisadas em cromatógrafo HP 6890 com coluna HP1 de metil-silicone (L=60m, d_{int}=0,32mm) e dotado de detector de ionização de chama.

4.3.4- Taxas Iniciais

Para esclarecer detalhadamente o mecanismo utilizado para o cálculo da taxa inicial de reação tomaremos como exemplo o estireno na alíquota de 10 minutos na reação a 30 bar e 60°C utilizando o catalisador Pd/Al₂O₃ (m = 10mg).

→ A resposta da análise cromatográfica é dada como área dos picos observados, onde os picos correspondem às substâncias presentes na alíquota e suas áreas são proporcionais à concentração;

$$A_{est} = 51530$$

onde: A_{est} = Área do pico do estireno.

→ a área é corrigida através de um fator de resposta existente para cada substância;

$$A_{Cest} = (A_{est}) / (F_c * MM)$$

$$A_{Cest} = 480,4$$

onde: A_{Cest} = Área corrigida do pico do estireno.

F_c = Fator de resposta do estireno.

MM = Massa molecular do estireno.

→ a partir da área corrigida é possível obter a fração molar de cada substância nas respectivas alíquotas;

$$y_{est} = (A_{Cest}) / (A_{Ctotal})$$

$$y_{est} = 5,4\%$$

onde: A_{Ctotal} = Somatório das áreas corrigidas de todos os compostos.

y_{est} = Fração molar do estireno.

→ e a conversão ao longo do tempo reacional.

$$X_{est} = (A_{Cetil-benzeno}) / (A_{Cetil-benzeno} + A_{Cestireno})$$

$$X_{est} = 24,7\%$$

onde: $A_{Cetil-benzeno}$ = Área corrigida do pico de etil-benzeno formado.

X_{est} = Conversão do estireno em etil-benzeno.

→ Obtidas as conversões para todas as alíquotas retiradas, plota-se conversão versus tempo reacional e ajusta-se os pontos experimentais a uma curva dada por uma equação polinomial de ordem n, conforme Figura 10.

Equação:

$$Y = 0.83956 + 2.88514 X - 0.08704 X^2 + 0.00154 X^3 - 1.43523E-5 X^4 + 6.60998E-8 X^5 - 1.18021E-10 X^6$$

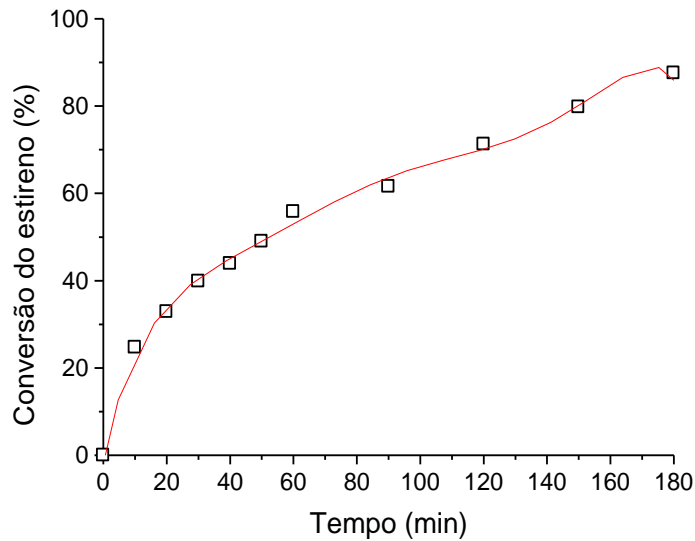


Figura 10. Conversão do estireno versus tempo de reação.

→ A taxa inicial de reação é obtida através da derivada primeira da equação gerada no tempo $t=0$.

$$(dX_{\text{esti}}/dt)_{t=0} = 0,02885$$

$$(-r_{\text{est}})_0 = (0,02885 * N_{\text{est}0})/(m_{\text{cat}})$$

$$(-r_{\text{est}})_0 = (0,02885 * 0.07394)/(0.00001)$$

$$(-r_{\text{est}})_0 = 213,3 \text{ mol}/(\text{kg}_{\text{cat}} * \text{min})$$

onde: $N_{\text{est}0}$ = Número de mols do estireno inicialmente.

m_{cat} = Massa de catalisador utilizada (kg).

Para determinação das taxas iniciais de reação do DCPD e do 1-Octeno e 1-7-Octadieno deve-se proceder de maneira análoga, sendo as conversões calculadas como se segue:

$$X_{\text{DCPD}} = (A_{\text{Cadamantano}}) / (A_{\text{Cadamantano}} + A_{\text{C DCPD}})$$

onde: $A_{\text{Cadamantano}}$ = Área corrigida do pico de adamantano formado.

$A_{\text{C DCPD}}$ = Área corrigida do pico de DCPD.

X_{DCPD} = Conversão do DCPD em adamantano.

$$X_{\text{1-Octeno e 1,7-Octadieno}} = (A_{\text{Coctano}}) / (A_{\text{Coctano}} + A_{\text{C1-octeno}} + A_{\text{C1,7-octadieno}})$$

onde: A_{Coctano} = Área corrigida do pico de octano formado.

$A_{\text{C1-octeno}}$ = Área corrigida do pico de 1-Octeno.

$A_{C1,7\text{-octadieno}}$ = Área corrigida do pico de 1,7-Octadieno.

$X_{1\text{-Octeno e } 1,7\text{-Octadieno}}$ = Conversão do 1-Octeno e 1,7-Octadieno em Octano.

4.3.5- Modelagem Cinética

Os testes necessários para o estudo da cinética desta reação estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Considerações sobre a modelagem cinética

Fator	Consideração
Transferência de massa extrapartícula	O efeito da agitação mecânica foi investigado. Não houve influência da agitação na taxa inicial de reação entre 500 e 700 rpm.
Transferência de massa intrapartícula	Foram utilizadas partículas de catalisador com tamanhos predominantemente menores que 50 μm .
Pressão de hidrogênio	Foram empregados modelos considerando ou não a adsorção do gás.

As reações reportadas neste trabalho foram realizadas a velocidade de agitação de 600 rpm. Entretanto, experimentos entre 500 e 700 rpm resultaram em valores semelhantes de taxa inicial de reação, indicando ausência de efeitos de transferência de massa externa.

Por outro lado, os tamanhos de partículas de catalisador usados neste trabalho foram predominantemente menores que 50 μm , segundo análises de distribuição realizadas, similares aos valores reportados por outros autores [25]. Assim, admite-se que os dados medidos não foram influenciados pela transferência de massa intrapartículas.

Inicialmente, foram testados modelos simples de taxa, do tipo lei de potências tanto para o hidrogênio quanto para os reagentes da mistura modelo.

→ Modelo 1: Lei de Potências

Para o estudo da ordem de reação em relação ao hidrogênio, foi inicialmente suposto ordem 1 para o gás. Tal suposição se baseou em trabalho

anterior [25], no qual os autores obtiveram bons resultados para esta consideração. A equação da taxa inicial pode ser então escrita como:

$$(-r_A)_0 = k \cdot C_{H_2} \cdot \delta$$

onde: A é o termo referente ao reagente (Estireno, DCPD, 1-octeno ou 1,7-octadieno); k é a velocidade específica de reação; C_{H_2} é a concentração inicial de hidrogênio; δ é o termo referente ao reagente.

A Lei de Henry estabelece que a massa de um gás dissolvido em um volume de solvente, a temperatura constante, é proporcional a pressão do gás com o qual está em equilíbrio [33]. Neste trabalho, a pressão de equilíbrio pode ser considerada a pressão do sistema. A equação que representa esta lei pode ser descrita como segue:

$$C = \chi \cdot P$$

onde: C é a concentração de hidrogênio no líquido; P é a pressão do gás sobre a solução; χ é a constante de Henry do hidrogênio na solução tolueno/mistura.

A equação da taxa inicial será então:

$$(-r_A)_0 = k \cdot P_{H_2} \cdot \delta \cdot \chi$$

✓ Langmuir –Hinshelwood

O mecanismo da reação de hidrogenação do reagente A (estireno, DCPD, 1-octeno ou 1,7-octadieno) em catalisador contendo paládio é descrito como:

Etapas de adsorção dos reagentes:



Etapa de reação superficial:



Etapa de dessorção do produto:



onde: * é um sítio ativo livre; A e A* se referem ao reagente (estireno, DCPD, 1-octeno ou 1,7-octadieno) no meio e adsorvido no sítio catalítico,

respectivamente; H_2 e H_2^* são correspondentes ao hidrogênio no meio e adsorvido no sítio catalítico, respectivamente; γ^* é o sítio ativo de adsorção do hidrogênio ($\gamma = 1$ para adsorção não-dissociativa e $\gamma = 2$ para adsorção dissociativa); B e B^* se referem ao produto (etilbenzeno, adamantano ou octano) no meio e adsorvido no sítio catalítico, respectivamente.

