



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



# **Hidrogenação de gasolina de pirólise empregando catalisadores a base de paládio**

Caren Souza de Almeida Vale

## **Projeto de Final de Curso**

### **Orientadores**

Prof<sup>a</sup>. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

Prof. Leonardo Travalloni, D.Sc.

Alexandre Barros Gaspar, D.Sc.

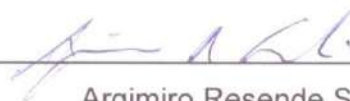
**Novembro de 2013**

# HIDROGENAÇÃO DE GASOLINA DE PIRÓLISE EMPREGANDO CATALISADORES A BASE DE PALÁDIO

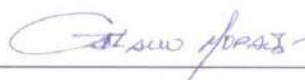
*Caren Souza de Almeida Vale*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

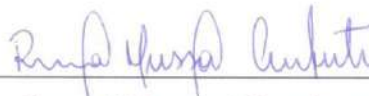
Aprovado por:



Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

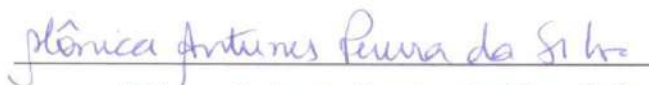


Gaetano Moraes, Ph.D.



Raquel Massad Cavalcante Rangel, M.Sc.


Orientado por:



Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.



Leonardo Travalloni, D.Sc.



Alexandre Barros Gaspar, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Novembro de 2013

Vale, Caren Souza de Almeida.

Hidrogenação de gasolina de pirólise empregando catalisadores à base de paládio/Caren Souza de Almeida Vale. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

viii, 75 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva, Leonardo Travalloni e Alexandre Barros Gaspar

1. Hidrogenação. 2. PyGas. 3. Modelagem cinética. 4. Projeto Final. (Graduação – EQ/UFRJ).

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus e à minha família por estar ao meu lado em todos os momentos e por compreenderem a minha ausência.

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

Agradeço aos meus orientadores, Mônica Antunes Pereira da Silva, Leonardo Travalloni e Alexandre Barros Gaspar, por toda colaboração e disponibilidade sem as quais nada do que foi feito seria possível.

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

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

## **HIDROGENAÇÃO DE GASOLINA DE PIRÓLISE EMPREGANDO CATALISADORES À BASE DE PALÁDIO**

Caren Souza de Almeida Vale  
Novembro, 2013

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

Prof. Leonardo Travalloni, D.Sc.

Alexandre Barros Gaspar, D.Sc.

A gasolina de pirólise (PyGas), fração obtida da pirólise da nafta, para ser incorporada ao *pool* da gasolina, deve ser submetida a um processo de hidrotratamento que possibilite reduzir a instabilidade da carga a fim de atender especificações de qualidade e exigências ambientais. Obter informações sobre os parâmetros cinéticos envolvidos possibilita maior entendimento do processo e, por consequência, otimização das condições de operação. Sendo assim, o principal objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de hidrogenação de estireno, componente mais recalitrante da PyGas, utilizando catalisadores à base de paládio. Por meio de testes catalíticos, foi possível avaliar os efeitos de temperatura e pressão, além de estimar a energia de ativação, a velocidade específica de reação e constantes de equilíbrio de adsorção. A energia de ativação aparente obtida foi 58,6 kJ/mol, similar à encontrada na literatura. Para a estimação de parâmetros cinéticos foram avaliados os modelos de lei de potências, Langmuir-Hinshelwood dissociativo e Langmuir-Hinshelwood não dissociativo. Duas metodologias para a estimação paramétrica foram empregadas: método das taxas iniciais e regressão não linear. O modelo de lei de potências não se ajustou bem aos dados experimentais. Modelos de Langmuir-Hinshelwood considerando a adsorção de reagentes e produto num único tipo de sítio catalítico proporcionaram os melhores ajustes, porém com pequena vantagem em relação a modelos que apresentavam apenas o termo de adsorção do estireno.

Abstract of the Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Refining and Processing.

## **HYDROGENATION OF PYROLYSIS GASOLINE OVER PALLADIUM CATALYSTS**

Caren Souza de Almeida Vale  
November, 2013

Supervisors: Prof<sup>a</sup>. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

Prof. Leonardo Travalloni, D.Sc.

Alexandre Barros Gaspar, D.Sc.

The pyrolysis gasoline (PyGas), fraction obtained from the pyrolysis of naphtha, before being incorporated in the gasoline pool, must be subjected to a hydrotreatment process which reduces the instability of the load in order to comply with quality specifications and environmental requirements. Information on the kinetic parameters involved allows a better understanding of the process and optimization of operating conditions. Thus, the main objective of this work was to study the hydrogenation kinetics of styrene, the most recalcitrant component of the PyGas, over palladium catalysts. Through catalytic tests, it was possible to evaluate the effects of temperature and pressure, as well as to estimate the activation energy, the specific reaction rate, and adsorption equilibrium constants. The apparent activation energy obtained was 58.6 kJ/mol, in agreement with the literature. In the estimation of kinetic parameters, power law, dissociative Langmuir-Hinshelwood and nondissociative Langmuir-Hinshelwood models were evaluated. Two methods for parameter estimation were employed: the method of initial rates and nonlinear regression. The power law model did not fit well to the experimental data. Langmuir-Hinshelwood models considering the adsorption of reactants and product in a single type of catalytic site provided the best fits, but with little advantage over models in which only the adsorption term of styrene was included.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>3</b>
2.1. PYGAS: OBTENÇÃO E HIDROGENAÇÃO	3
2.2. CATALISADORES	7
2.3. ESTUDOS CATALÍTICOS	8
2.4. RESTRIÇÃO AMBIENTAL	11
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>13</b>
3.1. TESTES CATALÍTICOS	13
3.1.1 CATALISADORES DE PALÁDIO	13
3.1.2 REAGENTES	14
3.1.3 DESCRIÇÃO DA UNIDADE	16
3.1.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	18
3.1.5 TAXAS INICIAIS	19
3.2. MODELAGEM CINÉTICA	22
3.2.1 LEI DE POTÊNCIAS	22
3.2.2 LANGMUIR-HINSHELWOOD	23
3.3. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	37
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>38</b>
4.1. TESTES PRELIMINARES	38
4.2. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE H <sub>2</sub>	42
4.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	43
4.4. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	44
4.4.1 MÉTODO INTEGRAL	44
4.4.2 MÉTODO DAS TAXAS INICIAIS	47
4.4.3 REGRESSÃO NÃO LINEAR	57
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>68</b>
<b>6. SUGESTÕES</b>	<b>69</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>70</b>
<b>8. ANEXO</b>	<b>73</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1: Produtos nobres obtidos a partir da pirólise da nafta. _____	3
Figura 2-2: Esquema simplificado de HDT da PyGas (Adaptado de FRAGA, 2009). _____	6
Figura 3-1: Reação de hidrogenação de estireno a etilbenzeno. _____	14
Figura 3-2: Ilustração do processo de purificação de estireno. _____	15
Figura 3-3: Esquema simplificado da unidade de reação. _____	17
Figura 3-4: Diagrama de blocos das etapas de preparo da reação de hidrogenação. _____	19
Figura 3-5: Conversão de estireno até 20 minutos de reação. _____	21
Figura 4-1: Perfis de concentrações obtidos com o catalisador PdAl. _____	38
Figura 4-2: Perfis de concentrações obtidos com o catalisador Pd10NbAl. _____	39
Figura 4-3: Perfis de concentrações obtidos com o catalisador Pd20NbAl. _____	39
Figura 4-4: Perfis de concentrações obtidos com o catalisador PdNb. _____	40
Figura 4-5: Conversão de estireno em função do tempo (T = 80°C, P = 36 bar). _____	41
Figura 4-6: Taxa inicial obtida para cada catalisador (T = 80°C, P = 36 bar). _____	41
<b>Figura 4-7:</b> Influência da pressão de H <sub>2</sub> na taxa inicial de reação. _____	43
Figura 4-8: Conversão de estireno em função do tempo. _____	44
Figura 4-9: Avaliação do modelo de lei de potências a 70, 80, 90 e 100 °C. _____	45
Figura 4-10: Diagrama de Arrhenius. _____	46
Figura 4-11: Perfis de conversão de estireno variando-se a mistura reagente. _____	48
Figura 4-12: Modelo ND_USC para C <sub>H2</sub> constante. _____	50
<b>Figura 4-13:</b> Modelo ND_USC para C <sub>est</sub> constante. _____	50
Figura 4-14: Modelo D_USC para C <sub>H2</sub> constante. _____	53
Figura 4-15: Modelo D_USC para C <sub>est</sub> constante. _____	53
Figura 4-16: Modelo ND_DSC para C <sub>H2</sub> constante. _____	55
Figura 4-17: Modelo D_DSC para C <sub>est</sub> constante. _____	56
Figura 4-18: Ajuste do modelo LP_2P. _____	59
Figura 4-19: Ajustes dos modelos de LH_2P. _____	60
Figura 4-20: Ajustes dos modelos de LH_3P. _____	62
Figura 4-21: Ajuste do modelo D_DSC_3P_etbz. _____	64
Figura 4-22: Ajustes dos modelos de LH_4P. _____	67



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1: Composição típica da PyGas. _____	4
Tabela 2-2: Energias de ativação da hidrogenação de estireno. _____	11
Tabela 2-3: Exigências acerca da composição da gasolina automotiva tipo C. _____	12
Tabela 3-1: Composição química e dispersão metálica. _____	13
Tabela 3-2: Propriedades texturais dos catalisadores calcinados. _____	14
Tabela 4-1: Velocidades específicas e coeficientes de correlação. _____	46
Tabela 4-2: Identificação dos modelos cinéticos. _____	47
Tabela 4-3: Condições reacionais e taxas iniciais de reação. _____	48
Tabela 4-4: Coeficientes das equações do modelo ND_USC. _____	51
Tabela 4-5: Conjunto de soluções para o modelo ND_USC. _____	52
Tabela 4-6: Coeficientes das equações do modelo D_USC. _____	54
Tabela 4-8: Coeficientes da equação do modelo ND_DSC. _____	55
Tabela 4-9: Coeficientes das equações do modelo D_DSC. _____	57
Tabela 4-10: Modelos de dois parâmetros. _____	57
Tabela 4-11: Resultados obtidos para a estimação de dois parâmetros. _____	58
Tabela 4-12: Modelos de três parâmetros. _____	61
Tabela 4-13: Resultados obtidos para a estimação de três parâmetros. _____	61
Tabela 4-14: Modelos de três parâmetros com o termo de adsorção do etilbenzeno. _____	63
Tabela 4-15: Resultados obtidos para a estimação de três parâmetros (modelos LH_3P_etbz). _____	63
Tabela 4-16: Modelos de quatro parâmetros. _____	65
Tabela 4-17: Resultados obtidos para a estimação de quatro parâmetros. _____	66
Tabela 8-1: Coeficientes da equação do modelo ND_USC. _____	73
Tabela 8-2: Conjunto de soluções possíveis para os dados experimentais de SCHULZ et al. (1996). _____	74
Tabela 8-3: Conjunto de soluções possíveis para os dados experimentais do presente trabalho. _____	75

## 1. INTRODUÇÃO

Tendo em vista o contexto histórico vivenciado pelo Brasil e pelos demais países em desenvolvimento, observou-se, ao longo das últimas décadas, um período de intensa industrialização. Esse avanço foi possível, principalmente, devido à ampliação da capacidade de fornecimento de energia de cada país. Incentivos governamentais à aquisição de novos veículos aliados à escassez nos investimentos em transportes coletivos menos poluentes (por exemplo: metrô e trem) provocaram forte crescimento da frota de veículos no Brasil, impactando a demanda energética brasileira e a necessidade de combustíveis, sendo estes de origem fóssil ou renovável.

Conforme as informações divulgadas pela Petrobrás no início deste ano, o crescimento da demanda energética brasileira é estimado a uma taxa média de 3,1% a.a. comparada à taxa mundial de 1,3% a.a. até 2030. Com isso, a capacidade de refino da estatal deve atingir 3,6 milhões de barris de petróleo por dia até 2020, enquanto o consumo diário é de 3,4 milhões de barris, aproximadamente (ANBA, 2013). Inserido nesse tema, pode-se ressaltar outro aspecto cada vez mais considerado: a busca pela conscientização ambiental. As legislações ambientais permitem o uso de combustíveis fósseis através de uma série de exigências, que levam em consideração os impactos negativos causados ao meio ambiente. Dentre eles, destaca-se a emissão de gases e particulados poluentes resultantes da sua queima (CHEREMISINOFF e ROSENFELD, 2009). Junto ao exposto, observa-se o desenvolvimento de estudos dedicados à descoberta de metodologias que aproveitem, ao máximo, o potencial energético da principal fonte de energia do mundo: o petróleo.

Após os processos de extração e tratamento nos campos de produção, o petróleo é direcionado às refinarias a fim de ser transformado em seus derivados e, assim, satisfazer as necessidades do mercado. Durante o refino, o petróleo é submetido à separação em torres de destilação, obtendo-se diversas frações, tais como: gás natural, gás de cozinha (GLP), nafta, querosene, óleos combustíveis e lubrificantes etc. A fração correspondente à nafta recebe destaque devido ao extenso campo de aplicação de seus constituintes: as isoparafinas, os aromáticos e seus derivados alquilados, e os cicloalcanos (ANP, 2013).

A pirólise é um dos principais processos aplicados à nafta. Esse processo tem por objetivo explorar as propriedades químicas desta fração, visando à produção de olefinas monoméricas com alto valor agregado. Como subproduto do tratamento, obtém-se uma corrente econômica e energeticamente relevante denominada gasolina de pirólise (PyGas). O elevado nível de octanagem que apresenta justifica sua incorporação à gasolina comercial como principal aplicação nas indústrias petroquímicas.

No entanto, a PyGas não deve ser adicionada diretamente ao *pool* da gasolina, uma vez que aproximadamente 15% m/m de sua composição são agentes formadores de gomas, em sua maioria, estireno e dienos (NIJHUIS *et al.*, 2003). As gomas são resultantes das reações de oxidação e polimerização desses constituintes quando atingidas as condições favoráveis de temperatura e pressão. Com o intuito de evitar problemas nos motores de veículos automotivos e viabilizar a utilização da PyGas para este fim, se faz necessária a sua hidrogenação. O processo clássico utilizado industrialmente é o hidrotratamento catalítico (HDT) desenvolvido em duas etapas: no primeiro estágio é realizada a hidrogenação seletiva de monolefinas, diolefinas, estireno e dicitlopentadienos; no segundo estágio complementa-se a saturação das olefinas e a remoção de enxofre. As diolefinas são hidrogenadas seletivamente para minimizar a diminuição do número de octano.

Obter informações sobre a cinética das reações permite compreender o comportamento do processo de hidrogenação da PyGas, possibilitando a otimização das condições de operação. Além disso, torna-se importante a avaliação de novos catalisadores quanto à atividade, seletividade e resistência às condições comumente utilizadas em plantas industriais. Na literatura, poucos estudos são encontrados referentes ao desenvolvimento de modelos cinéticos do primeiro estágio de hidrotratamento da PyGas. O objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de hidrogenação de estireno, referente ao primeiro estágio de HDT, em um reator semibatelada, empregando catalisadores à base de paládio, e avaliar modelos cinéticos comumente empregados na literatura quanto a sua capacidade de descrever o comportamento dessa reação.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

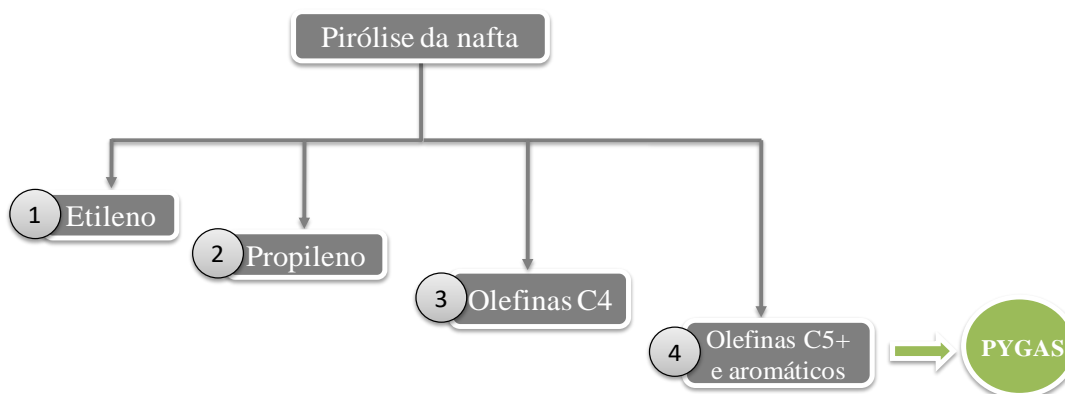
A seguir, serão apresentadas as descrições do processo de obtenção e hidrogenação da PyGas, os catalisadores e estudos catalíticos encontrados na literatura, além de uma breve revisão sobre as restrições ambientais envolvidas neste tema.

### 2.1. PYGAS: OBTENÇÃO E HIDROGENAÇÃO

Conforme visto anteriormente, a indústria petroquímica baseia-se na destilação do petróleo bruto e nas subseqüentes rotas de tratamento de suas frações. A nafta petroquímica representa as frações leves do petróleo constituídas por hidrocarbonetos com faixa de destilação próxima à da gasolina (30 a 220 °C). Esses hidrocarbonetos são considerados pouco reativos devido à elevada saturação das cadeias carbônicas.

A fim de obter o máximo aproveitamento energético, a nafta é submetida ao processo de pirólise. Esse processo consiste na decomposição dos hidrocarbonetos saturados a elevadas temperaturas na presença de vapor d'água e conseqüentes reações entre os radicais livres para a formação dos compostos insaturados de interesse (ZDONIK *et al.*, 1966). Dessa forma, a estrutura molecular original é rompida e os átomos de hidrogênio são removidos, resultando na insaturação da cadeia.

A Figura 2-1 ilustra a obtenção de olefinas leves, como etileno e propileno e, em seqüência, olefinas C4, corrente rica em butadieno e C5+ a partir da pirólise da nafta. Por conta da variedade de suas aplicações, essas substâncias são consideradas componentes base para a indústria química (WITTCOFF *et al.*, 2004).



**Figura 2-1:** Produtos nobres obtidos a partir da pirólise da nafta.

A PyGas, representada pela corrente C5+, é constituída por olefinas pesadas e alto teor de aromáticos, em especial, o benzeno. Em sua composição típica, são encontradas quantidades mais significativas de dienos conjugados (1,3-pentadieno, isopreno, ciclopentadieno, dicitlopentadieno e estireno) e menos significativas de metilciclopentadieno, metilestireno, fenilciclopenteno e fenilmetilciclopenteno. Por isso, a instabilidade dessa carga é crítica (CHENG *et al.*, 1986).

A quantidade de PyGas produzida depende principalmente da composição da carga alimentada na planta de olefinas e das condições operacionais. Geralmente, a partir da nafta, os rendimentos de PyGas e olefinas são aproximadamente 16,1 e 35,4% m/m, respectivamente. Contudo, quando se tem etano na alimentação, os rendimentos são de 0,6 e 50,1% m/m (CASTAÑO *et al.*, 2006). A Tabela 2-1 apresenta a composição típica de PyGas.

**Tabela 2-1:** Composição típica da PyGas.

Componentes	Composição (% m/m)
Parafinas+naftênicos	14
Olefinas/diolefinas	8
Benzeno/tolueno/xileno	5
Estireno/C9 + aromáticos	73

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

Para atender as especificações de qualidade e exigências ambientais que restringem os teores de insaturados e policondensados na gasolina automotiva, a PyGas deve ser submetida às reações de hidrogenação. A conversão desses compostos resulta em benefícios tanto operacionais quanto econômicos. Quando esses constituintes não são hidrogenados, a gasolina de pirólise é considerada fora de especificação e seu valor comercial é reduzido.

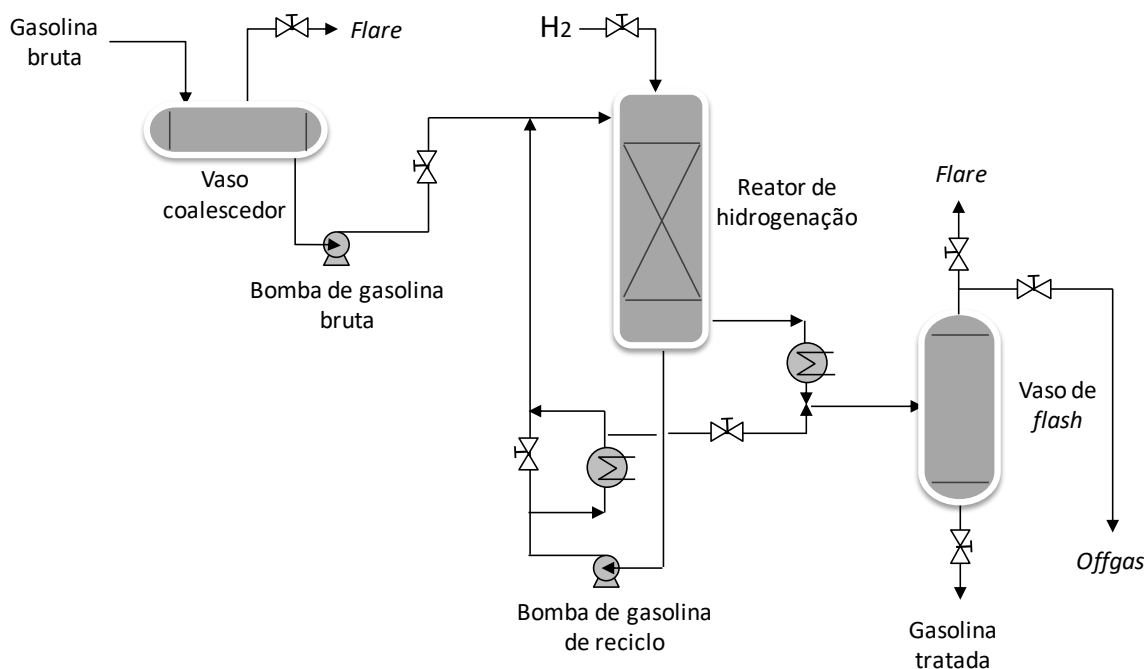
Nas reações de hidrogenação, os compostos insaturados ou polinsaturados são convertidos a compostos menos reativos a temperaturas e pressões moderadas. No entanto, a maior dificuldade do processo de estabilização da PyGas está associada ao fato de que a hidrogenação de olefinas deve ser realizada de forma seletiva (FRAGA, 2009). Para tal, o processo clássico empregado industrialmente é

o hidrotratamento catalítico (HDT), isto é, a hidrogenação catalítica dos compostos instáveis da PyGas (CASTAÑO *et al.*, 2006).

