



Cinética de Hidrogenação de Estireno Utilizando Catalisador Pd-Ni/Al₂O₃

Marta Albuquerque Machado
Michel Bessa dos Santos

Projeto Final de Curso

Orientadores:
Prof. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.
Alexandre Barros Gaspar, D.Sc.

Janeiro de 2011

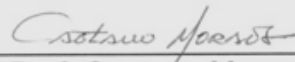
CINÉTICA DE HIDROGENAÇÃO DE ESTIRENO UTILIZANDO CATALISADOR $\text{Pd-Ni/Al}_2\text{O}_3$

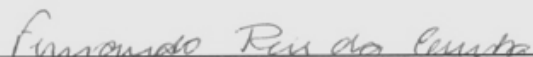
Marta Albuquerque Machado
Michel Bessa dos Santos

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

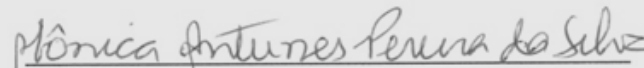
Aprovado por:

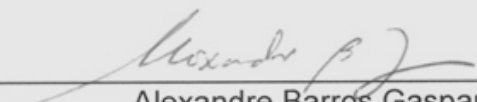

Prof^a Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.


Prof. Caetano Moraes, Ph.D.


Fernando Reis da Cunha, D.Sc.

Orientado por:


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


Alexandre Barros Gaspar, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Janeiro de 2011

Machado, Marta Albuquerque
Santos, Michel Bessa dos

Cinética de Hidrogenação de Estireno utilizando catalisador Pd-Ni/Al₂O₃ / Marta Albuquerque Machado e Michel Bessa dos Santos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011

xi, 83 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011

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

1. Hidrotratamento. 2. Estireno. 3. Planejamento Experimental. 4. Projeto Final. (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Dra. Prof. Mônica Antunes Pereira da Silva e Dr. Alexandre Barros Gaspar. I. Título.

Dedicatória

*A Deus, aos nossos pais (Marília e
Tarcizo; Eliana e Francisco), irmãos
(Vinícius e Thainá), familiares e amigos
pelo amor, apoio e incentivo durante todos
os momentos da nossa vida, especialmente
durante a realização deste trabalho.*

“Não te mandei eu? Esforça-te, e tem bom ânimo; não temas, nem te espantes; porque o SENHOR teu Deus é contigo, por onde quer que andares.” Josué 1:9

AGRADECIMENTO

Agradecemos, primeiramente, a Deus por estar sempre presente em nossas vidas e nos permitir completar mais um degrau desta caminhada.

Aos nossos pais (Marilia e Tarcizo; Eliana e Francisco) e irmãos (Vinícius e Thainá) pelo amor, apoio e incentivo durante todos os momentos da nossa vida, especialmente durante a realização deste trabalho. De modo geral, a toda a nossa família por ter sido importante de igual maneira. A Maria Angela pela imensa dedicação, apoio, confiança e por ter tornado muitos dos meus sonhos realidade. A Isis pelo completo incentivo a todos os meus sonhos e devaneios, conselhos e disposição para ouvir-me nos momentos de alegria e tristeza.

Aos nossos amigos pela amizade, apoio, compreensão, descontração e desabafo nos momentos difíceis. Em especial aos nossos companheiros Luiz Fernando e Marcelle pela amizade construída durante os cinco anos de graduação e que se perpetuará nas nossas vidas pessoais.

Aos nossos orientadores Mônica Antunes Pereira da Silva e Alexandre Barros Gaspar pela grande dedicação, orientação e apoio durante a execução deste trabalho.

Aos componentes da banca examinadora, pela valiosa presença.

Aos colegas de laboratório pela imensa ajuda e colaboração nos procedimentos experimentais, pela amizade e pelos momentos de descontração.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT/ PEQ / COPPE / UFRJ) pelas análises de difração de raios-X, fluorescência de raios-X, análises texturais, redução a temperatura programada e quimissorção estática de H₂ e CO.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pelas análises de espectroscopia de reflectância difusa.

Ao Cenpes/PETROBRAS pelas análises de distribuição de partículas e de adsorção de nitrogênio.

A todos os que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização deste trabalho.

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

CINÉTICA DE HIDROGENAÇÃO DE ESTIRENO UTILIZANDO CATALISADOR Pd-Ni/Al₂O₃

Marta Albuquerque Machado
Michel Bessa dos Santos

Janeiro, 2011

Orientadores: Dra. Prof. Mônica Antunes Pereira da Silva
Dr. Alexandre Barros Gaspar

A gasolina de pirólise (PYGAS) é obtida a partir do craqueamento a vapor da nafta. Esta corrente pode ser utilizada no pool da gasolina por possuir um alto nível de octanagem. Porém, uma das desvantagens do uso da PYGAS é a existência de componentes com potencial de formação de gomas. O processo de hidrotratamento da PYGAS, que possibilita a remoção destes componentes, é dividido em duas etapas. Catalisadores a base de paládio e níquel são normalmente utilizados na primeira etapa. Estudos foram realizados para a substituição do Pd por Ni, já que catalisadores a base de Ni são mais baratos, embora menos ativos que os de Pd. Devido à sua menor atividade torna-se necessário a utilização de teores mais elevados de Ni e o uso de maiores quantidades de catalisador na reação de HDT.

Nesse trabalho o estireno foi utilizado como molécula modelo por ser um dos componentes menos reativos a serem removidos presentes na gasolina de pirólise.

Os catalisadores monometálicos a base de Pd ou Ni e bimetálico Pd-Ni suportados em alumina foram preparados por impregnação e caracterizados por fluorescência de raios-X, difração de raios-X, adsorção de nitrogênio, espectroscopia de reflectância difusa, redução a temperatura programada, quimissorção estática de H₂ e CO e distribuição de tamanho de partículas.

O objetivo deste trabalho foi investigar o desempenho catalítico da associação de níquel e de paládio suportados em alumina na hidrogenação de estireno.

A hidrogenação de estireno foi realizada em um reator batelada a elevadas pressões.

O catalisador bimetálico Pd-Ni/Al₂O₃ apresentou a maior taxa inicial de reação a 35 bar e 120 °C. As análises de caracterização sugerem que o paládio se encontra mais disperso neste catalisador do que no monometálico Pd/Al₂O₃, acarretando uma maior atividade.

Foram avaliados os efeitos da pressão e da temperatura na taxa inicial de reação através de um planejamento experimental composto central empregando-se o catalisador Pd-Ni/Al₂O₃. Também foram testados modelos cinéticos para a reação e determinou-se a energia de ativação aparente da reação.

ÍNDICE

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – OBJETIVOS	4
CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
III.1 – Hidrotratamento das Frações de Petróleo.....	5
III.2 – Gasolina de Pirólise.....	7
III.3 – Hidrogenação de PYGAS.....	9
III.4 – Catalisadores	14
CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS	16
IV.1 – Preparação dos Catalisadores.....	16
IV.2 – Caracterização dos Catalisadores	18
IV.2.1 – Propriedades Texturais.....	18
IV.2.2 – Fluorescência de Raios-X (FRX)	19
IV.2.3 – Difração de Raios-X (DRX).....	19
IV.2.4 – Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).....	20
IV.2.5 – Redução a Temperatura Programada (TPR).....	20
IV.2.6. Quimissorção Estática de H ₂ e CO	21
IV.2.7 – Distribuição de Tamanho de Partículas	22
IV.3 – Testes Catalíticos	23
IV.3.1 – Descrição da Unidade	24
IV.3.2 – Pré-Tratamento dos Reagentes.....	25
IV.3.3 – Procedimento Experimental.....	26
IV.3.4 – Taxas Iniciais.....	27
IV.3.5 – Planejamento Experimental.....	30
IV.3.6 – Modelagem Cinética	33
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
V.1 – Caracterização dos Catalisadores	46
V.1.1 – Propriedades Texturais.....	46
V.1.2 – Fluorescência de Raios-X (FRX)	47
V.1.3 – Difração de Raios-X (DRX).....	48
V.1.4 – Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).....	49

V.1.5 – Redução a Temperatura Programada (TPR).....	50
V.1.6 – Quimissorção Estática de H ₂ e CO.....	52
V.1.7 – Distribuição de Tamanho de Partículas.....	53
V.2 – Testes Catalíticos.....	55
V.2.1 – Testes Preliminares.....	55
V.2.2 – Planejamento Experimental.....	56
V.2.3 – Modelagem Cinética.....	61
V.2.4 – Energia de Ativação Aparente.....	62
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES.....	66
CAPÍTULO VII – SUGESTÕES.....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69
APÊNDICE A – LEGISLAÇÃO BRASILEIRA SOBRE GASOLINA AUTOMOTIVA (2001).....	75
APÊNDICE B – LEGISLAÇÃO BRASILEIRA SOBRE GASOLINA AUTOMOTIVA (2009).....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA I.1. UTILIZAÇÃO DA ENERGIA NO SETOR DE TRANSPORTE NO BRASIL (¹ INCLUI BIODIESEL, ² INCLUI APENAS GASOLINA A (AUTOMOTIVA), ³ INCLUI GASOLINA DE AVIAÇÃO, QUEROSENE DE AVIAÇÃO, GÁS NATURAL, ÓLEO COMBUSTÍVEL E ELETRICIDADE) (BEN, 2010).	1
FIGURA I.2. MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA (BEN, 2010).	2
FIGURA III.1. FLUXOGRAMA DO CRAQUEAMENTO DA NAFTA E SEUS PRODUTOS (FONTE: COSYNS J., QUICKE, L., DEBUISSCHERT, Q., <i>PYGAS UPGRADING</i> , IFP NORTH AMERICA, INC., WWW.IFPNA.COM, 2001.).....	8
FIGURA III.2. ESQUEMA DA UNIDADE DE REAÇÃO EMPREGADA NA HIDROGENAÇÃO DE PYGAS (HOFFER <i>ET AL.</i> , 2004).....	12
FIGURA IV.1. DIAGRAMA DE BLOCOS DO PREPARO DO CATALISADOR NIAL.	17
FIGURA IV.2. DIAGRAMA DE BLOCOS DO PREPARO DOS CATALISADORES PDAL E PDNIAL.....	18
FIGURA IV.3. ESQUEMA DA UNIDADE DE REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA.	21
FIGURA IV.4. PRINCÍPIO DE DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS POR DIFRAÇÃO A LASER.....	22
FIGURA IV.5. FOTO DA UNIDADE DE REAÇÃO.	24
FIGURA IV.6. ESQUEMA DA UNIDADE DE REAÇÃO.	25
FIGURA IV.7. CONVERSÃO DE ESTIRENO VERSUS TEMPO DE REAÇÃO DO CATALISADOR PDNIAL (T= 80°C E P= 20BAR).	29
FIGURA IV.8. PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL PARA AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DOS PARÂMETROS DE REAÇÃO.	31
FIGURA V.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DAS AMOSTRAS.	47
FIGURA V.2. DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS CALCINADAS.....	48

FIGURA V.3. ANÁLISES DE DRS DOS CATALISADORES (LINHA DE BASE: Al_2O_3 , EXCETO *:Ni/ Al_2O_3).....	49
FIGURA V.4. PERFIS DE TPR DOS CATALISADORES.	50
FIGURA V.5. DISPERSÃO DOS METAIS NO SUPORTE DE ALUMINA.....	53
FIGURA V.6. CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO CUMULATIVA.....	54
FIGURA V.7. REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DO ESTIRENO.....	55
FIGURA V.8. TAXAS INICIAIS DE REAÇÕES PARA OS CATALISADORES (T=120 °C, P= 35BAR).	56
FIGURA V.9. TAXAS INICIAIS PARA AS DIFERENTES CONDIÇÕES EMPREGADAS.....	56
FIGURA V.10. DIAGRAMA DE PARETO DOS EFEITOS SOBRE A TAXA INICIAL DO CATALISADOR PDNIAL.....	58
FIGURA V.11. VALORES OBSERVADOS DAS TAXAS INICIAIS VERSUS PREDITOS DAS TAXAS INICIAIS PARA O CATALISADOR PDNIAL.	60
FIGURA V.12. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DO MODELO.....	61
FIGURA V.13. GRÁFICO DE ARRHENIUS ($R^2=0,972$).....	63

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I.1. PERCENTUAL OLEFÍNICO MÁXIMO PRESENTE NA GASOLINA SEGUNDO A LEGISLAÇÃO.....	3
TABELA III.1. COMPOSIÇÃO TÍPICA DA GASOLINA DE PIRÓLISE (FONTE: COSYNS J., QUICKE, L., DEBUISSCHERT, Q., PYGAS UPGRADING, IFP NORTH AMERICA, INC., WWW.IFPNA.COM, 2001.).....	9
TABELA III.2. COMPOSIÇÃO TÍPICA DA GASOLINA DE PIRÓLISE (HOFFER <i>ET AL.</i> , 2004).....	12
TABELA III.3. COMPOSIÇÃO DA PYGAS (%P/P) EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CARBONOS E GRUPOS DE HIDROCARBONETOS (CASTAÑO <i>ET AL.</i> , 2007)....	13
TABELA IV.1. TEORES NOMINAIS DOS CATALISADORES PREPARADOS.....	16
TABELA IV.2. MASSA DE CATALISADOR UTILIZADA NOS TESTES CATALÍTICOS.....	27
TABELA IV.3. CONSIDERAÇÕES SOBRE A MODELAGEM CINÉTICA.	34
TABELA IV.4. EQUAÇÕES DA TAXA DE HIDROGENAÇÃO.....	44
TABELA V.1. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL.....	46
TABELA V.2. TEOR DE METAL DOS CATALISADORES.....	47
TABELA V.3. RESULTADOS DA QUIMISSORÇÃO ESTÁTICA DE H ₂ E CO.....	52
TABELA V.4. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS DAS AMOSTRAS.	54
TABELA V.5. COEFICIENTES, ERROS PADRÕES E EFEITOS DO MODELO.	57
TABELA V.6. ANOVA DO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.	59
TABELA V.7. AJUSTE DOS MODELOS CINÉTICOS.....	61

Capítulo I – INTRODUÇÃO

Dados de 2007 mostram que 87,3% da energia utilizada no mundo se originam de fontes não renováveis, onde o petróleo apresenta 34,0%, o gás natural 20,9% e o carvão 26,5%. Outro fato considerável é que mais de 70% da energia utilizada no setor de transporte no Brasil provém de derivados do petróleo, como é mostrado na Figura I.1 (BEN, 2010).

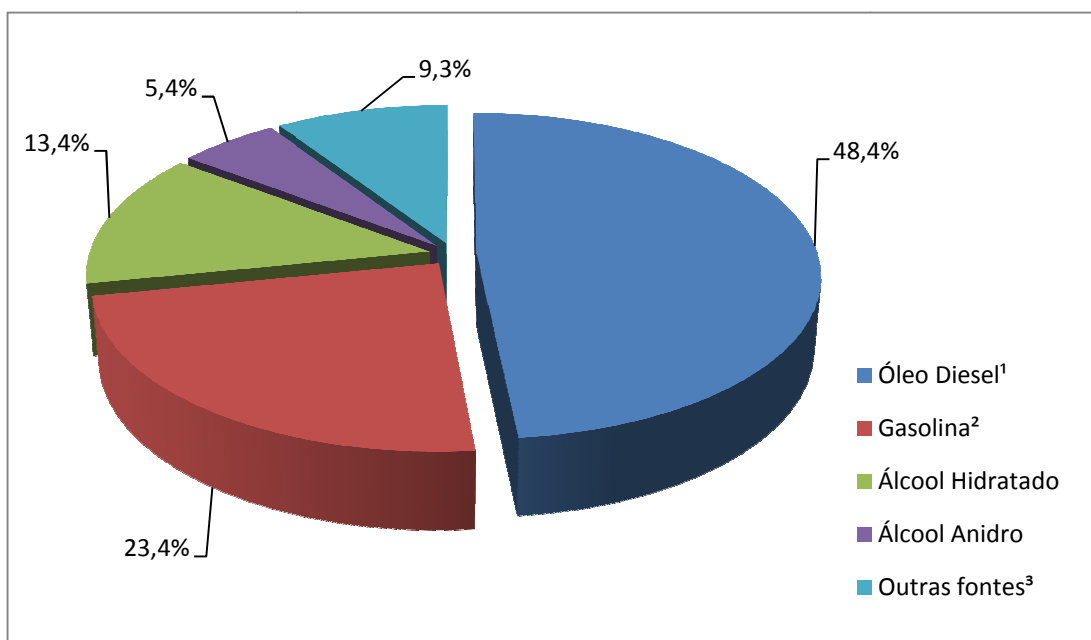


Figura I.1. Utilização da energia no setor de transporte no Brasil (¹ Inclui biodiesel, ² Inclui apenas gasolina A (automotiva), ³ Inclui gasolina de aviação, querosene de aviação, gás natural, óleo combustível e eletricidade) (BEN, 2010).

Na Figura I.2 é apresentada a matriz energética brasileira. Segundo dados de 2009 (BEN, 2010), 52,7% da energia utilizada se originam de fontes não-renováveis, sendo o petróleo responsável por 37,8%. Desta forma, torna-se cada vez mais importante o cuidado com a qualidade de produtos provenientes de fontes fósseis, como o petróleo.

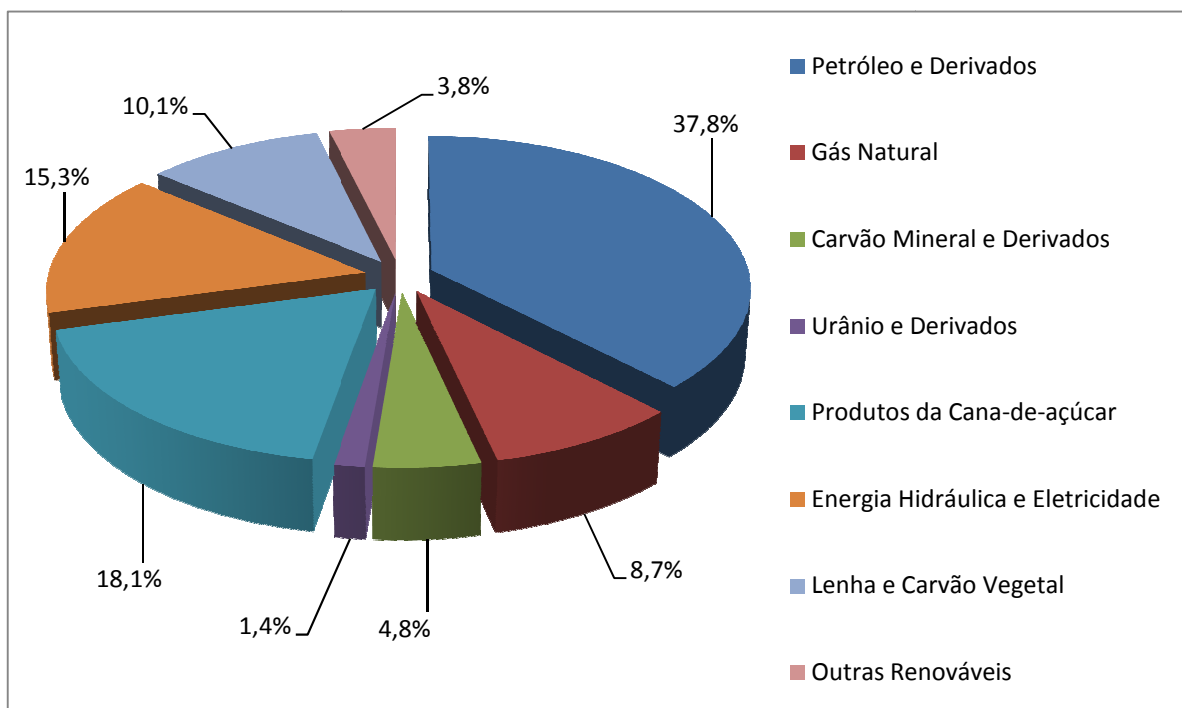


Figura I.2. Matriz energética brasileira (BEN, 2010).

Um dos produtos derivados do petróleo que possui grande interesse é a gasolina de pirólise (PYGAS). Esta é obtida no processo de craqueamento a vapor da nafta (CASTAÑO *et al.*, 2007; GASPAR *et al.*, 2008; NIJHUIS *et al.*, 2003; SANTOS *et al.*, 2009; ZENG *et al.*, 2009). Essa faixa de gasolina possui parafinas e naftênicos, mono e di-olefinas, benzeno, tolueno, xilenos, estireno e aromáticos C9+ (GASPAR *et al.*, 2008). A sua importância se deve ao fato de possuir um alto nível de octanagem, possibilitando assim sua inserção no pool da gasolina (CASTAÑO *et al.*, 2006; MEDEIROS *et al.*, 2007).