As considerações para tal mecanismo são:

- ✓ A reação superficial é a etapa controladora do processo e é irreversível;
- ✓ As etapas de adsorção dos reagentes e dessorção do produto estão em equilíbrio;

As velocidades resultantes de adsorção das etapas 1, 2 e 4 e a equação da taxa inicial de reação da etapa 3 são representadas por:

$$\begin{aligned}(r_A)_{AD} &= k_A \cdot C_A \cdot C^* - k'_A \cdot C_A^* \\(r_{H_2})_{AD} &= k_{H_2} \cdot C_{H_2} \cdot (C^*)^\gamma - k'_{H_2} \cdot (C_{H_2/\gamma}^*)^\gamma \\(-r_A)_0 &= k_3 \cdot C_A^* \cdot (C_{H_2/\gamma}^*)^\gamma \\(-r_B)_{DS} &= k'_B \cdot C_B^* - k_B \cdot C_B \cdot C^*\end{aligned}$$

onde: $(r_A)_{AD}$, $(r_{H_2})_{AD}$ são as taxas de adsorção dos reagentes; $(-r_B)_{DS}$ é a taxa de dessorção do produto; $(-r_A)_0$ é a taxa de reação superficial; k_A e k'_A são as constantes de velocidade de adsorção e dessorção do reagente no sítio catalítico, respectivamente; C_A e C_A^* são as concentrações do reagente no meio e sítio catalítico, respectivamente, k_{H_2} e k'_{H_2} são as constantes de velocidade de adsorção e dessorção do hidrogênio no sítio catalítico, respectivamente; C_{H_2} e $C_{H_2}^*$ são as concentrações de hidrogênio no meio e adsorvido no sítio catalítico, respectivamente; k_B e k'_B são as constantes de velocidade de adsorção e dessorção do produto no sítio catalítico, respectivamente; C_B e C_B^* são as concentrações do produto no meio e no sítio catalítico, respectivamente C^* é a concentração de sítios ativos livres; k_3 é a velocidade específica de reação; $\gamma = 1$ para adsorção não-dissociativa e $\gamma = 2$ para adsorção dissociativa.

A partir da consideração de que as etapas 1, 2 (adsorção) e 4 (dessorção) estão em equilíbrio, as taxas serão igualadas a zero, obtendo-se as seguintes expressões:

$$C_A^* = K_1 \cdot C_A \cdot C^* \quad (5)$$

$$C_{H_2/\gamma}^* = \sqrt[\gamma]{K_2 \cdot C_{H_2}} \cdot C^* \quad (6)$$

$$C_B^* = K_4 \cdot C_B \cdot C^* \quad (7)$$

onde: $K_1 = \frac{k_A}{k'_A}$ e $K_2 = \frac{k_{H_2}}{k'_{H_2}}$ são as constantes de equilíbrio de adsorção de cada reagente; $K_4 = \frac{k'_B}{k_B}$ é a constante de equilíbrio de dessorção do produto.

Para obter a equação completa da taxa de reação, deve-se prosseguir com um balanço dos sítios ativos no catalisador:

$$C_B^* + C_A^* + C_{H_2/\gamma}^* + C^* = C_t$$

onde: C_t é a concentração de sítios totais.

Substituindo-se as equações 5, 6 e 7 neste balanço, temos:

$$K_4 \cdot C_B \cdot C^* + K_1 \cdot C_A \cdot C^* + \sqrt[\gamma]{K_2 \cdot C_{H_2}} \cdot C^* + C^* = C_t$$

$$C^* = \frac{C_t}{1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt[\gamma]{K_2 \cdot C_{H_2}} + K_4 \cdot C_B}$$

Retornando às equações 5, 6 e 7, as expressões ficam:

$$C_A^* = K_1 \cdot C_A \cdot \frac{C_t}{1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt[\gamma]{K_2 \cdot C_{H_2}} + K_4 \cdot C_B}$$

$$(C_{H_2/\gamma}^*)^\gamma = K_2 \cdot C_{H_2} \cdot \frac{C_t^\gamma}{(1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt[\gamma]{K_2 \cdot C_{H_2}} + K_4 \cdot C_B)^\gamma}$$

$$C_B^* = K_4 \cdot C_B \cdot \frac{C_t}{1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt[\gamma]{K_2 \cdot C_{H_2}} + K_4 \cdot C_B}$$

Em trabalho anterior [25], observou-se que não foram incluídos termos que se referissem ao tolueno ou ao produto formado. Isto pode ser explicado

pelo fato da concentração do tolueno se manter constante durante a reação, visto que este é o solvente, e o produto não está presente no tempo $t = 0$.

A equação (3), que representa a etapa da reação química superficial pode ser então expressa por:

$$(-r_A) = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot C_t}{(1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt[\gamma]{K_2 \cdot C_{H_2}} + K_4 \cdot C_B)} \cdot \frac{K_2 \cdot C_{H_2} \cdot (C_t)^\gamma}{(1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt[\gamma]{K_2 \cdot C_{H_2}} + K_4 \cdot C_B)^\gamma} \quad (8)$$

A linearização desta última expressão será testada para avaliar a cinética da reação estudada e obter os valores das constantes de adsorção desejadas.

→ **Modelo 2 - Mecanismo não-dissociativo: $\gamma = 1$**

Retornando à equação 8 e admitindo $\gamma = 1$, teremos a seguinte expressão:

$$(-r_A)_0 = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot C_{H_2} \cdot (C_t)^2}{(1 + K_1 \cdot C_A + K_2 \cdot C_{H_2} + K_4 \cdot C_B)^2} \quad (9)$$

Como dito anteriormente, o termo referente ao produto pode ser retirado da expressão por não estar presente no início ($t=0$) da reação.

A equação 9 pode então ser reescrita como:

$$(-r_A)_0 = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot C_{H_2} \cdot (C_t)^2}{(1 + K_1 \cdot C_A + K_2 \cdot C_{H_2})^2} \quad (10)$$

A linearização da equação 10 é descrita abaixo:

$$\sqrt{\frac{C_{H_2}}{(-r_A)_0}} = \frac{1 + K_1 \cdot C_A}{\sqrt{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot (C_t)^2}} + \frac{K_2 \cdot C_{H_2}}{\sqrt{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot (C_t)^2}} \quad (11)$$

Utilizando a Lei de Henry, a equação 11 pode ser reescrita como:

$$\sqrt{\frac{P_{H_2}}{(-r_A)_0}} = \frac{1 + K_1 \cdot C_A}{\sqrt{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot (C_t)^2}} + \frac{K_2 \cdot \chi \cdot P_{H_2}}{\sqrt{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot (C_t)^2}} \quad (12)$$

Então:

$$\sqrt{\frac{P_{H_2}}{(-r_A)_0}} = b + a \cdot P_{H_2}$$

onde: $a = \frac{K_2 \cdot \chi}{\sqrt{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot (C_t)^2}}$; $b = \frac{1 + K_1 \cdot C_A}{\sqrt{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot (C_t)^2}}$; χ é a

constante de Henry; P_{H_2} é a pressão de hidrogênio no sistema.

→ **Modelo 3 - Mecanismo dissociativo: $\gamma = 2$**

Para este mecanismo, a equação 8 passa a ser representada por:

$$(-r_A)_0 = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot C_{H_2} \cdot C_t^3}{(1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt{K_2 \cdot C_{H_2}} + K_4 \cdot C_B)^3} \quad (13)$$

Eliminando o termo referente ao produto a equação obtida será:

$$(-r_A)_0 = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot C_{H_2} \cdot C_t^3}{(1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt{K_2 \cdot C_{H_2}})^3} \quad (14)$$

A linearização da equação 14, que permitirá a análise cinética em relação ao hidrogênio é descrita abaixo:

$$\sqrt[3]{\frac{C_{H_2}}{(-r_A)_0}} = \frac{1 + K_1 \cdot C_A}{(K_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot C_t^3)^{\frac{1}{3}}} + \frac{\sqrt{K_2} \cdot \sqrt{C_{H_2}}}{(K_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot C_t^3)^{\frac{1}{3}}} \quad (15)$$

Utilizando a Lei de Henry, a equação 15 pode ser reescrita como:

$$\sqrt[3]{\frac{P_{H_2}}{(-r_A)_0}} = \frac{1 + K_1 \cdot C_A}{(K_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot C_t^3)^{\frac{1}{3}}} + \frac{(K_2 \cdot \chi)^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{P_{H_2}}}{(K_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot C_t^3)^{\frac{1}{3}}} \quad (16)$$

Então:

$$\sqrt[3]{\frac{P_{H_2}}{(-r_A)_0}} = b + a \cdot \sqrt{P_{H_2}}$$

onde: $b = \frac{1 + K_1 \cdot C_A}{(K_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot C_t^3)^{\frac{1}{3}}}$; $a = \frac{(K_2 \cdot \chi)^{\frac{1}{2}}}{(K_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot C_t^3)^{\frac{1}{3}}}$; χ é a

constante de Henry; P_{H_2} é a pressão de hidrogênio no sistema.

A Tabela 3 apresenta os modelos e suas respectivas equações da taxa de hidrogenação na forma como serão testadas.

Tabela 3. Equações da taxa de hidrogenação.