O hidrotratamento catalítico da PyGas é constituído por dois estágios. O primeiro estágio é realizado em reatores formados por um leito fixo de partículas de catalisador sólido, por meio do qual escoam uma corrente gasosa e outra líquida em fluxo co-corrente descendente. O principal objetivo é saturar seletivamente as diolefinas, acetilênicos, estireno e ciclodienos empregando catalisadores de metais do grupo VIII, como ferro, cobalto, níquel, rutênio, ródio, paládio, ósmio, irídio e platina. A fim de reduzir reações paralelas de formação de gomas e de coque sobre a superfície do catalisador, tanto a temperatura como a pressão devem ser controladas. As condições de operação estão compreendidas em uma faixa de pressão de 20 a 40 bar, em temperaturas de 50 a 130 °C e velocidade espacial (WHSV) entre 1,5 e 5 h<sup>-1</sup> (MEDEIROS *et al.*, 2007).

O segundo estágio, por sua vez, é realizado em reatores de leito fixo de dois compartimentos. No primeiro, a hidrogenação de olefinas ocorre sob ação de catalisadores baseados em cobalto, níquel, molibdênio e tungstênio, geralmente combinados e depositados em alumina (HOFFER *et al.*, 2004; PAWELEC *et al.*, 2007). As condições de pressão são compreendidas em uma faixa de 20 a 40 bar, similares às do primeiro estágio, porém a temperatura é mais elevada, sendo a hidrogenação conduzida em fase vapor com temperatura de entrada acima de 230 °C. Apenas neste estágio, as monolefinas e os aromáticos são hidrogenados, tendo em vista que, no primeiro, não são preferencialmente saturados devido à competição com as diolefinas e os naftênicos (MOSTOUFI *et al.*, 2005).

A Figura 2-2 apresenta um diagrama simplificado do processo de hidrotratamento da PyGas.



**Figura 2-2:** Esquema simplificado de HDT da PyGas (Adaptado de FRAGA, 2009).

A PyGas bruta proveniente dos fornos de pirólise é transferida para o vaso coalescedor a fim de reter a água presente na carga antes da sua alimentação ao reator de hidrogenação. A corrente da PyGas, proveniente do vaso coalescedor, é misturada com a corrente de reciclo que, em seguida, são alimentadas no topo lateral do reator. Simultaneamente, o hidrogênio de *make up* entra pelo topo do reator, de forma que a mistura flui por meio do leito do catalisador. Uma parte da corrente de reciclo passa por um resfriador para remover a energia de reação. O reciclo de PyGas tratada deve ser realizado para moderar a elevação da temperatura através do leito do catalisador.

A PyGas residual tratada é parcialmente retirada da corrente de reciclo do resfriador e enviada para o vaso de *flash* do primeiro estágio de compressão da unidade petroquímica. O hidrogênio em excesso é extraído em separado do fundo do reator. Depois de resfriado, essa corrente também flui para o vaso de *flash* do primeiro estágio de compressão, cuja principal função é remover hidrogênio e metano da PyGas tratada. Em seguida, a PyGas é enviada para o estabilizador, onde os produtos leves são removidos da PyGas tratada a fim de atender à especificação dos produtos leves da gasolina de pirólise. O produto de fundo proveniente do estabilizador é pressurizado e enviado para uma torre de refugos,

onde é fracionado em duas correntes: PyGas e corrente C9+ tratada. Ambos os produtos são enviados para o armazenamento (FRAGA, 2009).

Após o primeiro estágio do processo, os teores de diolefinas e estireno são razoavelmente reduzidos enquanto que os teores de olefinas, aromáticos e enxofre são pouco alterados. Depois do segundo estágio, ocorre a remoção de diolefinas, estireno, olefinas e compostos sulfurados, permitindo o uso desta corrente na extração de aromáticos. Em virtude do alto teor de aromáticos na PyGas, se faz necessária a etapa de hidrodesaromatização (HDA) a fim de reduzir esses teores e atender a legislação vigente (ABREU e MODESTO, 2013).

Estudos catalíticos tanto a respeito do primeiro estágio quanto a respeito do segundo são essenciais para a obtenção de modelos cinéticos das reações envolvidas. Assim, torna-se possível determinar as condições operacionais que permitam obter o máximo rendimento do processo e, conseqüentemente, melhorar a qualidade e valor agregado da gasolina tratada (KAMINSKY, 2004).

A instabilidade química da PyGas, devido à tendência de formar gomas ou polímeros, requer o uso de reatores que proporcionem o melhor desempenho possível durante os processos de hidrogenação. A operação dos reatores é comumente prejudicada pela perda de atividade do catalisador, consumo excessivo de hidrogênio, variações da qualidade da carga da unidade de craqueamento e modificações do valor comercial da gasolina (FRAGA, 2009).

## **2.2. CATALISADORES**

O primeiro leito de hidrotreamento da PyGas tem por objetivo a hidrogenação seletiva de diolefinas e estireno sem perda significativa de compostos aromáticos. Um importante fator na eficiência da conversão nesse estágio é o desempenho dos catalisadores metálicos utilizados. A união de características como resistência mecânica, seletividade e atividade catalítica garante bom desempenho para o catalisador e baixa formação de goma (FARIA, 2011).

Atualmente, os principais catalisadores empregados durante a hidrogenação de PyGas no primeiro estágio são à base de níquel ou paládio suportados em alumina comercial. Em geral, os catalisadores à base de níquel se destacam devido ao menor preço e alta resistência à água e arsênio. Em contraponto, o níquel apresenta menor reatividade química do que o paládio, necessitando de condições



reacionais mais severas para atingir total redução (ENACHE *et al.*, 2005). Além do mais, ao serem submetidos a maiores temperaturas durante a redução, tornam-se menos ativos, prejudicando a eficiência das hidrogenações (PAWELEC *et al.*, 2007). Assim sendo, se faz necessário o uso de maiores quantidades de catalisadores à base de níquel no processo de hidrotratamento catalítico (HOFFER *et al.*, 2004).

Os catalisadores de paládio suportados em alumina são os mais empregados em reações de hidrogenação de PyGas no primeiro estágio, uma vez que apresentam alta atividade catalítica nessas reações. Apesar disso, esses catalisadores sofrem desativação irreversível por espécies como arsênio e mercúrio, caso estejam presentes na corrente de PyGas. Vale destacar que é fundamental compreender o processo de desativação dos catalisadores metálicos durante as reações de hidrogenação (CASTAÑO *et al.*, 2007).

Nesse ponto, a otimização das condições de processo também possibilita a minimização da desativação prematura do catalisador e, conseqüentemente, os custos adicionais decorrentes. As causas da desativação são variadas e de difícil discriminação em operações industriais. Entre elas estão: a sinterização, o coqueamento, a ação de venenos inorgânicos e a desativação provocada por produtos da corrosão (ALBERS *et al.*, 2001). Portanto, recomenda-se o uso de correntes de PyGas provenientes de naftas qualificadas, isto é, pré-tratadas para a remoção das espécies responsáveis pelo envenenamento (FARIA, 2011).

### **2.3. ESTUDOS CATALÍTICOS**

Zeng *et al.* (2009) investigaram a atividade de catalisadores à base de paládio (0,5% m/m) em reações de hidrogenação de estireno. Os catalisadores foram preparados utilizando-se como suporte o óxido de titânio com duas estruturas: uma sem macroporos e outra macro-mesoporosa. A reação foi realizada na faixa de temperatura de 40 a 60 °C e pressão total de 20 bar e 40 bar. A mistura reacional era composta de estireno (8,5% m/m) e n-hexano (91,5% m/m) como solvente. Como principal conclusão do trabalho, a estrutura macro-mesoporosa proporcionou maior atividade catalítica devido à facilidade da difusão das espécies dentro do catalisador.

NIJHUIS *et al.* (2003) empregaram catalisadores de paládio suportados em alumina (Engelhard H5426U 0,5% e 0,4% m/m Pd) em reações de hidrogenação de

estireno. Foram avaliados os efeitos de temperatura e pressão na taxa de reação. Os experimentos foram realizados em diversas temperaturas e uma pressão total de 6 bar. A partir das taxas iniciais foi determinada a energia de ativação aparente de 27 kJ/mol. Para pressões até 20 bar, a reação foi descrita pelo modelo de lei de potências de ordem 1 em relação ao hidrogênio, enquanto para altas pressões o modelo de Langmuir–Hinshelwood descreveu melhor os dados experimentais considerando a adsorção do hidrogênio como etapa limitante.

CASTAÑO *et al.* (2007) estudaram a cinética de hidrogenação de aromáticos presentes na PyGas foi obtida através do uso de catalisadores bimetálicos de níquel (promovidos com paládio) suportados em sílica-alumina amorfa. As condições de operação empregadas foram: pressão de 50 bar, temperaturas de 300 a 400 °C e razão molar H<sub>2</sub>:PyGas = 10. Os autores compararam a atividade do catalisador bimetálico e do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observou-se uma maior atividade catalítica para o catalisador Pd-Ni e conversão de 40% dos compostos aromáticos.

No mesmo estudo, a fim de se obter parâmetros cinéticos, TUKAC *et al.* (2007) realizaram testes catalíticos de hidrogenação de PyGas em reator Parr utilizando os catalisadores de paládio em alumina na forma de pellets e também em pó. Para avaliar o ajuste aos dados experimentais, foi utilizado o modelo de lei de potências com ordem 1 em relação ao hidrogênio e ordens parciais estimadas em relação aos componentes orgânicos. Os valores de energia de ativação encontrados para a hidrogenação de estireno usando catalisadores na forma de pellets e em pó foram de 41,1 e 63,2 kJ/mol, respectivamente.

GASPAR *et al.* (2008) avaliaram a eficiência do uso de catalisadores à base de paládio (1% m/m) suportados em ZrO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na hidrogenação de PyGas. Os resultados obtidos foram comparados com os de catalisadores de paládio suportados em alumina pura. As reações foram conduzidas em reator semibatelada e a mistura modelo era composta por 7-octadieno (6,0% v/v), 1-octeno (1,8% v/v), estireno (8,5% v/v), dicitlopentadieno (0,8% v/v) e tolueno como solvente. Os autores concluíram que os catalisadores apresentaram comportamentos distintos devido à dispersão de paládio e redutibilidade com H<sub>2</sub>. A taxa inicial de hidrogenação de estireno destacou-se frente às taxas dos demais componentes. No que diz respeito à interação entre o metal e os suportes, o paládio interagiu fortemente com o óxido de zircônio, apresentando uma pobre dispersão em comparação à alumina

pura. O catalisador que apresentou a maior dispersão metálica foi o Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo o mais ativo.

DIAS *et al.* (2011) estudaram a reação de hidrogenação de quatro misturas modelo representativas da PyGas, contendo estireno, 1,7-octadieno e ciclodienos. As condições reacionais testadas foram 80, 90 e 100 °C e pressão de hidrogênio de 35 bar. Os experimentos foram conduzidos em reator semibatelada empregando catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,7% m/m). Observou-se que, para todas as misturas, a hidrogenação de monolefinas alifáticas é inibida pela presença de diolefinas, favorecendo a hidrogenação de 1,7-octadieno e ciclodienos.

MACHADO e SANTOS (2011), a partir de um planejamento de experimentos, avaliaram a atividade de catalisadores bimetálicos de níquel e paládio, suportados em alumina, na hidrogenação de estireno. Os autores verificaram a influência da temperatura e da pressão nas taxas iniciais de reação e constataram que a temperatura era a variável mais significativa. Foram avaliados três modelos cinéticos: lei de potências, Langmuir dissociativo e Langmuir não dissociativo. O modelo que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais para os catalisadores bimetálicos foi o de primeira ordem (lei de potências). A energia de ativação aparente foi determinada através de duas metodologias: gráfico de Arrhenius, empregando apenas as taxas iniciais, e modelo de Kittrell, o qual leva em consideração todos os pontos experimentais. Foram encontrados, respectivamente, os valores de 38 e 32 kJ/mol.

ABREU e MODESTO (2013) investigaram os modelos cinéticos do tipo lei de potências e Langmuir-Hinshelwood em reações de hidrogenação de uma mistura modelo representativa de PyGas. Nos testes catalíticos, foram utilizadas soluções de estireno em tolueno, além de quatro misturas modelo com diferentes proporções de estireno, dicitlopentadieno e 1,7-octadieno. Os autores constataram que, tanto para a solução de estireno como para as misturas, os modelos cinéticos do tipo lei de potências não representaram satisfatoriamente os dados experimentais. Os modelos de Langmuir-Hinshelwood foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. Na hidrogenação de estireno, a energia de ativação aparente observada foi de 70 kJ/mol para o modelo de lei de potências de ordem 1 em relação ao estireno e hidrogênio.

FRAGA (2009) desenvolveu e implementou um modelo matemático para a hidrogenação de PyGas, a fim de identificar os principais problemas operacionais existentes e determinação de possíveis soluções. O modelo matemático proposto descreveu um reator tubular (PFR) adiabático clássico com dispersão axial. O estireno foi utilizado como componente representativo da PyGas. Utilizando medidas de uma planta industrial, os parâmetros que descrevem as propriedades do sistema puderam ser determinados. Altas correlações foram observadas durante a etapa de estimação dos parâmetros. O parâmetro energia de ativação teve sua estimação valorada entre 25 e 53 kJ/mol, enquanto a constante de equilíbrio de adsorção do estireno, entre 21 e 42 L/mol. A Tabela 2-2 apresenta valores de energia de ativação da hidrogenação de estireno encontrados na literatura.

**Tabela 2-2:** Energias de ativação da hidrogenação de estireno.

Referência	$E_{ativ}$ (kJ/mol)	Modelo
NIJHUIS <i>et al.</i> (2003)	27,0	Langmuir não dissociativo
TUKAC <i>et al.</i> (2007)	63,2	Lei de potências
ABREU e MODESTO (2013)	70,0	Lei de potências
MACHADO e SANTOS (2011)	38,0	Lei de potências
FRAGA (2009)	25,0 a 53,0	Langmuir não dissociativo

#### 2.4. RESTRIÇÃO AMBIENTAL

O hidrotreatamento catalítico é uma técnica amplamente utilizada nas refinarias modernas, devido, principalmente, à necessidade contínua da redução do teor de enxofre nos derivados do petróleo, como na gasolina, uma vez que os gases de queima desse composto ( $SO_2$  e  $SO_3$ ) são altamente poluentes (ABREU e MODESTO, 2013).

A gasolina automotiva é um dos produtos mais importantes para o setor de combustíveis dentre os destilados intermediários do petróleo. É utilizada mundialmente como combustível para motores de combustão interna com ignição por centelha (ciclo Otto) (ANP, 2013).

O índice de octanagem é um dos principais parâmetros utilizados para avaliar a qualidade da gasolina. Esse índice representa a resistência do combustível à

detonação quando submetido à compressão do cilindro automotivo e assume valores numa escala de 0 a 100. As misturas de isoctano e n-heptano são usadas como padrões para esse fim. O índice é igual a 100 para isoctano e igual a zero para n-heptano (ANP, 2013).

Em relação ao índice de octanagem, a composição química da PyGas favorece sua incorporação ao *pool* da gasolina automotiva. Porém, a ocorrência de reações indesejáveis de oxidação e polimerização é responsável pelo desencadeamento de graves problemas nos motores de veículos. O depósito de materiais poliméricos, de aspecto resinoso, ao longo do sistema de distribuição, prejudica o funcionamento do motor, ocasionando perda de energia, aceleração reduzida, aumento do consumo de combustível e das emissões de gases poluentes (CO, NO<sub>x</sub> etc.) (SWARIN *et al.*, 1989; NAGPAL *et al.*, 1994; KINOSHITA *et al.*, 1998).

Por isso, a Agência Nacional do Petróleo regula o teor de compostos aromáticos e olefínicos presentes na gasolina comercializada no Brasil. As gasolinas automotivas podem ser classificadas em tipo A, que consiste no combustível obtido pelo processo de refino de petróleo ou por meio da mistura de correntes provenientes do refino e processamento de gás natural (isenta de componentes oxigenados), e tipo C que, por sua vez, consiste no combustível obtido da mistura de gasolina A e etanol anidro combustível nas proporções definidas pela legislação em vigor.

De acordo com a resolução ANP nº 57 de outubro de 2011, a Tabela 2-3 apresenta as especificações das gasolinas automotivas tipo C. A composição química da gasolina automotiva não deve ultrapassar os valores máximos de 45% v/v para aromáticos e 30% v/v para olefínicos. Pode-se perceber que a legislação brasileira ainda permite altos teores de aromáticos e olefínicos na composição da PyGas.

**Tabela 2-3:** Exigências acerca da composição da gasolina automotiva tipo C.

Compostos	% v/v máximo
Aromáticos	45
Olefínicos	30

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. TESTES CATALÍTICOS

##### 3.1.1 CATALISADORES DE PALÁDIO

Os catalisadores de paládio testados se baseavam em diferentes suportes: óxido de alumínio (alumina), óxido de nióbio (nióbia) e combinações destes. Os catalisadores apresentavam a forma sólida e em pó, e foram previamente macerados para minimizar a limitação pela difusão. Os catalisadores foram preparados e caracterizados por RIVERA (2005).

A Tabela 3-1 apresenta a composição química dos catalisadores obtida através da técnica de fluorescência de raios-X e a dispersão metálica avaliada a partir da quimissorção de H<sub>2</sub>.

**Tabela 3-1:** Composição química e dispersão metálica.

Catalisador	Nomenclatura	Teor de Pd (% m/m)	Teor de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (% m/m)	Dispersão (%)
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdAl	0,84	-	14,2
Pd 10% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd10NbAl	0,98	8,72	13,0
Pd 20% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd20NbAl	1,04	18,34	8,3
Pd/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PdNb	0,78	99,22	11,3

Note que a impregnação de óxido de nióbio em alumina impactou negativamente a quimissorção de hidrogênio, prejudicando assim a dispersão do paládio no suporte. Isto é, supondo o mesmo teor real de paládio para os catalisadores, o catalisador Pd20NbAl apresenta menor número de sítios ativos disponíveis para promover a reação de hidrogenação do que PdAl, por exemplo.

A área específica e o volume de poros dos catalisadores podem ser visualizados na Tabela 3-2. Observa-se que o volume de poros dos catalisadores é reduzido à medida que o teor de óxido de nióbio no suporte aumenta. Isso pode ser justificado pelo bloqueio dos poros da alumina frente à impregnação progressiva de óxido de nióbio.

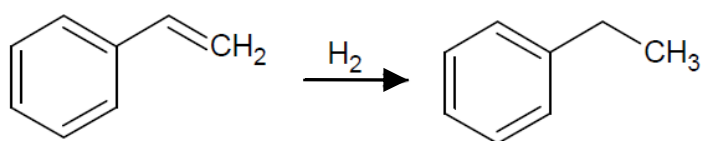
**Tabela 3-2:** Propriedades texturais dos catalisadores calcinados.

Catalisador	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)
PdAl	162	0,47
Pd10NbAl	179	0,47
Pd20NbAl	159	0,38
PdNb	10	0,07

### 3.1.2 REAGENTES

Em razão da diversidade de composição química da PyGas, misturas modelo têm sido utilizadas a fim de simplificar os estudos catalíticos. Essas misturas são constituídas por moléculas representativas das diversas classes de compostos presentes na PyGas (CHENG *et al.*, 1986; GODINEZ *et al.*, 1995; MACHADO e SANTOS, 2011).

Para o planejamento dos experimentos realizados neste trabalho, considerou-se que a hidrogenação da PyGas pode ser adequadamente representada pela reação do constituinte mais instável da carga: o estireno (FRAGA, 2009). O estireno é conhecido pela sua característica recalcitrante devido à lenta cinética de hidrogenação (GASPAR *et al.*, 2008; NIJHUIS *et al.*, 2003; ZENG *et al.*, 2009). A reação de hidrogenação do estireno a etilbenzeno está ilustrada na Figura 3-1.

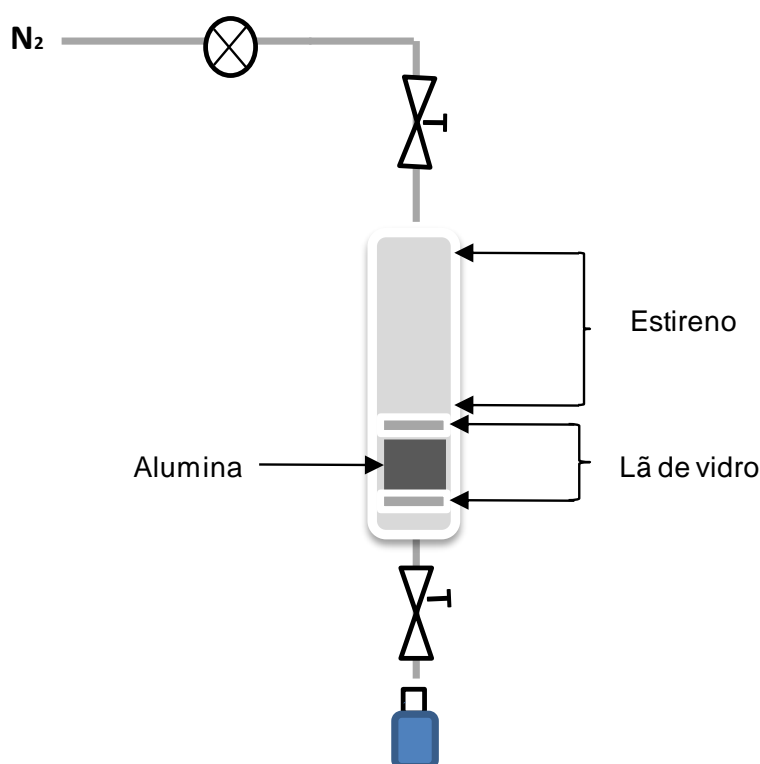


**Figura 3-1:** Reação de hidrogenação de estireno a etilbenzeno.

Como solvente, utilizou-se tolueno cuja principal característica é a estabilidade química nas condições empregadas, não causando nenhuma interferência no meio reacional.