No Brasil, a ANP classifica a gasolina automotiva de duas maneiras (Apêndice B):

- Quanto ao seu nível de octanagem:

A qualidade da gasolina é constantemente avaliada em função de sua octanagem ou do seu índice antidetonante (IAD). A octanagem de uma gasolina indica sua resistência à detonação, em comparação com uma mistura contendo iso-octano (ao qual é creditado um número de octano igual a 100) presente em uma mistura com n-heptano (número de octano igual a zero).

- ✓ Comum - apresenta um índice de octanagem de 87;
- ✓ Premium – apresenta um índice de octanagem de 91;
- Quanto à presença de álcool na sua composição:
 - ✓ Tipo A – sem álcool;
 - ✓ Tipo C – com álcool.

Um dos grandes problemas em utilizar a PYGAS no pool de gasolina é a presença de compostos insaturados com potencial para formação de gomas (ANP, 2010; CASTAÑO *et al.*, 2007; GASPAR *et al.*, 2008; NIJHUIS *et al.*, 2003). Somam-se a isso o fato que normas cada vez mais restritivas são impostas pela legislação ambiental brasileira, tornando necessário um tratamento prévio da PYGAS antes de sua utilização (CASTAÑO *et al.*, 2007; GASPAR *et al.*, 2008).

Em dezembro de 2009 entrou em vigor a resolução ANP nº38 (Apêndice B) na qual se estabelece que a gasolina comercial deve reduzir até 2014 o percentual de insaturados em relação à última legislação vigente (Portaria ANP nº309 de 27/12/2001– Apêndice A), conforme a Tabela I.1 abaixo:

Tabela I.1. Percentual olefínico máximo presente na gasolina segundo a legislação.

Olefínico Máximo	Unidade	Portaria ANP nº309 (2001)				Resolução ANP nº38 (2009)			
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		Gasolina Comum		Gasolina Premium	
	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C	
	%v/v	38	30	38	30	-	25	-	25

É neste contexto que se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias para a adequação da PYGAS às regulamentações brasileiras quanto à presença de olefinas.

Capítulo II – OBJETIVOS

Os objetivos específicos deste projeto foram:

- ✓ Preparar os catalisadores 1% Pd/Al₂O₃, 10%Ni/Al₂O₃ e 1%Pd-10%Ni/Al₂O₃;
- ✓ Caracterizar os catalisadores através de técnicas físico-químicas;
- ✓ Estudar o desempenho dos catalisadores na hidrogenação do estireno como molécula representativa da PYGAS em reator batelada;
- ✓ Avaliar os efeitos da pressão e temperatura na atividade catalítica para a hidrogenação utilizando o planejamento experimental;
- ✓ Obter o modelo cinético que melhor represente os resultados experimentais obtidos.

Capítulo III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 – Hidrotratamento das Frações de Petróleo

O hidrotratamento é um processo de refino com hidrogênio em presença de catalisador cuja finalidade é estabilizar um determinado corte de petróleo ou eliminar compostos indesejáveis dos mesmos. A estabilização de frações de petróleo é conseguida por meio da hidrogenação de compostos reativos presentes, como por exemplo, as mono-olefinas e diolefinas. Os elementos indesejáveis removidos por hidrogenação incluem: enxofre, nitrogênio, oxigênio, halogênios e metais (ALBADIE, 2002). O hidrotratamento pode ser empregado a todos os cortes de petróleo, tais como gases, naftas, querosene, diesel, gasóleos para craqueamento, lubrificantes, parafinas e resíduos atmosféricos e de vácuo.

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

- ✓ Hidrogenação de olefinas (HO);
- ✓ Hidrodessulfurização (HDS);
- ✓ Hidrodesoxigenação (HDO);
- ✓ Hidrodesnitrogenação (HDN);
- ✓ Hidrogenação de aromáticos (HDA);
- ✓ Hidrodesmetalização (HDM);
- ✓ Hidrocraqueamento (HC).

Cada tipo de processo possui sua condição operacional própria, bem como o tipo de catalisador, favorecendo assim a reação de interesse (TOLEDO *et al.*, 2005). As reações de hidrogenação de aromáticos, hidrodesnitrogenação e hidrodessulfurização estão apresentadas com mais detalhes abaixo por serem as mais importantes para o petróleo nacional.

HDA:

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 H_2S e NH_3 , 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. A hidrogenação é, portanto, a chave para a produção de combustíveis com baixo teor de aromáticos (ALI, 1998).

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 hidrocraqueamento). 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. A 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.

HDS:

Os compostos sulfurados, além de serem fator de poluição ambiental por emissões de SO_x da queima de combustíveis, são também causadores de corrosão, além de venenos para catalisadores metálicos, como os de platina, empregados na reforma catalítica de naftas para produção de aromáticos e gasolina de alta octanagem, e os de níquel, empregados na produção de gás de síntese e hidrogênio via reforma a vapor. 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 (4ª e 6ª posições), são os mais conhecidos. A reação de HDS resulta na produção de H₂S. A alta concentração de H₂S tende a inibir o processo de HDS em diferentes extensões, dependendo do tipo de alimentação e condições reacionais. Vários estudos documentados na literatura com reações modelo mostram que as reações de HDS são moderadamente afetadas pelo H₂S e que isto, em sistemas complexos de reações, envolvendo vários passos de hidrogenação, pode afetar a distribuição dos produtos (JUAREZ *et al.*, 1999).

III.2 – Gasolina de Pirólise

De acordo com as definições da Agência Nacional do Petróleo, a gasolina de pirólise é uma fração de produtos na faixa da gasolina, gerada na pirólise de nafta petroquímica, ou seja, produto resultante da pirólise de onde são retiradas as frações leves (eteno, propeno e C4). Posteriormente, a partir dessa fração primária, são retiradas as correntes contendo C9 e os aromáticos (ANP, 2010).

Além de ser responsável pelos vários insumos para a indústria de polímeros, o craqueamento a vapor da nafta (Figura 3) gera quantidades significativas de corrente na faixa de destilação da gasolina rica em olefinas e aromáticos. Esta corrente está representada na Figura III.1, como PYGAS.

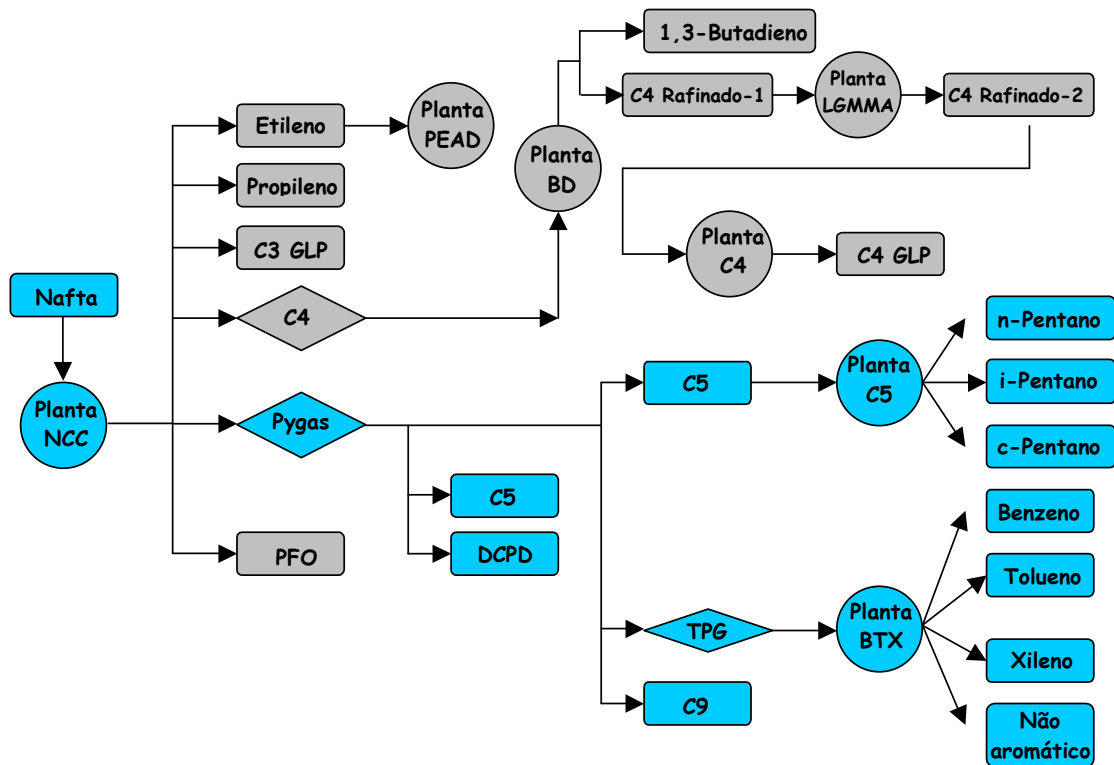


Figura III.1. Fluxograma do craqueamento da nafta e seus produtos (fonte: COSYNS J., QUICKE, L., DEBUISSCHERT, Q., *Pygas Upgrading*, IFP North America, Inc., www.ifpna.com, 2001.).

Devido ao alto teor de aromáticos e de olefinas, a PYGAS apresenta uma excelente octanagem. No entanto, para ser utilizada no “pool” de gasolina, requer hidrogenação seletiva para eliminar compostos formadores de goma, como as diolefinas, compostos estirênicos e indenos.

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

Tabela III.1. Composição típica da gasolina de pirólise (fonte: COSYNS J., QUICKE, L., DEBUISSCHERT, Q., *Pygas Upgrading*, IFP North America, Inc., www.ifpna.com, 2001.).

Componente	% p/p
Parafinas e Naftênicos	11,8
Olefinas	5,5
Diolefinas	18,1
Benzeno	28,0
Tolueno	13,9
Xilenos	7,2
Estireno	3,0
Aromáticos C9+	12,5
Aromáticos Totais	64,6

O estireno foi utilizado como molécula modelo por ser um dos componentes menos reativos a serem removidos presentes na PYGAS (GASPAR *et al.*, 2008; NIJHUIS *et al.*, 2003; ZENG *et al.*, 2009).

III.3 – Hidrogenação de PYGAS

O processo de hidrogenação de PYGAS é desenvolvido em duas etapas. No primeiro estágio é realizada a hidrogenação seletiva de formadores de goma como as di-olefinas, acetilênicos, estireno e dicitlopentadienos, como compostos principais, utilizando catalisadores de metais Grupo VIII (ferro, cobalto, níquel, rutênio, ródio, paládio, ósmio, irídio e platina). Mono-olefinas e aromáticos não são hidrogenados em quantidades significativas nesta etapa, em virtude da adsorção competitiva com as di-olefinas e acetilênicos, que são hidrogenados preferencialmente, reduzindo-se os compostos formadores de goma e mantendo-se a octanagem (KAMINSKY, 2004).

O presente trabalho utilizará condições reacionais referentes a este primeiro estágio.

O segundo estágio ocorre geralmente sobre catalisadores regeneráveis, como molibdato de cobalto sobre alumina, para complementar a saturação das olefinas e

remover compostos sulfurados (CHENG *et al.*, 1986; GASPAR E DIEGUEZ, 2003; KAMINSKY, 2004).

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 (CHENG *et al.*, 1986; GODINEZ *et al.*, 1995). 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.

ZENG *et al.* (2009) investigaram a hidrogenação de estireno utilizando catalisador de paládio suportado em titânia macro-mesoporosa em reator semi-batelada com agitação. A reação foi realizada na faixa de temperatura de 40°C a 60°C e pressão total de 20 bar e 40 bar. A mistura reacional era composta de estireno (8,5% p/p) e n-hexano (91,5% p/p) como solvente. O catalisador exibiu alta atividade catalítica para a hidrogenação em comparação com um catalisador Pd/TiO₂ de referência, devido à menor resistência à difusão das espécies dentro do catalisador macro-mesoporoso causada pela estrutura bem definida do mesmo.

GASPAR *et al.* (2008) avaliaram os efeitos da zircônia em catalisadores de Pd/Al₂O₃ na hidrogenação da PYGAS. Foi utilizado um reator batelada com agitação a 60°C e 30 bar. Os catalisadores foram previamente reduzidos a 130°C por 2 horas sob um fluxo de H₂. Foi adotado um modelo de gasolina de pirólise contendo 1,7-octadieno (6,0% v/v), 1-octeno (1,8% v/v), estireno (8,5% v/v), dicitlopentadieno (0,8% v/v) e tolueno (82,9% v/v) como solvente. O estireno apresentou a maior taxa inicial de reação para o catalisador Pd/10%ZrO₂/Al₂O₃. A hidrogenação de 1,7-octadieno a 1-octeno ocorreu via reações em série, com o 1-octeno como intermediário.

MEDEIROS *et al.* (2007) 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 estimadas 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.

LEPADAT *et al.* (2005) 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 2,5 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 (expresso em número de dienos) e olefinas (expresso em número de bromo) de 19,8 na mistura inicial para 0,43 no produto, e 60,5 para 18,8, respectivamente.

ZHOU *et al.* (2010) estudaram a hidrogenação seletiva da gasolina de pirólise empregando o catalisador comercial Pd/Al₂O₃ e utilizando um reator semi-batelada agitado. Os experimentos foram conduzidos a pressão total de 20-50 bar, a faixa de temperatura de 40-60°C e agitação de 1000 rpm. Antes da hidrogenação, o catalisador foi reduzido a 120°C e 15 bar por 8 horas sob um fluxo de H₂. Foi utilizada uma mistura modelo constituída de estireno (5% p/p), 1-hexeno (3% p/p), ciclopentadieno (5% p/p) e n-heptano (87% p/p) como solvente. As energias de ativação da reação de hidrogenação foram 30,72 kJ/mol (estireno a etilbenzeno), 27,03 kJ/mol (ciclopentadieno a ciclopenteno), 40,14 kJ/mol (ciclopenteno a ciclopentano), e 32,58 kJ/mol (1-hexeno a hexano), respectivamente. Os dados cinéticos foram ajustados satisfatoriamente a um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. As taxas de reação das di-olefinas foram maiores que as das mono-olefinas.

HOFFER *et al.* (2004) apresentaram um estudo de catalisadores de níquel (11,9 %p/p) suportados em alumina e sulfetados para a hidrogenação de compostos típicos que representam a gasolina de pirólise. Foram investigadas a influência no pré-tratamento dos catalisadores, a redução e passivação, a sulfetação *ex situ* e ativação *in situ* da fase ativa. A ativação dos catalisadores de níquel foi estudada através da técnica de redução a temperatura programada (TPR). A Tabela III.2 mostra a composição típica da gasolina de pirólise estudada pelos autores.

Tabela III.2. Composição típica da gasolina de pirólise (HOFFER *et al.*, 2004).

Componentes	Reator <i>Trickle-bed</i> (%)	Reator Batelada (%)
n- Heptano	50	-
Tolueno	35	87,5
Estireno	10	5
1,3-Pentadieno	1,5-5,0	2,5
1-Octeno	3,5	5

Segundo os autores, a sulfetação de catalisadores de níquel é um procedimento comum aplicado para tornar mais seguro o processo de reação das frações de PYGAS em reatores *trickle-bed*, pois a natureza das reações é fortemente exotérmica. Os catalisadores foram parcialmente sulfatados *ex situ* a diferentes níveis de carga de enxofre. Este procedimento aumentou a reutilizabilidade dos catalisadores, permitindo o uso de temperaturas mais amenas durante a ativação *in situ*. A Figura III.2 apresenta o esquema do reator *trickle-bed* estudado no trabalho citado.

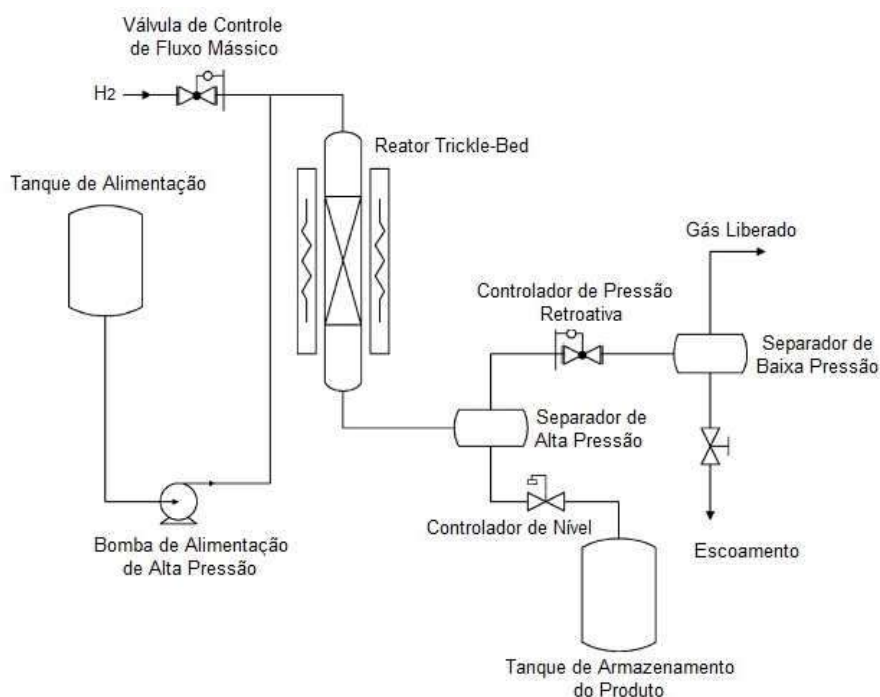


Figura III.2. Esquema da unidade de reação empregada na hidrogenação de PYGAS (HOFFER *et al.*, 2004).

CASTAÑO *et al.* (2007) conduziram a hidrogenação de gasolina de pirólise sobre catalisadores de níquel e paládio-níquel suportados em sílica-alumina. A reação foi realizada em um reator contínuo de leito fixo a uma pressão total de 50 bar. O procedimento para a ativação do catalisador envolveu um aquecimento até a temperatura de redução de 450°C por 2 horas. A hidrogenação foi conduzida a 300°C e 400°C, razão molar H₂: PYGAS igual a 10 e WHSV de 4 h⁻¹. A gasolina de pirólise utilizada continha 66 ppm de enxofre e peso molecular médio de 85,75 g/mol. A composição foi determinada por cromatografia gasosa e é apresentada na Tabela III.3.

Tabela III.3. Composição da PYGAS (%p/p) em função do número de carbonos e grupos de hidrocarbonetos (CASTAÑO *et al.*, 2007).

Número de Carbonos	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Total
Alcanos		3,8	0,4	0,3							4,4
Isoalcanos		1,8	2,4	0,3	0,4	0,0	0,1				5,0
Alcenos	1,9	6,7	4,2	0,9							13,7
Cicloalcanos		0,5	2,6	1,1	1,7	0,3	0,6	0,1	0,1		7,1
Aromáticos			35,2	14,7	9,3	4,9	4,2	0,0	1,4	0,2	69,8
Total	1,9	12,8	44,7	17,2	11,4	5,2	4,9	0,1	1,5	0,2	100

O catalisador bimetálico de paládio-níquel apresentou uma maior atividade da hidrogenação se comparado ao catalisador padrão de níquel sob a condição branda de 300°C. O uso do catalisador de níquel sob a condição severa de 400 °C é restrita, pois a concentração de sítios ácidos fracos de Bronsted é incapaz de eliminar eficazmente os cicloalcanos gerados pela hidrogenação dos aromáticos. Assim, as limitações termodinâmicas poderiam controlar a atividade e seletividade do catalisador final.

WONGWARANON *et al.* (2008) prepararam catalisadores de Pd suportados

em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocristalina e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada com Ni via os métodos sol-gel e hidrotérmico. Os catalisadores foram empregados na hidrogenação seletiva do acetileno. Os experimentos foram realizados em um reator de quartzo. Antes do início da reação, os catalisadores foram reduzidos a 150°C por 2 horas sob fluxo de H_2 . A hidrogenação ocorreu a 40°C. A alimentação era composta por acetileno, H_2 e balanceada com etileno. Os catalisadores modificados pela presença do Ni no suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram maior seletividade a etileno. Esta performance é provavelmente devida ao decréscimo da superfície ácida da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a modificação da atividade da superfície do Pd causada pela formação de NiAl_2O_4 .

VACARCEL *et al.* (2009) compararam o desempenho dos catalisadores Pd (100), Pd (110) e $\text{Pd}_8\text{Ni}_{92}$ (110) na hidrogenação de alcenos e na absorção de hidrogênio, utilizando como molécula modelo o 1,3-butadieno. A reação foi conduzida em um reator de aço-inoxidável estático. Ao contrário da taxa de formação de butano, a taxa de hidrogenação parcial não foi influenciada pela estrutura da superfície de Pd. No catalisador $\text{Pd}_8\text{Ni}_{92}$, o Ni essencialmente age como um suporte para o Pd e dificulta a difusão de hidrogênio para o seio do fluido.