Tipo de modelo	Equação da taxa
Modelo 1 Lei de Potências	$(-r_A)_0 = k \cdot P_{H_2} \cdot \delta \cdot \chi$
Modelo 2 Langmuir-Hinshelwood não dissociativo	$\sqrt[3]{\frac{P_{H_2}}{(-r_A)_0}} = \frac{1 + K_1 \cdot C_A}{\sqrt{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot (C_t)^2}} + \frac{K_2 \cdot \chi \cdot P_{H_2}}{\sqrt{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot (C_t)^2}}$
Modelo 3 Langmuir-Hinshelwood dissociativo	$\sqrt[3]{\frac{P_{H_2}}{(-r_A)_0}} = \frac{1 + K_1 \cdot C_A}{(K_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot C_t^3)^{\frac{1}{3}}} + \frac{(K_2 \cdot \chi)^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{P_{H_2}}}{(K_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot C_t^3)^{\frac{1}{3}}}$

Onde: χ = Constante de Henry do hidrogênio na mistura modelo;
 δ = Referente à concentração do composto analisado, que neste trabalho foi mantida constante;
 k e k_3 = Velocidade específica da reação para os modelos de Lei de potências e Langmuir-Hinshelwood, respectivamente;
 P_{H_2} = Pressão de hidrogênio no sistema;
 $(-r_A)_0$ = Taxa inicial de reação;
 C_A = Concentração do reagente e
 K_A = Constantes de equilíbrio de adsorção de cada reagente.

5- Resultados e Discussão

5.1- Caracterização dos Catalisadores

A Tabela 4 apresenta a caracterização textural dos suportes utilizados neste trabalho. Os resultados mostram uma redução aproximadamente linear na superfície específica (S) dos suportes com o aumento do teor de zircônia impregnado. Esse resultado era esperado [34, 35], devido ao recobrimento da superfície da alumina por um óxido de menor superfície específica. O ZrO_2 puro, obtido diretamente da calcinação de acetato de zircônio resulta um suporte com cerca de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ de superfície específica [35]. Também foi verificada uma redução no volume de poros (v_p) com o aumento do teor de zircônia. No entanto, não houve variação significativa no diâmetro de poros (D_p) dos três suportes. A metodologia de preparo da zircônia permitiu obter um suporte com superfície específica semelhante à da alumina [30].

Tabela 4. Caracterização textural dos suportes.

Suporte	S (m^2/g)	v_p (cm^3/g)	D_p (Å)
Al_2O_3	220	0,50	97,3
$10ZrO_2/Al_2O_3$	177	0,42	95,2
$20ZrO_2/Al_2O_3$	156	0,38	97,0
ZrO_2	251	0,22	35,1

A Tabela 5 apresenta os teores de paládio e óxido de zircônio dos catalisadores preparados, obtidos por fluorescência de raios-X (FRX). Os

teores, tanto de Pd quanto de ZrO₂, se apresentaram próximos aos valores nominais de cada catalisador.

Tabela 5. Teores de Pd e ZrO₂ e resultados de DRS.

Catalisador	Pd (%p/p)	ZrO ₂ (%p/p)	Atribuição DRS
Pd/Al ₂ O ₃	1,0	0	PdO, PdCl ₂ , Pd _x O _y Cl _z
Pd/10ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	1,1	9,5	PdO, Pd _x O _y Cl _z
Pd/20ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	1,3	19,7	PdO, PdCl ₂ , Pd _x O _y Cl _z
Pd/ZrO ₂	1,0	99,0	PdO, Pd _x O _y Cl _z

A Tabela 5 também apresenta a atribuição de espécies de acordo com as bandas relativas à análise de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) dos catalisadores calcinados. A Figura 11 apresenta os espectros de DRS. As bandas foram obtidas por decomposição gaussiana dos espectros. Todos os catalisadores apresentaram bandas de adsorção em torno de 280 e 420 nm. A primeira é atribuída, segundo Bozon-Verduraz e col. [36], a complexos superficiais de paládio e cloro do tipo Pd_xO_yCl_z. A segunda banda, a 420 nm, pode ser atribuída a óxido de paládio mássico, com pouca interação com o suporte [28]. Esta banda é mais intensa no catalisador Pd/ZrO₂.

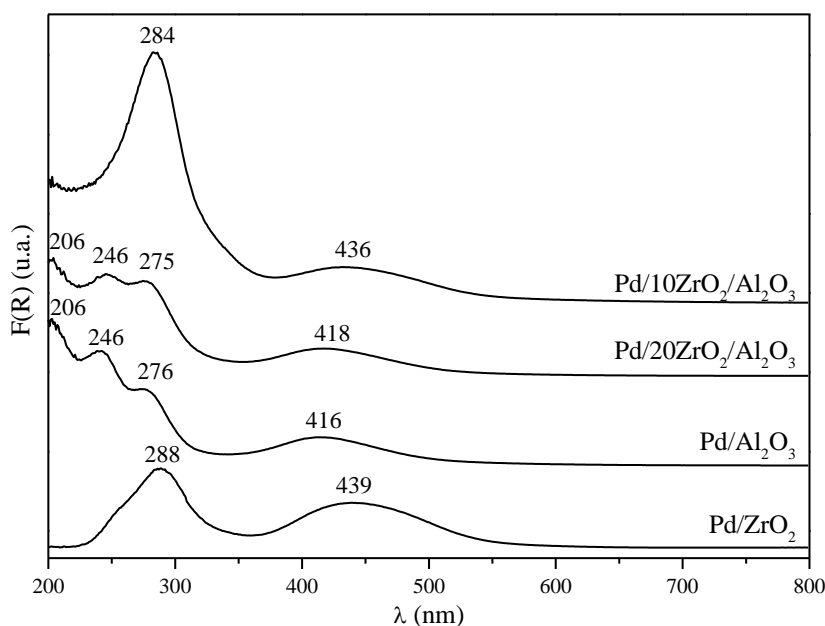


Figura 11. Resultados da análise de DRS.

Os catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/20ZrO₂/Al₂O₃ também apresentaram bandas a 206 e 246 nm. A primeira região foi observada por Rakay e col. [37], podendo ser atribuída à transferência de carga (Pd→Cl) do PdCl₂. Estes autores também verificaram a banda a 246 nm após aquecimento de um catalisador PdCl₂/Al₂O₃ sob O₂, correspondendo à transferência de carga de Pd→O.

As Figuras 12 e 13 apresentam os resultados de análises de DRX dos catalisadores calcinados, bem como os difratogramas dos óxidos puros ZrO₂ e Al₂O₃. Nos catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/10ZrO₂/Al₂O₃ foram verificadas apenas raias atribuídas à alumina. No entanto, no catalisador Pd/20ZrO₂/Al₂O₃, também foram identificadas raias referentes à zircônia cristalina em 2θ ≈ 30,4, 50,7 e 60,50. De acordo com Damyanova e col. [34], a formação de cristalitos de ZrO₂ ocorre apenas com teores acima de 13% ZrO₂ em uma γ-Al₂O₃ de 210m²/g e 0,60cm³/g. O catalisador Pd/ZrO₂ apresentou difratograma semelhante ao do suporte, atribuído à presença de zircônia amorfa.

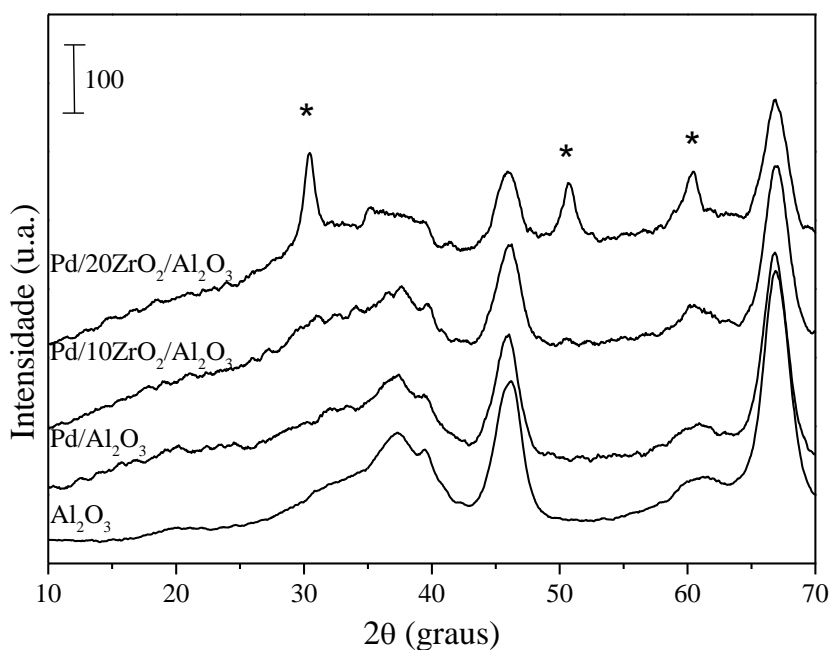


Figura 12. Resultados de DRX dos catalisadores Pd/xZrO₂/Al₂O₃ e da Al₂O₃ (* ZrO₂).