A fim de minimizar a formação de oligômeros durante transporte ou estocagem, agentes estabilizantes são adicionados nos frascos de alguns

compostos altamente reativos. No entanto, a presença de tais aditivos causa envenenamento do catalisador, ocupando os sítios disponíveis para a hidrogenação e, assim, interferindo diretamente na sua atividade (HOFFER *et al.*, 2004). Então, o estireno foi submetido a um processo de purificação, no qual ocorre a percolação do líquido, sob fluxo de N<sub>2</sub>, por um leito de alumina anteriormente calcinada a 550 °C e envolta por lã de vidro, para a remoção do estabilizante 4-tercbutilcatecol (TBC) (GASPAR *et al.*, 2008; HOFFER *et al.*, 2004). Um esquema dessa etapa de purificação pode ser visualizado na Figura 3-2.



**Figura 3-2:** Ilustração do processo de purificação de estireno.

O tolueno (P.A.) possui baixos teores de água. No entanto, essa deve ser removida devido à influência na desativação do catalisador (WOLFFENBUTTEL *et al.*, 2001). Para tanto, o tolueno foi armazenado com peneiras moleculares previamente calcinadas a 500 °C durante 4 horas, em mufla.

Após a etapa de purificação dos reagentes, com base nos estudos reportados na literatura, a maioria das misturas reagentes foi preparada utilizando-se a concentração de 7,5% v/v (0,65 mol/L) de estireno em tolueno (GASPAR *et al.*, 2008; HOFFER *et al.*, 2004; ZENG *et al.*, 2009; ZHOU *et al.*, 2010). Para avaliar o

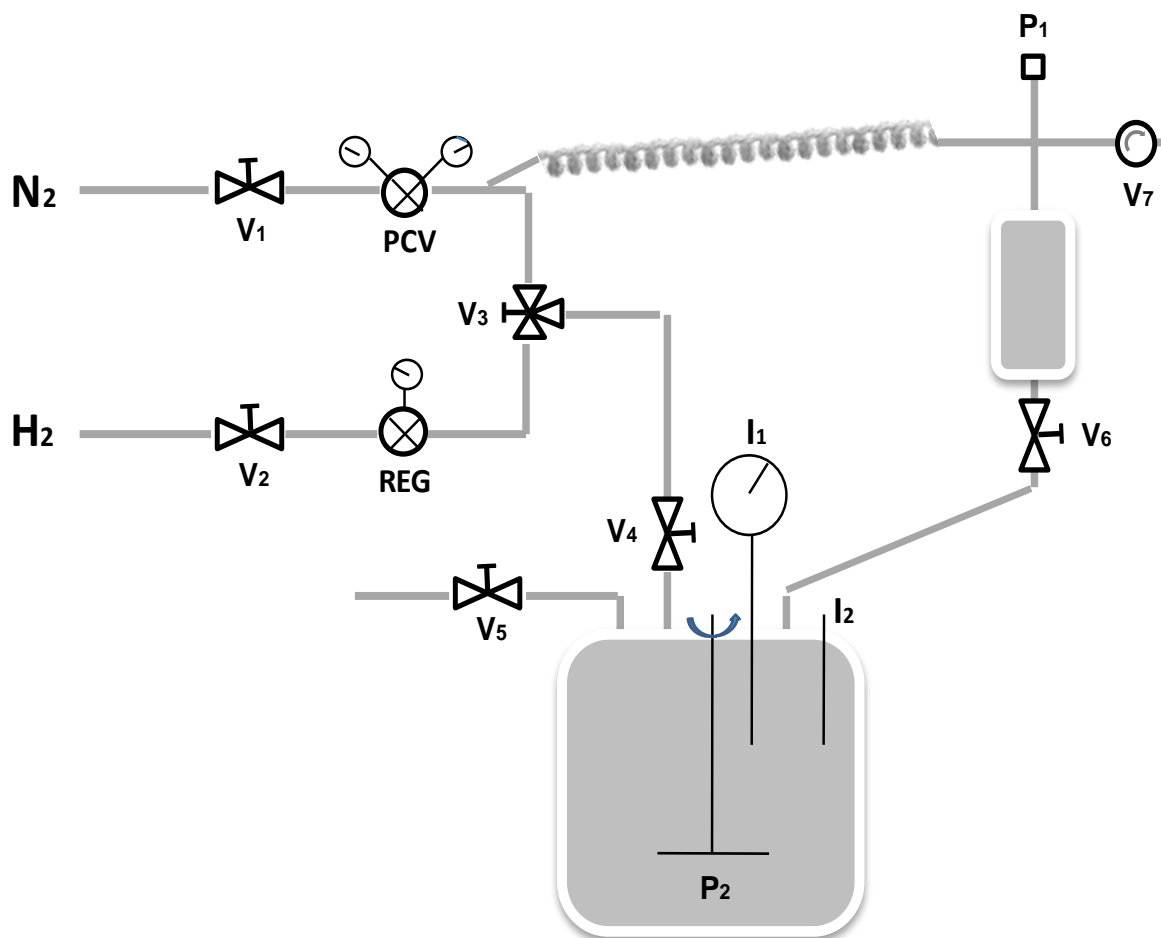


efeito da concentração de estireno foram realizados experimentos nas concentrações de 5,0% v/v (0,44 mol/L), 10,0% v/v (0,87 mol/L) e 12,5% v/v (1,09 mol/L).

### **3.1.3 DESCRIÇÃO DA UNIDADE**

A unidade reacional é constituída por: um reator batelada (Parr Instruments) de 160 mL, acoplado a um agitador mecânico, aquecimento elétrico com programador de temperatura (Therma) e controle de pressão. Sem purificação adicional, os gases N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> ultrapuros eram alimentados ao reator diretamente da linha, por meio de válvulas reguladoras de baixa pressão e alta pressão.

A adição da mistura reagente, por sua vez, era realizada através de um vaso cilíndrico de aço inox de alta pressão de 150 mL, conectado permanentemente à linha de N<sub>2</sub>, possibilitando a purga da mistura líquida antes da inserção no reator para evitar a entrada de ar. A Figura 3-3 apresenta o esquema simplificado da unidade.



### LEGENDA

#### **Códigos das válvulas manuais:**

- V1:** válvula abre e fecha (N<sub>2</sub>)
- V2:** válvula abre e fecha (H<sub>2</sub>)
- V3:** válvula três vias
- V4:** válvula abre e fecha (alimentação dos gases ao reator)
- V5:** válvula abre e fecha para retirada das alíquotas
- V6:** válvula abre e fecha (adição de líquido)
- V7:** válvula reguladora (purga com N<sub>2</sub>)

#### **Códigos dos instrumentos:**

- I1:** manômetro
- I2:** termopar

#### **Códigos das peças:**

- P1:** tampa de inox removível (alimentação do líquido ao vaso)
- P2:** agitador mecânico

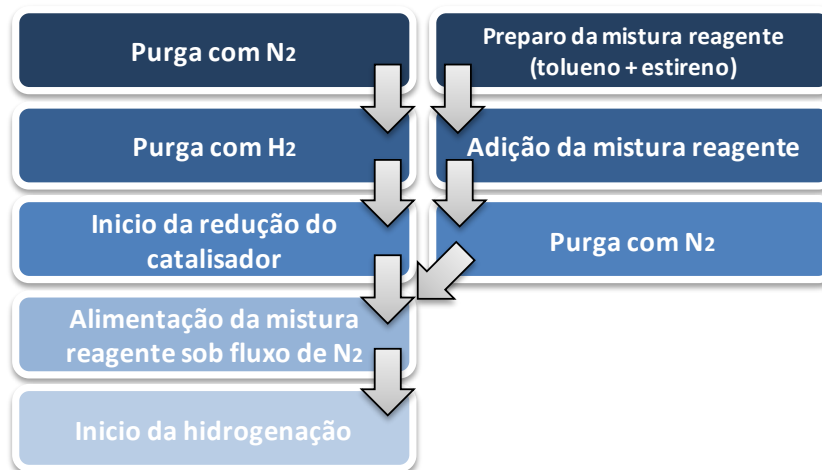
**Figura 3-3:** Esquema simplificado da unidade de reação.

### 3.1.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Após pesagem e transferência da massa de catalisador para o reator, foi realizada a purga com nitrogênio com o objetivo de minimizar a presença de ar dentro do reator e promover, assim, melhores condições do meio reacional para a redução *in situ* do catalisador. Nesta etapa, o reator foi conectado à linha de alimentação de nitrogênio puro, mantendo-se um fluxo de N<sub>2</sub> durante 10 minutos, à temperatura ambiente.

A fim de preparar a atmosfera com o gás redutor, foi realizada a purga com H<sub>2</sub> durante 10 minutos. Em seguida, o sistema foi pressurizado a 10 bar com H<sub>2</sub> puro e mantido a 150 °C por 1 hora. Após a redução, o reator era despressurizado e resfriado até a temperatura ambiente. Enquanto o reator resfriava, 100 mL da mistura reagente eram adicionados no vaso acessório que, logo depois, era submetido a purga com nitrogênio durante 10 minutos.

Após esse tempo, o reator era mantido sob fluxo de N<sub>2</sub> (aproximadamente 30 mL/min) para que, com o auxílio do vaso acessório, fosse adicionada a mistura reagente de forma adequada, evitando, ao máximo, a entrada de ar no reator durante a alimentação. Então, o reator era aquecido até a temperatura de reação em uma programação de temperatura de aproximadamente 50 minutos. Uma vez que a estabilização da temperatura de reação era atingida, retirava-se a alíquota  $t = 0$ . Em sequência, o sistema era pressurizado até a pressão de reação com H<sub>2</sub> puro e a agitação de 600 rpm era iniciada juntamente com a contagem do tempo de reação. Ao longo de 1 hora de reação, as alíquotas eram retiradas a cada 5 minutos. A Figura 3-4 ilustra o procedimento de preparo da reação de hidrogenação.



**Figura 3-4:** Diagrama de blocos das etapas de preparo da reação de hidrogenação.

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa em um cromatógrafo HP 6890N com coluna capilar DB1 (comprimento de 60 m, diâmetro interno de 0,32 mm) e detector de ionização por chama (FID).

### 3.1.5 TAXAS INICIAIS

As taxas iniciais de reação foram determinadas a partir da avaliação dos cromatogramas obtidos. A resposta da análise cromatográfica é dada como área dos picos observados, os quais correspondem às substâncias presentes na alíquota, e cujas áreas são proporcionais à concentração mássica.

As áreas devem ser corrigidas através de um fator de resposta associado a cada substância:

$$A_{corrigida} = \frac{A_{observada}}{F_{resposta} MM} \quad (1)$$

onde:

$A_{corrigida}$  – área corrigida;

$A_{observada}$  – área observada diretamente pela análise de cromatografia;

$F_{resposta}$  – fator de resposta característico;

$MM$  – massa molecular.

De tal forma, é possível obter a fração molar do estireno e etilbenzeno para cada alíquota:

$$y_{est} = \frac{A_{corrigida}}{A_{total}} \quad (2) \quad e \quad y_{etbz} = \frac{A_{corrigida}}{A_{total}} \quad (3)$$

onde:

$y_{est}$  e  $y_{etbz}$  – fração molar de estireno e etilbenzeno, respectivamente;

$A_{corrigida}$  – área corrigida de cada componente;

$A_{total}$  – somatório das áreas corrigidas de estireno e etilbenzeno.

A conversão de estireno ao longo do tempo reacional é dada por:

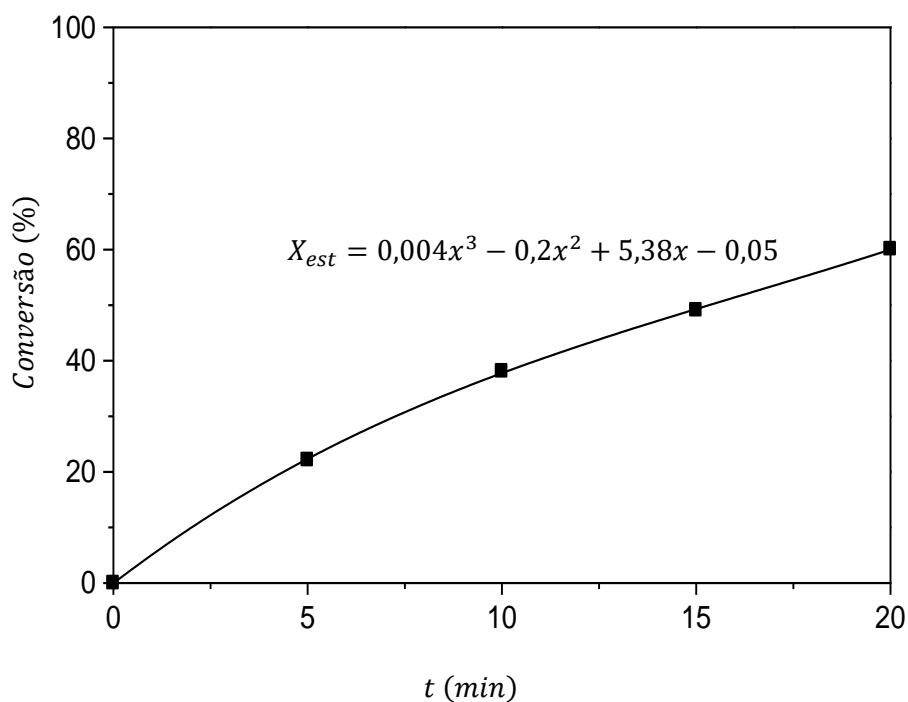
$$X_{est} = \frac{y_{etbz}}{y_{etbz} + y_{est}} \quad (4)$$

onde:

$X_{est}$  – conversão de estireno com base na alíquota;

$y_{est}$  e  $y_{etbz}$  – fração molar de estireno e etilbenzeno, respectivamente.

A Figura 3-5 representa um exemplo do gráfico obtido a partir dos cálculos das conversões para todas as alíquotas.



**Figura 3-5:** Conversão de estireno até 20 minutos de reação.

Para cada reação, um polinômio de terceiro grau foi ajustado aos valores de conversão obtidos nos primeiros 20 minutos. A partir da equação da curva aproximada, a taxa inicial de reação do estireno foi obtida pela primeira derivada em relação ao tempo em  $t = 0$ :

$$r_0 = \frac{\left(\frac{dX_{est}}{dt}\right)_{t=0} N_0}{m_{Pd}} \quad (5)$$

onde:

$r_0$  – taxa inicial de reação;

$N_0$  – número de mols iniciais de estireno;

$m_{Pd}$  – massa de paládio disponível;

$\left(\frac{dX_{est}}{dt}\right)_{t=0}$  – derivada da conversão de estireno no tempo zero.

### 3.2. MODELAGEM CINÉTICA

#### 3.2.1 LEI DE POTÊNCIAS

O modelo de lei de potências é o modelo mais simples usado para representar a maioria das reações químicas. De acordo com este modelo, a taxa de reação é descrita pelo produto das concentrações dos reagentes elevadas às respectivas ordens parciais (FOGLER, 2002):

$$(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta \quad (6)$$

onde:

$(-r_A)$  – taxa de reação relativa ao reagente A;

$k$  – velocidade específica de reação;

$\alpha$  e  $\beta$  – ordens de reação correspondentes aos reagentes A e B, respectivamente;

$C_A$  e  $C_B$  – concentrações de A e B em mol/L.

A fim de determinar a energia de ativação, foram consideradas ordens parciais iguais a 1, concentração de  $H_2$  constante e a equação da taxa de reação foi reescrita como:

$$(-r_{est}) = k_{ap} C_{est}, \quad \text{com } k_{ap} = k P_{H_2} \quad (7)$$

onde:

$(-r_{est})$  – taxa inicial de reação do estireno em mol/(L min);

$k_{ap}$  – velocidade específica aparente em  $\text{min}^{-1}$ ;

$C_{est}$  – concentração de estireno em mol/L.

Com base no método integral, pode-se determinar as velocidades específicas aparentes para cada temperatura utilizando-se a expressão de  $X_{est}$  em função do tempo de reação (FOGLER, 2002):

$$-\ln(1 - X_{est}) = k_{ap} t \quad (8)$$

A partir dos valores obtidos para cada velocidade específica, é possível estimar a energia de ativação da reação de hidrogenação de estireno pela equação de Arrhenius, dada por:

$$k_{ap} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{ativ}}{R T}\right) \quad (9)$$

onde:

$k_0$  – fator pré-exponencial de Arrhenius em  $\text{min}^{-1}$ ;

$E_{ativ}$  – energia de ativação aparente em J/mol;

$R$  – constante universal dos gases ( $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$ );

$T$  – temperatura de reação em K;

Aplicando o logaritmo neperiano, obtém-se:

$$\ln(k_{ap}) = -\frac{E_{ativ}}{R} \frac{1}{T} + \ln(k_0) \quad (10)$$

### 3.2.2 LANGMUIR-HINSHELWOOD

Este tipo de modelo descreve as etapas de reação entre duas espécies adsorvidas na superfície de um catalisador. Os modelos de Langmuir-Hinshelwood podem ser discriminados de acordo com as diferentes considerações a respeito do sítio catalítico de adsorção. A adsorção das espécies pode ocorrer em um único tipo de sítio ou em sítios catalíticos distintos. O mecanismo de adsorção do hidrogênio foi considerado também em dois casos: dissociativo e não dissociativo.

#### 3.2.2.1 ADSORÇÃO DOS REAGENTES EM UM ÚNICO TIPO DE SÍTIO CATALÍTICO

Neste caso, as etapas de adsorção dos reagentes e dessorção do produto estão em equilíbrio e a reação superficial é irreversível e a etapa controladora do processo. A seguir, são apresentadas as considerações para o desenvolvimento das equações envolvidas na modelagem (FOGLER, 2002):

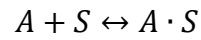
- ✓  $S$  indica um sítio catalítico ativo livre;
- ✓  $A$  indica o reagente estireno livre na fase líquida;
- ✓  $A \cdot S$  indica o estireno adsorvido no sítio catalítico;
- ✓  $B$  indica o hidrogênio livre na fase líquida;
- ✓  $B \cdot S$  indica o hidrogênio adsorvido no sítio catalítico;



- ✓  $\gamma$  é o coeficiente estequiométrico do sítio ativo no qual ocorre adsorção do hidrogênio;
- ✓  $C$  indica o produto etilbenzeno livre na fase líquida;
- ✓  $C \cdot S$  indica o produto adsorvido no sítio catalítico;
- ✓  $(-r_A)_{ads}$  e  $(-r_B)_{ads}$  representam, respectivamente, as taxas de adsorção de estireno e de hidrogênio;
- ✓  $(-r_C)_{des}$  representa a taxa de dessorção de etilbenzeno;
- ✓  $k_A, k_B$  e  $k_C$  representam, respectivamente, as velocidades específicas de adsorção de estireno, de hidrogênio e de etilbenzeno;
- ✓  $k'_A, k'_B$  e  $k'_C$  representam, respectivamente, as velocidades específicas de dessorção de estireno, de hidrogênio e de etilbenzeno;
- ✓  $K_A, K_B$  e  $K_C$  representam, respectivamente, as constantes de equilíbrio de adsorção de estireno, de hidrogênio e de etilbenzeno;
- ✓  $C_A, C_B$  e  $C_C$  representam, respectivamente, as concentrações de estireno, de hidrogênio e de etilbenzeno na fase líquida;
- ✓  $C_{A \cdot S}, C_{B \cdot S}$  e  $C_{C \cdot S}$  representam, respectivamente, as concentrações de estireno, de hidrogênio e de etilbenzeno adsorvidos nos sítios catalíticos;
- ✓  $C_s$  e  $C_t$  representam, respectivamente, as concentrações de sítios ativos livres e sítios ativos totais no catalisador.

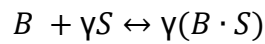
Uma vez definidas as premissas e os termos inerentes às equações, pode-se descrever a hidrogenação do estireno por meio das seguintes etapas, acompanhadas de suas respectivas expressões de taxa (FOGLER, 2002):

### Adsorção do estireno



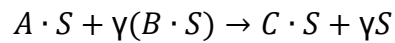
$$(-r_A)_{ads} = k_A C_A C_S - k'_A C_{A \cdot S} \quad (11)$$

### Adsorção do hidrogênio



$$(-r_B)_{ads} = k_B C_B C_S^\gamma - k'_B C_{B \cdot S}^\gamma \quad (12)$$

### Reação superficial



$$(-r_A) = k C_{A \cdot S} C_{B \cdot S}^\gamma \quad (13)$$

### Dessorção do produto



$$(-r_C)_{des} = k'_C C_{C \cdot S} - k_C C_C C_S \quad (14)$$

Assumindo que as etapas de adsorção e dessorção de cada componente estão em equilíbrio, as taxas líquidas são nulas:

$$(-r_A)_{ads} = 0 \quad (15)$$

$$(-r_B)_{ads} = 0 \quad (16)$$

$$(-r_C)_{des} = 0 \quad (17)$$

Portanto:

$$k_A C_A C_S = k'_A C_{A \cdot S} \longrightarrow C_{A \cdot S} = \frac{k_A}{k'_A} C_A C_S \longrightarrow C_{A \cdot S} = K_A C_A C_S \quad (18)$$

$$k_B C_B C_S^\gamma = k'_B C_{B \cdot S}^\gamma \longrightarrow C_{B \cdot S} = C_S \sqrt[\gamma]{\frac{k_B}{k'_B} C_B} \longrightarrow C_{B \cdot S} = C_S \sqrt[\gamma]{K_B C_B} \quad (19)$$

$$k_C C_C C_S = k'_C C_{C \cdot S} \longrightarrow C_{C \cdot S} = \frac{k_C}{k'_C} C_C C_S \longrightarrow C_{C \cdot S} = K_C C_C C_S \quad (20)$$

O balanço dos sítios ativos totais presentes no catalisador fornece:

$$C_t = C_{A \cdot S} + C_{B \cdot S} + C_{C \cdot S} + C_S \quad (21)$$

$$C_t = K_A C_A C_S + C_S \sqrt[\gamma]{K_B C_B} + K_C C_C C_S + C_S \quad (22)$$

Assim, isolando o termo desconhecido acerca da concentração de sítios ativos vazios, obtém-se:

$$C_S = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + \sqrt[\gamma]{K_B C_B} + K_C C_C} \quad (23)$$

Logo:

$$C_{A \cdot S} = \frac{K_A C_A C_t}{1 + K_A C_A + \sqrt[\gamma]{K_B C_B} + K_C C_C} \quad (24)$$

$$C_{B \cdot S}^\gamma = \frac{K_B C_B C_t^\gamma}{(1 + K_A C_A + \sqrt[\gamma]{K_B C_B} + K_C C_C)^\gamma} \quad (25)$$

$$C_{C \cdot S} = \frac{K_C C_C C_t}{1 + K_A C_A + \sqrt[\gamma]{K_B C_B} + K_C C_C} \quad (26)$$

Realizando as substituições necessárias, obtém-se a equação geral para a taxa de reação em relação ao composto A:

$$(-r_A) = \frac{k K_A K_B C_A C_B C_t^{\gamma+1}}{(1 + K_A C_A + \sqrt[\gamma]{K_B C_B} + K_C C_C)^{\gamma+1}} \quad (27)$$

De acordo com o coeficiente estequiométrico do sítio ativo no qual ocorre adsorção de hidrogênio, os casos analisados foram de  $\gamma$  igual a 1 (não dissociativo) e  $\gamma$  igual a 2 (dissociativo).