III.4 – Catalisadores

Atualmente, os catalisadores comerciais empregados nas unidades de hidrogenação de frações de petróleo são compostos por paládio ou níquel, suportado 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.

Os catalisadores a base de paládio são normalmente utilizados na primeira etapa do hidrotreamento por possuírem uma alta atividade (ZENG *et al.*, 2009). Já os catalisadores a base de níquel são mais baratos e mais resistentes a desativação por enxofre. Entretanto, o níquel é menos ativo do que o paládio e necessita de temperaturas mais elevadas para sua total redução (ENACHE *et al.*, 2005). Devido à sua menor atividade torna-se necessário a utilização de teores mais elevados de Ni

e o uso de maiores quantidades de catalisador na reação de HDT (HOFFER *et al.*, 2004).

Estudos da literatura demonstraram que catalisadores bimetálicos de Pd-Ni são mais ativos do que o monometálico de Pd na hidrogenação de alquenos devido a possíveis formações de liga. O emprego destes catalisadores bimetálicos na catálise heterogênea exige melhor conhecimento da sua estrutura e dos efeitos da interação do suporte com a liga metálica formada (VACARCEL *et al.*, 2009).

Capítulo IV – MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1 – Preparação dos Catalisadores

Neste trabalho foram preparados catalisadores de paládio, níquel e paládio-níquel sobre Al_2O_3 comercial. A Tabela IV.1 apresenta os valores nominais para cada metal bem como a identificação dos catalisadores. As técnicas de preparo utilizadas para cada catalisador serão descritas posteriormente.

Tabela IV.1. Teores nominais dos catalisadores preparados.

Catalisador	Identificação	Teor Nominal Pd (% p/p)	Teor Nominal Ni (% p/p)
Pd/Al₂O₃	PdAl	1	---
Ni/Al₂O₃	NiAl	---	10
Pd-Ni/Al₂O₃	PdNiAl	1	10

Primeiramente o suporte, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alcoa-CP3), foi calcinado sob fluxo de ar de 30 mL/min a 500°C (10°C/min) por 2 horas.

O catalisador de níquel foi preparado através de impregnação úmida da alumina calcinada com uma solução aquosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros, 99%) em rotavapor por 1 hora, seguida de secagem a vácuo por 1 hora. A amostra foi seca em estufa por 15 horas e depois calcinada sob fluxo de ar de 30 mL/min a 500°C (10°C/min) durante 2 horas. A Figura IV.1 mostra o diagrama de blocos da síntese do catalisador NiAl .

O catalisador de paládio foi preparado através de impregnação seca da alumina calcinada com PdCl_2 (Merck, 59,85%), utilizando a metodologia de abertura ácida do precursor com HCl (VETEC) (GASPAR E DIEGUEZ, 2000). Após impregnação, o material foi seco em estufa por 15 horas e em seguida calcinado sob fluxo de ar de 30 mL/min a 500°C (10°C/min) por 2 horas.

O catalisador bimetálico de paládio-níquel foi preparado a partir do catalisador de níquel empregando-se a mesma metodologia de impregnação seca adotada para o catalisador de paládio. Em seguida o catalisador foi novamente calcinado sob fluxo de ar de 30 mL/min a 500°C (10°C/min) durante 2 horas.

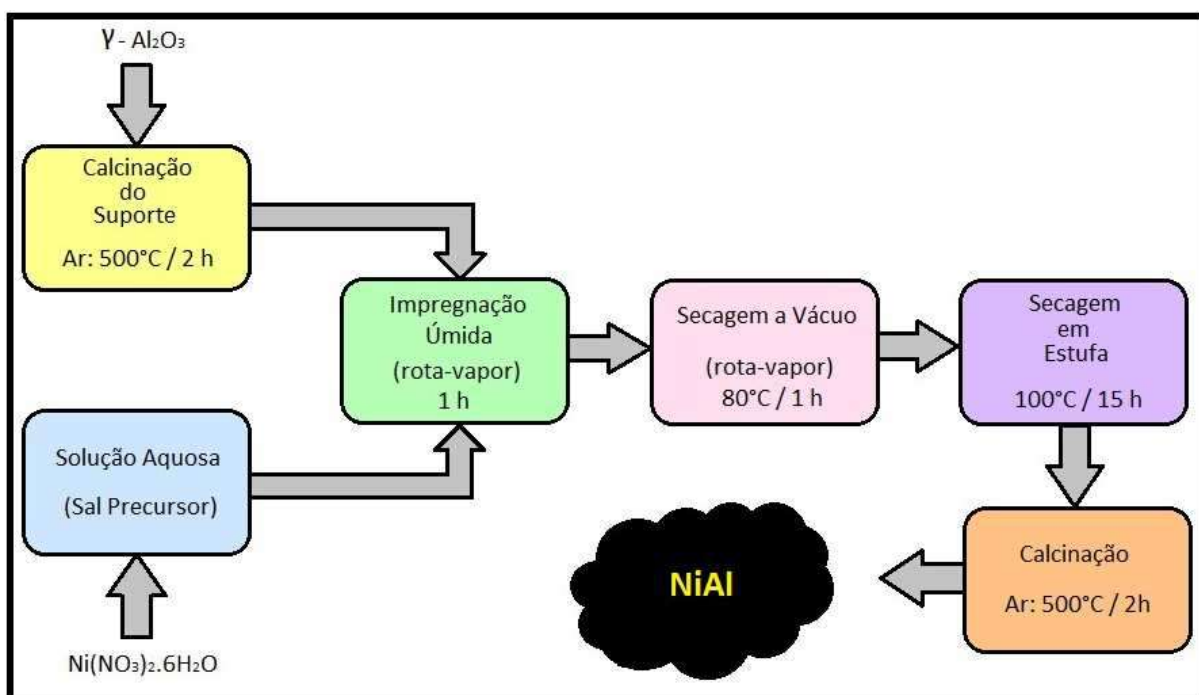


Figura IV.1. Diagrama de blocos do preparo do catalisador NiAl.

A Figura IV.2 apresenta o diagrama de blocos da síntese dos catalisadores PdAl e PdNiAl.

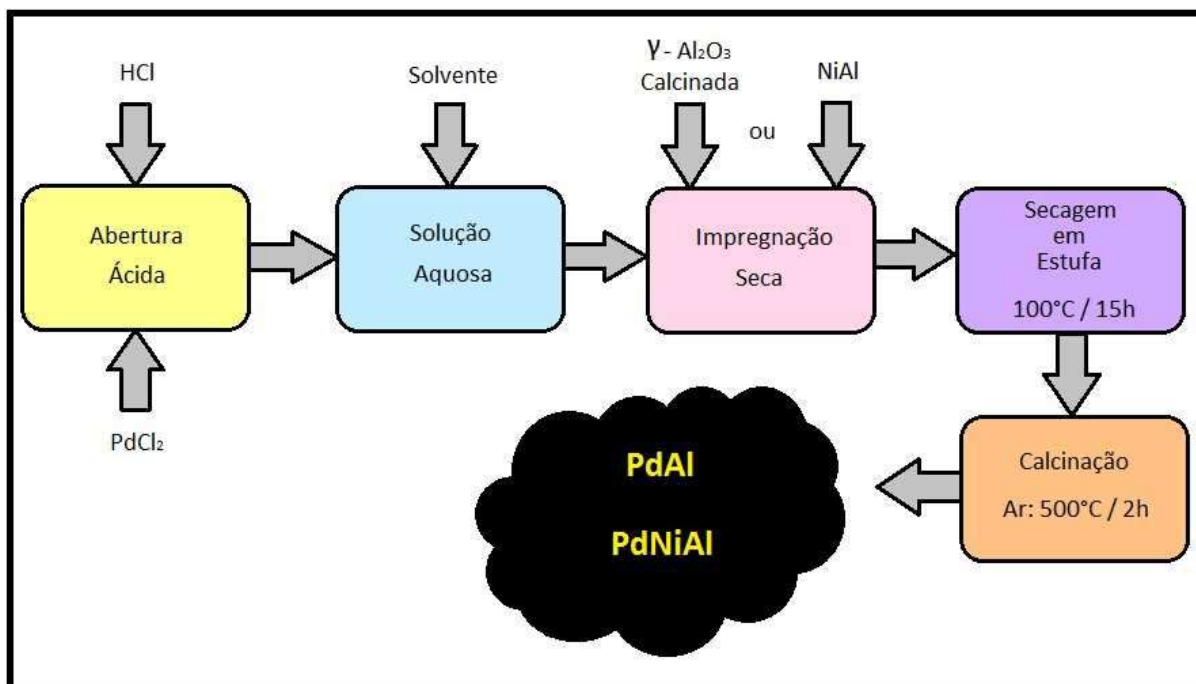


Figura IV.2. Diagrama de blocos do preparo dos catalisadores PdAl e PdNiAl.

IV.2 – Caracterização dos Catalisadores

IV.2.1 – Propriedades Texturais

As análises de área específica de Brunauer-Emmet-Teller (BET) se baseiam em isotermas de adsorção física, 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 realizados e a partir desses dados obtém-se uma isoterma de adsorção. A isoterma de adsorção relaciona a quantidade de gás adsorvido com a pressão do gás, possibilitando o cálculo do volume de gás adsorvido na monocamada. A área específica do sólido é determinada a partir da área superficial de uma molécula do gás adsorvente e do volume de gás adsorvido na monocamada (MARTINS, 1992).

Este teste físico-químico foi realizado tanto no suporte quanto nos catalisadores previamente calcinados a fim de avaliar a área específica, o volume de poros e o diâmetro médio de poros dos materiais. Foi utilizado um equipamento Micromeritics ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) modelo 2020. As amostras, aproximadamente 200 mg, previamente secas em estufa, eram submetidas ao pré-tratamento no próprio equipamento, que consistia no

aquecimento sob vácuo de 5×10^{-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 e então realizadas as análises.

IV.2.2 – Fluorescência de Raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X é uma técnica semi-quantitativa que se destina a determinar o percentual dos elementos presentes em amostras sólidas ou líquidas. Os átomos contidos nas amostras são excitados por raios-X primários e emitem espectros característicos. Para as raias emitidas são determinadas as intensidades, que refletem as concentrações dos elementos na amostra. Uma característica interessante da fluorescência de raios-X é o fato do espectro de um elemento não depender do seu estado químico (MARTINS, 1992).

O teor real de paládio e de níquel nos catalisadores preparados foi determinado por fluorescência de raios-X. A análise foi realizada em um equipamento Rigaku RIX 3100 (voltagem: 50 kV; corrente: 80 mA) com lâmpada de ródio.

IV.2.3 – Difração de Raios-X (DRX)

O método de difração de raios-X baseia-se na aplicação da lei de Bragg, onde a diferença de caminho ótico entre dois feixes difratados por planos adjacentes é de $2d \cdot \sin(\theta)$, sendo θ o ângulo entre o plano e o feixe incidente. Uma interferência aditiva é produzida quando essa diferença de caminho ótico é um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios incidentes. Essa técnica aplica-se principalmente para a determinação das espécies cristalinas presentes em uma determinada amostra, podendo ser utilizada para outros fins, como, por exemplo, estimar o tamanho dos cristalitos presentes em uma amostra (MARTINS, 1992).

As análises de DRX foram realizadas em todos os catalisadores e suportes calcinados em um difratômetro Rigaku Miniflex (voltagem: 40 kV; corrente: 30 mA),

equipado com um tubo de cobre ($\lambda=1,5417 \text{ \AA}$), na faixa de 10 a 70° com intervalo de $2\theta=0,05^\circ$ e 2s por passo.

IV.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 (MARTINS, 1992).

Para identificar o estado eletrônico do paládio nos catalisadores foram realizadas análises de espectroscopia de reflectância difusa. As análises de DRS foram realizadas de um 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 200 a 800nm (UV-VIS). Como referência foi utilizado o próprio suporte dos catalisadores.

IV.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 (MARTINS, 1992). O esquema da unidade utilizada nas análises é apresentado esquematicamente na Figura IV.3.

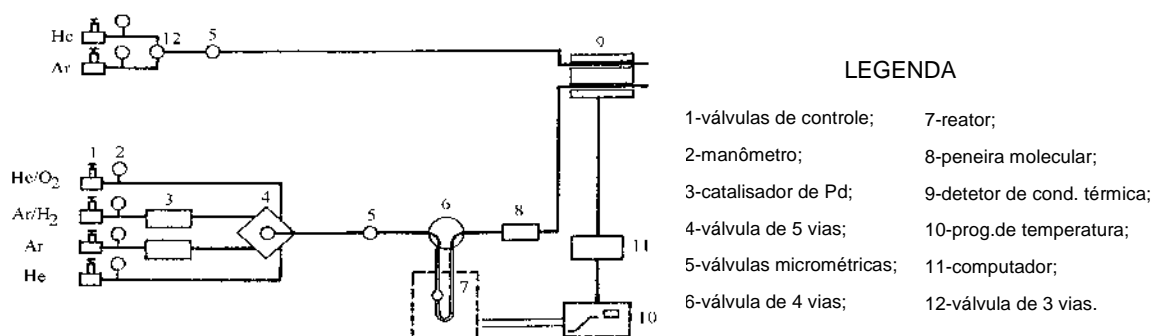


Figura IV.3. Esquema da unidade de redução a temperatura programada.

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 (30mL/min) por 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 1000°C, por meio de um programador linear de temperatura a uma taxa de 10°C/min. A mistura redutora era constituída de 1,53% em volume de H₂ em Ar (Linde, 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 calculada de maneira a obter 10 mg do metal que se deseja analisar.

IV.2.6. Quimissorção Estática de H₂ e CO

A quimissorção consiste basicamente em adsorver seletivamente sobre os átomos superficiais do agente ativo uma molécula sonda, podendo conduzir à formação de uma monocamada. A medida da quantidade adsorvida permite a obtenção do estado de dispersão do agente ativo e o cálculo de sua área. O adsorvente e as condições de adsorção devem ser escolhidos convenientemente em função do catalisador a ser caracterizado (MARTINS, 1992).

As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) modelo 2020. Inicialmente os catalisadores foram secos a vácuo a 150°C (10°C/min) por 30 minutos. Em seguida, foram reduzidos a 300°C (10°C/min) por 1 hora sob um fluxo de H₂ puro de 30 mL/min. Nesta temperatura, considera-se que apenas o paládio sofreu redução, como será apresentado no capítulo seguinte. A quimissorção do H₂ puro foi realizada a 70°C, seguida do CO a temperatura ambiente. Antes de cada etapa de quimissorção foi feito vácuo a 300°C por 1 hora para a limpeza da superfície do catalisador.

Os experimentos de quimissorção de H₂ e CO foram feitos nas seguintes pressões: 20, 50, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mmHg (H₂), e 100, 150, 200, 250, 300, 400 e 450 mmHg (CO), obtendo-se isotermas de quimissorção total e reversível, a adsorção reversível foi calculada por diferença.

IV.2.7 – Distribuição de Tamanho de Partículas

A distribuição de tamanhos de partículas foi determinada por análise no equipamento Malvern Mastersizer 2000. Este equipamento utiliza como princípio o espalhamento de luz para a determinação da distribuição de tamanho de partículas. A Figura IV.4 apresenta o princípio de medição deste equipamento.

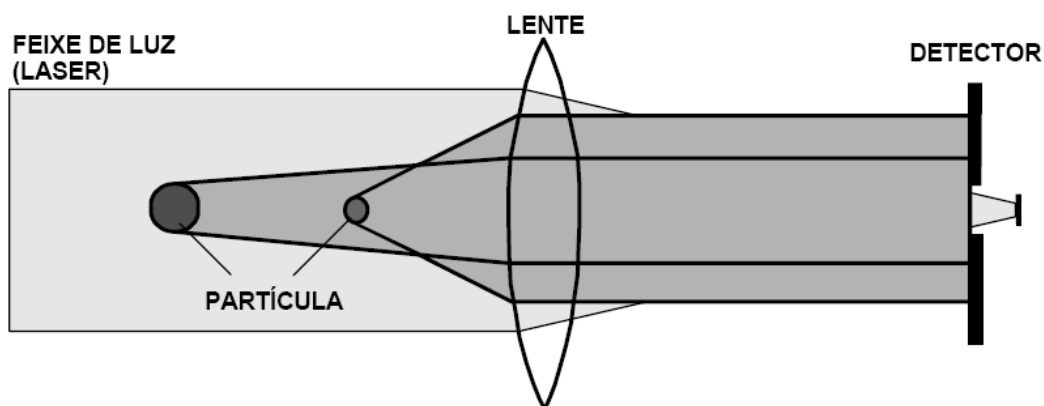


Figura IV.4. Princípio de determinação da distribuição do tamanho de partículas por difração a laser.

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 tamanho 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 (MALVERN, 2010).

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.

IV.3 – Testes Catalíticos

Para o estudo da atividade dos catalisadores foram realizados testes envolvendo a reação de hidrogenação de estireno a etilbenzeno. Como citado anteriormente, o estireno foi utilizado como molécula modelo por ser um dos componentes menos reativos a serem removidos presentes na PYGAS (GASPAR *et al.*, 2008; NIJHUIS *et al.*, 2003; ZENG *et al.*, 2009).

Com base nas concentrações de estireno normalmente utilizadas em estudos cinéticos na literatura (GASPAR *et al.*, 2008; HOFFER *et al.*, 2004; ZENG *et al.*, 2009; ZHOU *et al.*, 2010), utilizou-se a concentração de 7,5% v/v de estireno em tolueno nos testes catalíticos.

IV.3.1 – Descrição da Unidade

A unidade de reação utilizada nos testes catalíticos era constituída de um reator batelada (Parr Instruments) de 160 cm³, com agitação mecânica, 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 Linde (alta pressão), respectivamente. O sistema de alimentação de líquido era composto por um vaso acessório. O vaso consistia de um tanque de vidro de 100 cm³, adaptado à linha de N₂. As Figuras IV.5 e IV.6 apresentam a foto da unidade de hidrogenação e o seu esquema, respectivamente.



LEGENDA:

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

Figura IV.5. Foto da unidade de reação.

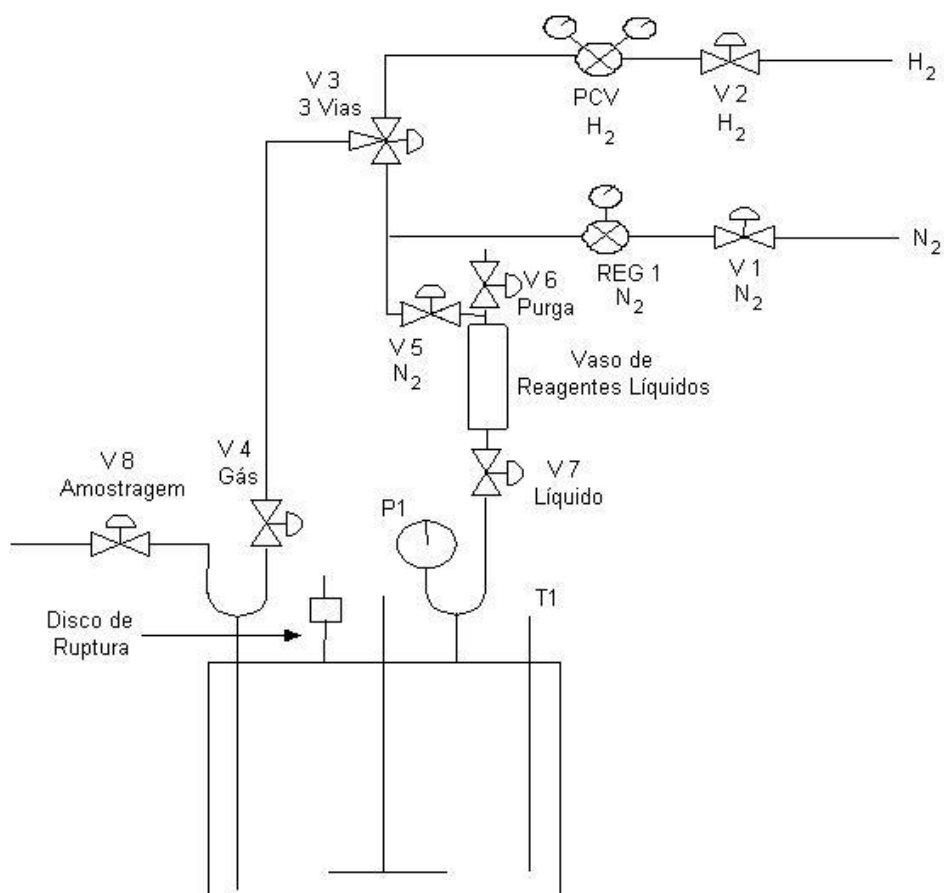


Figura IV.6. Esquema da unidade de reação.