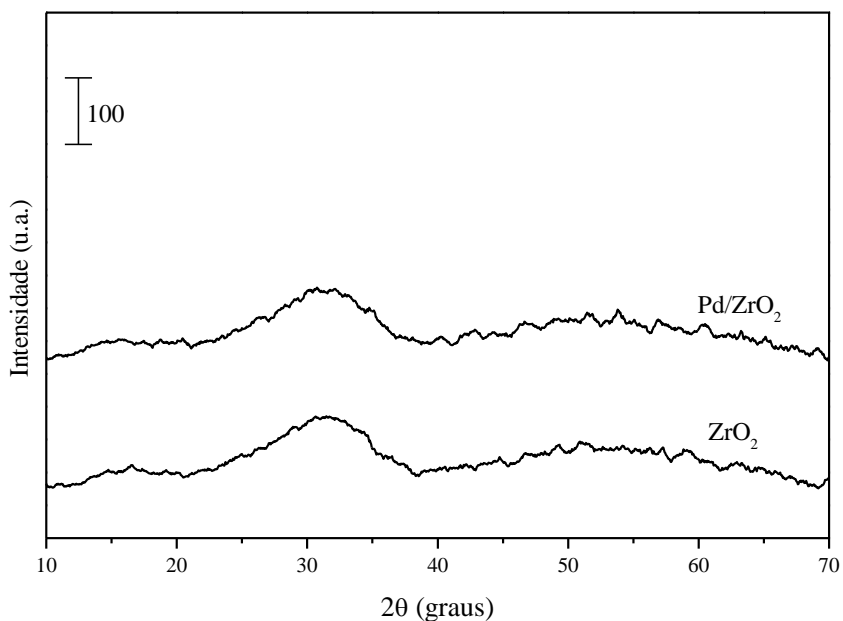


Figura 13. Resultados de DRX do catalisador Pd/ZrO₂ e da ZrO₂.

Os catalisadores foram submetidos à redução a temperatura programada (TPR) com mistura 1,74% H₂/Ar até 500°C. Os perfis de redução são apresentados na Figura 14. Todos os catalisadores contendo Al₂O₃ apresentaram um pico de redução a temperatura ambiente e um pico de redução a temperaturas entre 148 e 181°C. Também foi verificado um pico de dessorção de β-PdH a 70°C, de acordo com a literatura [31]. O aumento do teor de zircônia provocou queda na temperatura de redução, indicando modificação da interação Pd-suporte pela presença de zircônia. O catalisador Pd/10ZrO₂/Al₂O₃ apresentou um ombro no perfil de redução, em torno de 106°C, identificado após decomposição gaussiana do pico. A análise de DRX no suporte 10ZrO₂/Al₂O₃ não apresentou zircônia cristalina, sugerindo seu espalhamento na superfície da alumina. Assim, o ombro no perfil de redução a 106°C pode ser atribuído a partículas de óxido de paládio suportado em zircônia, enquanto o pico a 157°C seria referente a PdO suportado na alumina, como ocorre nas demais amostras (Figura 13). No suporte 20ZrO₂/Al₂O₃, foi detectada a presença de zircônia cristalina, caracterizando maior grau de aglomeração. Com isto, deve ocorrer predomínio de óxido de paládio suportado em alumina. O catalisador Pd/ZrO₂ não apresentou redução a temperatura ambiente. No entanto, foram verificados dois picos a 181 e 372 °C. Narui e col.

[38] também observaram ausência de redução a temperatura ambiente do PdO suportado em ZrO_2 , atribuindo o resultado à estabilidade do PdO neste suporte.

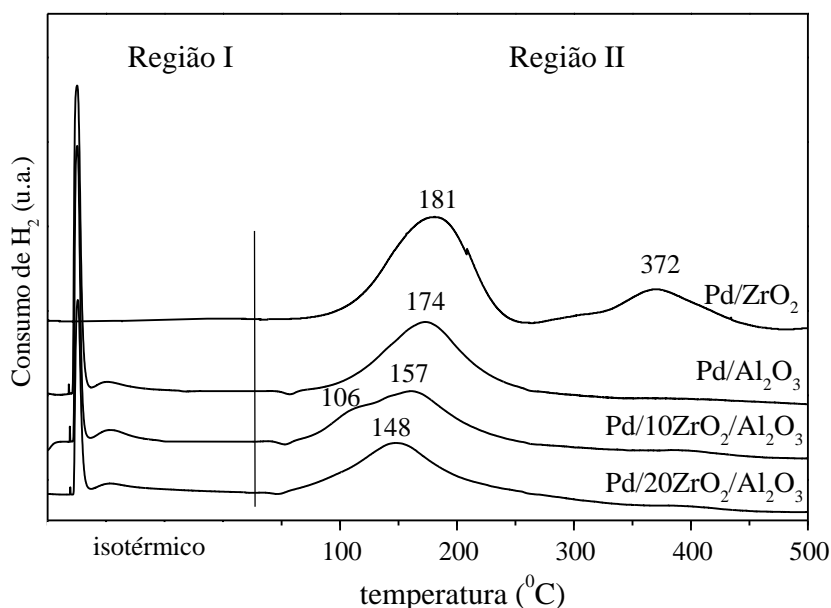


Figura 14. Perfis de TPR dos catalisadores.

A Tabela 6 apresenta o consumo de hidrogênio durante o TPR dos catalisadores. Os perfis de redução foram divididos em duas regiões. A região I se refere à redução a temperatura ambiente, enquanto a região II corresponde a picos formados com a elevação da temperatura. Todas as amostras apresentaram redução completa. Os catalisadores Pd/ Al_2O_3 e Pd/ $20ZrO_2/Al_2O_3$ apresentaram consumo de hidrogênio semelhante à temperatura ambiente, enquanto, para o catalisador Pd/ $10ZrO_2/Al_2O_3$, foi verificado um consumo duas vezes maior. No catalisador Pd/ ZrO_2 , o pico de redução a 181 °C corresponde à redução completa do PdO. Assim, o segundo pico pode ser atribuído à redução do ZrO_2 .

Tabela 6. Consumo de H_2 no TPR dos catalisadores.

Catalisador	H_2 (I)*	H_2 (II)*	Redução (%)	D_{H_2} (%)
Pd/ Al_2O_3	0,5	8,4	95	62
Pd/ $10ZrO_2/Al_2O_3$	1,1	8,3	100	52
Pd/ $20ZrO_2/Al_2O_3$	0,5	8,7	98	43
Pd/ ZrO_2	0	9,9	100	39

A Tabela 6 também apresenta a dispersão metálica calculada a partir da quimissorção dinâmica de H₂. O catalisador Pd/Al₂O₃ apresentou maior dispersão que a amostra com 10% zircônia. A dispersão de partículas de paládio tem sido associada na literatura à presença de espécies complexas superficiais do tipo Pd_xO_yCl_z, presente nos dois catalisadores. No entanto, o ombro no perfil de TPR do catalisador Pd/10ZrO₂/Al₂O₃, em temperatura mais baixa, sugere a redução de partículas maiores de óxido de paládio, o que explicaria o menor valor de dispersão metálica observado. O catalisador Pd/ZrO₂ apresentou o menor valor de dispersão igual a 39%.

As Figuras 15 e 16 apresentam a curva de distribuição de tamanhos de partículas para os catalisadores Pd/Al₂O₃, Pd/10ZrO₂/Al₂O₃, Pd/20ZrO₂/Al₂O₃ e Pd/ZrO₂, respectivamente, com resultados cumulativos. Os catalisadores Pd/Al₂O₃, Pd/10ZrO₂/Al₂O₃ e Pd/20ZrO₂/Al₂O₃ apresentaram perfis de distribuição de partículas muito similares. O catalisador Pd/ZrO₂ apresentou uma faixa de distribuição de partículas mais dispersa.