**Caso não dissociativo ( $\gamma = 1$ ):**

$$(-r_A) = \frac{k K_A K_B C_A C_B C_t^2}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2} \quad (28)$$

Isto é:

$$(-r_{est}) = \frac{k K_{est} K_{H_2} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{H_2} C_{H_2} + K_{etbz} C_{etbz})^2} \quad (29)$$

SCHULZ *et al.* (1996) utilizaram o método das taxas iniciais para determinar os parâmetros do modelo cinético. Os autores admitiram que a quantidade de produto formado no início da reação era desprezível. No presente trabalho, a equação simplificada da taxa inicial é dada por:

$$r_0 = \frac{k K_{est} K_{H_2} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{H_2} C_{H_2})^2} \quad (30)$$

Os autores realizaram os experimentos variando a pressão de hidrogênio e a concentração do reagente orgânico. A partir do rearranjo da equação simplificada da taxa inicial, admitiu-se que:

$$\text{Para } C_{est} \cong cte: \sqrt{\left(\frac{C_{H_2}}{r_0}\right)} = \frac{1 + K_{est} C_{est}}{\sqrt{k K_{est} K_{H_2} C_{est}}} + \frac{\sqrt{K_{H_2}}}{\sqrt{k K_{est} C_{est}}} C_{H_2} \quad (31)$$

$$\text{Para } C_{H_2} \cong cte: \sqrt{\left(\frac{C_{est}}{r_0}\right)} = \frac{1 + K_{H_2} C_{H_2}}{\sqrt{k K_{est} K_{H_2} C_{H_2}}} + \frac{\sqrt{K_{est}}}{\sqrt{k K_{H_2} C_{H_2}}} C_{est} \quad (32)$$

**Caso dissociativo ( $\gamma = 2$ ):**

$$(-r_A) = \frac{k K_A K_B C_A C_B C_t^3}{(1 + K_A C_A + \sqrt{K_B C_B} + K_C C_C)^3} \quad (33)$$

Isto é:

$$(-r_{est}) = \frac{k K_{est} K_{H_2} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + K_{etbz} C_{etbz})^3} \quad (34)$$

Para o método das taxas iniciais, desprezando-se o fenômeno de adsorção-desorção do etilbenzeno, tem-se:

$$r_0 = \frac{k K_{est} K_{H_2} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^3} \quad (35)$$

A partir do rearranjo da equação da taxa inicial de reação, obtiveram-se as seguintes equações:

$$\text{Para } C_{est} \cong cte: \sqrt[3]{\left(\frac{C_{H_2}}{r_0}\right)} = \frac{1 + K_{est} C_{est}}{\sqrt[3]{k K_{est} K_{H_2} C_{est}}} + \frac{\sqrt{K_{H_2}}}{\sqrt[3]{k K_{est} K_{H_2} C_{est}}} \sqrt{C_{H_2}} \quad (36)$$

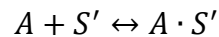
$$\text{Para } C_{H_2} \cong \text{cte: } \sqrt[3]{\left(\frac{C_{est}}{r_0}\right)} = \frac{1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}}{\sqrt[3]{k K_{est} K_{H_2} C_{H_2}}} + \frac{K_{est}}{\sqrt[3]{k K_{est} K_{H_2} C_{H_2}}} C_{est} \quad (37)$$

### 3.2.2.2 ADSORÇÃO DOS REAGENTES EM DIFERENTES SÍTIOS CATALÍTICOS

Neste caso, foi considerado que as substâncias orgânicas são adsorvidas em um tipo de sítio catalítico enquanto o hidrogênio é adsorvido em outro tipo de sítio. As etapas de reação são apresentadas a seguir (FOGLER, 2002).

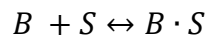
#### Caso não dissociativo:

*Adsorção do estireno*



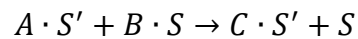
$$(-r_A)_{ads} = k_A C_A C_{S'} - k'_A C_{A \cdot S'} \quad (38)$$

*Adsorção do hidrogênio*



$$(-r_B)_{ads} = k_B C_B C_S - k'_B C_{B \cdot S} \quad (39)$$

*Reação superficial*



$$(-r_A) = k C_{A \cdot S'} C_{B \cdot S} \quad (40)$$

*Dessorção do produto*



$$(-r_C)_{des} = k'_C C_{C \cdot S'} - k_C C_C C_{S'} \quad (41)$$

Assumindo que as etapas de adsorção e dessorção de cada componente estão em equilíbrio, as taxas líquidas são nulas:

$$(-r_A)_{ads} = 0 \quad (42)$$

$$(-r_B)_{ads} = 0 \quad (43)$$

$$(-r_C)_{des} = 0 \quad (44)$$

Portanto:

$$k_A C_A C_{S'} = k'_A C_{A \cdot S'} \longrightarrow C_{A \cdot S'} = \frac{k_A}{k'_A} C_A C_{S'} \longrightarrow C_{A \cdot S'} = K_A C_A C_{S'} \quad (45)$$

$$k_B C_B C_S = k'_B C_{B \cdot S} \longrightarrow C_{B \cdot S} = C_S \frac{k_B}{k'_B} C_B \longrightarrow C_{B \cdot S} = C_S K_B C_B \quad (46)$$

$$k_C C_C C_{S'} = k'_C C_{C \cdot S'} \longrightarrow C_{C \cdot S'} = \frac{k_C}{k'_C} C_C C_{S'} \longrightarrow C_{C \cdot S'} = K_C C_C C_{S'} \quad (47)$$

Os balanços dos sítios ativos totais presentes no catalisador fornecem:

$$C_{t'} = C_{A \cdot S'} + C_{C \cdot S'} + C_{S'} \quad (48)$$

$$C_{t'} = K_A C_A C_{S'} + K_C C_C C_{S'} + C_{S'} \quad (49)$$

e

$$C_t = C_{B \cdot S} + C_S \quad (50)$$

$$C_t = C_S K_B C_B + C_S \quad (51)$$

Assim, isolando os termos desconhecidos acerca das concentrações de sítios ativos vazios, obtém-se:

$$C_{S'} = \frac{C_{t'}}{1 + K_A C_A + K_C C_C} \quad (52)$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + K_B C_B} \quad (53)$$

Logo:

$$C_{A \cdot S'} = \frac{K_A C_A C_{t'}}{1 + K_A C_A + K_C C_C} \quad (54)$$

$$C_{B \cdot S} = \frac{K_B C_B C_t}{1 + K_B C_B} \quad (55)$$

$$C_{C \cdot S'} = \frac{K_C C_C C_{t'}}{1 + K_A C_A + K_C C_C} \quad (56)$$

Realizando as substituições necessárias, obtém-se a equação geral para a taxa de reação em relação ao composto A:

$$(-r_A) = \frac{k K_A K_B C_A C_B C_{t'} C_t}{(1 + K_B C_B)(1 + K_A C_A + K_C C_C)} \quad (57)$$

Isto é:

$$(-r_{est}) = \frac{k K_{est} K_{H_2} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2})(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})} \quad (58)$$

NIJHUIS *et al.* (2003) estudaram as reações de hidrogenação de estireno e tiofeno a fim de determinar o modelo cinético que melhor ajustasse os dados experimentais. Em seu trabalho, o produto  $K_{H_2} C_{H_2}$  foi considerado muito pequeno frente às parcelas dos reagentes orgânicos e, portanto, poderia ser desprezado.

Para o método das taxas iniciais, também foi desprezado o produto  $K_{etbz} C_{etbz}$  e a equação simplificada do modelo utilizada pelos autores foi:

$$r_0 = \frac{K_{global} K_{est} C_{est} C_{H_2}}{1 + K_{est} C_{est}}, \quad \text{onde } K_{global} = k K_{H_2} \quad (59)$$



A fim de estimar a velocidade específica de reação e a constante de equilíbrio de adsorção do reagente nessas condições, realizou-se o seguinte rearranjo da taxa inicial de reação:

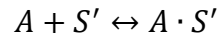
$$\text{Para } C_{H_2} \cong \text{cte: } \frac{C_{est}}{r_0} = \frac{1}{K_{global} K_{est} C_{H_2}} + \frac{1}{K_{global} C_{H_2}} C_{est} \quad (60)$$

### **Caso dissociativo:**

A seguir, são acrescentadas algumas considerações para o desenvolvimento das equações envolvidas na modelagem (FOGLER, 2002):

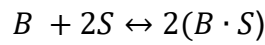
- ✓  $\Theta$  indica o intermediário de reação livre na fase líquida;
- ✓  $\Theta \cdot S$  indica o intermediário de reação adsorvido no sítio catalítico;
- ✓  $(-r_{\Theta})_{des}$  representa a taxa de dessorção do intermediário de reação;
- ✓  $k_{\Theta}$  representa a velocidade específica de adsorção do intermediário de reação;
- ✓  $k'_{\Theta}$  representa a velocidade específica de dessorção do intermediário de reação;
- ✓  $K_{\Theta}$  representa a constante de equilíbrio de adsorção do intermediário de reação;
- ✓  $C_{\Theta}$  representa a concentração do intermediário de reação na fase líquida;
- ✓  $C_{\Theta \cdot S}$  representa a concentração do intermediário de reação adsorvido nos sítios catalíticos.

### Adsorção do estireno



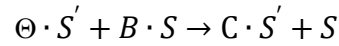
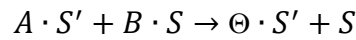
$$(-r_A)_{ads} = k_A C_A C_{S'} - k'_A C_{A \cdot S'} \quad (61)$$

### Adsorção do hidrogênio



$$(-r_B)_{ads} = k_B C_B C_S^2 - k'_B C_{B \cdot S}^2 \quad (62)$$

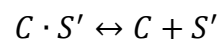
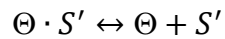
### Reação superficial



$$(-r_1) = k_1 C_{A \cdot S'} C_{B \cdot S} \quad (63)$$

$$(-r_2) = k_2 C_{\Theta \cdot S'} C_{B \cdot S} \quad (64)$$

### Dessorção do intermediário e do produto



$$(-r_{\Theta})_{des} = k'_{\Theta} C_{\Theta \cdot S'} - k_{\Theta} C_{\Theta} C_{S'} \quad (65)$$

$$(-r_C)_{des} = k'_C C_{C \cdot S'} - k_C C_C C_{S'} \quad (66)$$

Assumindo que as etapas de adsorção e dessorção de cada componente estão em equilíbrio, as taxas líquidas são nulas:

$$(-r_A)_{ads} = 0 \quad (67)$$

$$(-r_B)_{ads} = 0 \quad (68)$$

$$(-r_{\Theta})_{des} = 0 \quad (69)$$

$$(-r_C)_{des} = 0 \quad (70)$$

Portanto:

$$k_A C_A C_{S'} = k'_A C_{A \cdot S'} \longrightarrow C_{A \cdot S'} = \frac{k_A}{k'_A} C_A C_{S'} \longrightarrow C_{A \cdot S'} = K_A C_A C_{S'} \quad (71)$$

$$k_B C_B C_S^2 = k'_B C_{B \cdot S}^2 \longrightarrow C_{B \cdot S} = C_S \sqrt{\frac{k_B}{k'_B} C_B} \longrightarrow C_{B \cdot S} = C_S \sqrt{K_B C_B} \quad (72)$$

$$k_{\Theta} C_{\Theta} C_{S'} = k'_{\Theta} C_{\Theta \cdot S'} \longrightarrow C_{\Theta \cdot S'} = \frac{k_{\Theta}}{k'_{\Theta}} C_{\Theta} C_{S'} \longrightarrow C_{\Theta \cdot S'} = K_{\Theta} C_{\Theta} C_{S'} \quad (73)$$

$$k_C C_C C_{S'} = k'_C C_{C \cdot S'} \longrightarrow C_{C \cdot S'} = \frac{k_C}{k'_C} C_C C_{S'} \longrightarrow C_{C \cdot S'} = K_C C_C C_{S'} \quad (74)$$

Os balanços dos sítios ativos totais presentes no catalisador fornecem:

$$C_{t'} = C_{A \cdot S'} + C_{C \cdot S'} + C_{\Theta \cdot S'} + C_{S'} \quad (75)$$

$$C_{t'} = K_A C_A C_{S'} + K_C C_C C_{S'} + K_{\Theta} C_{\Theta} C_{S'} + C_{S'} \quad (76)$$

e

$$C_t = C_{B \cdot S} + C_S \quad (77)$$

$$C_t = C_S \sqrt{K_B C_B} + C_S \quad (78)$$

Assim, isolando os termos desconhecidos acerca das concentrações de sítios ativos vazios, obtém-se:

$$C_{S'} = \frac{C_{t'}}{1 + K_A C_A + K_C C_C + K_{\Theta} C_{\Theta}} \quad (79)$$

Considere que  $K_{\Theta}C_{\Theta} \ll 1 + K_A C_A + K_C C_C$ , uma vez que a concentração do intermediário de reação mantém-se baixa na fase líquida. Portanto:

$$C_{S'} = \frac{C_{t'}}{1 + K_A C_A + K_C C_C} \quad (80)$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + \sqrt{K_B C_B}} \quad (81)$$

Logo:

$$C_{A \cdot S'} = \frac{K_A C_A C_{t'}}{1 + K_A C_A + K_C C_C} \quad (82)$$

$$C_{B \cdot S} = \frac{\sqrt{K_B C_B} C_t}{1 + \sqrt{K_B C_B}} \quad (83)$$

$$C_{C \cdot S'} = \frac{K_C C_C C_{t'}}{1 + K_A C_A + K_C C_C} \quad (84)$$

Realizando as substituições necessárias, obtém-se a equação geral para a taxa de reação em relação ao composto A:

$$(-r_A) = \frac{k K_A \sqrt{K_B C_B} C_A C_{t'} C_t}{(1 + K_A C_A + K_C C_C)(1 + \sqrt{K_B C_B})} \quad (85)$$

Isto é:

$$(-r_{est}) = \frac{k K_{est} \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} C_{est}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})} \quad (86)$$

ZHOU *et al.* (2010) utilizaram uma mistura representativa da PyGas composta por estireno, ciclopentadieno e 1-hexeno. Os autores avaliaram um modelo cinético do tipo Langmuir-Hinshelwood, no qual o hidrogênio passa por uma adsorção dissociativa em um segundo tipo de sítio catalítico, não competindo com as moléculas orgânicas. No trabalho de ZHOU *et al.* (2010), a contribuição do produto  $K_{etbz}C_{etbz}$  foi desprezada.

Sabendo-se que o índice  $j$  corresponde apenas aos reagentes orgânicos, a equação utilizada pelos autores foi:

$$(-r_j) = \frac{k K_j C_j \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}) (1 + \sum K_j C_j)} \quad (87)$$

Ou seja, no presente trabalho, no qual ocorre apenas a hidrogenação de estireno, para o método das taxas iniciais:

$$(-r_{est}) = \frac{k K_{est} C_{est} \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})(1 + K_{est} C_{est})} \quad (88)$$

Para o método das taxas iniciais, rearranjando a equação, pode-se obter o seguinte sistema de equações:

$$\text{Para } C_{est} \cong cte: \frac{\sqrt{C_{H_2}}}{r_0} = \frac{1 + K_{est} C_{est}}{k K_{est} \sqrt{K_{H_2}} C_{est}} + \frac{1 + K_{est} C_{est}}{k K_{est} C_{est}} \sqrt{C_{H_2}} \quad (89)$$

$$\text{Para } C_{H_2} \cong cte: \frac{C_{est}}{r_0} = \frac{1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}}{k K_{est} \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}} + \frac{1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}}{k \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}} C_{est} \quad (90)$$

### 3.3. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

A determinação dos parâmetros cinéticos é de fundamental importância no desenvolvimento de estudos catalíticos. A partir da modelagem cinética, é possível otimizar as condições de operação em escalas industriais ou plantas piloto (SCHULZ *et al.*, 1996). A fim de estimar esses parâmetros, foram empregados dois métodos: o método das taxas iniciais e o método de regressão não linear.

O método das taxas iniciais baseia-se na determinação dos parâmetros cinéticos a partir da taxa de reação no tempo zero. Os experimentos foram realizados variando-se a concentração de estireno e mantendo a pressão de hidrogênio constante, ou variando-se a pressão de hidrogênio e mantendo a concentração inicial de estireno constante. Para a solução dos sistemas de equações não lineares oriundas dos coeficientes de regressão linear, utilizou-se o *software Mathematica*.

O método de regressão não linear, por sua vez, consistiu na determinação de parâmetros através do programa *Estima* (SCHWAAB *et al.*, 2008). O procedimento numérico empregado baseia-se na combinação de um método heurístico de otimização, conhecido como enxame de partículas, com o método determinístico Gauss-Newton. O objetivo é minimizar a função objetivo de mínimos quadrados. O procedimento de estimação para cada modelo testado foi realizado para diferentes faixas de busca dos parâmetros, de modo a aumentar a probabilidade de encontrar o mínimo global da função objetivo.

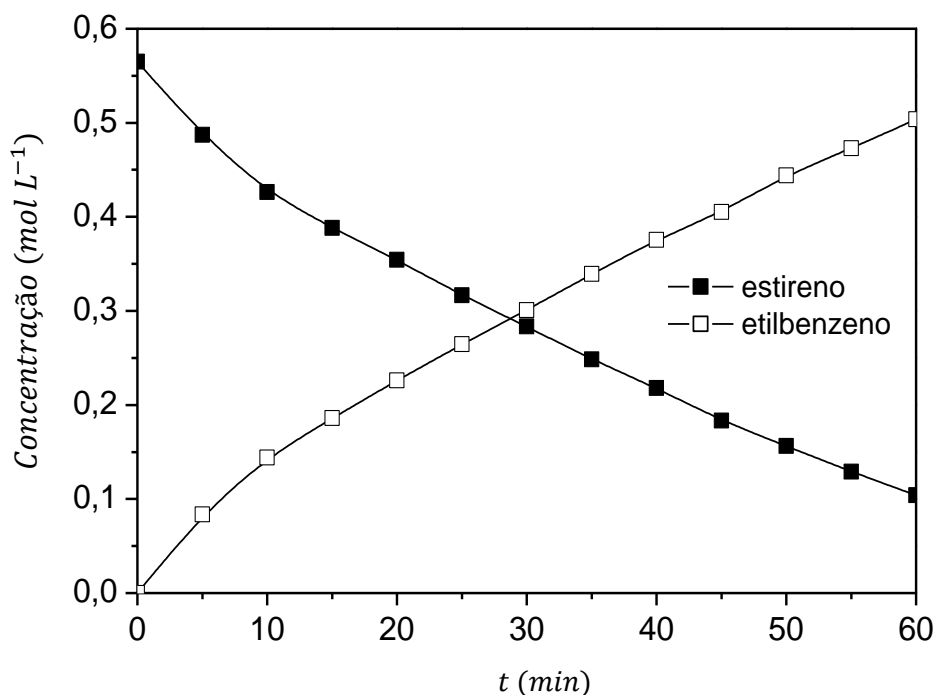
Os parâmetros dos modelos cinéticos avaliados foram estimados com base em 89 pontos experimentais, obtidos em 10 testes catalíticos independentes. Por meio de ferramentas computacionais, é possível realizar a conexão entre os valores observados experimentalmente e a modelagem em questão (FRAGA, 2009).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

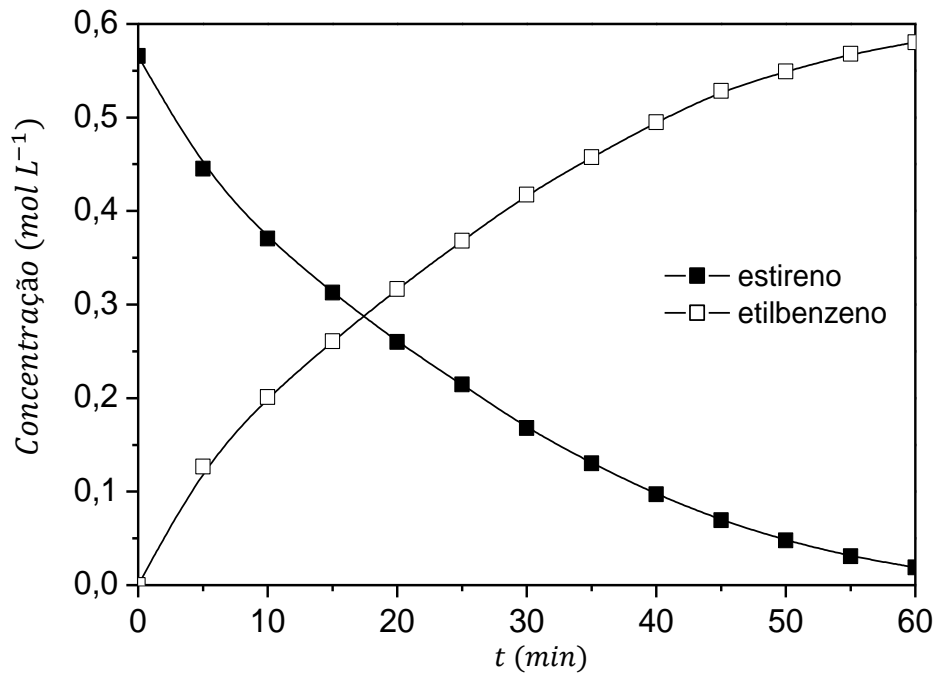
### 4.1. TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares foram realizados a fim de verificar a atividade dos catalisadores e, desta forma, escolher o suporte para o paládio que fornece o melhor desempenho catalítico. Sendo assim, foram mantidas as mesmas condições de temperatura e pressão de H<sub>2</sub>, 80 °C e 36 bar, respectivamente, para todas as reações de hidrogenação.