IV.3.2 – Pré-Tratamento dos Reagentes

IV.3.2.1 – Tolueno

A água presente no tolueno é capaz de envenenar o catalisador, fazendo assim com que a taxa de reação seja reduzida (WOLFFENBUTTEL *et al.*, 2001). Sendo assim, a solução de tolueno foi seca através da adição de peneira molecular (Sigma-Aldrich, diâmetro de poros de 4Å) previamente calcinada sob fluxo de N₂ a uma vazão de 100 mL/min a 300 °C por 4 horas.

IV.3.2.2 – Estireno

Alguns reagentes contêm aditivos que evitam a formação de oligômeros durante o transporte ou estocagem. Porém, esses aditivos podem envenenar o catalisador e interferir na sua atividade (HOFFER *et al.*, 2004).

O estireno foi purificado para a eliminação do estabilizante terc-butil-catecol (TBC) (GASPAR *et al.*, 2008; HOFFER *et al.*, 2004), passando através de um leito de alumina previamente calcinada sob fluxo de ar seco (30mL/min) a 550°C por 2 horas.

IV.3.3 – Procedimento Experimental

Os catalisadores foram reduzidos previamente *in situ*. O reator foi conectado à unidade de hidrogenação deixando-se passar hidrogênio à temperatura ambiente para retirada de ar da parte interna. Em seguida, o sistema era pressurizado até 10bar de pressão de hidrogênio e mantido por 2 horas a 250°C. Após a redução, o reator era resfriado até a temperatura ambiente (em torno de 25°C), despressurizado e mantido sob fluxo de hidrogênio (30mL/min). Com o auxílio do vaso acessório eram adicionados 100 mL da solução.

Após a adição da carga líquida, o reator era aquecido até a temperatura de reação. Ao atingir a temperatura, era retirada a alíquota zero e pressurizado até a pressão de hidrogênio da reação. Em seguida, ligava-se a agitação (600 rpm) e neste instante era iniciada a contagem do tempo. As alíquotas foram retiradas de 10 em 10 minutos na primeira hora e de 30 em 30 minutos na segunda e terceira hora, totalizando 3 horas de reação.

As alíquotas foram analisadas em cromatógrafo HP 6890N com coluna capilar DB1 (L=60 m, $d_{int}=0,32$ mm) e dotado de detector de ionização de chama.

As massas utilizadas para cada catalisador são apresentadas na Tabela IV.2:

Tabela IV.2. Massa de catalisador utilizada nos testes catalíticos.

Catalisador	Massa (mg)
PdAl	10
NiAl	300
PdNiAl	10

As temperaturas e pressões de hidrogênio empregadas nos testes catalíticos serão descritas no planejamento experimental.

IV.3.4 – Taxas Iniciais

A seguir, é apresentada a rotina de cálculo da taxa inicial de reação:

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 área é corrigida através de um fator de resposta existente para cada substância.

$$Ac_{\text{estireno}} = \frac{A_{\text{estireno}}}{F_{c_{\text{estireno}}} * MM_{\text{estireno}}}$$

Onde:

Ac_{estireno} = Área corrigida do pico do estireno;

$F_{c_{\text{estireno}}}$ = Fator de resposta do estireno;

MM_{estireno} = Massa molecular do estireno.

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

$$y_{\text{estireno}} = \frac{Ac_{\text{estireno}}}{Ac_{\text{total}}}$$

Onde:

Ac_{total} = Somatório das áreas corrigidas de todos os compostos;

y_{estireno} = Fração molar do estireno.

A conversão ao longo do tempo reacional é dada pela seguinte relação:

$$X_{\text{estireno}} = \frac{y_{\text{etilbenzeno}}}{(y_{\text{etilbenzeno}} + y_{\text{estireno}})}$$

Onde:

$y_{\text{etilbenzeno}}$ = Fração molar de etilbenzeno

y_{estireno} = Fração molar de estireno

Obtidas as conversões para todas as alíquotas retiradas, plota-se conversão para os pontos iniciais versus tempo reacional e ajusta-se os pontos experimentais a uma curva dada por uma equação polinomial de ordem n, conforme a Figura IV.7.

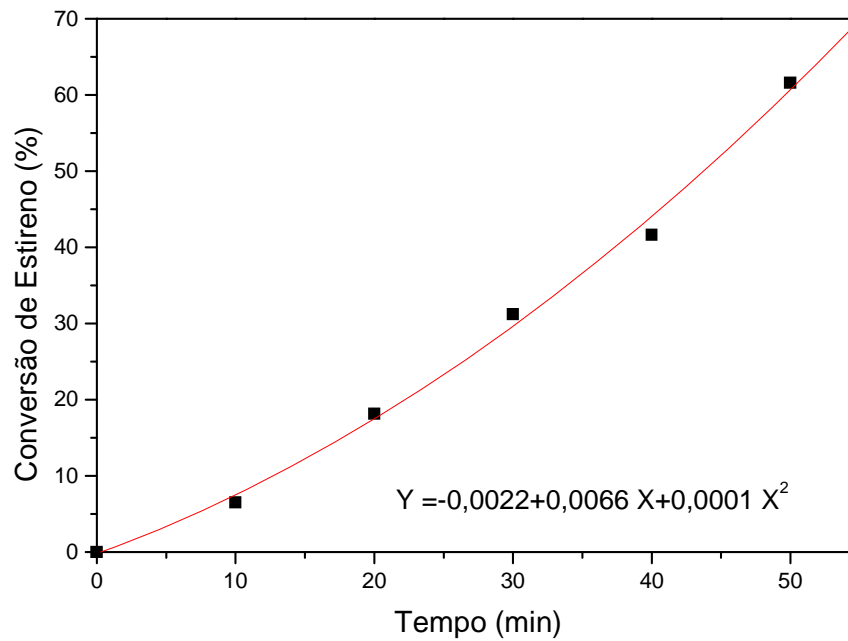


Figura IV.7. Conversão de estireno versus tempo de reação do catalisador PdNiAl (T= 80°C e P= 20bar).

Adotando o balanço de um reator batelada ideal, a taxa inicial de reação é obtida através da derivada primeira da equação gerada no tempo t=0.

$$\left(\frac{dX_{\text{estireno}}}{dt} \right)_{t=0}$$

$$(-r_{\text{estireno}})_0 = \frac{\left(\frac{dX_{\text{estireno}}}{dt} \right)_{t=0} \cdot N_{\text{estireno}_0}}{m_{\text{cat}}}$$

Onde:

N_{estireno_0} = Número de mols do estireno inicialmente;

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

$(-r_{\text{estireno}})_0$ = Taxa inicial de reação.

IV.3.5 – Planejamento Experimental

Nos processos industriais existem vários fatores que influenciam as características de qualidade dos produtos finais e um problema comum encontrado pelos centros de pesquisas ao realizar experimentos é a necessidade de estudar simultaneamente os efeitos desses fatores com diferentes níveis de variação.

A solução dos problemas pode ser alcançada com mais facilidade quando os experimentos são planejados e as respostas analisadas com métodos ou técnicas estatísticas. Além disso, a realização de experimentos de forma planejada torna as informações obtidas dos produtos ou processos mais confiáveis (GALDÁMEZ, 2002).

A utilização do planejamento experimental contribui com o desenvolvimento industrial através da otimização das grandezas de interesse, da determinação dos fatores influentes sobre essas grandezas, eventualmente das suas interações, e pela minimização dos efeitos da variabilidade sobre o desempenho de um processo ou de um produto (BONDUELLE, 2000).

Um dos métodos de planejamento experimental é o planejamento fatorial. Para executá-lo, escolhem-se as variáveis a serem estudadas (chamadas de fatores) e efetuam-se experimentos em diferentes valores destes fatores (chamados de níveis). Este método é classificado como método simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na variável resposta são avaliadas ao mesmo tempo.

O planejamento fatorial é indicado para a fase inicial do procedimento experimental quando há necessidade de se definir os fatores mais importantes e estudar os efeitos sobre a variável resposta escolhida.

No método das análises de superfície de resposta são realizados planejamentos fatoriais, cujos resultados são ajustados por modelos matemáticos. Outro detalhe importante é o uso das variáveis em sua forma normalizada, de modo que suas grandezas não interfiram no desenvolvimento do processo de otimização. Os cuidados na realização dos experimentos e de suas réplicas devem ser observados (PEREIRA-FILHO, 2002).

O planejamento de experimentos tem como objetivo minimizar o número de ensaios a serem realizados para o estudo da influência das variáveis de um processo. Nesse trabalho foram avaliados os efeitos da temperatura e da pressão na reação de hidrogenação de estireno, utilizando o catalisador que se apresentou mais ativo em uma dada condição, adotando como variável resposta a taxa inicial de reação. Para tal, foi utilizado um planejamento composto central, como mostrado na Figura IV.8.

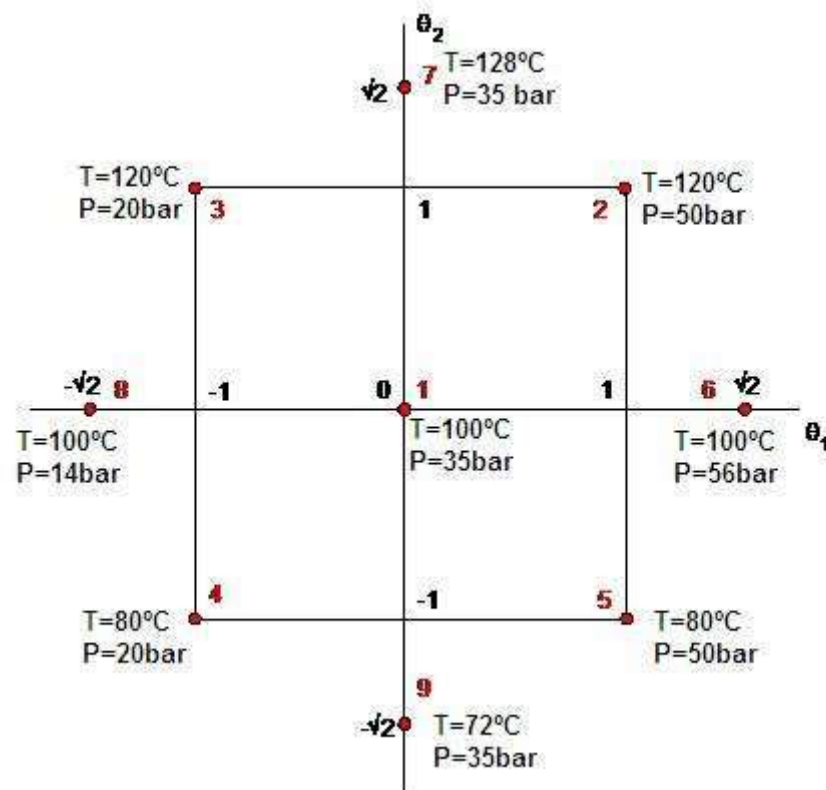


Figura IV.8. Planejamento composto central para avaliação dos efeitos dos parâmetros de reação.

Este planejamento é normalmente utilizado quando se quer verificar a existência de termos quadráticos no modelo gerado. Nesse tipo de planejamento, existem dois parâmetros que devem ser especificados: a distância α a partir do centro do planejamento até os pontos axiais e o número de pontos centrais (n_c) (CALADO E MONTGOMERY, 2003).

O parâmetro α é chamado de rotabilidade. Para que um modelo seja rotacionável é necessário que a variância do valor previsto para a resposta seja a mesma em todos os pontos das variáveis independentes que estiverem a mesma distância do centro do planejamento. Logo, esse parâmetro garante respostas com variâncias estáveis dentro da região de interesse (CALADO E MONTGOMERY, 2003). Para se determinar o valor da rotabilidade pode-se utilizar a expressão $\alpha=k^{1/2}$, onde k é o número de fatores analisados pelo modelo. Logo, para o modelo escolhido, será utilizado $\alpha=\sqrt{2}$.

O planejamento composto central também deve conter pontos centrais, a fim de gerar variância razoavelmente estável da resposta prevista. Geralmente recomenda-se utilizar três a cinco pontos centrais. Nesse trabalho foi utilizado $n_c=3$.

A aplicação deste planejamento permite obter uma equação que descreve a influência da pressão e da temperatura na taxa inicial de reação. Os modelos matemáticos codificados possuem termos lineares e quadráticos dos efeitos principais e interações de 2ª ordem, tendo a seguinte expressão geral:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \cdot \theta_1 + \beta_2 \cdot \theta_2 + \beta_3 \cdot \theta_1^2 + \beta_4 \cdot \theta_2^2 + \beta_5 \cdot \theta_1 \cdot \theta_2$$

Onde:

θ_1 é a pressão codificada;

θ_2 é a temperatura codificada;

Y é a taxa inicial de reação;

β_0 é a média global;

β_1 - β_5 são os coeficientes dos fatores.

Os resultados foram analisados utilizando o *software* STATISTICA 6.0 da Statsoft, onde foram determinados os valores dos efeitos de cada um dos

parâmetros estudados e suas interações em relação à taxa inicial da reação. Os resultados foram apresentados sob a forma de uma superfície de resposta.

O modelo gerado foi avaliado quanto ao ajuste dos dados experimentais, através do método dos mínimos quadrados, e quanto à significância dos parâmetros, pelo teste t de Student. Esse último é apresentado sob a forma de diagrama de Pareto, que mostra de forma clara os efeitos que são estatisticamente importantes. O gráfico é constituído de barras representando o resultado do teste t de Student para cada parâmetro do modelo. Os parâmetros referentes às barras que ultrapassam a linha divisória, que mede o nível de confiança do teste, devem ser considerados no modelo matemático, enquanto os outros podem ser considerados desprezíveis.

A técnica estatística de análise de variância, também conhecida como ANOVA, será apresentada neste trabalho. Esta análise é utilizada para aceitar ou rejeitar, estatisticamente, as hipóteses investigadas durante os experimentos. O objetivo desta técnica é analisar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos (principais e interação) significativos nas respostas de um sistema. Com a análise de variância procura-se identificar se alguns dos coeficientes do modelo são reflexos do erro experimental ou se realmente são efeitos significativos (GALDÁMEZ, 2002).

Será apresentado o gráfico dos valores de taxa inicial observadas experimentalmente versus os valores preditos pelo modelo. Essa análise mostra de forma gráfica se o modelo ajustou bem aos dados experimentais. Quanto mais próximos os pontos, que representam os valores estimados pelo modelo para cada valor experimental obtido estiverem da reta que representa a região na qual os valores preditos seriam iguais aos observados, melhor é considerado o ajuste.

IV.3.6 – Modelagem Cinética

A cinética de uma reação do tipo gás-líquido catalisada por um sólido é normalmente estudada em reatores de lama ou semibatelada, onde as partículas finas do catalisador são inseridas e agitadas no sistema gás-líquido. A fase líquida

está em batelada enquanto que o gás está sendo continuamente alimentado ao reator ou é adicionado a este de forma a manter a pressão constante. A vantagem do reator lama está na ausência de limitações por transferência de calor ou massa através do catalisador. Isso porque o material sólido está sendo utilizado em partículas pequenas, garantindo que não haja gradientes de concentração nas partículas. Há, porém, uma desvantagem quanto ao uso destas pequenas partículas, pois elas dificultam a separação sólido-líquido durante a etapa de retirada de alíquotas para análises químicas. Por outro lado, o uso de partículas maiores, o que minimizaria problema de separação, impede que se desprezem as transferências de massa e calor intrapartícula (TOPPINEN *et al.*, 1997).

As considerações admitidas para a aplicação dos modelos cinéticos nos testes catalíticos realizados são apresentadas na Tabela IV.3.

Tabela IV.3. 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. Isso se deve ao fato de que experimentos executados entre 500 e 700 rpm resultaram em valores semelhantes de taxa inicial de reação, indicando ausência de efeitos de transferência de massa extrapartícula.

Por outro lado, os tamanhos de partículas de catalisador usados neste trabalho foram predominantemente menores que 50 μm , segundo análises de distribuição de tamanho realizadas. Assim, admitiu-se que os dados não foram influenciados pela transferência de massa intrapartícula.

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 (NIJHUIS *et al.*, 2003), no qual os autores obtiveram bons resultados para esta consideração. A equação da taxa inicial pode ser então escrita como:

$$(-r_A)_0 = k \cdot C_{H_2} \cdot \delta \quad (1)$$

Onde:

A é o termo referente ao reagente (Estireno);

k é a velocidade específica de reação ($\text{L/mol.kg}_{\text{cat.}}\cdot\text{min}$);

C_{H_2} é a concentração inicial de hidrogênio (mol/L);

δ é o termo referente a concentração do reagente mantido constante (mol/L).

$(-r_A)_0$ é a taxa inicial de reação ($\text{mol/kg}_{\text{cat.}}\cdot\text{min}$)

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 (GASSTONE, 1968). Neste trabalho, a pressão de equilíbrio pode ser considerada a pressão do sistema. A equação que representa esta lei pode ser descrita como segue:

$$C = \chi \cdot P \quad (2)$$

Onde:

C é a concentração de hidrogênio no líquido (mol/L);

P é a pressão do gás sobre a solução (bar);

χ é a constante de Henry do hidrogênio na solução tolueno/estireno.

A equação da taxa inicial será então:

$$\left(-r_A\right)_0 = k \cdot P_{H_2} \cdot \delta \cdot \chi \quad (3)$$

✓ Langmuir - Hinshelwood

O mecanismo da reação de hidrogenação do reagente A (estireno) em catalisador metálico é descrito como:

Etapas de adsorção dos reagentes:



Etapas de reação superficial:



Etapa de dessorção do produto:



Onde:

* é um sítio ativo livre;

A e A* se referem ao reagente (estireno) no meio e adsorvido no sítio catalítico, respectivamente;

H₂ e H₂* são correspondentes ao hidrogênio no meio e adsorvido no sítio catalítico, respectivamente;

γ* é o sítio ativo de adsorção do hidrogênio (γ = 1 para adsorção não-dissociativa e γ = 2 para adsorção dissociativa);

B e B* se referem ao produto (etilbenzeno) 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 4, 5 e 7 e a equação da taxa inicial de reação da etapa 6 são representadas por:

$$\left(r_A \right)_{AD} = k_A \cdot C_A \cdot C^* - k'_A \cdot C_A^* \quad (8)$$

$$\left(r_{H_2} \right)_{AD} = k_{H_2} \cdot C_{H_2} \cdot (C^*)^\gamma - k'_{H_2} \cdot (C_{H_2/\gamma}^*)^\gamma \quad (9)$$

$$(-r_A)_0 = k_3 \cdot C_A^* \cdot (C_{H_2} / \gamma^*)^\gamma \quad (10)$$

$$(-r_B)_{DS} = k'_B \cdot C_B^* - k_B \cdot C_B \cdot C^* \quad (11)$$

Onde:

$(r_A)_{AD}$ e $(r_{H_2})_{AD}$ 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 da reação;

$\gamma = 1$ para adsorção não-dissociativa e $\gamma = 2$ para adsorção dissociativa.

A partir da consideração de que as etapas 4, 5 (adsorção) e 7 (dessorção) estão em equilíbrio, as taxas serão igualadas a zero, obtendo-se as seguintes expressões:

$$C_A^* = K_1 \cdot C_A \cdot C^* \quad (12)$$

$$C_{H_2/\gamma}^* = \sqrt{K_2 \cdot C_{H_2}} \cdot C^* \quad (13)$$

$$C_B^* = K_4 \cdot C_B \cdot C^* \quad (14)$$

Onde:

$$K_1 = \frac{k_A}{k'_A} \text{ e } K_2 = \frac{k_{H_2}}{k'_{H_2}} \text{ são as constantes de equilíbrio de adsorção de cada}$$

reagente;

$$K_4 = \frac{k'_B}{k_B} \text{ é a constante de equilíbrio de dessorção do produto.}$$

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

$$C_B^* + C_A^* + C_{H_2/\gamma}^* + C^* = C_t \quad (15)$$

Onde C_t é a concentração de sítios totais.