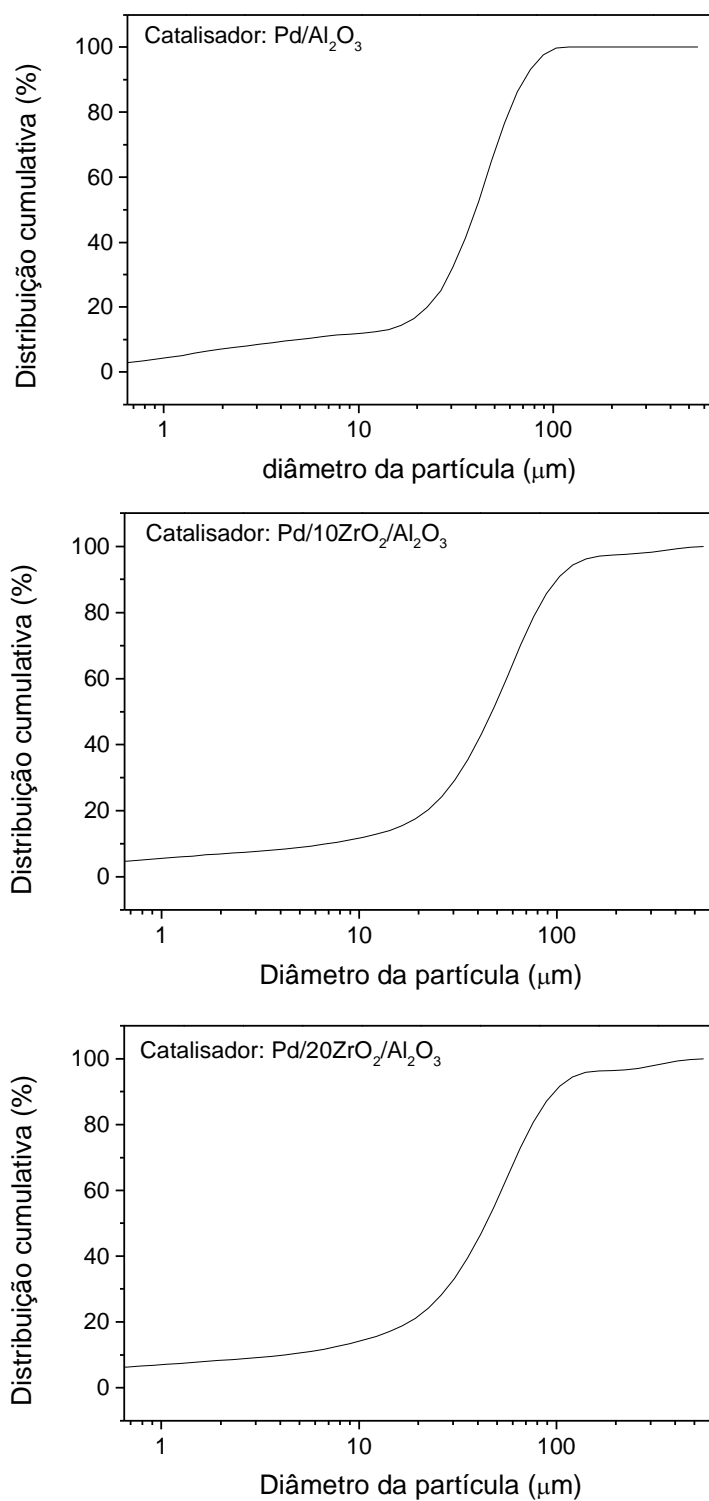


Figura 15. Curva de distribuição cumulativa para os catalisadores Pd/Al₂O₃, Pd/10ZrO₂/Al₂O₃ e Pd/20ZrO₂/Al₂O₃.

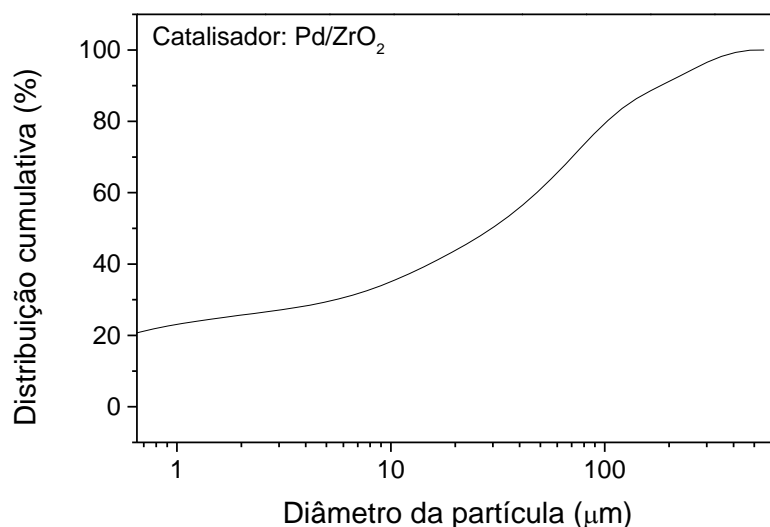


Figura 16. Curva de distribuição cumulativa para o catalisador Pd/ZrO₂.

A análise das curvas de distribuição dos tamanhos de partículas das Figuras 15 e 16 permitiu obter os resultados ilustrados na Tabela 7. De fato, enquanto nos catalisadores à base de Al₂O₃ 90% das partículas encontram-se com diâmetro até cerca de 100μm, no catalisador Pd/ZrO₂, esta faixa quase dobra, chegando a 182μm.

Tabela 7. Distribuição de tamanhos de partículas dos catalisadores.

Catalisador	10% das partículas	50% das partículas	90% das partículas
Pd/Al ₂ O ₃	≤ 4,87 μm	≤ 40,14 μm	≤ 70,66 μm
Pd/10ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	≤ 6,87 μm	≤ 47,06 μm	≤ 100,25 μm
Pd/20ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	≤ 4,28 μm	≤ 44,20 μm	≤ 97,11 μm
Pd/ZrO ₂	≤ 0,27 μm	≤ 29,63 μm	≤ 182,29μm

5.2- Testes Catalíticos

Os resultados das reações de hidrogenação da mistura modelo foram expressos em fração molar dos componentes presentes (tolueno, 1-7-octadieno, 1-octeno, estireno e DCPD). A partir dos dados obtidos se tornou

possível a determinação das conversões do estireno em etil-benzeno, DCPD em adamantano e a fração molar de octano formado, conforme mostra a Figura 17.

Na hidrogenação de gasolina de pirólise as principais reações de interesse são a conversão de estireno em etilbenzeno e a remoção da diolefina. A hidrogenação de anéis aromáticos para formação de ciclohexanos deve ser mínima [26]. Nos nossos estudos não observamos a formação de ciclohexanos em quantidade apreciável, já a formação de octenos internos mostrou-se significativa.

As Figuras 18 a 20 apresentam o comportamento da conversão do estireno e DCPD e da fração molar de octano ao longo do tempo de reação.

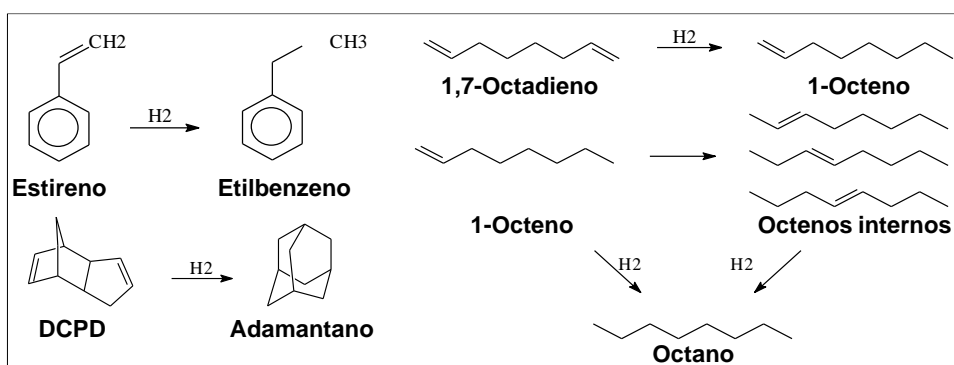


Figura 17. Esquema reacional da mistura modelo.

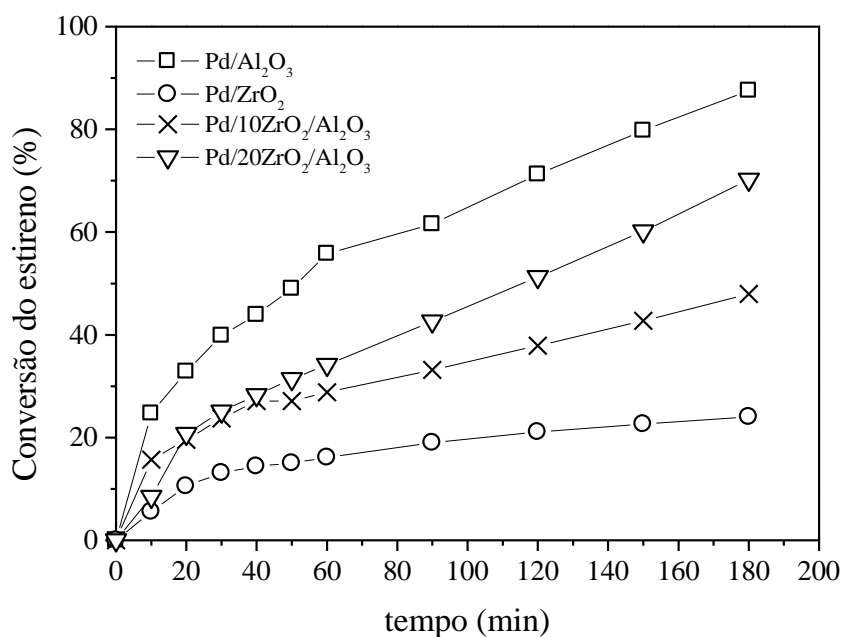


Figura 18. Conversão do estireno versus tempo de reação.