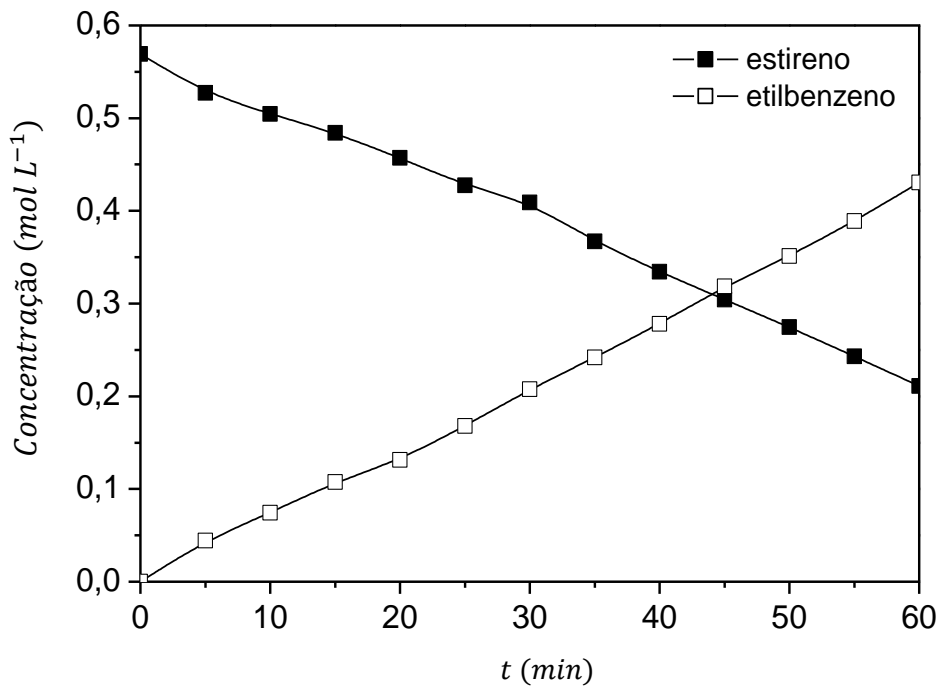
Os perfis de concentração de estireno e etilbenzeno estão ilustrados nas Figuras 4-1 a 4-4. O etilbenzeno foi único produto observado. O erro do balanço de carbono foi de, no máximo, 10%.



**Figura 4-1:** Perfis de concentrações obtidos com o catalisador PdAl.

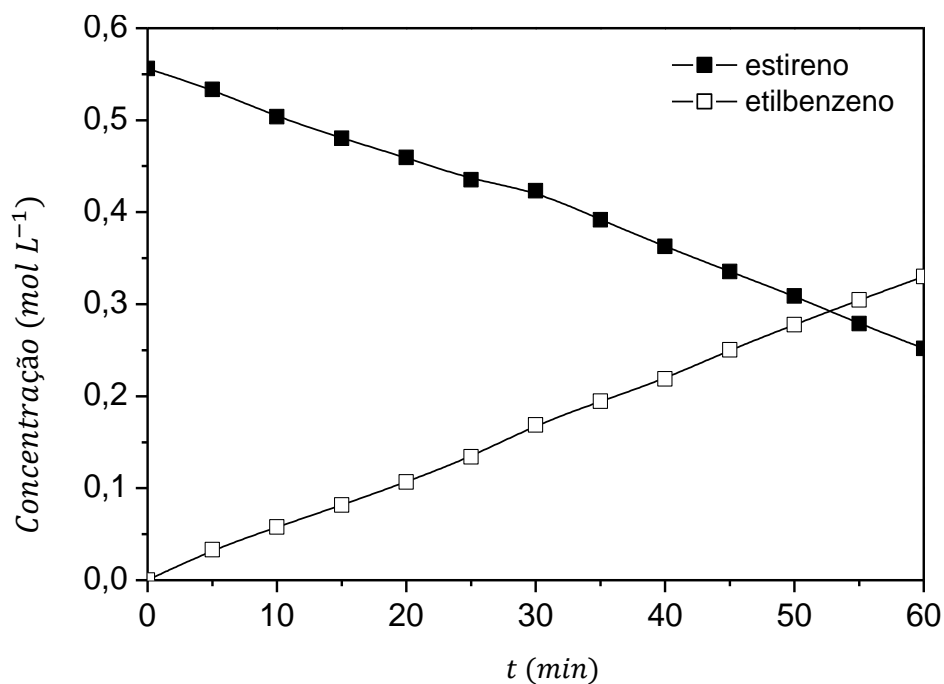


**Figura 4-2:** Perfis de concentrações obtidos com o catalisador Pd10NbAl.



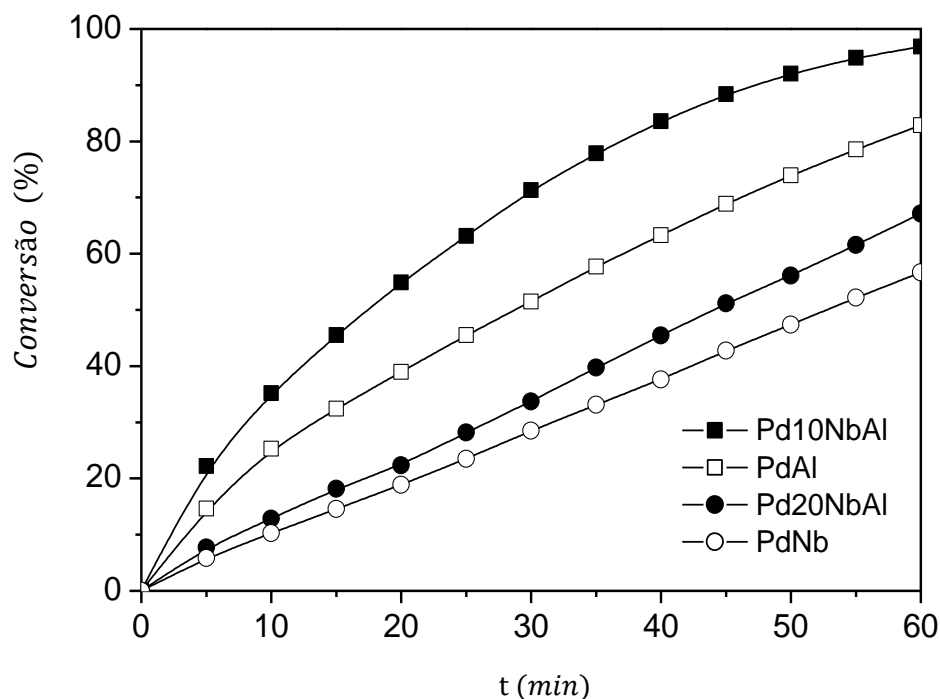
**Figura 4-3:** Perfis de concentrações obtidos com o catalisador Pd20NbAl.





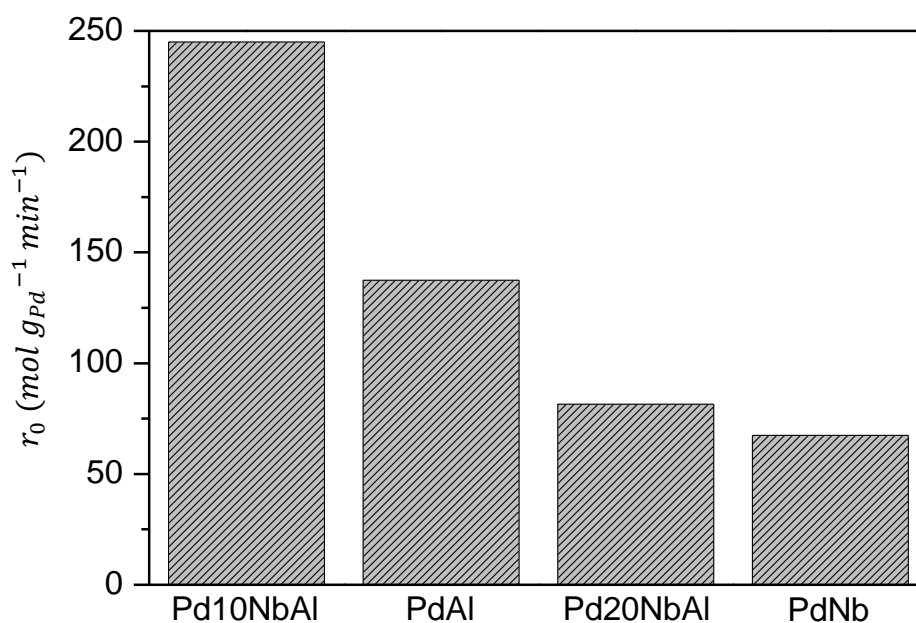
**Figura 4-4:** Perfis de concentrações obtidos com o catalisador PdNb.

Conforme a Figura 4-5, verificou-se que o catalisador Pd10NbAl obteve maior atividade em comparação com os outros catalisadores nas condições experimentais utilizadas, alcançando a conversão de 97% no instante  $t = 60$  min. Essa conversão foi cerca de 70% maior do que a observada para o catalisador PdNb, o qual teve o pior desempenho.



**Figura 4-5:** Conversão de estireno em função do tempo ( $T = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 36 \text{ bar}$ ).

Um comparativo entre as taxas iniciais obtidas para cada catalisador está apresentado na Figura 4-6. O catalisador Pd10NbAl proporcionou a maior taxa inicial.



**Figura 4-6:** Taxa inicial obtida para cada catalisador ( $T = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 36 \text{ bar}$ ).

A avaliação da atividade de catalisadores deve ser realizada em condições tais que permitam o controle cinético da reação. Entretanto, no caso de sistemas trifásicos, as reações são limitadas frequentemente pela transferência de massa (SCHULZ *et al.*, 1996).

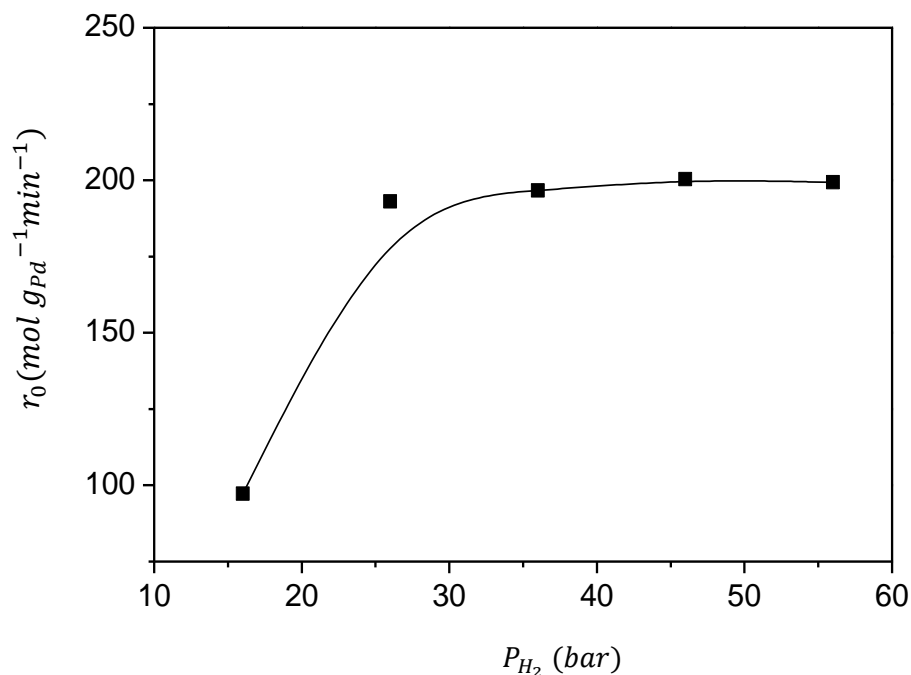
A fim de determinar as condições experimentais em que a reação de hidrogenação de estireno seja controlada pela cinética química, foram estudadas as influências de temperatura e pressão e a modelagem cinética, empregando-se o catalisador mais ativo: Pd10NbAl.

#### **4.2. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE H<sub>2</sub>**

A reação de hidrogenação de estireno ocorre na fase líquida e, portanto, a pressão exerce um efeito direto sobre a pressão parcial de hidrogênio, afetando as taxas de adsorção de hidrogênio e de reação. A hidrogenação da PyGas é favorecida por pressões mais elevadas, uma vez que a solubilidade do hidrogênio é maior a pressões mais elevadas (CHENG *et al.*, 1986).

Os efeitos da pressão de H<sub>2</sub> na taxa inicial de reação foram avaliados a 80 °C, variando-se a pressão de 16 a 56 bar. A concentração de estireno em tolueno foi de 7,5% v/v (0,65 mol/L). As taxas iniciais de reação foram calculadas a partir da derivada da equação polinomial obtida dos perfis de conversão em função do tempo, considerando-se os primeiros 20 minutos.

A Figura 4-7 apresenta a taxa inicial como função da pressão de H<sub>2</sub>. A curva obtida representa uma clássica tendência, na qual a taxa inicial de reação aumenta com a pressão de H<sub>2</sub> em condições mais brandas e alcança um patamar para condições mais severas ( $P_{H_2} \geq 36$  bar). Segundo a lei de Henry, a massa de um gás dissolvida em um volume de solvente, a temperatura constante, é proporcional à pressão do gás com o qual está em equilíbrio (GASSTONE, 1968). Portanto, quanto maior a pressão, maior é a quantidade de gás dissolvida na fase líquida, contribuindo para o aumento da taxa inicial de reação até que a reação deixa de ser limitada pela transferência de massa gás-líquido. Os experimentos a seguir foram realizados a 36 bar, por segurança, a fim de garantir que as reações de hidrogenação não sejam limitadas pela transferência de massa.

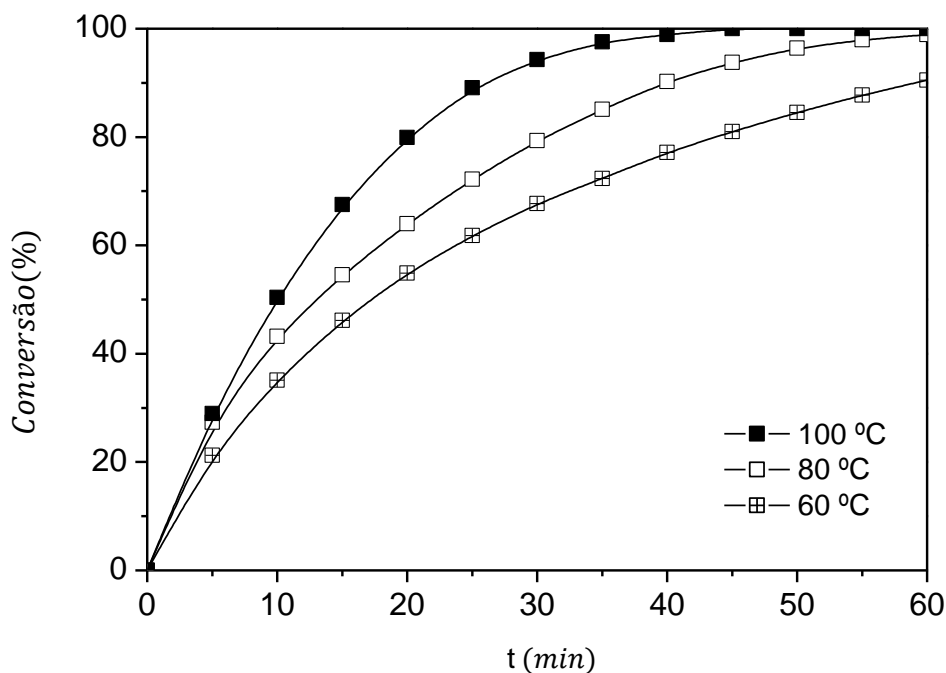


**Figura 4-7:** Influência da pressão de  $H_2$  na taxa inicial de reação.

#### 4.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A temperatura do reator é a variável de maior relevância para os sistemas reacionais. A temperatura do meio reacional deve ser controlada de forma eficaz para manter as especificações do produto final e garantir a conversão desejada. A importância da temperatura é evidente, uma vez que esta variável influencia diretamente nas taxas de reação. Durante a operação, a temperatura deve ser também controlada de forma a balancear a desativação do catalisador e manter constante a conversão de diolefinas (RAGAINI e TINEI, 1984).

A influência da temperatura sobre a taxa inicial de hidrogenação de estireno foi estudada na faixa de 60 a 100 °C. Para tais testes, foram empregadas as condições padrão (36 bar, 15 mg do catalisador Pd10NbAl, 7,5% v/v de estireno e 600 rpm). Os perfis de conversão de estireno em função do tempo de reação, referentes a esses experimentos, estão ilustrados na Figura 4-8. Conforme o esperado, a 100 °C se obteve maior conversão, atingindo 100% no instante  $t = 45$  min.



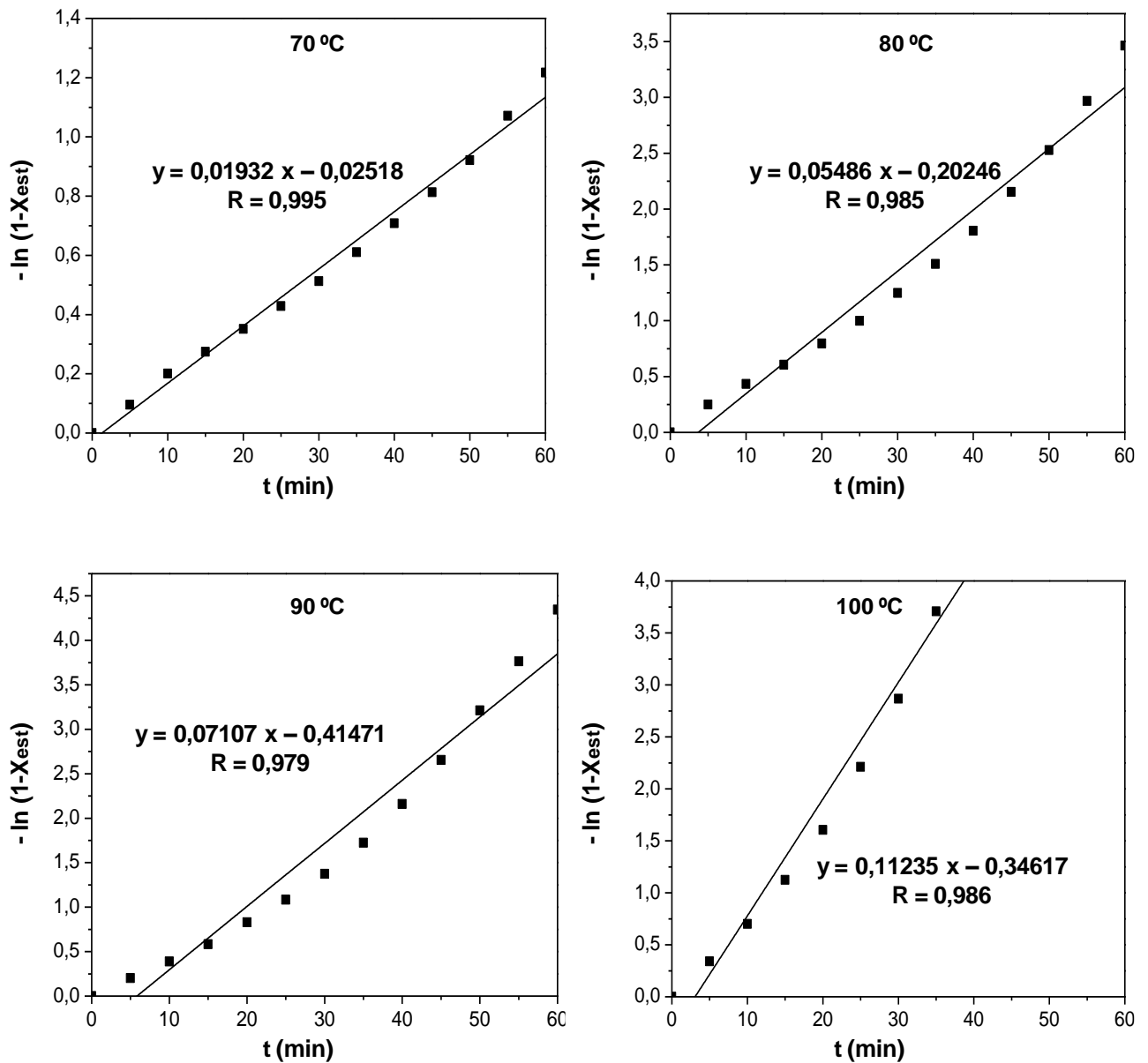
**Figura 4-8:** Conversão de estireno em função do tempo.

Com base nas condições de operação empregadas industrialmente, foi adotada a temperatura de 80 °C para a determinação dos parâmetros cinéticos (velocidade específica de reação, constantes de equilíbrio de adsorção etc.). Cabe ressaltar que no trabalho de MACHADO e SANTOS (2011) o efeito da agitação mecânica foi investigado. Não houve influência da agitação na taxa inicial de reação entre 500 e 700 rpm. E, portanto, os experimentos foram realizados a 600 rpm.

#### 4.4. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

##### 4.4.1 MÉTODO INTEGRAL

Neste tópico, adotou-se o modelo de lei de potências descrito no Capítulo 3, o qual considera a ordem de reação em relação a estireno e hidrogênio igual a 1. A Figura 4-9 apresenta os gráficos  $-\ln(1 - X_{est})$  vs  $t$  para as reações de hidrogenação em diferentes temperaturas, a fim de estimar a velocidade específica de reação e, em seguida, a energia de ativação aparente. Para a realização dos experimentos, foram utilizadas as condições padrão (36 bar, 15 mg do catalisador Pd10NbAl, 7,5% v/v de estireno e 600 rpm).



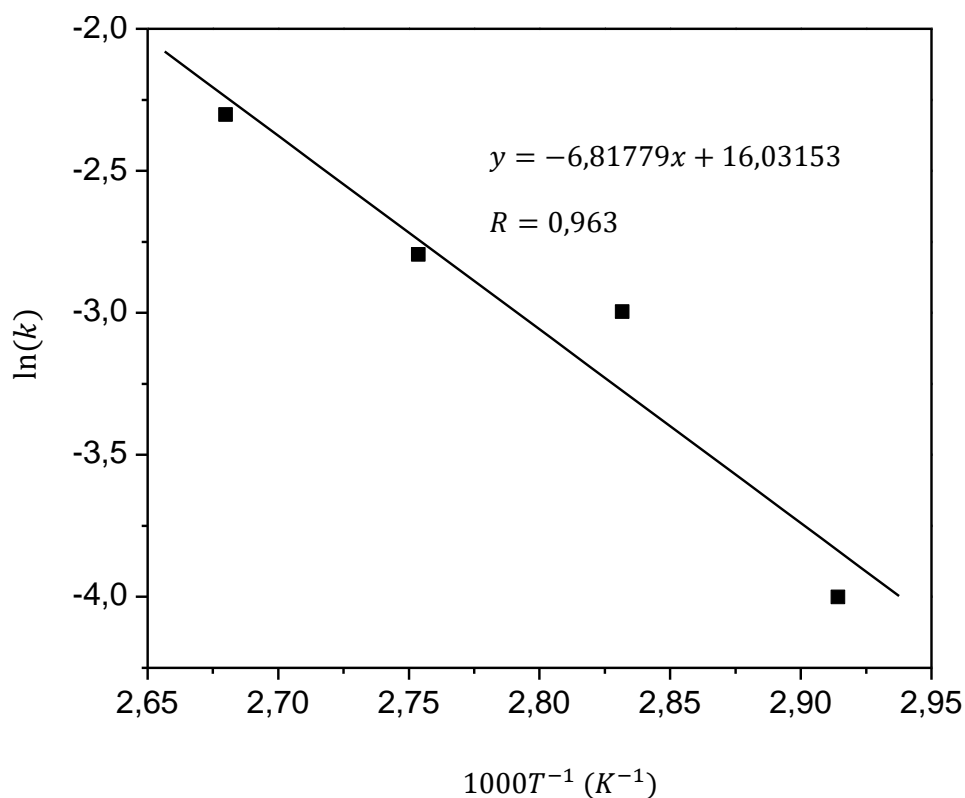
**Figura 4-9:** Avaliação do modelo de lei de potências a 70, 80, 90 e 100 °C.