Substituindo-se as equações 12, 13 e 14 neste balanço, temos:

$$K_4 \cdot C_B \cdot C^* + K_1 \cdot C_A \cdot C^* + \sqrt{K_2 \cdot C_{H_2}} \cdot C^* + C^* = C_t \quad (16)$$

$$C^* = \frac{C_t}{1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt{\gamma K_2 \cdot C_{H_2}} + K_4 \cdot C_B} \quad (17)$$

Retornando às equações 12, 13 e 14, as expressões ficam:

$$C_A^* = K_1 \cdot C_A \frac{C_t}{1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt{\gamma K_2 \cdot C_{H_2}} + K_4 \cdot C_B} \quad (18)$$

$$(C_{H_2}/\gamma^*)^\gamma = K_2 \cdot C_{H_2} \frac{C_t^\gamma}{(1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt{\gamma K_2 \cdot C_{H_2}} + K_4 \cdot C_B)^\gamma} \quad (19)$$

$$C_B^* = K_4 \cdot C_B \frac{C_t}{1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt{\gamma K_2 \cdot C_{H_2}} + K_4 \cdot C_B} \quad (20)$$

Em trabalho anterior (NIJHUIS *et al.*, 2003), 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 que representa a etapa da reação química superficial pode ser então expressa por:

$$(-r_A)_0 = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot C_t}{(1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt{K_2 \cdot C_{H_2}} + K_4 \cdot C_B)} \cdot \frac{K_2 \cdot C_{H_2} \cdot (C_t)^\gamma}{(1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt{K_2 \cdot C_{H_2}} + K_4 \cdot C_B)^\gamma} \quad (21)$$

A linearização desta última expressão será testada para avaliar a cinética da reação estudada quanto à adequação do modelo.

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

Retornando à equação 21 e admitindo $\gamma = 1$, teremos a seguinte expressão:

$$(-r_A)_0 = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot C_{H_2} \cdot (C_t)^2}{(1 + K_1 \cdot C_A + K_2 \cdot C_{H_2} + K_4 \cdot C_B)^2} \quad (22)$$

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 22 pode então ser reescrita como:

$$(-r_A)_0 = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot C_{H_2} \cdot (C_t)^2}{(1 + K_1 \cdot C_A + K_2 \cdot C_{H_2})^2} \quad (23)$$

A linearização da equação 23 é descrita abaixo:

$$\sqrt{\frac{C_{H_2}}{(-r_A)_0}} = \frac{1 + K_1 \cdot C_A}{\sqrt{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot (C_t)^2}} + \frac{K_2 \cdot C_{H_2}}{\sqrt{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot (C_t)^2}} \quad (24)$$

Utilizando a Lei de Henry, a equação 24 pode ser reescrita como:

$$\sqrt{\frac{P_{H_2}}{(-r_A)_0}} = \frac{1 + K_1 \cdot C_A}{\sqrt{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot (C_t)^2}} + \frac{K_2 \cdot \chi \cdot P_{H_2}}{\sqrt{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot (C_t)^2}} \quad (25)$$

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 21 passa a ser representada por:

$$(-r_A)_0 = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot C_{H_2} \cdot C_t^3}{(1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt{K_2 \cdot C_{H_2}} + K_4 \cdot C_B)^3} \quad (26)$$

Eliminando o termo referente ao produto a equação obtida será:

$$(-r_A)_0 = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot C_{H_2} \cdot C_t^3}{(1 + K_1 \cdot C_A + \sqrt{K_2 \cdot C_{H_2}})^3} \quad (27)$$

A linearização da equação 27, que permitirá a análise cinética em relação ao hidrogênio é descrita abaixo:

$$\sqrt[3]{\frac{C_{H_2}}{(-r_A)_0}} = \frac{1 + K_1 \cdot C_A}{(K_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot C_t^3)^{\frac{1}{3}}} + \frac{\sqrt{K_2} \cdot \sqrt{C_{H_2}}}{(K_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot C_t^3)^{\frac{1}{3}}} \quad (28)$$

Utilizando a Lei de Henry, a equação 28 pode ser reescrita como:

$$\sqrt[3]{\frac{P_{H_2}}{(-r_A)_0}} = \frac{1 + K_1 \cdot C_A}{(K_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot C_t^3)^{\frac{1}{3}}} + \frac{(K_2 \cdot \chi)^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{P_{H_2}}}{(K_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot C_t^3)^{\frac{1}{3}}} \quad (29)$$

Então:

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

Onde:

$$a = \frac{(K_2 \cdot \chi)^{\frac{1}{2}}}{\left(K_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot C_t^3\right)^{\frac{1}{3}}}$$

$$b = \frac{1 + K_1 \cdot C_A}{\left(K_3 \cdot K_1 \cdot C_A \cdot K_2 \cdot \chi \cdot C_t^3\right)^{\frac{1}{3}}}$$

χ é a constante de Henry

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

A Tabela IV.4 apresenta os modelos e suas respectivas equações das taxas iniciais de hidrogenação.

Tabela IV.4. Equações da taxa de hidrogenação.

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

Onde:

χ = Constante de Henry do hidrogênio na mistura modelo (bar^{-1});

δ = Referente à concentração de estireno, mantida constante (mol/L);

k e k_3 = Velocidade específica da reação para os modelos de Lei de potências ($\text{L/kg}_{\text{cat}}\cdot\text{min}$) e Langmuir-Hinshelwood ($\text{mol/kg}_{\text{cat}}\cdot\text{min}$), respectivamente;

P_{H_2} = Pressão de hidrogênio no sistema (bar);

$(-r_{\text{A}})_0$ = Taxa inicial de reação ($\text{mol/kg}_{\text{cat}}\cdot\text{min}$);

C_{A} = Concentração do reagente (mol/L);

K_1 e K_2 = Constantes de equilíbrio de adsorção de cada reagente (L/mol e bar^{-1}).

Capítulo V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 – Caracterização dos Catalisadores

V.1.1 – Propriedades Texturais

A Tabela V.1 apresenta os resultados das análises texturais dos catalisadores e do suporte calcinados. Foi observada uma diminuição na área específica e no volume de poros dos catalisadores com a adição de metal. Este resultado era esperado (GASPAR *et al.*, 2008) devido ao recobrimento do suporte pelo metal e ao possível bloqueio de poros. Portanto, quanto maior o teor de metal, maior a redução da área específica e do volume de poros. Não houve uma variação significativa no diâmetro médio de poros dos catalisadores.

Tabela V.1. Caracterização textural.

Amostra	S ^(a) (m ² /g)	Vp ^(b) (cm ³ /g)	Dp ^(c) (Å)
Al ₂ O ₃	160	0,28	62,4
PdAl	152	0,25	61,6
NiAl	116	0,20	60,6
PdNiAl	102	0,20	65,9

(a) Área Específica – Método BET; (b) Volume de Poros – Método BJH; (c) Diâmetro médio de poros – Método BJH

A Figura V.1 exibe as isotermas de adsorção e dessorção obtidas para cada amostra. De acordo com FIGUEIREDO E RIBEIRO (1989), as isotermas obtidas podem ser classificadas como sendo do tipo IV. Materiais mesoporosos nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar apresentam esta curva característica.

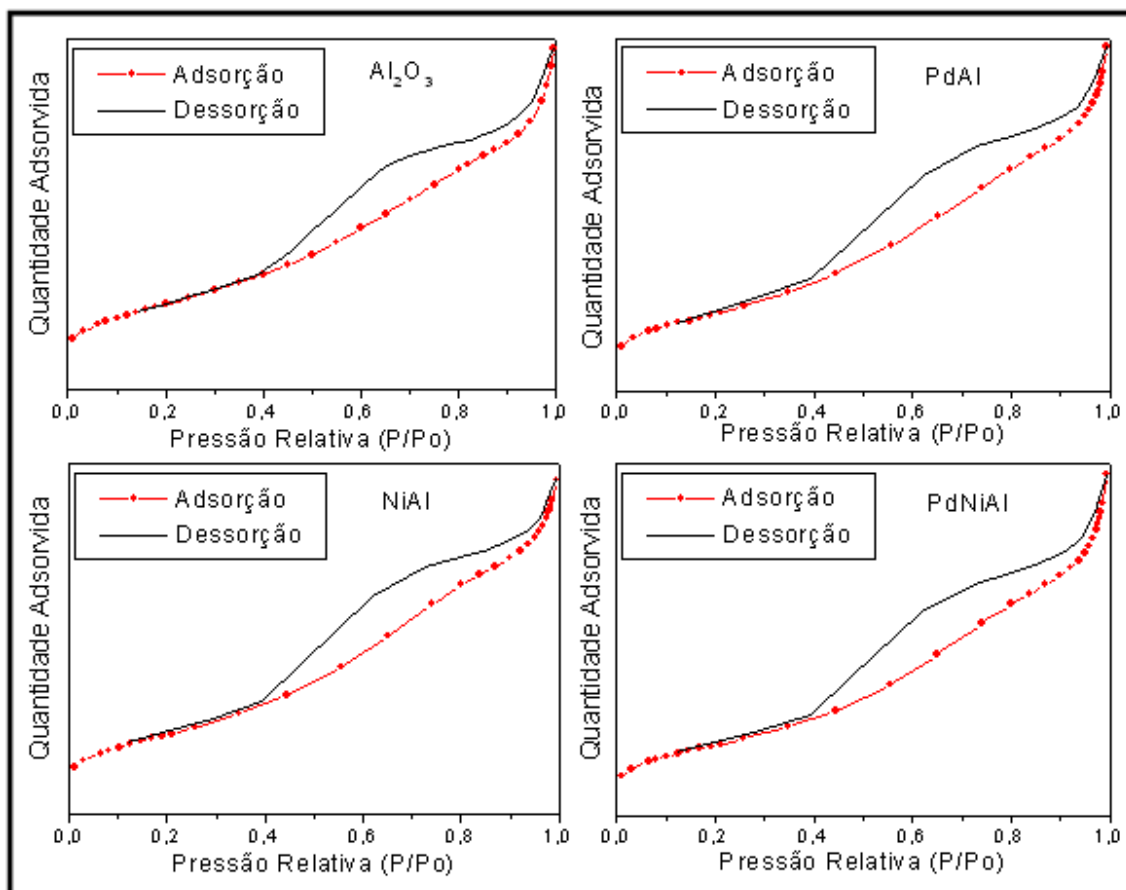


Figura V.1. Isotermas de adsorção-dessorção das amostras.

V.1.2 – Fluorescência de Raios-X (FRX)

Os catalisadores foram analisados por fluorescência de raios-X (FRX), a fim de se determinar os teores reais de níquel e paládio. A Tabela V.2 apresenta os teores de Ni e Pd nos catalisadores. Os resultados obtidos foram próximos dos teores desejados.

Tabela V.2. Teor de metal dos catalisadores.

Catalisador	Pd (%p/p)	Ni (%p/p)
PdAl	0,6	----
NiAl	----	8,7
PdNiAl	0,9	9,6

V.1.3 – Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas das amostras calcinadas são apresentados na Figura V.2.

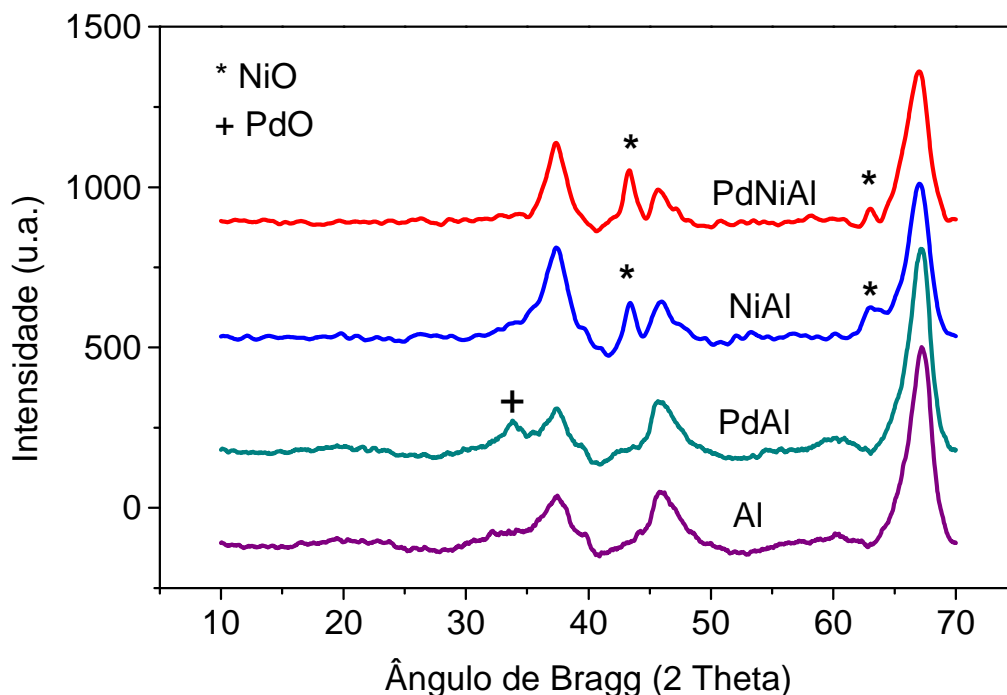


Figura V.2. Difratogramas das amostras calcinadas.

Em todos os catalisadores observaram-se picos largos atribuídos a γ - Al_2O_3 , nos ângulos de 37° , 46° e 67° . FERRER *et al.* (2005) atribuíram o pico em $33,8^\circ$ ao PdO mássico na fase tetragonal. Este pico foi observado apenas no catalisador monometálico de paládio. A ausência do mesmo no catalisador bimetálico sugeriu uma boa dispersão do paládio no suporte.

Segundo LEE *et al.* (2004), as espécies de NiO ($2\theta=37,2^\circ$, $43,3^\circ$ e 63°) e NiAl_2O_4 ($2\theta= 37^\circ$, $45,1^\circ$ e $65,7^\circ$) apresentam picos característicos nas mesmas regiões dos picos da alumina, impossibilitando a confirmação da existência desta estrutura no suporte. Porém, a presença dos picos assinalados em $2\theta=43,3^\circ$ e 63° (WONGWARANON *et al.*, 2008) presentes tanto no catalisador monometálico de níquel quanto no bimetálico foram atribuídos a existência de NiO na fase romboédrica.

V.1.4 – Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

Para identificar as espécies de paládio e níquel presentes nos catalisadores calcinados foram realizadas análises de espectroscopia de reflectância difusa. A Figura V.3 apresenta os espectros obtidos da análise de DRS dos três catalisadores estudados, usando a alumina como referência. Além disso, para o catalisador PdNiAl foi utilizado também como referência o catalisador precursor (NiAl).

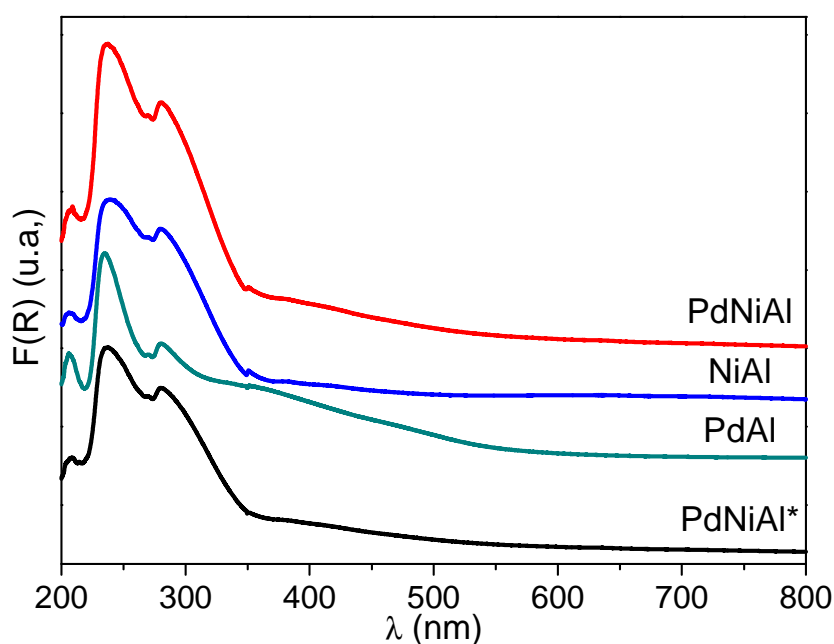


Figura V.3. Análises de DRS dos catalisadores (linha de base: Al_2O_3 , exceto *:Ni/ Al_2O_3).

O catalisador PdAl apresentou bandas de absorção em torno de 280 e 370 nm. A primeira é atribuída, segundo BOZON-VERDURAZ *et al.* (1978), a complexos superficiais de paládio e cloro do tipo $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$. A segunda banda, na região de 370 nm, pode ser atribuída ao óxido de paládio mássico, com pouca interação com o suporte (GASPAR E DIEGUEZ, 2003). Esta atribuição está de acordo com o resultado de DRX que mostrou presença de PdO cristalino. Também foram observadas bandas a 206 e 246 nm. A primeira região foi observada por RAKAI *et al.* (1992) podendo ser atribuída à transferência de carga ($\text{Pd} \rightarrow \text{Cl}$) do PdCl_2 . Estes autores também verificaram a banda a 246 nm após aquecimento de um catalisador $\text{PdCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sob O_2 , correspondendo à transferência de carga de $\text{Pd} \rightarrow \text{O}$.

Os catalisadores contendo níquel apresentaram bandas em 237 e 280nm. A banda mais intensa foi observada a 237nm e é atribuída à presença do aluminato de níquel, de acordo com SCHEFFER *et al.* (1987), enquanto a banda em 280 nm foi atribuída à transferência de carga de NiO (CTB), também observada por ESCOBAR *et al.* (2003).

O espectro de DRS do catalisador bimetálico PdNiAl também foi analisado utilizando o catalisador NiAl como referência (Fig. V.3 – PdNiAl*). Verificaram-se bandas similares às existentes no catalisador PdAl. No entanto, a banda na região de 370 nm, característica de PdO mássico, possui uma menor intensidade do que no catalisador monometálico. Este resultado sugere uma melhor dispersão do paládio no catalisador bimetálico, o que está em acordo com o resultado de DRX.

V.1.5 – Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os catalisadores foram submetidos à redução a temperatura programada (TPR) com mistura 1,53 %(v/v) H₂/Ar até 1000°C a fim de determinar o grau de redução e a redutibilidade das espécies de paládio e níquel nas amostras. Os perfis de redução são apresentados na Figura V.4.

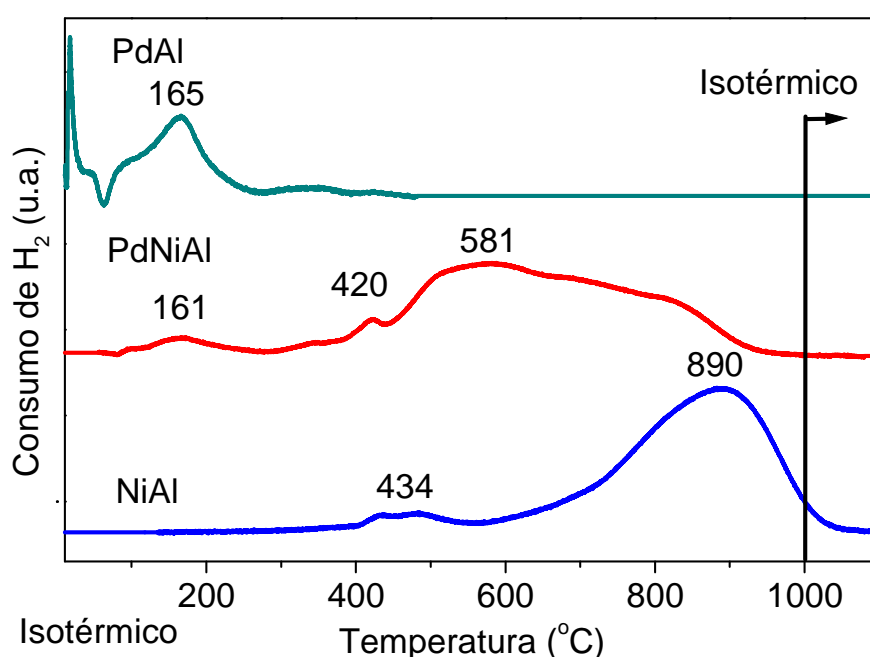


Figura V.4. Perfis de TPR dos catalisadores.

O catalisador PdAl apresentou dois picos de redução. O primeiro, a temperatura ambiente, foi atribuído à redução de PdO mássico a Pd e o segundo, a 165°C, à redução de PdO com maior interação com o suporte. Observou-se também um pico negativo de dessorção a 67°C geralmente atribuído à dessorção de hidrogênio da decomposição do β -hidreto de paládio, formado através da difusão atômica (H) nos cristalitos de Pd (GASPAR *et al.*, 2008).

O perfil de TPR do catalisador NiAl mostra que a redução das espécies de níquel se inicia em torno de 400°C e que há um máximo de consumo em 890°C.

O perfil de TPR do catalisador PdNiAl apresenta um pico de redução a 161°C, associado à redução do paládio e um pico largo com máximo em 581°C e ombro em 420°C, referente à redução de espécies de níquel. Não foi observada a redução a temperatura ambiente do PdO e nem o pico negativo referente à dessorção de hidrogênio da decomposição do β -hidreto de paládio.