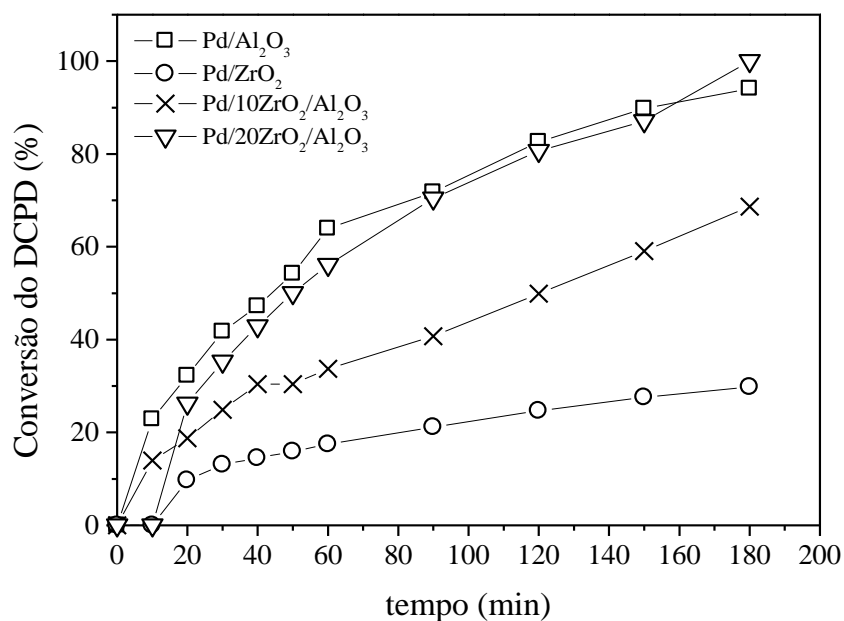


Figura 19. Conversão do DCPD versus tempo de reação.

As taxas iniciais de reação foram obtidas por determinação da derivada primeira no tempo zero da curva que melhor ajustou os dados de conversão versus tempo (Figuras 18-20), obtidos a 30bar e 60°C e são apresentados na Figura 21. A fração molar de octano foi utilizada para representar a conversão de 1,7-octadieno e 1-octeno na parafina correspondente.

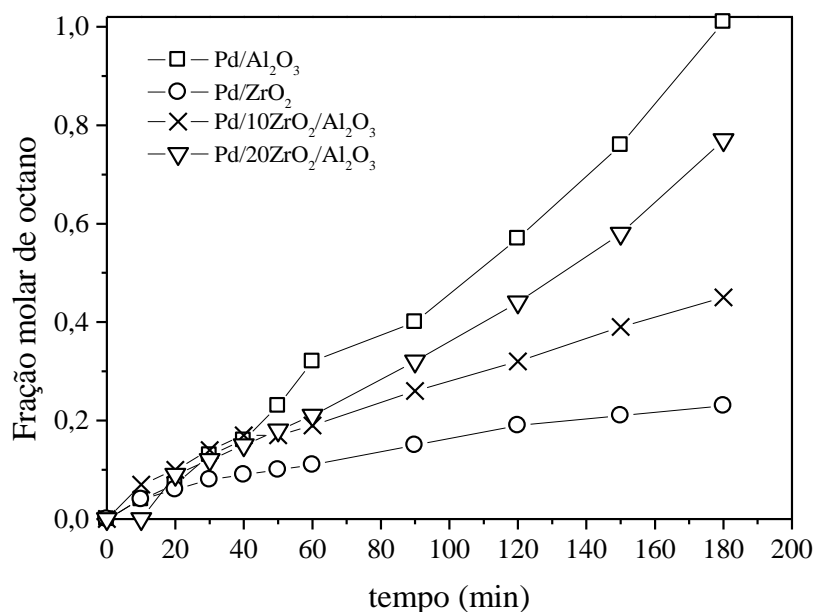


Figura 20. Fração molar de octano formado contra tempo de reação.

A taxa de hidrogenação do estireno para todos os catalisadores foi maior que a dos demais compostos. Para o estireno, foi obtida uma taxa de hidrogenação de 213 mols/kgcat.min utilizando o catalisador Pd/Al₂O₃, enquanto, as taxas de hidrogenação do DCPD e de formação do octano com o mesmo catalisador foram de 15 e 1,9 mols/kgcat.min, respectivamente. Segundo Hoffer e col. [26], a maior taxa para a hidrogenação do estireno se deve à maior força de adsorção deste composto em relação, por exemplo, ao 1-octeno no modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

De acordo com a Figura 21, as taxas iniciais de reação do estireno e do DCPD apresentaram comportamentos semelhantes, sendo as maiores taxas observadas para o Pd/Al₂O₃ que demonstrou ser o catalisador mais ativo. O aumento do teor de zircônia reduziu a atividade dos catalisadores. Esta queda na atividade é acompanhada pela queda na dispersão das partículas de paládio, analisadas por quimissorção de H₂, Tabela 4.

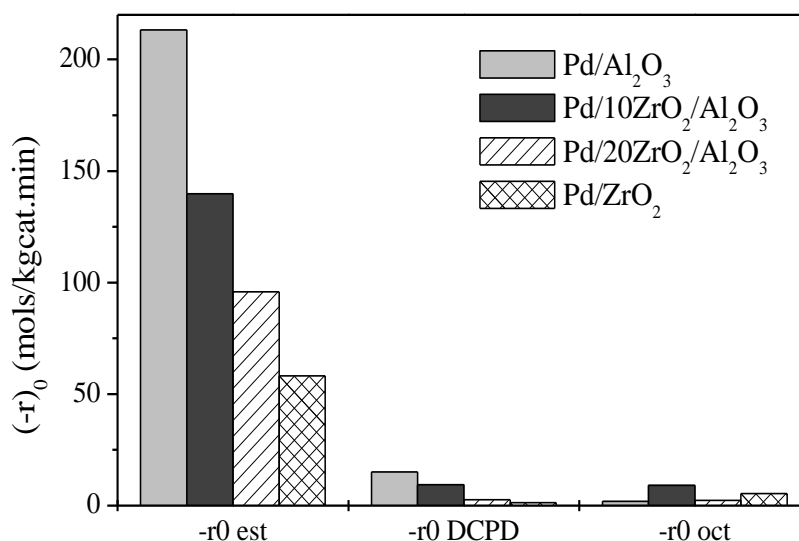


Figura 21. Taxas de reações iniciais para os catalisadores (T=60 °C, P=30 bar e m_{cat}=10 mg).

Segundo esquemas de reação propostos na literatura [26], a hidrogenação de di-olefinas pode resultar a monoolefina e os isômeros correspondentes, conforme representado na Figura 17. Para estudar a rota de hidrogenação da diolefina nas condições empregadas neste trabalho, foram realizados experimentos com uma mistura contendo apenas tolueno e 1,7-

octadieno sob as mesmas condições da reação da mistura modelo. Foram empregados os catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/ZrO₂. A Figura 22 apresenta os resultados de porcentagem molar de 1,7-octadieno, 1-octeno e octano ao longo do tempo do experimento. Observou-se que a conversão do 1,7-octadieno resulta predominantemente octano. No entanto, também foi verificada a formação de 1-octeno e octenos internos. Este resultado sugere que na hidrogenação do 1,7-octadieno ocorre a formação de 1-octeno e subsequente octano, através de um mecanismo em série, embora também seja possível a reação direta do 1,7-octadieno em octano. Di Serio e col. [39] verificaram que na hidrogenação de moléculas como 1,7 octadieno ocorre a isomerização com formação de iso-octadieno; formação de monoolefinas e finalmente obtenção de octano.

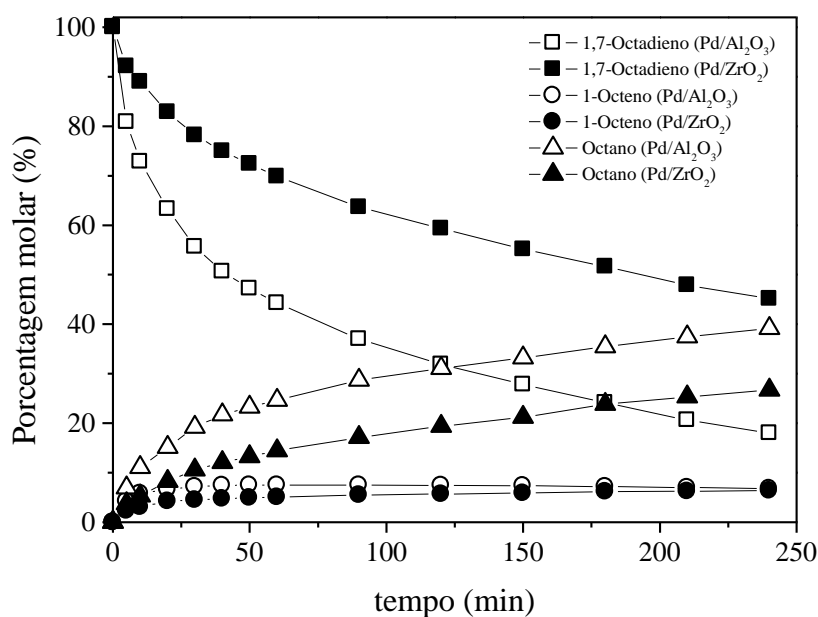


Figura 22. Porcentagens molares de 1,7-octadieno, 1-octeno e octano em função do tempo.

A Figura 23 destaca a porcentagem molar apenas de 1-octeno extraída da Figura 22. Verificam-se nos dados referentes ao catalisador Pd/Al₂O₃ que, inicialmente, houve aumento da porcentagem de 1-octeno até 50 minutos de reação, proveniente da hidrogenação do 1,7-octadieno, com subsequente diminuição, caracterizando seu consumo para formação de octano e, conseqüentemente a seqüência de reações em série.