É possível observar através do comportamento não linear dos dados experimentais que o método integral não é o mais adequado para estimar a energia de ativação aparente. A Tabela 4-1 descreve os valores obtidos para as velocidades específicas de reação para cada temperatura e os respectivos coeficientes de correlação.

**Tabela 4-1:** Velocidades específicas e coeficientes de correlação.

$T$ (°C)	$k_{ap}$ ( $min^{-1}$ )	$R$
70	0,01932	0,995
80	0,05486	0,985
90	0,07107	0,979
100	0,11235	0,986

Como se pode observar, o modelo apresentou ajuste adequado aos dados experimentais, através do critério do coeficiente de correlação. Porém, a curvatura dos dados experimentais em relação às retas ajustadas indica que a ordem aparente de reação em relação ao estireno é menor que 1, o que é compatível com um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. A Figura 4-10 ilustra o gráfico de Arrhenius entre 70 e 100 °C.



**Figura 4-10:** Diagrama de Arrhenius.

A energia de ativação aparente, estimada a partir do coeficiente angular da reta obtida na Figura 4-10, foi 56,7 kJ/mol. Este valor assemelha-se aos reportados na literatura para hidrogenação de estireno empregando catalisadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na forma de pó: 63,2 kJ/mol (TUKAC *et al.*, 2010) e 70,0 kJ/mol (ABREU e MODESTO, 2013). No trabalho de FRAGA (2009), a energia de ativação teve seu valor estimado entre 25 e 53 kJ/mol para as simulações de hidrogenação de estireno a partir de dados obtidos em uma planta industrial.

#### 4.4.2 MÉTODO DAS TAXAS INICIAIS

Para facilitar a compreensão das discussões a seguir, considere a identificação descrita na Tabela 4-2.

**Tabela 4-2:** Identificação dos modelos cinéticos.

Identificação	Modelo
LP	Lei de potências
ND_USC	Langmuir-Hinshelwood não dissociativo com adsorção em único sítio catalítico
D_USC	Langmuir-Hinshelwood dissociativo com adsorção em único sítio catalítico
ND_DSC	Langmuir-Hinshelwood não dissociativo com adsorção em diferentes sítios catalíticos
D_DSC	Langmuir-Hinshelwood dissociativo com adsorção em diferentes sítios catalíticos

Com o objetivo de estimar as velocidades específicas de reação e as constantes de equilíbrio de adsorção, a concentração de H<sub>2</sub> foi considerada constante ao longo de cada experimento, isto é, o gás H<sub>2</sub> foi solubilizado no meio líquido à mesma taxa em que foi consumido pela reação de hidrogenação de estireno, mantendo a concentração de H<sub>2</sub> na fase líquida igual ao valor de equilíbrio.

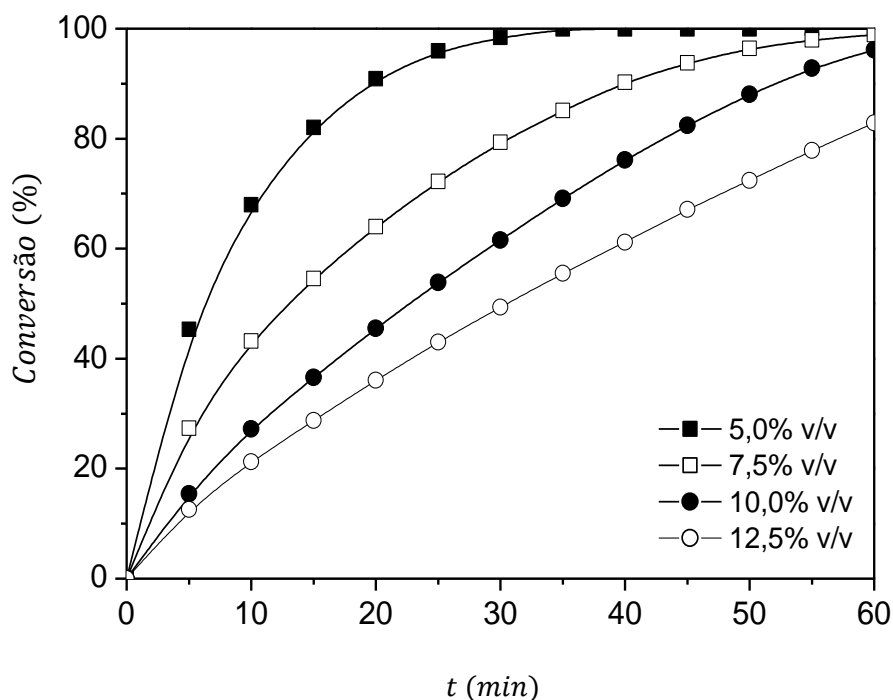


A Tabela 4-3 apresenta as taxas iniciais de hidrogenação de estireno a 80°C variando-se, primeiramente, a concentração de estireno na carga e, em segundo, a pressão de H<sub>2</sub>. As concentrações do H<sub>2</sub> na fase líquida, a 80 °C e diferentes pressões, foram obtidas de um trabalho anterior (ABREU e MODESTO, 2013).

**Tabela 4-3:** Condições reacionais e taxas iniciais de reação.

$C_{est}$ (% v/v)	$C_{est_0}$ (mol/L)	$P_{H_2}$ (bar)	$C_{H_2}$ (mol/L)	$r_0$ (mol/(g <sub>Pd</sub> min))
5,0	0,44	36	0,109	278,05
10,0	0,87	36	0,109	169,86
12,5	1,09	36	0,109	177,49
7,5	0,65	36	0,109	244,43
7,5	0,65	26	0,079	193,04
7,5	0,65	46	0,140	200,31
7,5	0,65	56	0,170	199,26

A Figura 4-11 apresenta os perfis de conversão de estireno em função do tempo para as reações de hidrogenação com concentrações de 5,0, 7,5, 10,0 e 12,5% v/v de estireno, mantidas as demais condições padrão (80 °C, 36 bar, 15 mg do catalisador Pd10NbAl e 600 rpm).



**Figura 4-11:** Perfis de conversão de estireno variando-se a mistura reagente.

A fim de determinar o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos para a hidrogenação de estireno, foram utilizadas os rearranjos das equações descritas no Capítulo 3 com base nas taxas iniciais.

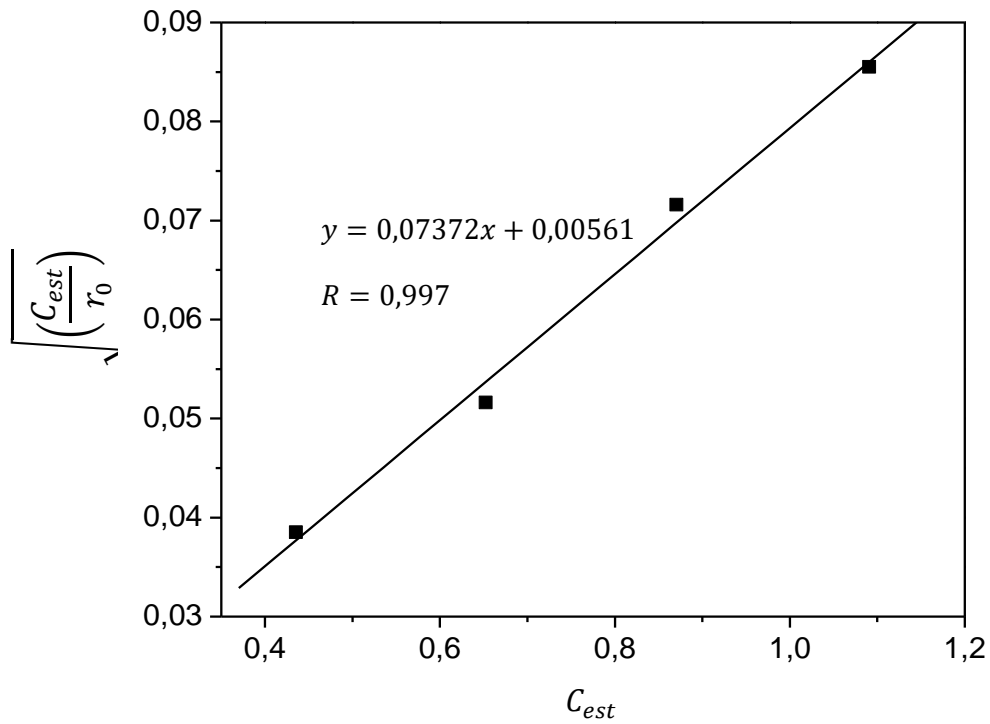
#### 4.4.2.1 ADSORÇÃO DOS REAGENTES EM UM ÚNICO TIPO DE SÍTIO CATALÍTICO

**Caso não dissociativo ( $\gamma = 1$ ):**

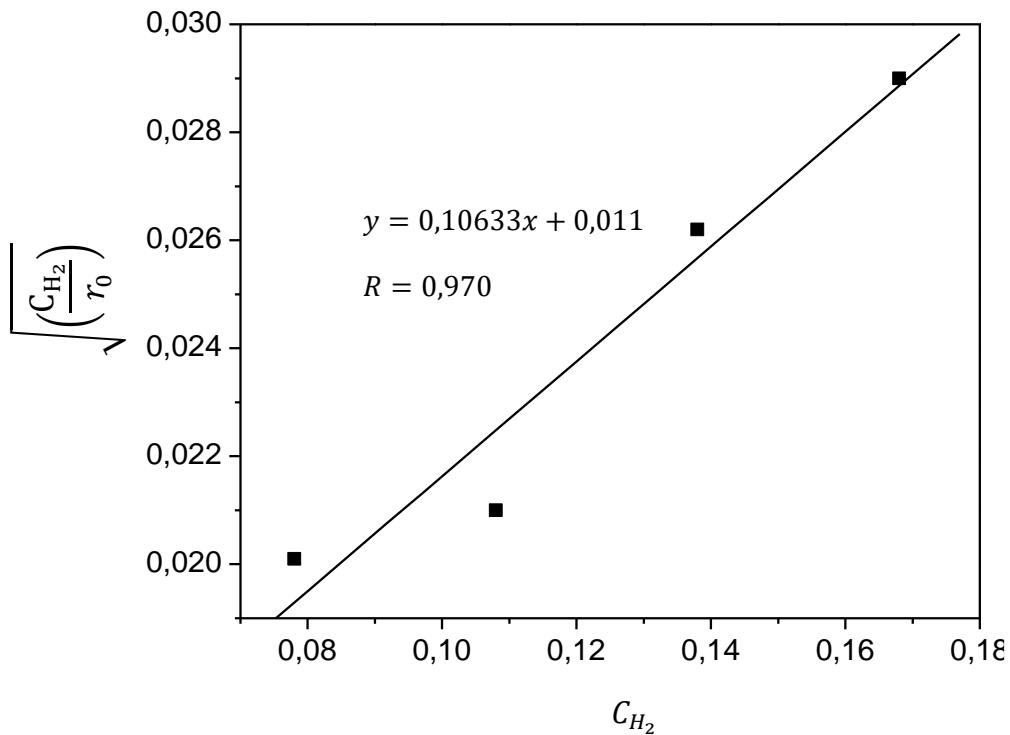
$$\text{Para } C_{est} \cong cte: \sqrt{\left(\frac{C_{H_2}}{r_0}\right)} = \frac{1 + K_{est} C_{est}}{\sqrt{k K_{est} K_{H_2} C_{est}}} + \frac{\sqrt{K_{H_2}}}{\sqrt{k K_{est} C_{est}}} C_{H_2} \quad (31)$$

$$\text{Para } C_{H_2} \cong cte: \sqrt{\left(\frac{C_{est}}{r_0}\right)} = \frac{1 + K_{H_2} C_{H_2}}{\sqrt{k K_{est} K_{H_2} C_{H_2}}} + \frac{\sqrt{K_{est}}}{\sqrt{k K_{H_2} C_{H_2}}} C_{est} \quad (32)$$

As Figuras 4-12 e 4-13 ilustram as retas obtidas através do modelo de Langmuir-Hinshelwood não dissociativo.



**Figura 4-12:** Modelo ND\_USC para  $C_{H_2}$  constante.



**Figura 4-13:** Modelo ND\_USC para  $C_{est}$  constante.

A partir dos valores dos coeficientes linear e angular de cada reta, se pode obter o sistema de equações representado pela Tabela 4-4.

**Tabela 4-4:** Coeficientes das equações do modelo ND\_USC.

Coeficientes lineares	Coeficientes angulares	R
(1) $\frac{1 + K_{H_2} C_{H_2}}{\sqrt{k K_{est} K_{H_2} C_{H_2}}} = 0,00561$	(2) $\frac{\sqrt{K_{est}}}{\sqrt{k K_{H_2} C_{H_2}}} = 0,07372$	0,997
(3) $\frac{1 + K_{est} C_{est}}{\sqrt{k K_{est} K_{H_2} C_{est}}} = 0,011$	(4) $\frac{\sqrt{K_{H_2}}}{\sqrt{k K_{est} C_{est}}} = 0,10633$	0,970

Da Tabela 4-4, nota-se que há quatro equações independentes disponíveis para o cálculo de três parâmetros do modelo. Isso representa uma inconsistência matemática da metodologia adotada por SCHULZ *et al.* (1996). Tomando-se as diferentes combinações possíveis de três equações a partir do sistema completo, é possível obter diferentes conjuntos de valores para os parâmetros.

Para os dados experimentais de SCHULZ *et al.* (1996), cada combinação de três equações resulta em duas ou mais soluções, dentre as quais apenas uma tem significado físico (com todos os parâmetros positivos), conforme demonstrado no Anexo. Entretanto, as soluções com significado físico são muito semelhantes entre si.

Neste trabalho, por outro lado, apesar da boa adequação aos dados experimentais pelo critério do coeficiente de correlação, não foi possível encontrar nenhuma solução com significado físico para os parâmetros do modelo. O conjunto possível de soluções obtido através do *software Mathematica* está apresentado na Tabela 4-5.

**Tabela 4-5:** Conjunto de soluções para o modelo ND\_USC.

Combinação	$k^{(*)}$	$K_{est}^{(**)}$	$K_{H_2}^{(**)}$
(1), (2), (3)	195,38	-0,98	-8,45
(1), (2), (4)	-477,11	2,17	-7,63
	477,11	-2,17	-7,63
(1), (3), (4)	3206,64	-0,32	-6,31
(2), (3), (4)	-477,11	-0,98	3,46
	477,11	-0,98	-3,46

(\*) - mol/(g<sub>pd</sub> min)

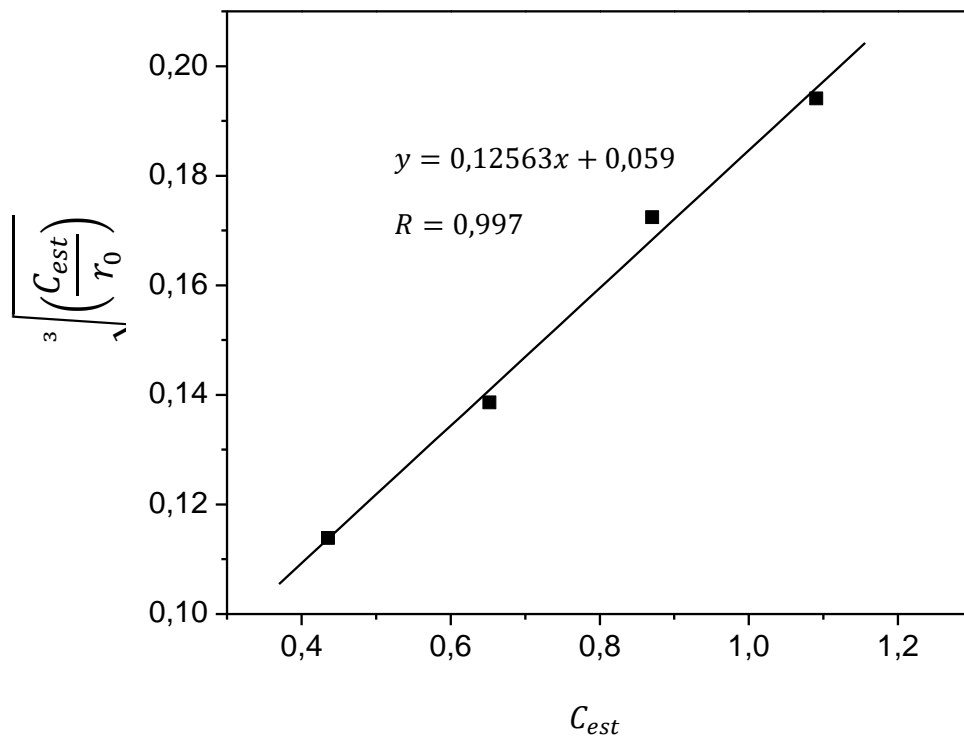
(\*\*) - L/mol

**Caso dissociativo ( $\gamma = 2$ ):**

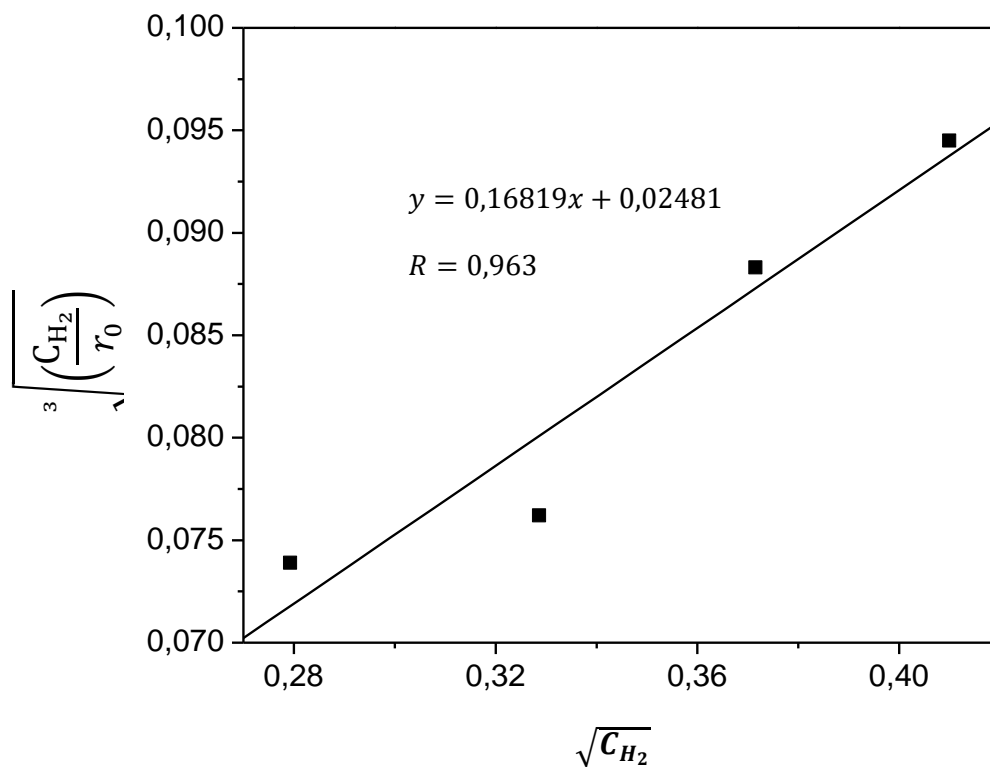
$$\text{Para } C_{H_2} \cong \text{cte: } \sqrt[3]{\left(\frac{C_{est}}{r_0}\right)} = \frac{1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}}{\sqrt[3]{k K_{est} K_{H_2} C_{H_2}}} + \frac{K_{est}}{\sqrt[3]{k K_{est} K_{H_2} C_{H_2}}} C_{est} \quad (36)$$

$$\text{Para } C_{est} \cong \text{cte: } \sqrt[3]{\left(\frac{C_{H_2}}{r_0}\right)} = \frac{1 + K_{est} C_{est}}{\sqrt[3]{k K_{est} K_{H_2} C_{est}}} + \frac{\sqrt{K_{H_2}}}{\sqrt[3]{k K_{est} K_{H_2} C_{est}}} \sqrt{C_{H_2}} \quad (37)$$

As Figuras 4-14 e 4-15 ilustram as retas obtidas através do modelo de Langmuir-Hinshelwood dissociativo.



**Figura 4-14:** Modelo D\_USC para  $C_{H_2}$  constante.



**Figura 4-15:** Modelo D\_USC para  $C_{est}$  constante.

A partir dos valores dos coeficientes linear e angular de cada reta, se pode obter o sistema de equações representado pela Tabela 4-6.