A redução a temperatura ambiente do catalisador PdAl sugere que as partículas de PdO são predominantemente grandes e facilmente reduzidas à temperatura ambiente, restando 13,4% de partículas de PdO com forte interação com o suporte. Esse resultado está de acordo com as análises de DRX e DRS. No catalisador bimetálico, as partículas de PdO estão mais dispersas.

HOFFER *et al.* (2000) identificaram diferentes espécies em catalisadores de níquel suportados em alumina, com base na temperatura de redução:

- ✓ Até 327°C - redução do óxido de níquel mássico;
- ✓ De 327°C até 727°C - redução de óxido de níquel disperso, interagindo com o suporte;
- ✓ De 727°C até 1000°C - redução de aluminatos de níquel.

Assim, nos catalisadores contendo níquel, observaram-se partículas de óxido de níquel em interação com a alumina se reduzindo em torno de 430°C e também aluminato de níquel se reduzindo a 890°C no catalisador NiAl. No PdNiAl, o pico de redução do aluminato foi deslocado para temperaturas menores devido à presença do paládio.

V.1.6 – Quimissorção Estática de H₂ e CO

Foram realizadas análises de quimissorção estática de H₂ e CO nos catalisadores PdAl, NiAl e PdNiAl. As amostras foram analisadas após secagem nas mesmas condições empregadas no TPR e redução em condições semelhantes ao sistema reacional. Nestas condições, não é esperada redução das espécies de níquel em função dos resultados de TPR. De fato, não foi observada quimissorção de H₂ ou CO nos ensaios realizados no catalisador NiAl. A Tabela V.3 apresenta os resultados obtidos.

Tabela V.3. Resultados da quimissorção estática de H₂ e CO.

Catalisador	Quimissorção H ₂ (μmolsH ₂ /g cat)	Quimissorção CO (μmolsCO/g cat)	D _{H2} (%)	D _{CO} (%)	D _{CO} /D _{H2}	Tamanho do Cristalito de Pd (nm)
PdAl	10,6	24,2	33,8	32,2	0,95	4,7
PdNiAl	12,0	72,2	38,4	97,2	2,53	1,3

O catalisador PdAl apresentou os valores para as quimissorções de H₂ e CO de 10,6 μmolsH₂/g_{cat} e 24,2 μmolsCO/g_{cat}, respectivamente. Assim, a razão CO/H₂ das dispersões é aproximadamente 1. Considerando a estequiometria de adsorção dissociativa de H₂ (1 molécula H₂:2 átomos Pd) e a estequiometria de adsorção de CO em ponte (1 molécula CO:2 átomos Pd) ou linear (1 molécula CO:1 átomo Pd), o resultado mostra que a adsorção de CO segue preferencialmente o modelo em ponte, sugerindo que o catalisador apresenta baixa dispersão das partículas de paládio ou formação de paládio mássico. Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos no DRX.

O catalisador PdNiAl apresentou os valores de 12,0 μmolsH₂/g_{cat} e 72,2 μmolsCO/g_{cat}, para as quimissorções de H₂ e CO, respectivamente. Assim, a razão CO/H₂ das dispersões para este catalisador foi maior que 2, mostrando que a adsorção de CO segue preferencialmente o modelo linear. Esse resultado sugere

que este catalisador apresenta alta dispersão das partículas de paládio, o que está de acordo com os resultados obtidos no DRX e no DRS.

A dispersão metálica pelo método de quimissorção estática foi calculada considerando as razões $\text{CO}/\text{Pd}_s=1$ e $\text{H}_2/\text{Pd}_s=2$ (onde Pd_s denota um átomo de paládio na superfície do catalisador). Para o catalisador PdAl, foram obtidos os valores de 33,8% para dispersão com H_2 e 32,2% para CO, enquanto para o catalisador PdNiAl, foram obtidos os valores de 38,4% para dispersão com H_2 e 97,2% para CO.

Assim, de acordo com os resultados obtidos nas caracterizações de DRX, DRS e quimissorção estática de H_2 e CO, sugere-se que as espécies de Pd no catalisador monometálico não exibiram boa dispersão, resultando em predomínio de partículas grandes (paládio mássico), de menor interação com o suporte. Já para o catalisador bimetálico, o Pd apresentou uma maior dispersão devido ao menor tamanho das mesmas, conforme apresentado na Figura V.5.

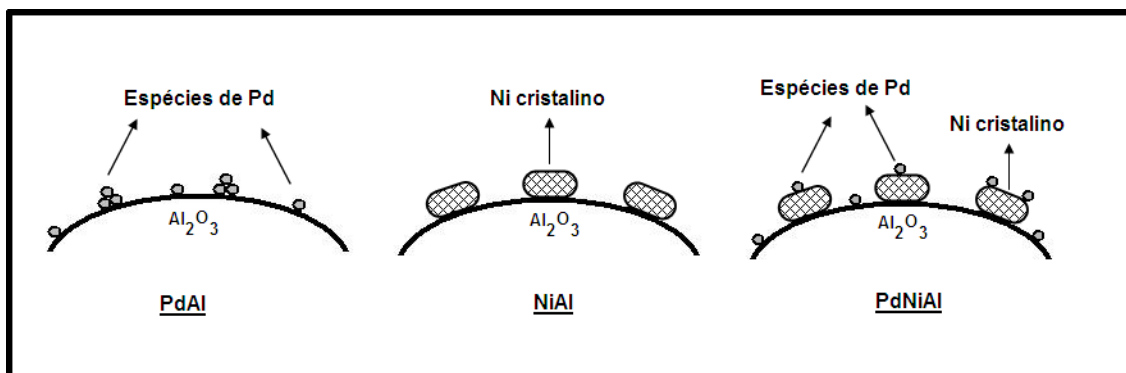


Figura V.5. Dispersão dos metais no suporte de alumina.

V.1.7 – Distribuição de Tamanho de Partículas

A Figura V.6 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partículas para as amostras Al_2O_3 , PdAl, NiAl e PdNiAl, respectivamente, com resultados cumulativos. Todas as amostras apresentaram perfis de distribuição de partículas muito similares.

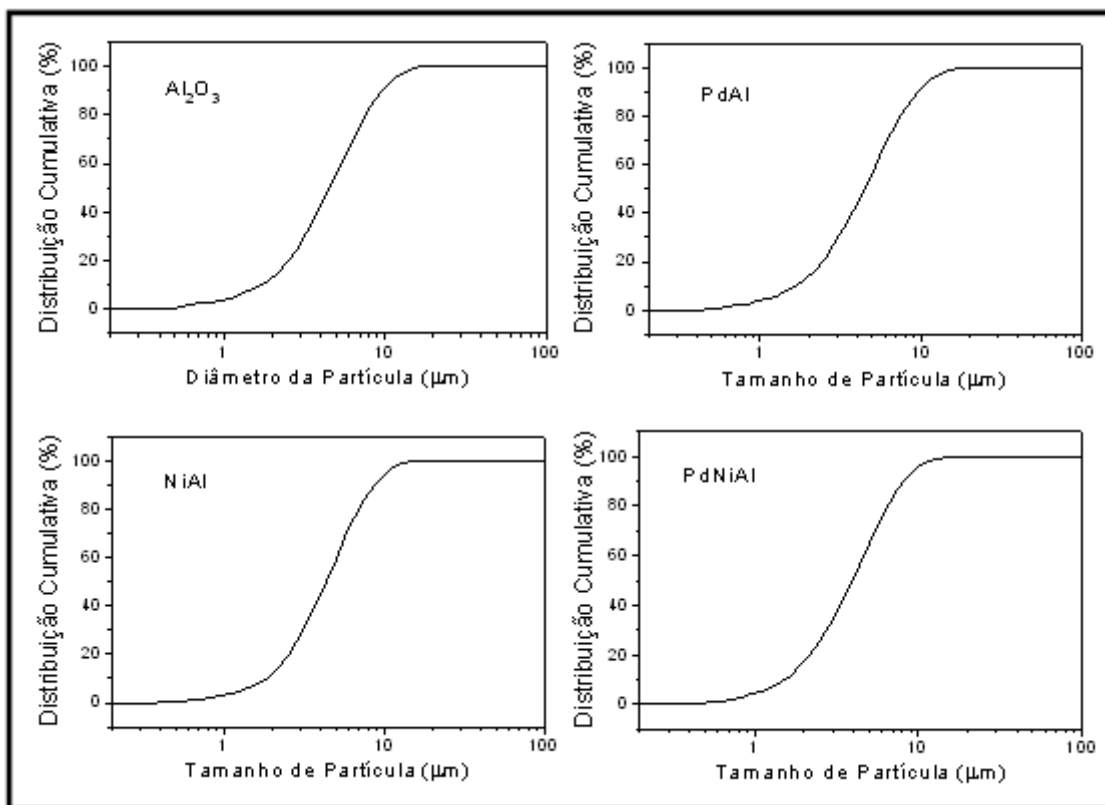


Figura V.6. Curvas de distribuição cumulativa.

A análise das curvas de distribuição dos tamanhos de partículas da Figura V.6 permitiu obter os resultados ilustrados na Tabela V.4. De fato, as amostras apresentaram diâmetro em torno de 10 μm para 90% das partículas. Este resultado confirma a hipótese adotada na modelagem cinética de que não há limitação difusional devido ao tamanho de partícula ($d \leq 50 \mu\text{m}$).

Tabela V.4. Distribuição de tamanhos de partículas das amostras.

Amostra	10% das partículas	50% das partículas	90% das partículas
Al₂O₃	$\leq 1,73 \mu\text{m}$	$\leq 4,59 \mu\text{m}$	$\leq 9,68 \mu\text{m}$
PdAl	$\leq 1,66 \mu\text{m}$	$\leq 4,45 \mu\text{m}$	$\leq 9,55 \mu\text{m}$
NiAl	$\leq 1,84 \mu\text{m}$	$\leq 4,36 \mu\text{m}$	$\leq 8,72 \mu\text{m}$
PdNiAl	$\leq 1,53 \mu\text{m}$	$\leq 3,96 \mu\text{m}$	$\leq 8,24 \mu\text{m}$

V.2 – Testes Catalíticos

V.2.1 – Testes Preliminares

Com o intuito de verificar se a associação do níquel com o paládio foi eficaz, foram realizados testes nas mesmas condições de temperatura e pressão de hidrogênio, sendo 120°C e 35 bar, respectivamente, para todos os catalisadores sintetizados. O esquema reacional é apresentado na Figura V.7.

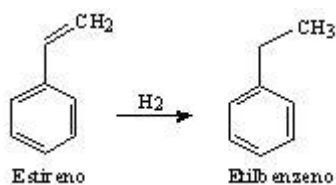


Figura V.7. Reação de hidrogenação do estireno.

A Figura V.8 apresenta as taxas iniciais de hidrogenação do estireno. O catalisador bimetálico apresentou uma maior taxa inicial nas condições empregadas, corroborando com a literatura (VALCARCEL *et al.*, 2009). De acordo com as caracterizações, o paládio se encontra mais disperso nesta amostra do que no catalisador monometálico, acarretando maior atividade. Além disso, também é possível que parte das espécies de níquel tenha sido reduzida no pré-tratamento da reação, promovida pela redução das espécies de paládio. Desta forma, o catalisador PdNiAl foi avaliado em um planejamento experimental.

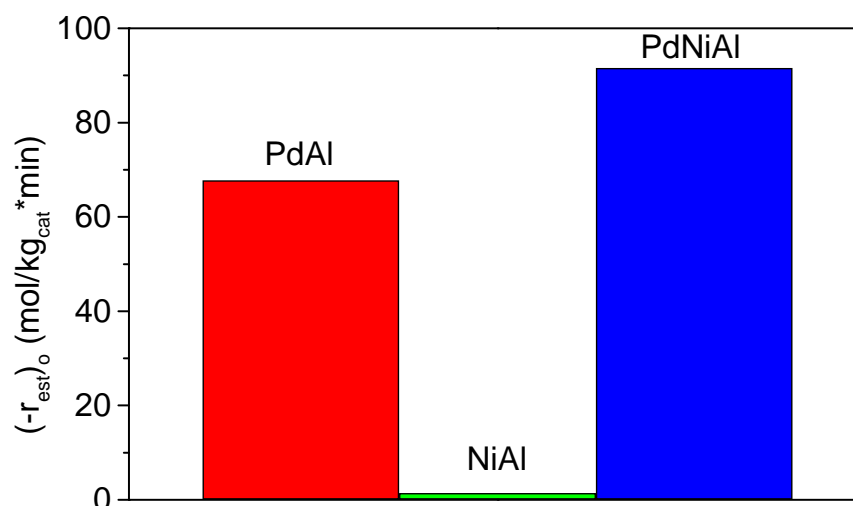


Figura V.8. Taxas iniciais de reações para os catalisadores (T=120 °C, P= 35bar).

V.2.2 – Planejamento Experimental

Os resultados obtidos a partir do planejamento experimental são mostrados a seguir.

As taxas iniciais de reação obtidas para cada uma das condições testadas para o catalisador PdNiAl são apresentadas na Figura V.9.

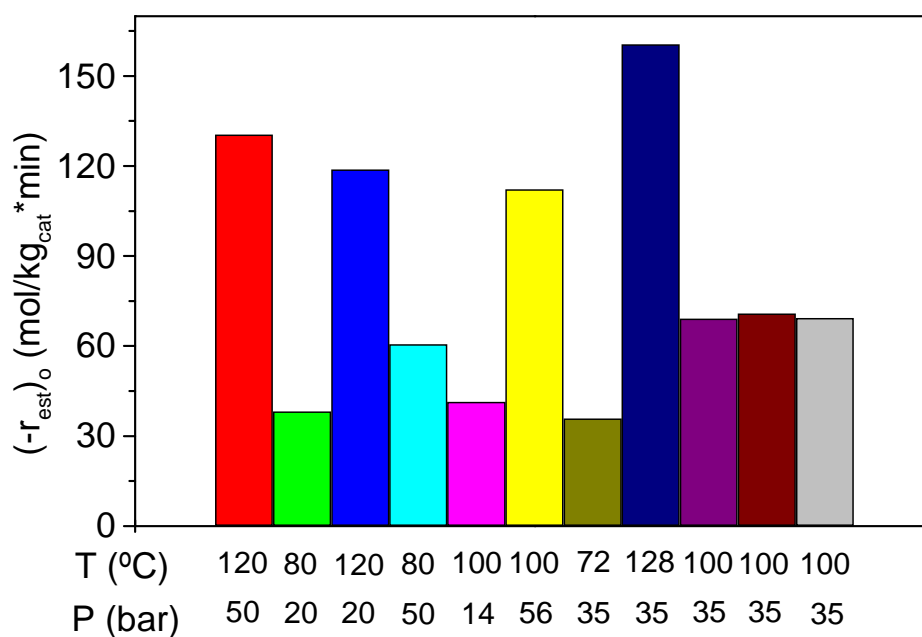


Figura V.9. Taxas iniciais para as diferentes condições empregadas.

No ponto central ($T = 100^{\circ}\text{C}$ e $P = 35$ bar), a atividade do catalisador PdNiAl foi de aproximadamente $70 \text{ mol}/(\text{kg}_{\text{cat}}\text{min})$. A partir dos resultados experimentais, foram obtidos os modelos quadráticos relacionando as variáveis temperatura e pressão com a variável resposta, taxa inicial de reação. O modelo apresentou coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,963. Assim, podemos considerar que o modelo ajustou bem aos pontos experimentais.

A Tabela V.5 apresenta os coeficientes, erros padrões e os efeitos associados a cada variável codificada para o catalisador PdNiAl.

Tabela V.5. Coeficientes, erros padrões e efeitos do modelo.

Fator	Coeficiente	Erro Padrão	Efeito
Média Global	69,75009	0,542296	69,75009
T	41,04353	0,333806	82,08706
T²	14,30268	0,400704	28,60537
P	16,81834	0,333806	33,63667
P²	3,37144	0,400704	6,74287
T*P	-2,68046	0,469706	-5,36092

Verificou-se a partir da Tabela V.5 que os efeitos dos fatores lineares e quadráticos são positivos para o catalisador PdNiAl, indicando um aumento na taxa inicial de reação com o aumento das variáveis estudadas (T e P).

A taxa inicial de reação se relaciona com a temperatura através da lei de Arrhenius. Logo, o aumento da temperatura leva a um aumento da velocidade específica que, por conseguinte eleva a taxa inicial de reação.

O aumento da taxa inicial de reação com o incremento da pressão ocorre devido ao aumento da solubilidade do hidrogênio no meio reacional.

A equação completa que representa o modelo é apresentada abaixo:

$$(-r_{est})_0 = (69,8 \pm 0,5) + (41,0 \pm 0,3) \cdot T + (16,8 \pm 0,3) \cdot P + (14,3 \pm 0,4) \cdot T^2 + (3,4 \pm 0,4) \cdot P^2 - (2,7 \pm 0,5) \cdot T \cdot P$$

Onde:

T é a temperatura codificada;

P é a pressão codificada;

$(-r_{est})_0$ é a taxa inicial de reação.

A Figura V.10 apresenta o diagrama de Pareto que mostra os efeitos estatisticamente significativos das variáveis para os modelos. O gráfico mostra o resultado do teste t de Student para cada parâmetro. A linha vertical representa a magnitude mínima dos efeitos considerados significativos, utilizando como nível de confiança o valor de 95%.

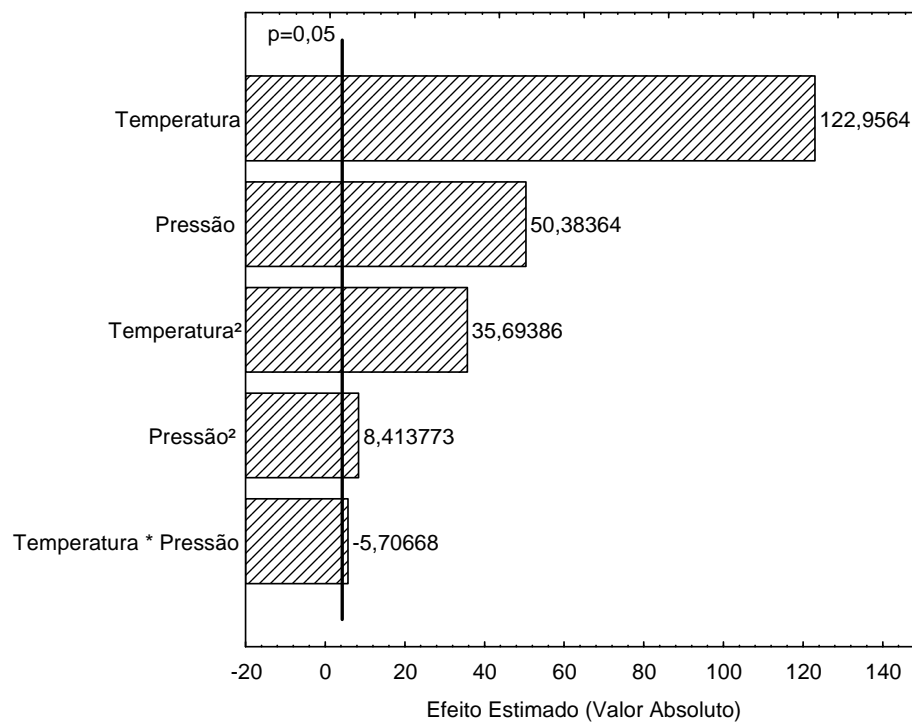


Figura V.10. Diagrama de Pareto dos efeitos sobre a taxa inicial do catalisador PdNiAl.

O diagrama de Pareto permitiu concluir que todos os termos apresentaram significância estatística.

Os resultados da ANOVA são apresentados de forma a ratificar as conclusões obtidas pelo gráfico de Pareto. A significância de todos os termos é confirmada na Tabela V.6 para o modelo estudado ($p < 0,05$). Desta forma, a equação completa que representa o modelo para a taxa inicial de reação permanece inalterada.

Tabela V.6. ANOVA do planejamento de experimentos.

Fator	SS	DF	MS	Razão F	P
T	13341,81	1	13341,81	15118,28	0,000066
T²	1124,34	1	1124,34	1274,05	0,000784
P	2240,22	1	2240,22	2538,51	0,000394
P²	62,47	1	62,47	70,79	0,013834
(T*P)	28,74	1	28,74	32,57	0,029361
Falta de ajuste	649,99	3	216,66	245,51	0,004059
Erro puro	1,76	2	0,88		
SS total	17389,80	10			

Onde:

SS = soma dos quadrados;

DF = graus de liberdade;

MS = variância quadrática média (SS/DF);

Razão F = (MS regressão/MS erro);

P = probabilidade de rejeitar a estatística F.