Dobrovolná e col. [40] estudando a hidrogenação competitiva de alcenos, dienos e alcinos usando catalisadores de paládio constataram que na hidrogenação de 1,7 octadieno forma-se 1-octeno que é parcialmente isomerizado a cis e trans-2-octeno e posteriormente hidrogenado a octano.

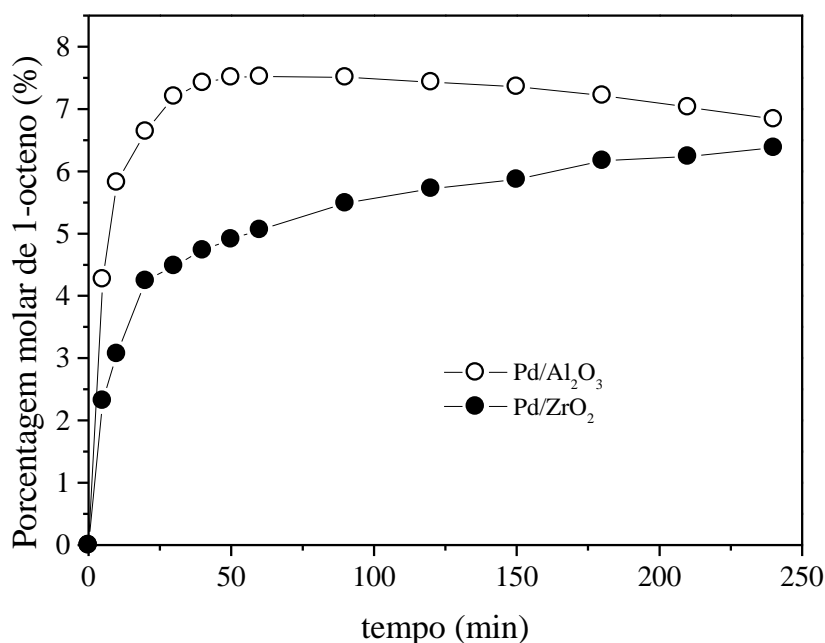


Figura 23. Porcentagem molar de 1-octeno em função do tempo de reação.

Após a determinação dos catalisadores mais ativos, foi realizado um estudo cinético utilizando os catalisadores Pd/Al₂O₃, Pd/10ZrO₂/Al₂O₃ a 60°C e variando a pressão de H₂.

Com os valores das taxas iniciais de hidrogenação foram testados um modelo empírico, o de lei de potência, e o modelo de Langmuir-Hinshelwood admitindo que a etapa controladora é a reação superficial, de acordo com a Tabela 3. Considerou-se que a pressão do sistema era igual à pressão total de hidrogênio sobre o mesmo.

Nas Figuras 24 e 25 observam-se os valores das taxas iniciais de reação para os catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/10ZrO₂/Al₂O₃, respectivamente, nas pressões de 10, 20, 30 e 40 bar. Observa-se que com o aumento da pressão de hidrogênio ocorreu aumento nas taxas iniciais de reação. Este resultado era esperado, pois aumentando a pressão de hidrogênio, aumenta-se a solubilidade de hidrogênio na mistura modelo e, conseqüentemente, a conversão e a taxa inicial de reação devem aumentar. A linearidade entre a

taxa inicial de reação e a pressão de H₂ indica que a ordem 1 em relação ao H₂ é válida para o estireno com os dois catalisadores. Para o DCPD a ordem é 1 apenas para o catalisador Pd/Al₂O₃.

Nota-se que a taxa inicial de hidrogenação do estireno nos dois catalisadores foi maior que a dos demais compostos. As taxas iniciais de hidrogenação do DCPD, 1-octeno e 1,7-octadieno foram semelhantes.

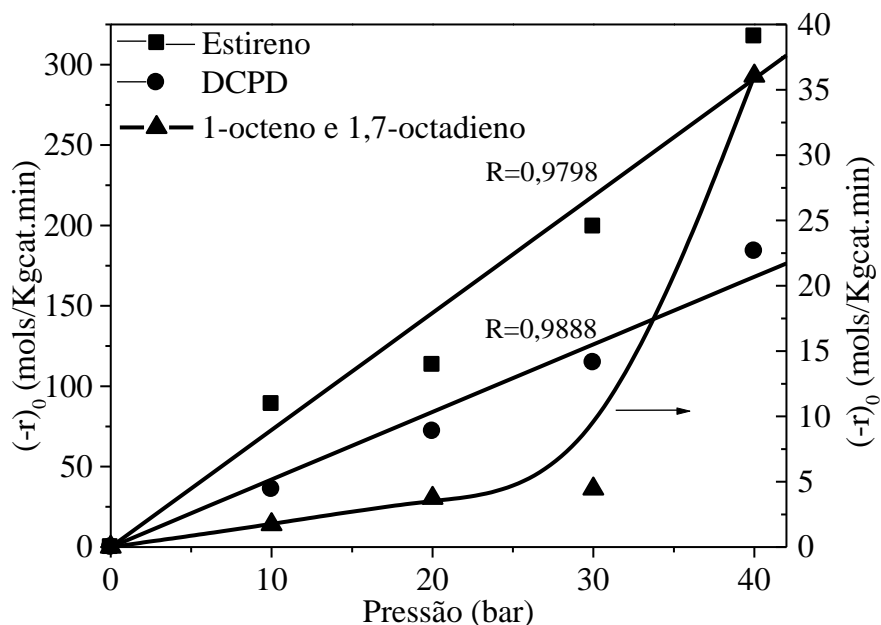


Figura 24. Taxas iniciais de reação para o catalisador Pd/Al₂O₃ (T=60 °C, m_{cat} =10 mg, P=10, 20, 30 e 40 bar).

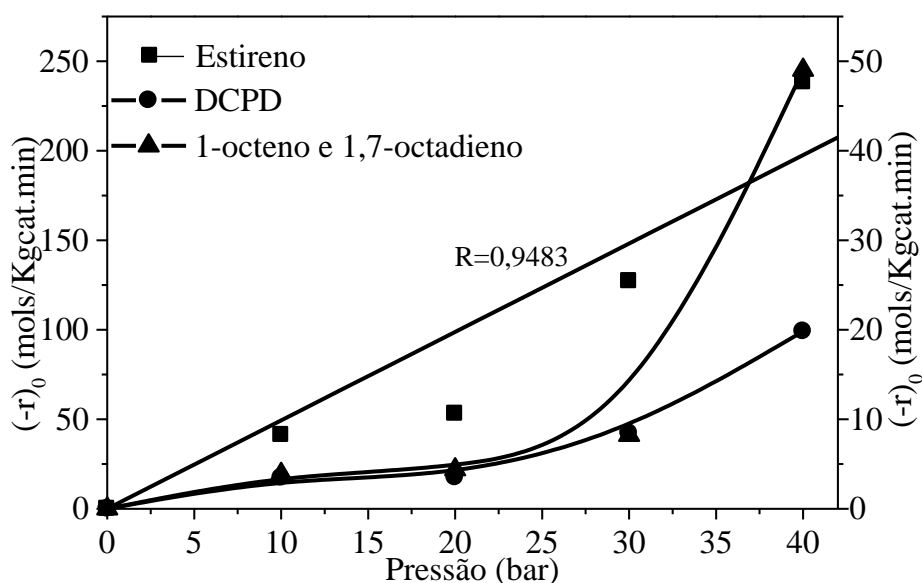


Figura 25. Taxas iniciais de reação para o catalisador Pd/10ZrO₂/Al₂O₃ (T=60 °C, m_{cat} =10 mg, P=10, 20, 30 e 40 bar).

Nas Tabelas 8 e 9 estão apresentados os valores dos coeficientes de determinação ajustados (R^2_{adj}), o erro padrão do modelo ($\sigma_{\hat{y}_i}$) e da análise de variância (ANOVA, valor P) utilizando os catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/10ZrO₂/Al₂O₃, respectivamente. A escolha do melhor modelo foi baseada nos desvios-padrão dos parâmetros (menores possíveis) e do modelo, no coeficiente de determinação ajustado (o maior possível) e na significância estatística dos parâmetros e do modelo (considerado aqui 5%). Por esses critérios, para o catalisador Pd/Al₂O₃, o modelo de primeira ordem foi o que apresentou o melhor ajuste dos dados experimentais para o estireno e para o DCPD. Para o 1-octeno e 1,7-octadieno, nenhum dos três modelos mostrou-se estatisticamente significativo.

Tabela 8. Parâmetros estatísticos da regressão linear para o catalisador Pd/Al₂O₃.