**Tabela 4-6:** Coeficientes das equações do modelo D\_USC.

Coeficientes lineares	Coeficientes angulares	R
(1) $\frac{1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}}{\sqrt[3]{k K_{est} K_{H_2} C_{H_2}}} = 0,059$	(2) $\frac{K_{est}}{\sqrt[3]{k K_{est} K_{H_2} C_{H_2}}} = 0,12563$	0,997
(3) $\frac{1 + K_{est} C_{est}}{\sqrt[3]{k K_{est} K_{H_2} C_{est}}} = 0,02481$	(4) $\frac{\sqrt{K_{H_2}}}{\sqrt[3]{k K_{est} K_{H_2} C_{est}}} = 0,16819$	0,963

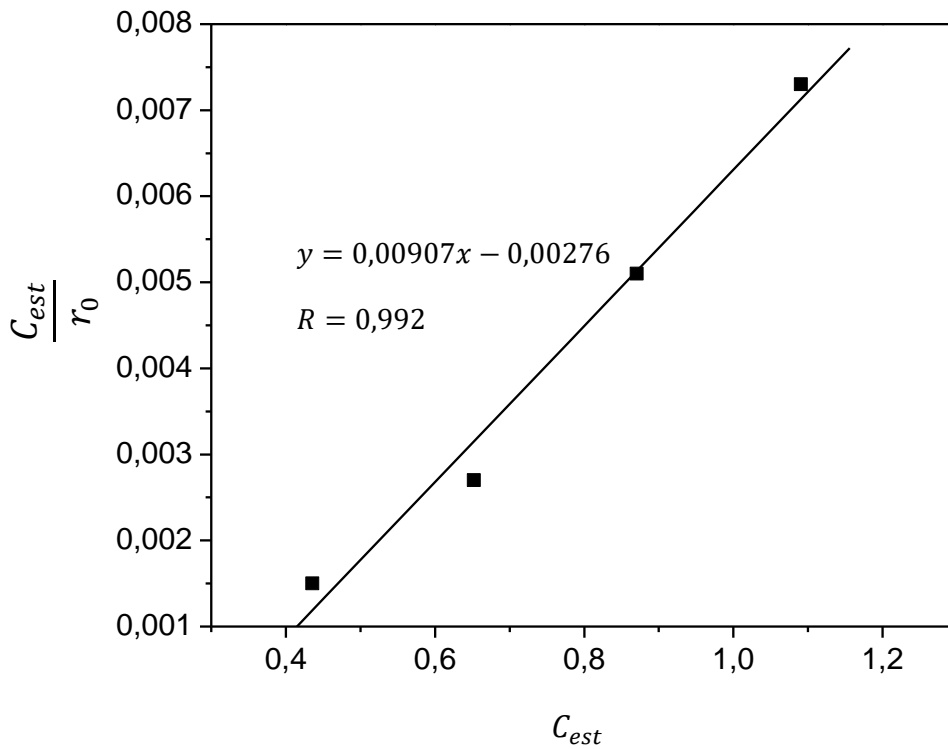
A partir desse sistema de equações não lineares, nenhuma combinação de equações resultou em solução.

#### 4.4.2.2 ADSORÇÃO DOS REAGENTES EM SÍTIOS CATALÍTICOS DISTINTOS

**Caso não dissociativo:**

$$\text{Para } C_{H_2} \cong \text{cte: } \frac{C_{est}}{r_0} = \frac{1}{K_{global} K_{est} C_{H_2}} + \frac{1}{K_{global} C_{H_2}} C_{est} \quad (60)$$

A Figura 4-16 ilustra a reta obtida através do rearranjo do modelo de Langmuir-Hinshelwood não dissociativo.



**Figura 4-16:** Modelo ND\_DSC para  $C_{H_2}$  constante.

A partir dos valores dos coeficientes linear e angular da reta, se pode obter o sistema de equações representado pela Tabela 4-8.

**Tabela 4-7:** Coeficientes da equação do modelo ND\_DSC.

Coeficiente linear	Coeficiente angular	R
$\frac{1}{K_{global} K_{est} C_{H_2}} = -0,00276$	$\frac{1}{K_{global} C_{H_2}} = 0,00907$	0,992

Com base nesses coeficientes, não foi possível encontrar uma solução que apresente significado físico para as constantes envolvidas. O valor obtido para  $K_{global}$  foi 1.007,43 L/(g<sub>Pd</sub> min) e para a constante de equilíbrio de adsorção foi -3,29 L/mol.

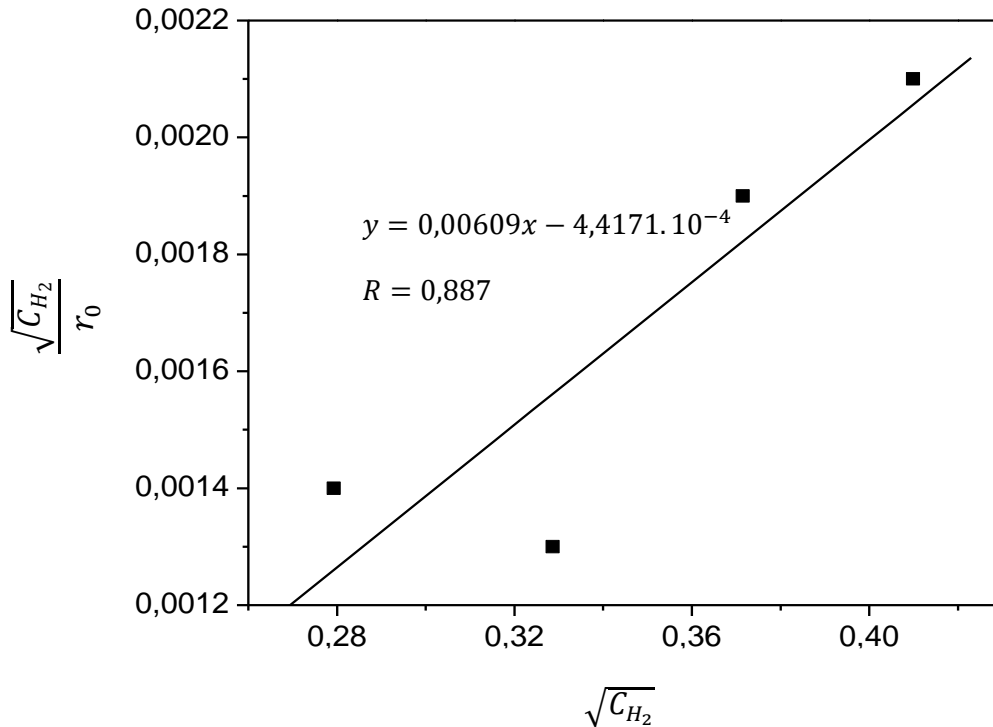


**Caso dissociativo:**

$$\text{Para } C_{est} \cong cte: \frac{\sqrt{C_{H_2}}}{r_0} = \frac{1 + K_{est} C_{est}}{k K_{est} \sqrt{K_{H_2}} C_{est}} + \frac{1 + K_{est} C_{est}}{k K_{est} C_{est}} \sqrt{C_{H_2}} \quad (89)$$

$$\text{Para } C_{H_2} \cong cte: \frac{C_{est}}{r_0} = \frac{1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}}{k K_{est} \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}} + \frac{1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}}{k \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}} C_{est} \quad (90)$$

A Figura 4-17 ilustra a reta obtida através do rearranjo do modelo de Langmuir-Hinshelwood dissociativo.



**Figura 4-17:** Modelo D\_DSC para  $C_{est}$  constante.

Conforme obtido anteriormente através das Figuras 4-16 e 4-17, a Tabela 4-9 apresenta os coeficientes angulares e lineares do rearranjo das equações do modelo D\_DSC.

**Tabela 4-8:** Coeficientes das equações do modelo D\_DSC.

Coeficientes lineares	Coeficientes angulares	R
(1) $\frac{1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}}{k K_{est} \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}} = -0,00276$	(2) $\frac{1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}}{k \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}} = 0,00907$	0,992
(3) $\frac{1 + K_{est} C_{est}}{k K_{est} \sqrt{K_{H_2} C_{est}}} = -4,4171 \cdot 10^{-4}$	(4) $\frac{1 + K_{est} C_{est}}{k K_{est} C_{est}} = 0,00609$	0,887

A partir desse sistema de equações não lineares, nenhuma combinação de equações resultou em solução.

#### 4.4.3 REGRESSÃO NÃO LINEAR

Nesse método, foram utilizados todos os pontos experimentais obtidos em cada reação de hidrogenação de estireno. A fim de discriminar as diferentes abordagens dos modelos cinéticos descritos na literatura, foram avaliados modelos de dois, três e quatro parâmetros através do *Estima*.

##### 4.4.3.1 MODELOS DE DOIS PARÂMETROS

A Tabela 4-10 descreve, resumidamente, as equações matemáticas dos modelos simplificados de dois parâmetros.

**Tabela 4-9:** Modelos de dois parâmetros.

Identificação	Modelagem	$K_{global}$
LP	$(-r_{est}) = K_{global} C_{est} C_{H_2}^\beta$	$k$
ND_USC_2P	$(-r_{est}) = \frac{K_{global} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est})^2}$	$k K_{est} K_{H_2}$
D_USC_2P	$(-r_{est}) = \frac{K_{global} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est})^3}$	$k K_{est} K_{H_2}$
ND_DSC_2P	$(-r_{est}) = \frac{K_{global} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est})}$	$k K_{est} K_{H_2}$
D_DSC_2P	$(-r_{est}) = \frac{K_{global} C_{est} \sqrt{C_{H_2}}}{(1 + K_{est} C_{est})}$	$k K_{est} \sqrt{K_{H_2}}$

No modelo de lei de potências, não foi possível estimar a ordem de reação em relação ao estireno, devido a dificuldades numéricas. Logo, admitiu-se ordem igual a um para o estireno enquanto, em relação ao hidrogênio, foi estimado o valor 0,6, sendo a velocidade específica de reação a 80 °C igual a 0,13  $L^{1,6} mol^{-0,6}/(g_{pd} min)$ . Resultado semelhante foi obtido por ABREU e MODESTO (2013) para a ordem de reação em relação ao hidrogênio, igual a  $0,55 \pm 0,05$ , com ordem um para o estireno.

A Tabela 4-11 apresenta os resultados obtidos para a estimação dos modelos simplificados de Langmuir-Hinshelwood de dois parâmetros (LH\_2P) através do programa *Estima*. A velocidade específica de cada modelo não pode ser calculada, pois o termo de adsorção do hidrogênio foi omitido. Como não foram realizadas réplicas para as reações de hidrogenação, não foram levados em consideração os intervalos de confiança dos parâmetros avaliados.

**Tabela 4-10:** Resultados obtidos para a estimação de dois parâmetros.

Identificação	Função Objetivo	$K_{global}$	$K_{est}$ (*)
ND_USC_2P	0,25	1,24	2,14
D_USC_2P	0,24	1,10	1,10
ND_DSC_2P	0,28	2,00	12,23
D_DSC_2P	0,22	0,55	10,28

(\*) -  $L/mol$

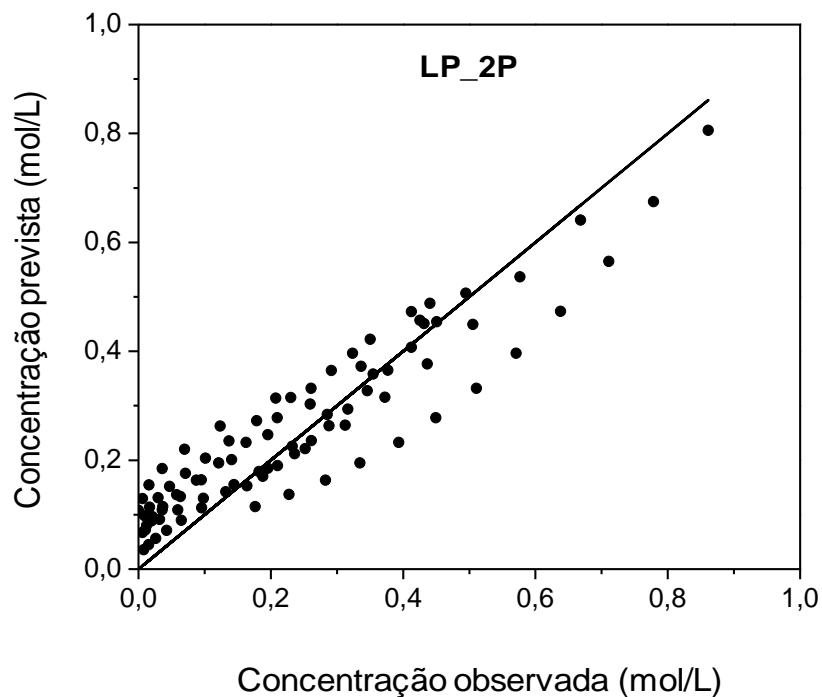
Como resultado para a estimação do modelo de lei de potências, a função objetivo foi de 0,57, maior do que os valores das funções objetivo encontradas para os modelos de Langmuir-Hinshelwood apresentados na Tabela 4-10. Isto mostra que, para a hidrogenação de estireno, o modelo de lei de potências não descreve satisfatoriamente o comportamento da reação, uma vez que são desprezados os efeitos de adsorção dos reagentes nos sítios catalíticos.

Pode-se observar que os modelos de Langmuir-Hinshelwood de dois parâmetros apresentaram funções objetivos muito próximas entre si. O modelo D\_DSC\_2P apresentou um valor ligeiramente menor para a função objetivo.

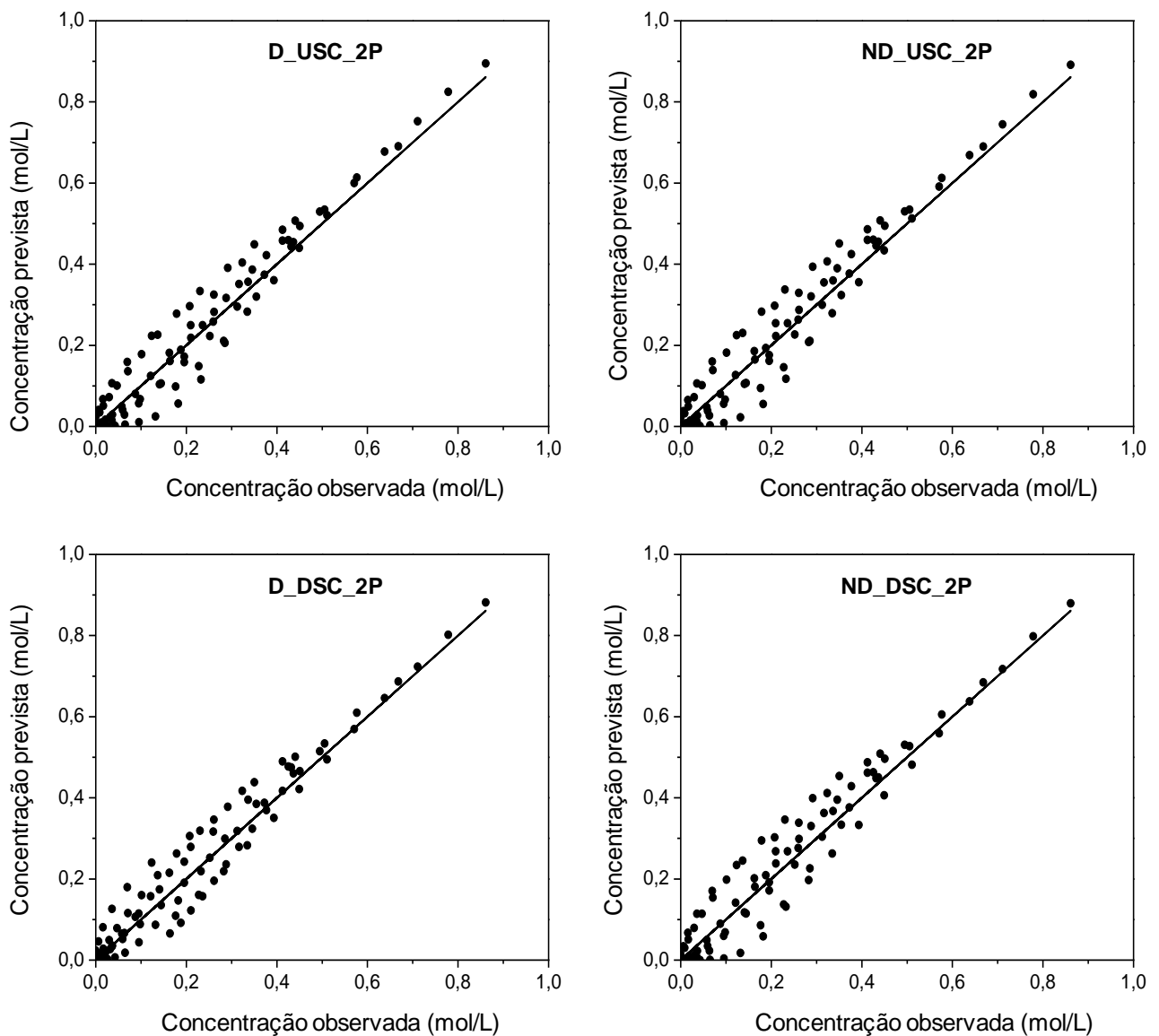
Além disso, os resultados dos modelos com adsorção em um único tipo de sítio catalítico são da mesma ordem de grandeza. O mesmo é verificado para os

modelos com sítios catalíticos distintos. Observa-se que a constante de equilíbrio de adsorção do estireno é bem maior nos modelos que consideram adsorção em sítios distintos.

As Figuras 4-18 e 4-19 apresentam uma comparação entre os valores de concentração de estireno observados e previstos na estimação dos modelos simplificados de LH\_2P apresentados na Tabela 4-10.



**Figura 4-18:** Ajuste do modelo LP\_2P.



**Figura 4-19:** Ajustes dos modelos de LH\_2P.

Observa-se que o modelo de lei de potências foi o que apresentou o pior ajuste entre os modelos testados com dois parâmetros. Cabe ressaltar que o modelo de lei de potências é apenas um ajuste matemático não retratando as etapas da reação heterogênea.

#### 4.4.3.2 MODELOS DE TRÊS PARÂMETROS

A Tabela 4-12 apresenta, resumidamente, as equações matemáticas dos modelos de Langmuir com três parâmetros.

**Tabela 4-11:** Modelos de três parâmetros.

Identificação	Modelagem	$K_{global}$
ND_USC_3P	$(-r_{est}) = \frac{K_{global} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{H_2} C_{H_2})^2}$	$k K_{est} K_{H_2}$
D_USC_3P	$(-r_{est}) = \frac{K_{global} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^3}$	$k K_{est} \sqrt{K_{H_2}}$
ND_DSC_3P	$(-r_{est}) = \frac{K_{global} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2})(1 + K_{est} C_{est})}$	$k K_{est} K_{H_2}$
D_DSC_3P	$(-r_{est}) = \frac{K_{global} C_{est} \sqrt{C_{H_2}}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})(1 + K_{est} C_{est})}$	$k K_{est} \sqrt{K_{H_2}}$

A Tabela 4-13 apresenta os resultados obtidos para a estimação dos modelos simplificados de Langmuir-Hinshelwood de três parâmetros (LH\_3P) através do programa *Estima*. Nos casos em que as constantes de adsorção do estireno e do hidrogênio foram estimadas, a velocidade específica ( $k$ ) foi calculada a partir do parâmetro  $K_{global}$ .

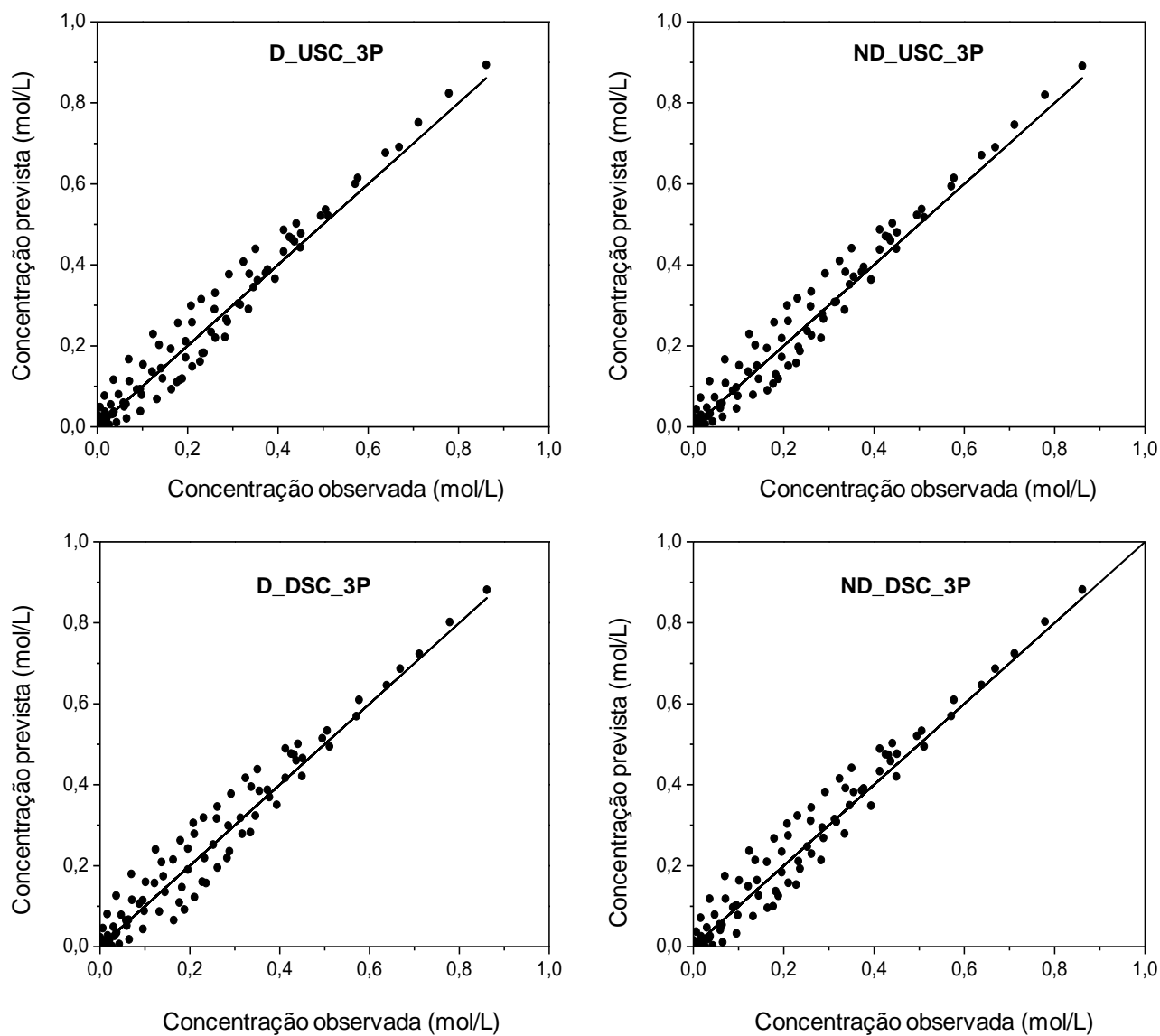
**Tabela 4-12:** Resultados obtidos para a estimação de três parâmetros.