Outra forma de avaliar se o modelo ajustou bem aos dados experimentais é através do gráfico de valores observados versus preditos da variável-resposta do modelo. Quanto mais próximos os pontos do gráfico estiverem da reta que

representa os pontos nos quais o valor predito é igual ao valor observado, melhor é o ajuste do modelo aos pontos experimentais. A Figura V.11 apresenta o gráfico de valores observados versus preditos da variável resposta (taxa inicial de reação).

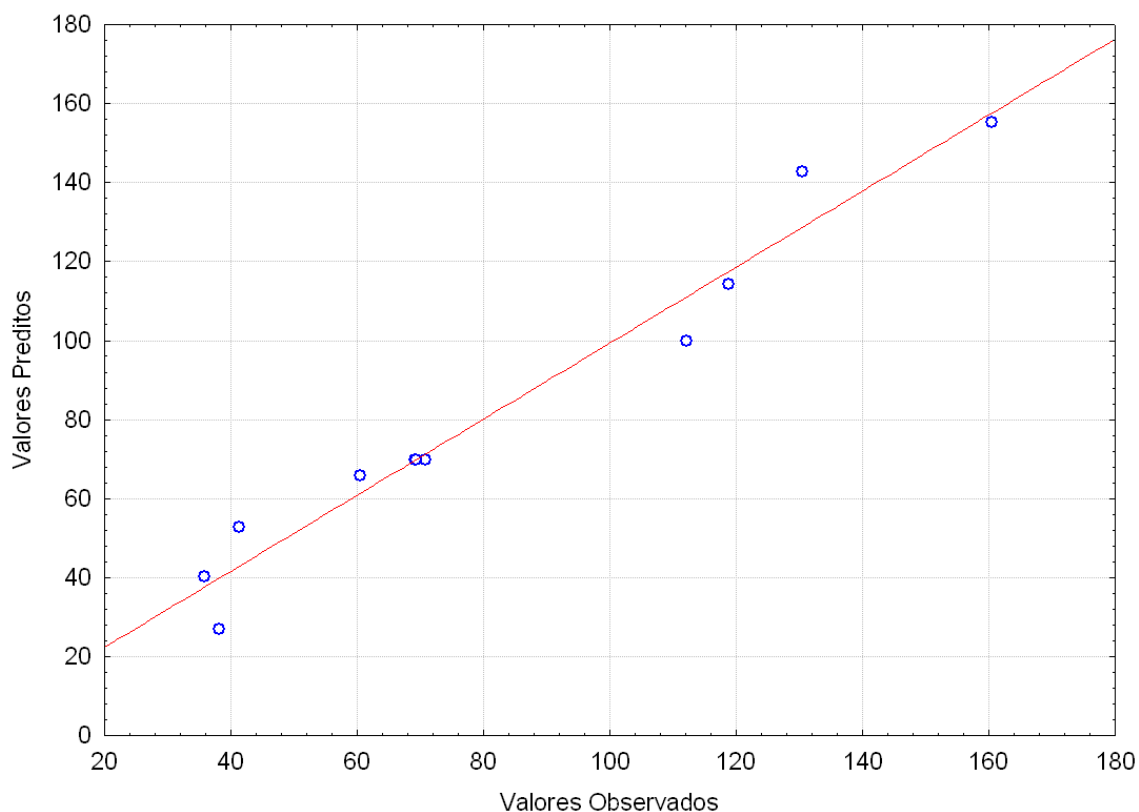


Figura V.11. Valores observados das taxas iniciais versus preditos das taxas iniciais para o catalisador PdNiAl.

Conforme mencionado, o modelo se ajustou de forma satisfatória aos dados experimentais e pode-se observar pela Figura V.11, que as taxas iniciais de reação experimentais se encontram próximas as preditas.

A superfície de resposta gerada a partir dos modelos quadráticos é mostrada na Figura V.12. Os pontos assinalados nas superfícies representam os valores obtidos experimentalmente. Conforme já mencionado, a taxa inicial de reação aumenta tanto com a temperatura quanto com a pressão, embora o efeito da temperatura seja mais significativo.

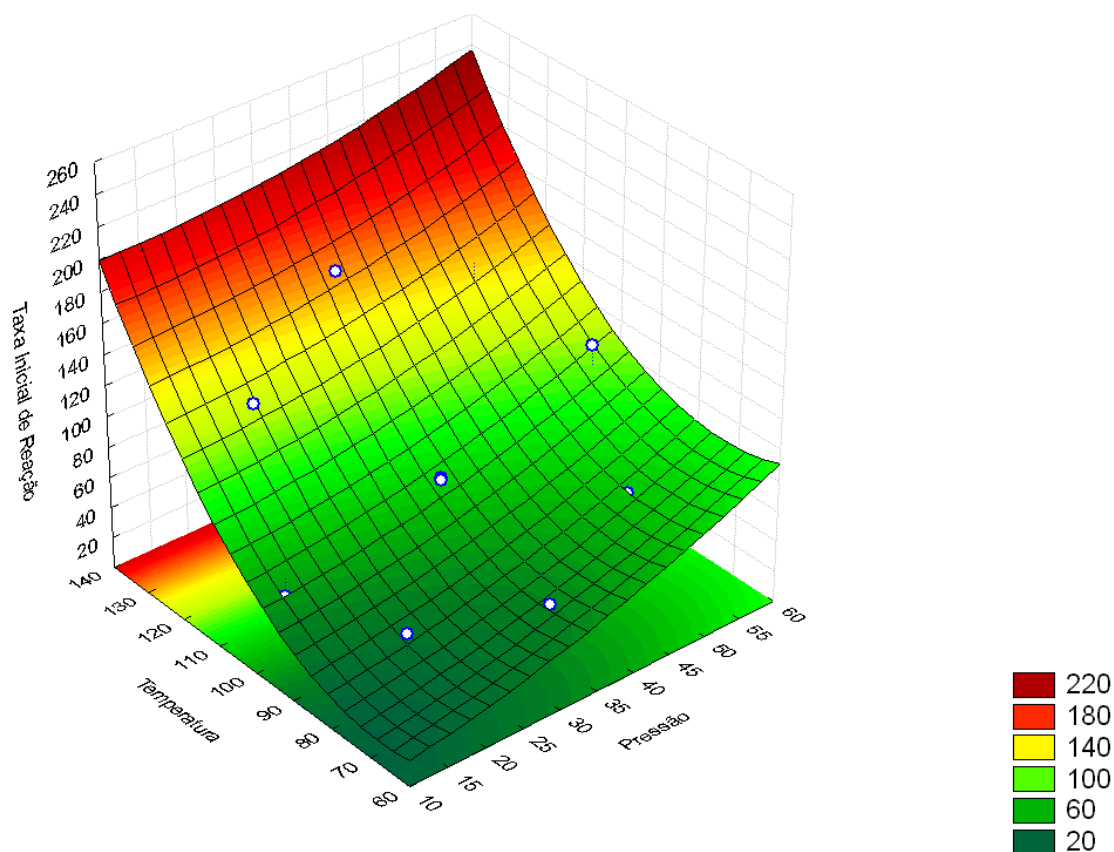


Figura V.12. Superfície de resposta do modelo.

V.2.3 – Modelagem Cinética

Para determinar o modelo que melhor se ajusta a hidrogenação de estireno foram utilizadas as equações linearizadas apresentadas na Tabela IV.4. Os coeficientes de determinação para cada modelo são apresentados na Tabela V.7.

Tabela V.7. Ajuste dos modelos cinéticos.

Modelo	R ²
1 – Lei de Potências	0,992
2 – Langmuir não dissociativo	0,917
3 – Langmuir dissociativo	0,960

A escolha do melhor modelo foi baseada no valor do coeficiente de determinação. Por esse critério, para o catalisador PdNiAl, o modelo de primeira

ordem foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais para a hidrogenação do estireno o que está de acordo com SANTOS *et al.* (2009).

V.2.4 – Energia de Ativação Aparente

A energia de ativação foi estimada, baseada na equação de Arrhenius. Neste cálculo, foram utilizadas as taxas iniciais de reação obtidas a 80, 90, 100 e 120°C empregando 20bar. A expressão da taxa utilizada é mostrada abaixo, onde C_{A0} é a concentração inicial de estireno e P_{H_2} é a pressão de hidrogênio:

$$\left(-r_A\right)_0 = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{at}}{R \cdot T}} \cdot C_{A0}^n \cdot P_{H_2}$$

Como todos os experimentos foram realizados com uma mistura contendo aproximadamente o mesmo teor de estireno e a mesma pressão, podemos considerar C_{A0}^n e P_{H_2} constantes nessas reações. Agrupando esses dois termos com o fator pré-exponencial de Arrhenius, pode-se escrever:

$$\left(-r_A\right)_0 = k_0^* \cdot e^{-\frac{E_{at}}{R \cdot T}}$$

Onde:

$$k_0^* = k_0 \cdot C_{A0}^n \cdot P_{H_2}$$

Linearizando a expressão anterior, chega-se a seguinte equação:

$$\ln\left[\left(-r_A\right)_0\right] = \ln\left(k_0^*\right) - \frac{E_{at}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

A Figura V.13 abaixo apresenta o gráfico $\ln\left[(-r_A)_0\right]$ versus $1000/T$ a pressão de 20bar.

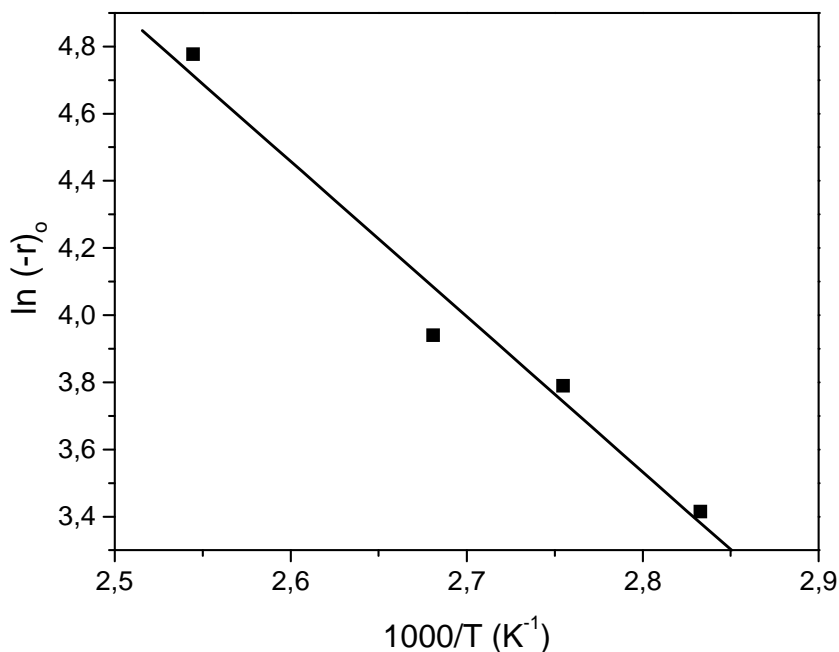


Figura V.13. Gráfico de Arrhenius ($R^2=0,972$).

Foi encontrado o valor de 38,4 kJ/mol de energia de ativação aparente para a hidrogenação do estireno.

A partir do conjunto de pontos experimentais, foi determinada a energia de ativação aparente para a hidrogenação do estireno por regressão não linear empregando o *software* Statistica (v. 6.0, StatSoft, Inc.). As seguintes hipóteses foram adotadas:

- ✓ reator batelada ideal;
- ✓ pressão de hidrogênio constante
- ✓ taxa de reação de primeira ordem em relação ao estireno.

Foi adotado o modelo de KITTRELL (1970) para a estimaco da energia de ativao aparente (E), empregando as seguintes equaces:

$$k = \exp\left(-A + B\left(1 - \frac{T_{\text{ref}}}{T}\right)\right)$$

$$E = BRT_{\text{ref}}$$

$$k_{0_{\text{ap}}} = \exp(-A + B)$$

Onde:

A e B so coeficientes a serem estimados;

$T_{\text{ref}} = 338\text{K}$;

R  a constante dos gases;

T  a temperatura absoluta;

$k_{0_{\text{ap}}}$  o fator de freqncia;

k  a velocidade especfica da reao.

O modelo utilizado apresentou um coeficiente de determinao igual a 0,959, mostrando um bom ajuste aos dados experimentais. O valor encontrado para a energia de ativao aparente da hidrogenao do estireno foi de $32,1 \pm 0,7$ kJ/mol.

A energia de ativao foi determinada por dois mtodos. O mtodo baseado na equao de Arrhenius emprega somente as taxas iniciais, desprezando a desativao do catalisador. Entretanto, o mtodo de KITTRELL utiliza todos os pontos experimentais. Como os resultados obtidos foram similares pode-se concluir que a desativao do catalisador no foi significativa.

Para hidrogenao de estireno em catalisadores de paldio, foram reportadas as energias de 15 kJ/mol por CHENG *et al.* (1986), 41 kJ/mol por JACKSON *et al.* (1996), 27 kJ/mol por NIJHUIS *et al.* (2003) e 30,72 kJ/mol por ZHOU *et al.* (2010).

O modelo testado se ajustou bem aos pontos experimentais e a energia de ativação aparente obtida (32,1 kJ/mol) está de acordo com a literatura.

Capítulo VI – CONCLUSÕES

No presente trabalho, estudou-se a hidrogenação de estireno em reator batelada utilizando-se catalisadores suportados em alumina. Foram realizadas sínteses de catalisadores monometálicos de níquel e paládio e um catalisador bimetálico contendo estes mesmos metais, por meio de impregnação úmida e seca. A caracterização permitiu verificar distintos graus de interação dos metais com o suporte.

As análises texturais revelaram a diminuição da área específica e do volume de poros com o aumento do teor de metal nos catalisadores. Além disso, analisando as isotermas resultantes, verificou-se que as curvas caracterizam um sólido mesoporoso. Todas as amostras apresentaram tamanhos de partícula menores que 10 μm , podendo desprezar assim a existência de efeitos difusionais intrapartícula nos testes catalíticos.

Através da análise de fluorescência de raios-X, determinou-se que os teores reais de metal nos catalisadores foram próximos dos teores nominais.

A partir dos resultados de difração de raios-X, foi verificada a presença de NiO cristalino tanto no catalisador monometálico quanto no bimetálico. Já o PdO foi constatado na forma cristalina somente no catalisador monometálico, sugerindo uma maior dispersão no catalisador bimetálico. A espectroscopia por reflectância difusa e a quimissorção estática de H₂ e CO confirmaram este resultado.

A presença do paládio no catalisador bimetálico promoveu a redução do níquel sobre o suporte.

O catalisador de PdNiAl apresentou maior atividade.

O planejamento experimental empregado permitiu avaliar a atividade do catalisador bimetálico através da realização de um número reduzido de experimentos. Também foi possível gerar para a amostra um modelo estatístico que verificou a influência da temperatura e da pressão nas taxas iniciais de reação. Observou-se que a temperatura foi a variável mais significativa na taxa inicial de reação.

Foram estudados três modelos cinéticos: Lei de potências, Langmuir dissociativo e Langmuir não-dissociativo. Na hidrogenação do estireno, o modelo que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais para o catalisador PdNiAl foi o de primeira ordem (Lei de potências).

Para a determinação da energia de ativação aparente, utilizaram-se duas metodologias: gráfico de Arrhenius e modelo de Kittrell. Foram encontrados, respectivamente para cada metodologia, o valor de 38 kJ/mol e 32 kJ/mol para a energia de ativação aparente da hidrogenação do estireno, que estão de acordo com a literatura.

Capítulo VII – SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros, propõem-se:

- ✓ Reduzir os catalisadores *in situ* em temperaturas mais elevadas.
- ✓ Estudar o efeito da concentração de estireno na taxa de reação.
- ✓ Estudar a estabilidade dos catalisadores bimetálicos de paládio-níquel.
- ✓ Aumentar a complexidade da carga com adição de mono-olefinas e di-olefinas para estudar a competição destas moléculas pelos sítios catalíticos.
- ✓ Determinar a fração de espécies de níquel reduzidas a níquel metálico nas condições do teste catalítico.
- ✓ Estudar a atividade de catalisadores com nanopartículas de paládio e níquel suportados em alumina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBADIE, E.; Processos de Refinação, RH/Universidade Corporativa Petrobras, 2002.

ALI, S.A.; **Fuel Processing Technology**, v. 55, p. 93, 1998.

ANP; Agência Nacional do Petróleo – Disponível em <http://www.anp.gov.br> .

Acessado em Dezembro de 2010.

BEN; Balanço Energético Nacional – Disponível em <http://www.ben.epe.gov.br> .

Acessado em Agosto de 2010.

BONDUELLE, G.M.; **Aplicação do planejamento de experimentos no controle da fabricação de chapas de fibra de madeira**; CERNE, v. 6, nº2, p. 1, 2000.

BOZON-VERDURAZ, F.; OMAR, A.; ESCARD, J.; PONTVIANNE, B.; **Journal of Catalysis**, v. 53, p. 126, 1978.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D.; **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**; E-papers Serviços Editoriais, 1ª ed., 2003.

CASTAÑO, P.; PAWELEC, B.; FIERRO, J.L.G.; ARANDE, J.M.; BILBAO, J.; **Applied Catalysis A: General**, v. 315, p. 101, 2006.

CASTAÑO, P.; PAWELEC, B.; FIERRO, J.L.G.; ARANDE, J.M.; BILBAO, J.; **Fuel**, v. 86, p. 2262, 2007.

CHENG, Y.M.; CHANG, J.R.; WU, J.C.; **Applied Catalysis**, v. 24, p. 273, 1986.

ENACHE, D.I.; LANDON, P.; LOK, C.M.; POLLINGTON, S.D.; STITT, E.H.; **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 9431, 2005.

ESCOBAR, J.; REYES, J.A. de los; VIVEROS, T.; **Applied Catalysis A: General**, v. 253, p. 151, 2003.

FERRER, V.; MORONTA, A.; SÁNCHEZ, J.; SOLANO, R.; BERNAL, S.; FINOL, D.; **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 487, 2005.

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

GALDÁMEZ, E.V.C.; **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 2002. 121p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.

GASPAR, A.B.; DIEGUEZ, L.C.; **Applied Catalysis A: General**, v. 201, p. 241, 2000.

GASPAR, A.B.; DIEGUEZ, L.C.; **Journal of Catalysis**, v. 220, p. 309, 2003.

GASPAR, A.B.; JUNIOR, E.B.L.; VAZ, A.M.; CORREIA, D.R.; SILVA, M.A.P. da;
Anais do 12º Seminário Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, v. 1, p. 476, 2003.

GASPAR, A.B.; SANTOS, G.R. dos; COSTA, R.S. da; SILVA, M.A.P. da; **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 400, 2008.

GASSTONE, S.; **Tratado de Química Física**; Editora Aguiar, 7ª ed., p. 630, 1968.

GODINEZ, C.; CABANES, A.L.; VILORA, G.; **Chemical Engineering Process**, v. 34, p. 459, 1995.

HOFFER, B.W.; VAN LANGEVELD, A.D.; JANSSENS, J.P.; BONNÉ, R.L.C.; LOK, C.M.; MOULJIN, J.A.; **Journal of Catalysis**, v. 192, p. 432, 2000.

HOFFER, B.W.; BONNÉ, R.L.C.; VAN LANGEVELD, A.S.; GRIFFITHS, C.; LOK, C.M.; MOULIJN, M.A.; **Fuel**, v. 83, p. 1, 2004.

JACKSON, S.D.; SHAW, L.A.; **Applied Catalysis A: General**, v. 134, p. 91, 1996.

JUAREZ, J.A.; RODRIGUEZ, E.A.; SOTELO, D.S.; SANCHEZ, G.M.; SOSA, G.Q.; NUNCIO, M.L.; **Applied Catalysis A: General**, v. 183, p. 265, 1999.

KAMINSKY; Pyrolysis Gasoline Stabilization, **US PATENT**, 6824674, 2004.

KITTRELL, J.R.; **Advances in Chemical Engineering**, v. 8, p. 97, 1970.

LEE, J.H.; LEE, E.G.; JOO, O.S.; JUNG, K.D.; **Applied Catalysis A: General**, v. 269, p. 1, 2004.

LEPADAT, S.; GHITAU, A., FOCSANEANU, G.; **Progress in Catalysis**, v. 14, p. 47, 2005.

MALVERN - Disponível em <http://www.malvern.com/>

Acessado em Dezembro de 2010.

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

MEDEIROS, J.L. de; ARAÚJO, O.Q.F.; GASPAR, A.B.; SILVA, M.A.P. da; BRITTO, J.M.; **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 119, 2007.

NIJHUIS, T.A.; DAUTZENBERG, F.M.; MOULIJN, J.A.; **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 1113, 2003.

PEREIRA-FILHO, E.; POPPI, R.J.; ARRUDA, M.A.Z.; **Emprego de planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd, Mo e Pb por ETAAS**; Química Nova, v. 25, nº 2, p. 246, 2002.