Estireno				DCPD				1-octeno + 1,7 – octadieno			
Mod.	R^2_{adj}	$\sigma_{\hat{y}_i}$	P	Mod.	R^2_{adj}	$\sigma_{\hat{y}_i}$	P	Mod.	R^2_{adj}	$\sigma_{\hat{y}_i}$	P
1	0,95	27,77	0,003	1	0,97	1,52	0,001	1	0,48	10,86	0,12
2	-0,49	0,045	0,91	2	0,70	0,045	0,11	2	0,23	0,618	0,30
3	-0,34	0,083	0,67	3	0,30	0,041	0,27	3	-0,07	0,407	0,47

Para o catalisador Pd/10ZrO₂/Al₂O₃ também nota-se que o modelo de primeira ordem foi o que melhor ajustou os dados experimentais para o estireno e para o DCPD. Assim, podemos dizer que ou o hidrogênio não está adsorvido na superfície ou seu grau de cobertura é extremamente baixo para as pressões utilizadas. A suposição de ordem um em relação ao hidrogênio também foi encontrada por Nijhuis e col. [13]. Para o 1-octeno e 1,7-octadieno nenhum dos modelos testados apresentou significância estatística.

A maior dificuldade em ajustar os dados experimentais pelos modelos testados para 1-octeno e 1,7-octadieno sugere que a hidrogenação do 1,7-octadieno ocorre através de uma reação em série 1,7-octadieno → 1-octeno → octano, como observado anteriormente [41].

Tabela 9. Parâmetros estatísticos da regressão linear para o catalisador Pd/10ZrO₂/Al₂O₃.

Estireno				DCPD				1-octeno + 1,7 - octadieno			
Mod.	R ² _{adj}	$\sigma_{\hat{y}_i}$	P	Mod.	R ² _{adj}	$\sigma_{\hat{y}_i}$	P	Mod.	R ² _{adj}	$\sigma_{\hat{y}_i}$	P
1	0,87	34,36	0,01	1	0,77	3,69	0,03	1	0,52	14,12	0,11
2	-0,001	0,084	0,42	2	-0,23	0,450	0,57	2	-0,02	0,543	0,44
3	-0,10	0,074	0,49	3	-0,32	0,251	0,65	3	-0,12	0,336	0,50

6- Conclusões

Catalisadores de paládio suportados em alumina, zircônia e ZrO₂/Al₂O₃ apresentam distintos comportamentos quanto à redutibilidade com H₂ e a dispersão do paládio. A metodologia de preparo do suporte ZrO₂ permitiu obter um suporte com superfície específica semelhante à da alumina. No catalisador Pd/ZrO₂, o paládio apresenta maior interação com o suporte, mas, menor dispersão em relação às amostras com Al₂O₃ como suporte. No catalisador Pd/10ZrO₂/Al₂O₃, o paládio suportado apresenta-se em interação com a ZrO₂ e com a Al₂O₃.

Os resultados de hidrogenação simultânea de estireno, dicitlopentadieno (DCPD), 1,7-octadieno e 1-octeno em reator batelada mostraram que a taxa inicial de hidrogenação do estireno é bem maior que a dos demais compostos. A hidrogenação do 1,7-octadieno ocorre em seqüência: 1,7-octadieno → 1-octeno → octano. O catalisador mais ativo foi o Pd/Al₂O₃, que apresentou a maior dispersão.

Na hidrogenação do estireno e do DCPD, o modelo que apresentou o melhor ajuste dos dados experimentais para os catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/10ZrO₂/Al₂O₃ foi o de primeira ordem. Os modelos testados apresentaram resultados insatisfatórios, em ambos os catalisadores, para o 1-octeno e 1,7-octadieno, resultado atribuído à hidrogenação em série do 1,7-octadieno.

7- Sugestões

Como sugestões para trabalhos futuros, propõem-se:

- avaliar a influência da temperatura nas reações de hidrogenação de gasolina de pirólise;
- modelar as reações em série de hidrogenação do 1,7-octadieno para octano;
- estudar o efeito da adição de TiO₂ em catalisadores de paládio suportados em alumina.

8- Referências Bibliográficas

1. Disponível em: www.embrapa.br/.../gpr/publicacoes/institucional/
Acesso em 28 de junho de 2007
2. Disponível em: www.mme.gov.br/
Acesso em 28 de junho de 2007
3. A.J. Suchanek; G.L. Hamilton, *1991 NPRA Ann. Meeting*, **1991**.
4. B. Van Der Linde; M. Radha; D. Dilip, *Artc Annual Meeting*, **1999**.
5. J. Cosyns; L. Quicke; Q. Debuisschert, Inc., *www.ifpna.com*, **2001**.
6. C. Ringelhan; G. Burgfels; J.G. Neumayr; W. Seuffert; J. Klouse; V. Kurt; *Catal. Today*, **2004**, 97, 277.
7. Disponível em :www.anp.gov.br/petro/refino_editorial.asp
Acesso em 28 de julho de 2007
8. E. C. V. de Toledo; J. F. Meyer; R. M. Filho, in 3^o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás.
9. S.A. Ali, *Fuel Processing Technology*, **1998**, 55, 93.
10. J. Ancheyta-Juarez; E. Aguilar-Rodriguez; D. Salazar-Sotelo; G. Marroquan-Sanchez; G. Quiroz-Sosa; M. Leiva-Nuncio, *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 183, 265.
11. S. Lepadat; A. Ghitau; G. Focsaneanu, *Progress in Catalysis*, **2005**, 14(1-2), 47-53.
12. J. L. de Medeiros; O. Q. F. Araújo; A. B. Gaspar; M. A. P. da Silva, J. M. Brito, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **2007**, 24(1), 119-133.
13. Z. Zhou; Z. Cheng; Y. Cao; J. Zhang; D. Yang; W. Yuan, *Chemical Engineering & Technology*, **2007**, 30(1), 105-111.

14. Y. Cao; Z. Zhou; J. Zhang; Y. Dong; Z. Cheng, *Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi*, **2006**, 22(5), 385-390.
15. S. Choi; S. H. Oh; Y. S. Kim; K. H. Seong; B. S. Lim; J. H. Lee, *Catalysis Surveys from Asia*, **2006**, 10(2), 110-116.
16. R. Lv; H. Tangbo; Z. Cao; G. Qiu, *Shiyou Lianzhi Yu Huagong*, **2005**, 36(6), 44-48.
17. J. Li; Y. Li; B. Chen; C. Li; X. Zhang, *Ranliao Huaxue Xuebao*, **2006**, 34(2), 170-174.
18. Z. Zhou; Z. Cheng; D. Yang; X. Zhou; W. Yuan, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2006**, 51(3), 972-976.
19. J. Nan; H. Xie; Y. Chai; Y. Li; C. Liu, *Cuihua Xuebao*, **2005**, 26(8), 672-676.
20. N. H. Xie; C. Liu, *Division of Petroleum Chemistry*, **2005**, 50(1), 105-108.
21. C. Godinez; A.L. Cabanes; G. Vilora, *Chemical Engineering and Processing*, **1995**, 34, 459.
22. Y.M. Cheng; J.R. Chang; J.C. Wu, *Appl. Catal.* **1986**, 24, 273.
23. Shell Development Co., *Hydrocarbon Proc.* **1982**, 9, 126.
24. M.C. Sze; W.V. Bauer, *Chem. Eng. Prog.* **1969**, 2, 59.
25. T.A. Nijhuis; F.M. Dautzenberg; J.A. Moulijn, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 1113.
26. B.W. Hoffer; R.L.C. Bonne; A.D. van Langeveld; C. Griffiths; C.M. Lok; J.A. Moulijn, *Fuel* **2004**, 83, 1.
27. M.M.V.M Souza; D.A.G Aranda; C.A.C.Pérez; M. Schmal *Physica Status Solidi A-Applied Research* **2001**, 187, N°1, 297.
28. A.B. Gaspar; L.C. Dieguez, *J. Catal.* **2003**, 220, 309.
29. S. Damyanova, P. Grange, B. Delmon, *J. Catal.* **1997**, 168, 421.
30. G.K. Chuah; S. Jaenicke; K.S. Chan, *Appl. Catal. A:Gen.* **1996**, 145, 267.
31. A.B. Gaspar; L.C. Dieguez, *Appl. Catal. A:Gen.* **2000**, 201, 241.
32. R.L. Martins; *Curso de Caracterização de Catalisadores*, IBP, **1992**.
33. GASSTONE, S., *Tratado de Química Física*, Editora Aguiar, 7ª edição, p. 630, 1968.
34. S. Damyanova; P. Grange; B. Delmon *J. Catal.*, **1997**, 168, 421.
35. A.B. Gaspar; B.N. Oliveira; L.C. Dieguez; in 11^o Congresso Brasileiro de Catálise, Bento Gonçalves, **2001**, Vol.2, 651.

36. F. Bozon-Verduraz; A. Omar; J. Escard; B. Pontvianne, *J. Catal.* **1978**, *53*, 126.
37. A. Rakai; D. Tessier; F. Bozon-Verduraz; *New J. Chem.* **1992**, *16*, 869.
38. K. Narui; K. Furuta; H. Yata; A. Nishida; Y. Kohtoku; T. Matsuzaki, *Catal. Today* **1998**, *45*, 173.
39. M. Di Serio; V. Balato; A. Dimiccoli; L. Maffucci; P. Iengo; E. Santacesaria, *Catal. Today* **2001**, *66*, 403.
40. Z. Dobrovolná; P. Kacer; L. Cervený *J. Mol. Catal.* **1998**, *139*, 279.
41. G.R. Santos; R.S. Costa; A.B. Gaspar; M.A.P. Silva in Anais do XX SICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Gramado, **2006**, 1.