RAKAI, A.; TESSIER, D.; BOZON-VERDURAZ, F.; **New Journal of Chemistry**, v. 16, p. 869, 1992.

SANTOS, M.B. dos; MACHADO, M.A.; GASPAR, A.B.; SILVA, M.A.P. da; Anais do 15º Congresso Brasileiro de Catálise, Búzios, v. 1, p. 256, 2009.

SCHEFFER, B.; HEIJEINGA, J.J.; MOULJIN, J.A.; **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, p. 4752, 1987.

TOLEDO, E.C.V.; MEYER, J.F.; FILHO, R.M.; Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, v.1 2005.

TOPPINEN, S.; RANTAKILÄ, T.K.; SALMI, T.; AITTAMAA, J.; **Catalysis Today**, v. 38, p. 23-30, 1997.

VALCARCEL, A.; MORFIN, F.; PICCOLO, L.; **Journal of Catalysis**, v. 263, p. 315, 2009.

WOLFFENBUTTEL, B.M.A.; NIJHUIS, T.A.; STANKIEWICZ, A.; MOULIJN, J.A.; **Catalysis Today**, v. 69, p. 265, 2001.

WONGWARANON, N.; MEKASUWANDUMRONG, O.; PRASERTHDAM, P.; PANPRANOT, J.; **Catalysis Today**, v. 131, p. 553, 2008.

ZENG, T.Y.; ZHOU, Z.M.; ZHU, J.; CHENG, Z.M.; YUAN, P.Q.; YUAN, W.K.;
Catalysis Today, v. 147S, p. S41, 2009.

ZHOU, Z.; ZENG, T.; CHENG, Z.; YUAN, W.; **Chemical Engineering Science**, v.
65, p. 1832, 2010.

Apêndice A – LEGISLAÇÃO BRASILEIRA SOBRE GASOLINA AUTOMOTIVA (2001)

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

PORTARIA ANP Nº 309, DE 27.12.2001 - DOU 28.12.2001

Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto.

O substituto eventual do DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP, de acordo com o disposto no § 3º do art. 6º do Anexo I ao Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998, considerando as disposições da Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997 e a Resolução de Diretoria nº 1002, de 27 de dezembro de 2001, torna público o seguinte ato:

Art. 1º Ficam estabelecidas, através da presente Portaria, as especificações das gasolinas automotivas destinadas ao consumidor final, comercializadas pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 5/2001, parte integrante desta Portaria.

Art. 2º Para efeitos desta Portaria as gasolinas automotivas classificam-se em:

I - gasolina A - é a produzida no País, a importada ou a formulada pelos agentes econômicos autorizados para cada caso, isenta de componentes oxigenados e que atenda ao Regulamento Técnico;

II - gasolina C - é aquela constituída de gasolina A e álcool etílico anidro combustível, nas proporções e especificações definidas pela legislação em vigor e que atenda ao Regulamento Técnico.

Art. 3º As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores de gasolinas automotivas deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 02 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha do produto comercializado, armazenado em embalagem cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, fechadas com batoque e tampa inviolável, mantida em temperatura igual ou inferior a 18°C e acompanhada de Certificado de Qualidade.

§ 1º O Certificado de Qualidade do produto comercializado deverá ser firmado pelo químico responsável pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º Durante o prazo assinalado no caput a amostra-testemunha e o respectivo Certificado de Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária.

Art. 4º A documentação fiscal referente às operações de comercialização e de transferência de gasolinas automotivas, realizadas pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado de Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Art. 5º As gasolinas geradas pelas Refinarias, pelas Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, pelo Formulador e àquelas importadas somente poderão ser incorporados álcool etílico anidro, aditivos e corantes nos teores e especificações estabelecidos pela legislação em vigor.

§ 1º As adições de produtos à gasolina referidas no caput são prerrogativa exclusiva do Distribuidor de Combustíveis Líquidos Derivados do Petróleo, Álcool Combustível e Outros Combustíveis Automotivos.

§ 2º É vedado ao Distribuidor vender gasolina que não seja do tipo C.

Art. 6º O Distribuidor deverá lacrar cada compartimento do caminhão-tanque abastecido com gasolina C, com selo numerado, cujo número deverá constar da Nota Fiscal referente à comercialização do produto.

Art. 7º O Distribuidor deverá certificar a qualidade da gasolina C após a adição obrigatória de álcool etílico anidro, em amostra representativa do produto a ser entregue ao Revendedor Varejista, e emitir o Boletim de Conformidade contendo as seguintes características do produto: massa específica e itens especificados da destilação, devidamente assinado pelo responsável técnico das análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 1º Na impossibilidade de coletar amostra em tanque de gasolina C a certificação referida no caput será realizada em amostra composta pela gasolina A coletada no tanque que abastece o caminhão-tanque e álcool etílico anidro, nas proporções definidas pela legislação em vigor.

§ 2º O Boletim de Conformidade da gasolina C deverá acompanhar a documentação fiscal de comercialização do produto em toda remessa do mesmo ao Posto Revendedor.

§ 3º É responsabilidade exclusiva do Distribuidor garantir que a qualidade da gasolina C contida no caminhão-tanque esteja refletida nos resultados declarados no respectivo Boletim de Conformidade.

§ 4º Os instrumentos laboratoriais utilizados na certificação da gasolina C devem ser mantidos em perfeito estado de funcionamento e serão passíveis de fiscalização por parte da ANP.

Art. 8º A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter as Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Formuladores e Distribuidores a auditoria de qualidade, a ser executada por entidades credenciadas pelo INMETRO, sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços descritos nesta Portaria.

Art. 9º O Distribuidor deverá enviar à ANP um sumário estatístico dos Boletins de Conformidade, gravado em disquete de 3,5 polegadas para microcomputador ou através do endereço eletrônico distribuidor@anp.gov.br, até o 15º dia do mês subsequente àquele a que se referirem os dados enviados.

§ 1º O envio mensal do sumário estatístico deverá ser único para cada Distribuidor, devendo contemplar os dados de todas as bases de distribuição em que opera.

§ 2º O sumário estatístico deverá ser gerado no formato de planilha eletrônica, devendo conter:

I - identificação do Distribuidor;

- II - mês de referência dos dados certificados;
- III - volume total comercializado no mês;
- IV - identificação das unidades industriais produtoras das gasolinas A adquiridas, e
- V - tabela de resultados em conformidade com o modelo abaixo:

Característica	Unidade	Máximo	Média	Mínimo	Desvio
Massa Específica a 20°C	Kg/m³				
Destilação					
10% evaporado	°C				
50% evaporado	°C				
90% evaporado	°C				
PFE	°C				

onde:

Mínimo, Máximo - valores mínimos e máximos encontrados nas determinações laboratoriais do mês.

Média - média ponderada pelos volumes objetos das análises realizadas.

Desvio - desvio padrão da amostragem.

Nota:

Este artigo foi cancelado em 28 de fevereiro de 2007, conforme estabelecido no parágrafo 2º, do artigo 6º da Resolução ANP nº 17, de 31.8.2004 - DOU 1º.9.2004, com redação dada pela Resolução ANP nº 12, de 28.6.2006 - DOU 29.6.2006.

Este artigo será cancelado após o prazo estabelecido no parágrafo 2º, do artigo 6º da Resolução ANP nº 17, de 31.8.2004 - DOU 1º.9.2004, que foi prorrogado até 30 de junho de 2006, conforme a Resolução ANP nº 38, de 22.12.2005 - DOU 23.12.2005.

Este artigo será cancelado após o prazo estabelecido no parágrafo 2º, do artigo 6º da Resolução ANP nº 17, de 31.8.2004 - DOU 1º.9.2004, que foi prorrogado até 31 de dezembro de 2005, conforme a Resolução ANP nº 18, de 7.7.2005 - DOU 8.7.2005.

Art. 10. Fica vedada a comercialização das gasolinas automotivas, definidas no art. 2º desta Portaria, que não se enquadrem nas especificações do Regulamento Técnico ou em que sejam identificados Marcadores regulamentados pela Portaria ANP nº de 1º de novembro de 2001.

Art. 11. Fica sujeita à anuência prévia da ANP a comercialização de gasolinas automotivas fora das especificações do Regulamento Técnico ANP nº 5/2001 que não se destinem ao abastecimento oferecido ao consumidor pelos Postos Revendedores e Postos de Abastecimento.

Art. 12. O não atendimento ao disposto nesta Portaria sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999.

Art. 13. Ficam revogadas a Portaria ANP nº 197, de 28 de dezembro de 1999, republicada em 21 de agosto de 2000 e a Portaria ANP nº 204, de 18 de agosto de 2000, e demais disposições em contrário.

Art. 14. Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

JULIO COLOMBI NETTO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 5/2001

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se às gasolinas automotivas comercializadas em todo o território nacional e estabelece suas especificações.

2. Normas aplicáveis

A determinação das características dos produtos será realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros (MB) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou de normas da American Society for Testing and Materials (ASTM).

Os dados de precisão, repetitividade e reprodutibilidade, fornecidos nos métodos relacionados a seguir, devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa do mesmo, obtida segundo método ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products.

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

Método ABNT	TÍTULO
MB 424	Produtos líquidos de petróleo - Determinação dos tipos de hidrocarbonetos pelo indicador de absorção por fluorescência
MB 457	Combustível - Determinação das características antidetonantes - Índice de octano - Método motor
NER 4149	Gasolina e misturas de gasolina com produtos oxigenados - Determinação da pressão de vapor - Método seco
NER 6563	Gás Liquefeito de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo - Determinação de enxofre - Método da lâmpada
NER 7143	Petróleo e Produtos de Petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa °API - Método do densímetro
NER 9619	Produtos de Petróleo - Determinação das propriedades de destilação
NER 13992	Gasolina Automotiva - Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)
NER 14065	Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital
NER 14156	Produtos de Petróleo - Determinação da pressão de vapor - Minimétodo
NER 14359	Produtos de Petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NER 14478	Gasolina - Determinação da estabilidade à oxidação pelo método do período de indução
NER 14525	Combustíveis - Determinação de goma por evaporação
NER 14533	Produtos de Petróleo - Determinação do enxofre por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (Energia Dispersiva)

Método ASTM	TÍTULO
D 96	Distillation of Petroleum Products
D 130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Varnish Test
D 381	Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation.
D 525	Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method).
D 1266	Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method)
D 1298	Density, Relative Density (Specific Gravity), of API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
D 1319	Hydrocarbons Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption
D 2622	Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry
D 2699	Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by the Research Method
D 2700	Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by the Motor Method
D 3120	Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry
D 3237	Lead in Gasoline By Atomic Absorption Spectroscopy
D 3606	Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography
D 4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
D 4294	Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
D 4953	Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-oxygenate Blends (Dry Method)
D 5190	Vapor Pressure of Petroleum Products (Automatic Method)
D 5191	Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)
D 5443	Paraffin, Naphthene, and Aromatic Hydrocarbon Type Analysis in Petroleum Distillates Through 200°C by Multi-Dimensional Gas Chromatography
D 5453	Sulphur in light hydrocarbons, motor fuels and oils by ultraviolet fluorescence
D 5482	Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method - Atmospheric)
D 5277	Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy.

3. Tabela de Especificação

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Cor	—	(1)	(2)	(1)	(2)	visual (3)	
Aspecto	—	(4)	(4)	(4)	(4)		
Álcool Etilico Anidro Combustível - AEAC	%vol	1 máx (5)	(6)	1 máx. (5)	(6)	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	kg/m ³	anotar	anotar	anotar	anotar	NBR 7148 NBR 14065	D 1298 D 4052
Destilação						NBR 9619	D 86
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0	65,0	65,0		
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máx.(7)	°C	190,0	190,0	190,0	190,0		
PFE, máx.	°C	220,0	220,0	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	%vol	2,0	2,0	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor - MON, mín.	—	(8) (9)	82,0 (9)	—	—	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante - IAD, mín.(10)	—	(8)	87,0	(8)	91,0	MB 457	D 2699 D 2700
Pressão de Vapor a 37,8 °C (11)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149 NBR 14156	D 4953 D 5190 D 5191 D 5482
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 ml	5	5	5	5	NBR 14525	D 381
Período de Indução a 100°C, mín.	min	(12)(13)	360	(12)(13)	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	—	1	1	1	1	NBR 14359	D 130
Enxofre, máx. (14)	% massa	0,12	0,10	0,12	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D 1266 D 2622 D 3120 D 4294 D 5453
Benzeno, máx. (14)	%vol	1,2	1,0	1,9	1,5	—	D 3606 D 5443 D 6277
Chumbo, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005	—	D 3237
Aditivos (15)	—	—	—	—	—	—	—
Hidrocarbonetos: (14) (16)	%vol					MB 424	D 1319
Aromáticos, máx. (17)		57	45	57	45		
Olefinicos, máx. (17)		38	30	38	30		

(1) De incolor a amarelada, isenta de corante.

(2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50ppm com

exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação

(3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.

(4) Limpo e isento de impurezas.

(5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

(6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.

(7) No intuito de cobrir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155 °C para gasolina A e 145°C para gasolina C.

(8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor das octanagem MON e do IAD da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.

(9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.

(10) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.

(11) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.

(12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor do Período de Indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor máximo estabelecido pela legislação em vigor.

(13) O ensaio do Período de Indução só deve ser interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.

(14) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de 22%±1% de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.

(15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.

(16) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e D1319.

(17) Até 30/06/2002 os teores de Hidrocarbonetos Aromáticos e Olefínicos podem ser apenas informados.

Apêndice B – LEGISLAÇÃO BRASILEIRA SOBRE GASOLINA AUTOMOTIVA (2009)

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

RESOLUÇÃO ANP Nº 38, DE 9.12.2009 - DOU 10.12.2009

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, no uso de suas atribuições, tendo em vista o disposto nos incisos I e XVIII, do art. 8º, da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e com base na Resolução de Diretoria nº 1.116, de 1º de dezembro de 2009,

Considerando que compete à ANP implementar a política nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis, com ênfase na garantia do suprimento de derivados de petróleo, gás natural e seus derivados, e de biocombustíveis, em todo o território nacional, e na proteção dos interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta de produtos, bem como especificar a qualidade dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e dos biocombustíveis;

Considerando que o PROCONVE desenvolve-se por meio do estabelecimento de metas de melhoria de qualidade do ar, debatidas entre os órgãos do governo, produtores de combustíveis e da indústria automobilística e de equipamentos, e

Considerando a necessidade do estabelecimento de especificações de combustíveis que viabilizem o cumprimento das metas de melhoria de qualidade do ar,

Resolve:

Art. 1º Ficam estabelecidas, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 7/2009, parte integrante desta Resolução, as especificações da gasolina comercial destinada aos veículos automotores homologados segundo os critérios fixados para a fase L-6 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE.

Art. 2º A gasolina comercial deverá estar disponível para comercialização a partir de 1º de janeiro de 2014.

Parágrafo único. Toda gasolina a ser comercializada deverá conter aditivo detergente dispersante nos critérios a serem estabelecidos pela ANP.

Art. 3º O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita o infrator às sanções administrativas previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 4º Os casos não contemplados nesta Resolução serão objeto de análise e deliberação pela ANP.

Art. 5º Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação da União.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 7/2009

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se à gasolina comercial para utilização em veículos automotores homologados segundo os critérios fixados para a fase L-6 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE - e estabelece suas especificações.

2. Normas aplicáveis

A determinação das características da gasolina comercial será realizada mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou da American Society for Testing and Materials (ASTM).

Os dados de precisão, repetitividade e reprodutibilidade, fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento, devem ser utilizados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa do mesmo, obtida segundo método NBR 14883 - Petróleo e produtos de petróleo - Amostragem manual ou ASTM D4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products.

As características relacionadas na Tabela I deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

2.1 Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 9619	Produtos de petróleo - Destilação à pressão atmosférica
NBR 13992	Gasolina automotiva - Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)

NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14149	Gasolina e misturas de gasolina com produtos oxigenados - Determinação da pressão de vapor pelo método seco
NBR 14156	Produtos de petróleo - Determinação da pressão de vapor - Minímetro
NBR 14360	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NBR 14470	Gasolina - Determinação da estabilidade à oxidação pelo método do período de indução
NBR 14525	Combustíveis - Determinação de goma por evaporação
NBR 14932	Produtos líquidos de petróleo - Determinação dos tipos de hidrocarbonetos pelo indicador de adsorção por fluorocobalto
NBR 14954	Combustível destilado - Determinação da aparência

2.2 Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
D86	Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure
D130	Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test
D381	Gum Content in Fuels by Jet Evaporation
D525	Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method)
D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
D1319	Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption
D2622	Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
D2699	Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel
D2700	Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel
D3120	Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry
D3231	Phosphorus in Gasoline
D3237	Lead in Gasoline by Atomic Absorption Spectroscopy
D3606	Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography
D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
D4176	Free Water and Particulate Contamination in Distillate Fuels (Visual Inspection Procedures)
D4953	Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-Oxygenate Blends (Dry Method)
D5190	Vapor Pressure of Petroleum Products (Automatic Method)
D5191	Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)
D5443	Paraffin, Naphthalene, and Aromatic Hydrocarbon Type Analysis in Petroleum Distillates Through 200°C by Multi-Dimensional Gas Chromatography
D5453	Determination of Total Sulphur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence
D5482	Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method-Atmospheric)
D6620	Total Sulfur in Naphthas, Distillates, Reformulated Gasolines, Diesels, Biodiesels, and Motor Fuels by Oxidative Combustion and Electrochemical Detection
D6277	Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy
D7039	Sulfur in Gasoline and Diesel Fuel by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
D7212	Low Sulfur in Automotive Fuels by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry Using a Low Background Proportional Counter

3. Tabela 1 - Especificações da Gasolina Comercial

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO
		Gasolina Comum	Gasolina Premium	

		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C	ABNT NBR	ASTM
Cor	-	(1)	(2)	(1)	(2)	visual	
Aspecto	-	(4)		(4)		14954 (3)	DM176 (3)
Teor de Etanol Anidro	% volume	1 (máx.) (5)	(6)	1 (máx.) (5)	(6)	13992	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	anotar				7148 14065	D1298 D4052
Destilação						9619	D86
10% evaporado, máx.	°C	65,0		65,0			
50% evaporado, máx.		120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máx.		190,0		190,0			
PF E, máx.		215,0		215,0			
Resíduo, máx.	% volume	2,0		2,0			
Nº de Octano Motor - MON, mín. (7)	-	-	82,0	-	-	-	D2700
Índice Antidetonante - IAD, mín. (7) (8)	-	-	87,0	-	91	-	D2699 D2700
Pressão de Vapor a 37,8°C (9)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 (máx.)	45,0 a 62,0	69,0 (máx.)	14149 14155	D4953 D6190 D6191 D6482
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 mL	5		5		14525	D381
Período de Indução a 102°C, mín. (10)	min	-	480	-	480	14478	D625
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	-	1		1		14359	D130
Enxofre, máx. (11)	mg/kg	-	50	-	50	-	D2622 D3120 D6453 D6920 D7039 D7212
Benzeno, máx. (11)	% volume	-	1,0	-	1,0	-	D3606 D6443 D6277
Chumbo, máx. (12)	g/L	0,005		0,005		-	D3237
Fósforo, máx. (12)	mg/L	0,2		0,2			D3231
Silício, máx.	mg/kg	anotar		anotar		ICIP-AES	
Aditivos (13)	-	-	-	-	-	-	-
Hidrocarbonetos: (11) (14)						14932	D1319
Aromáticos, máx.	% volume	-	35	-	35		
Ólefinicos, máx.		-	25	-	25		
Saturados		anotar		anotar			

(1) De incolor a amarelada, isenta de corante.

(2) De incolor a amarelada, se benta de corante, cuja utilização é permitida, no teor máximo de 50 ppm, com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação.

(3) Procedimento 1.

(4) Límpido e bento de impurezas.

(5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

(6) O Teor de Etanol Anidro a ser misturado à gasolina A para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com a legislação vigente estabelecido pela legislação.

(7) Os ensaios de octanagem MON e RON deverão ser realizados com a adição de etanol anidro à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina A.

(8) Índice Antidetonação é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.

(9) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de vapor.

(10) O ensaio de Período de Indução deverá ser realizado após a adição de etanol anidro à gasolina A, no teor de um ponto percentual acima do valor em vigor na data da produção da gasolina A.

(11) Os teores de compostos aromáticos, olefinicos, saturados, de benzeno e enxofre da Gasolina C, se referem aos da Gasolina A contendo etanol no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina.

(12) Proibida adição de qualquer composto contendo fósforo ou chumbo. Esta característica deverá ser analisada quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

(13) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.

(14) Alternativamente, é permitida a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos, olefinicos e saturados por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelo ensaio realizado conforme a norma ABNT NBR 14932 ou ASTM D 1319.