Identificação	Função Objetivo	$K_{global}$	$K_{est}^{(*)}$	$K_{H_2}^{(*)}$	$k^{(**)}$
ND_USC_3P	0,18	2,82	3,18	5,15	0,17
D_USC_3P	0,18	3,42	1,55	2,33	0,94
ND_DSC_3P	0,20	3,55	12,70	6,99	0,04
D_DSC_3P	0,22	0,55	10,28	0	-

(\*) - L/mol

(\*\*) - mol/(g<sub>pd</sub> min)

A Figura 4-20 apresenta uma comparação entre os valores de concentração de estireno observados e previstos para os modelos simplificados de LH\_3P apresentados na Tabela 4-12.



**Figura 4-20:** Ajustes dos modelos de LH\_3P.

De acordo com as Tabelas 4-11 e 4-13, a introdução de um terceiro parâmetro nos modelos de Langmuir-Hinshelwood resultou numa pequena redução da função objetivo

Os modelos ND\_USC\_3P e D\_USC\_3P (com adsorção em um único tipo de sítio catalítico) apresentaram os melhores ajustes, sem diferença significativa entre si (valores similares para a função objetivo).

Para o modelo D\_DSC, o valor da constante de equilíbrio de adsorção de hidrogênio foi nulo. Isso indica que a contribuição do termo  $\sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}$  é desprezível. Então, a fim de obter outro modelo simplificado de Langmuir-Hinshelwood de três parâmetros, sem a contribuição da adsorção do hidrogênio, incluiu-se a constante de equilíbrio de adsorção do etilbenzeno na modelagem cinética, conforme apresentado na Tabela 4-14.

**Tabela 4-13:** Modelos de três parâmetros com o termo de adsorção do etilbenzeno.

Identificação	Modelagem	$K_{global}$
ND_DSC_3P_etbz	$(-r_{est}) = \frac{K_{global} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})}$	$k K_{est} K_{H_2}$
D_DSC_3P_etbz	$(-r_{est}) = \frac{K_{global} C_{est} \sqrt{C_{H_2}}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})}$	$k K_{est} \sqrt{K_{H_2}}$

A Tabela 4-15 apresenta os resultados obtidos para a estimação dos modelos simplificados de Langmuir-Hinshelwood de três parâmetros, considerando o termo de adsorção do etilbenzeno (LH\_3P\_etbz). A substituição do termo de adsorção do hidrogênio pelo do etilbenzeno proporcionou uma ligeira diminuição da função objetivo.

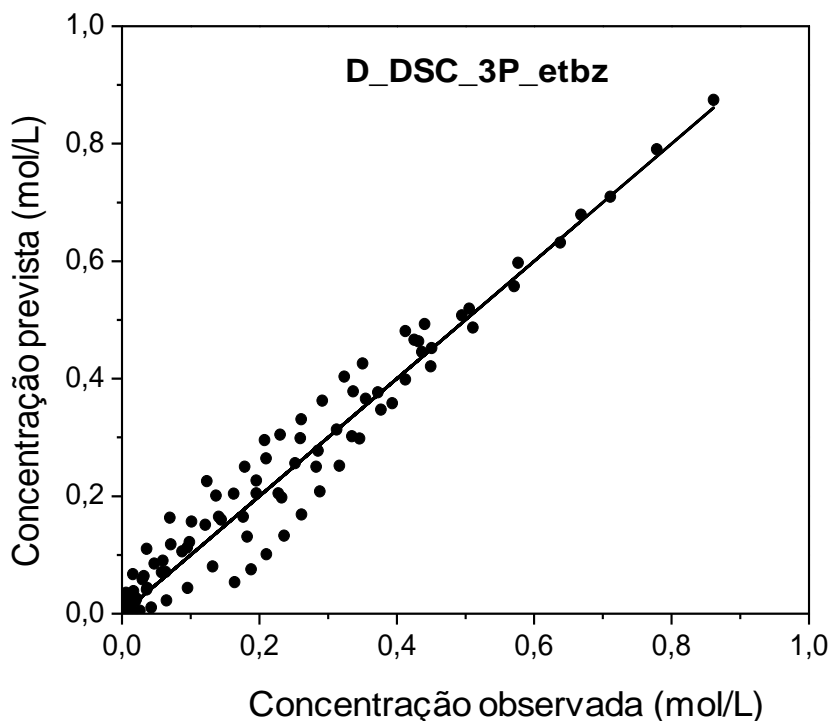
**Tabela 4-14:** Resultados obtidos para a estimação de três parâmetros (modelos LH\_3P\_etbz).

Identificação	Função Objetivo	$K_{global}$	$K_{est}^*$	$K_{etbz}^*$
ND_DSC_3P_etbz		<i>Sem convergência</i>		
D_DSC_3P_etbz	0,20	2,67	48,42	8,41

(\*) – L/mol



A Figura 4-21 apresenta uma comparação entre os valores de concentração de estireno observados e previstos para um dos modelos simplificados de LH\_3P\_etbz apresentados na Tabela 4-14.



**Figura 4-21:** Ajuste do modelo D\_DSC\_3P\_etbz.

Para o modelo ND\_DSC\_3P\_etbz, não houve convergência do programa *Estima* para nenhum conjunto de faixas de busca testado, como foi observado para o modelo ND\_DSC\_3P, o qual considerou a parcela de adsorção do hidrogênio, e para o modelo D\_DSC\_3P\_etbz. Esse resultado não representa o esperado, uma vez que os modelos ND\_DSC\_3P\_etbz e D\_DSC\_3P\_etbz apresentam uma diferença pouco significativa para provocar dificuldades numéricas (uma raiz quadrada sobre a concentração do hidrogênio).

Na literatura, são encontrados poucos trabalhos sobre a modelagem cinética de hidrogenação de compostos orgânicos, o que dificulta a avaliação dos parâmetros encontrados.

Para um modelo dissociativo considerando sítios catalíticos distintos, ZHOU *et al.* (2010) obtiveram parâmetros (fator pré-exponencial e calor de adsorção) a partir de dados experimentais medidos entre 40 e 70 °C. Extrapolando esses parâmetros para a temperatura empregada neste trabalho (80°C), as constantes de equilíbrio de adsorção de estireno e hidrogênio obtidas por ZHOU *et al.* (2010) foram

32 e  $2,05 \cdot 10^{-5}$  L/mol, respectivamente. A discrepância entre esta constante de adsorção de estireno e a obtida neste trabalho para o modelo D\_DSC\_3P (10,28 L/mol) pode ser atribuída à extrapolação realizada para os resultados obtidos por ZHOU *et al.* (2010). Vale ressaltar que o catalisador de paládio empregado por ZHOU *et al.* (2010) foi do tipo *egg-shell*, enquanto no presente trabalho foi Pd10NbAl na forma de pó. Além disso, ZHOU *et al.* (2010) trabalharam com uma mistura de olefinas e não apenas com a hidrogenação de estireno. Em relação ao valor observado para  $K_{H_2}$ , este trabalho apresenta similaridade com o de ZHOU *et al.* (2010), uma vez que a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio foi nula em ambos os casos.

O valor encontrado para  $K_{est}$  no modelo D\_DSC\_3P\_etbz foi 48 L/mol. Esse valor é muito próximo aos encontrados por FRAGA (2011), entre 21 a 42 L/mol para a faixa de temperatura entre 100 e 120°C. Dado que a constante de equilíbrio de adsorção é inversamente proporcional à temperatura, o resultado obtido é coerente com o trabalho de FRAGA (2011).

#### 4.4.3.3 MODELOS DE QUATRO PARÂMETROS

A Tabela 4-16 apresenta as equações matemáticas dos modelos cinéticos com quatro parâmetros.

**Tabela 4-15:** Modelos de quatro parâmetros.

Identificação	Modelagem	$K_{global}$
ND_USC_4P	$(-r_{est}) = \frac{K_{global} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{H_2} C_{H_2} + K_{etbz} C_{etbz})^2}$	$k K_{est} K_{H_2}$
D_USC_4P	$(-r_{est}) = \frac{K_{global} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{est} C_{est} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + K_{etbz} C_{etbz})^3}$	$k K_{est} \sqrt{K_{H_2}}$
ND_DSC_4P	$(-r_{est}) = \frac{K_{global} C_{est} C_{H_2}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2})(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})}$	$k K_{est} K_{H_2}$
D_DSC_4P	$(-r_{est}) = \frac{K_{global} C_{est} \sqrt{C_{H_2}}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})}$	$k K_{est} \sqrt{K_{H_2}}$

A Tabela 4-17 apresenta os resultados obtidos para a estimação dos modelos simplificados de Langmuir-Hinshelwood de quatro parâmetros (LH\_4P) através do programa *Estima*.

**Tabela 4-16:** Resultados obtidos para a estimação de quatro parâmetros.

Identificação	Função Objetivo	$K_{global}$	$K_{est}^{(*)}$	$K_{H_2}^{(*)}$	$k^{(**)}$	$K_{etbz}^{(*)}$
ND_USC_4P	0,13	4,44	3,84	5,29	0,22	0,85
D_USC_4P	0,14	3,95	1,57	1,68	1,94	0,33
ND_DSC_4P		<i>Sem convergência</i>				
D_DSC_4P	0,20	2,78	50,27	0	-	8,83

(\*) - L/mol

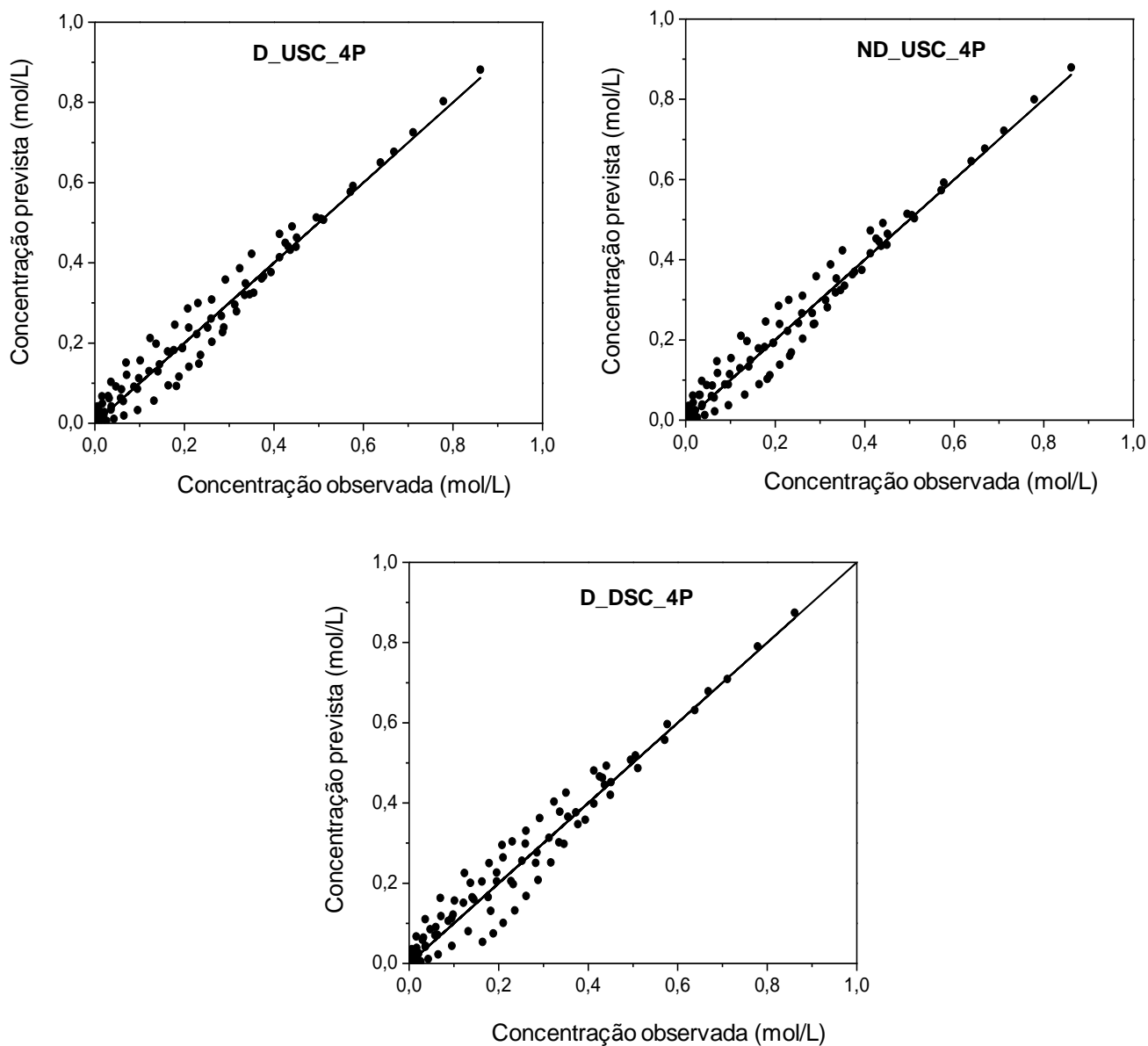
(\*\*) - mol/(g<sub>pd</sub> min)

Para o modelo ND\_DSC\_4P, não houve convergência do programa *Estima* para nenhum conjunto de faixas de busca avaliado. Novamente, esse resultado não representa o esperado, uma vez que os modelos ND\_DSC\_4P e D\_DSC\_4P apresentam uma diferença pouco significativa para provocar dificuldades numéricas.

De acordo com as Tabelas 4-13 e 4-17, a introdução de um quarto parâmetro nos modelos de Langmuir-Hinshelwood proporcionou mais uma pequena redução da função objetivo. Os modelos de adsorção em um único sítio catalítico proporcionaram os melhores ajustes aos dados experimentais dentre todos os modelos avaliados, como indicado pelos menores valores da função objetivo. Além disso, esses modelos apresentaram resultados similares para a função objetivo e de mesma ordem de grandeza para os parâmetros estimados. Observa-se que a relação  $K_{est}/K_{etbz}$  em ambos os modelos é praticamente a mesma.

Para o modelo D\_DSC\_4P, a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio foi nula, assim como foi verificado para o modelo de mesmo tipo sem o termo de adsorção do etilbenzeno.

A Figura 4-22 apresenta uma comparação entre os valores de concentração de estireno observados e previstos para os modelos simplificados de LH\_4P apresentados na Tabela 4-16.



**Figura 4-22:** Ajustes dos modelos de LH\_4P.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizado um estudo da reação de hidrogenação de estireno empregando catalisadores de paládio. Foi possível constatar que o catalisador de paládio suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com impregnação de 10% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou maior atividade dentre todos os outros suportes avaliados.

Em seguida, utilizando-se o catalisador mais ativo para a reação de hidrogenação de estireno, foram avaliados os efeitos de temperatura e pressão sobre a taxa inicial de reação. Nesse caso, diferentes condições reacionais foram estudadas com o objetivo de determinar a temperatura e a pressão de reação que proporcionassem a ausência de limitação pela transferência de massa.

Como o esperado, verificou-se que a temperatura foi a variável de maior influência sobre a taxa inicial de reação. A partir dos dados experimentais observados, foi possível estimar a energia de ativação aparente para o modelo de lei de potências através do método integral. A energia de ativação aparente obtida para a hidrogenação de estireno foi 58,6 kJ/mol, similar à encontrada na literatura.

Para a estimação de parâmetros cinéticos, tais como a velocidade específica de reação e as constantes de equilíbrio de adsorção de estireno e hidrogênio, os seguintes modelos cinéticos foram avaliados: lei de potências, Langmuir-Hinshelwood dissociativo e Langmuir-Hinshelwood não dissociativo. Foram utilizadas duas metodologias: a primeira baseada no método das taxas iniciais usado por SCHULZ *et al.* (1996), a partir do rearranjo da equação da taxa inicial, e a segunda baseada na regressão não linear, a partir de um método numérico híbrido. O método das taxas iniciais apresentou resultados pouco confiáveis frente aos encontrados através de regressão não linear. Isto pode ser atribuído à complexidade dos modelos testados e a utilização de todos os pontos experimentais na estimação. Os valores estimados para as constantes de equilíbrio de adsorção de estireno e hidrogênio não puderam ser comparados diretamente devido às diferentes condições reacionais empregadas nos trabalhos encontrados na literatura e escassez dos mesmos. No entanto, pode-se concluir que o modelo de lei de potências foi o que pior se ajustou aos dados experimentais. Modelos de Langmuir-Hinshelwood considerando a adsorção de reagentes e produto num único tipo de sítio catalítico proporcionaram os melhores ajustes, porém com pequena vantagem em relação a modelos que apresentavam apenas o termo de adsorção do estireno.

## 6. SUGESTÕES

Para o desenvolvimento de trabalhos futuros no tema, sugere-se a realização de um número maior de experimentos em diferentes temperaturas, permitindo a obtenção da dependência funcional dos parâmetros em relação à temperatura. Além disso, sugere-se a caracterização do erro experimental com base na obtenção de réplicas, a fim de estimar os intervalos de confiança dos parâmetros.

Sugere-se avaliar o efeito de diferentes suportes e combinações entre eles na proposta de novos catalisadores, com o objetivo de contribuir para a estimação de parâmetros cinéticos levando-se em consideração esse fator. Também sugere-se a inclusão na modelagem cinética de uma equação de balanço do hidrogênio, uma vez que este trabalho considerou constante a concentração de hidrogênio na fase líquida.

Com o intuito de representar mais fielmente a composição típica da gasolina de pirólise, é feita a sugestão de empregar misturas modelo mais complexas, contendo substâncias de diversas classes, como olefinas cíclicas e diolefinas, de forma a verificar a competição entre os compostos orgânicos pelos sítios catalíticos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, B. M. B.; MODESTO, L. F. A. Modelagem cinética da hidrogenação da gasolina de pirólise. Projeto de Final de Graduação, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

ALBERS, P.; PIETSCH, J.; PARKER, P.F. **Poisoning and Deactivation of Palladium Catalysts**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 173 (2001) 275-286.

ANBA. Agência de Notícias Brasil-Árabe – Disponível em <http://www2.anba.com.br/>  
Acesso em Maio de 2013.

ANP. Agência Nacional do Petróleo – Disponível em <http://www.anp.gov.br>.  
Acesso em junho de 2013.

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

CASTAÑO, P.; PAWELEC, B.; FIERRO, J.L.G.; ARANDES, J.M.; BILBAO, J. **Enhancement of Pyrolysis Gasoline Hydrogenation over Pd-promoted Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts**, Fuel 86 (2007) 2262-2274.

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

CHEREMISINOFF, N. P.; ROSENFELD, P. Chapter 1 - The Petroleum Industry. Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production - Best Practices in The Petroleum Industry (2009) 1-97.

DIAS, R.B.; TRAVALLONI, L.; GASPAR, A.B.; SILVA, M.A.P. **Modelagem cinética da hidrogenação de gasolina de pirólise empregando Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. In: Anais do 16º Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão, 2011.

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

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

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

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

GASPAR, A.B.; SANTOS, G.R.; COSTA, R.S.; SILVA, M.A.P. **Hydrogenation of synthetic PYGAS—Effects of zirconia on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 400–405.

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

GODINEZ, C.; CABANES, A.L.; VILORA, G. Experimental study of the front-end selective hydrogenation of steam-cracking C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> mixture, **Chemical Engineering Process** 34 (1995) 459-468.

HOFFER, B.W.; BONNÉ, R.L.C.; VAN LANGEVELD, A.D.; GRIFFITHS, C.; LOK, C.M.; MOULIJN, J.A. **Enhancing the start-up of pyrolysis gasoline hydrogenation reactors by applying tailored ex situ presulfided Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts**, *Fuel* 83 (2004) 1–8.

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

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

KINOSHITA, M.; SAITO, A.; MATSUSHITA, S.; SHIBATA, H.; NIWA, Y. Study of deposit formation mechanism on gasoline injection nozzle. **JSAE Review** 19 (1998) 355–357.

MACHADO, M.A.; SANTOS, M.B. **Cinética de hidrogenação de estireno utilizando catalisador Pd-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Projeto de Final de Graduação, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

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

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

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

NAGPAL, J.M.; JOSHI, G.C.; SINGH, J. Gum forming olefinic precursors in motor gasoline. A model compound study. **Fuel Science and Technology International** 12 (1994) 873–894.



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

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

RAGAINI, V.; TINEI, C. **Upflow Reactor for the Selective Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline: A Comparative Study with Respect to Downflow**, *Applied Catalysis* 10 (1984) 43-51.

RIVERA, V. V. A. **Combustão de metano empregando catalisadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados com nióbia**. Tese de Doutorado, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SCHULZ, E.; KINDERLI, P.; PERRARD, A.; LEMAIRE, M. **Kinetics of the catalytic reduction of 3-alk-1-enyl-thiophene optimization of the operating conditions in a bath reactor**, *Applied Catalysis A: General* 144 (1996) 293-304.

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

SWARIN, S.J.; PERRY, K.L. Determination of conjugated dienes in gasoline by differential pulse polarography. **Analytical Chemistry** 61 (1989) 1502–1504.

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

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

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

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

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

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

## 8. ANEXO

O objetivo deste tópico é apresentar o conjunto de soluções possíveis para os parâmetros obtidos pelo método da taxa inicial, tanto para os dados experimentais divulgados por SCHULZ *et al.* (1996) quanto para os dados experimentais obtidos no presente trabalho.

Cabe ressaltar que foram utilizadas as mesmas variáveis,  $C_{est}$  e  $P_{H_2}$ , no modelo de Langmuir-Hinshelwood não dissociativo com adsorção em um único tipo de sítio catalítico (ND\_USC) para os dados experimentais de ambos os trabalhos, a fim de comparação. A Tabela 8-1 apresenta as equações simplificadas da taxa inicial.

**Tabela 8-1:** Coeficientes da equação do modelo ND\_USC.

Coeficientes lineares	Coeficientes angulares
(1) $\frac{1 + K_{H_2} P_{H_2}}{\sqrt{k K_{est} K_{H_2} P_{H_2}}}$	(3) $\frac{\sqrt{K_{est}}}{\sqrt{k K_{H_2} P_{H_2}}}$
(2) $\frac{1 + K_{est} C_{est}}{\sqrt{k K_{est} K_{H_2} C_{est}}}$	(4) $\frac{\sqrt{K_{H_2}}}{\sqrt{k K_{est} C_{est}}}$

A Tabela 8-2 apresenta os resultados obtidos para a estimação dos modelos simplificados de Langmuir-Hinshelwood, segundo os valores relatados por SCHULZ *et al.* (1996).

**Tabela 8-2:** Conjunto de soluções possíveis para os dados experimentais de SCHULZ *et al.* (1996).

Combinação	$k(**)$	$K_{est}(*)$	$K_{H_2} (***)$
(1), (2), (3)	$1,47 \cdot 10^{-4}$	-0,37	-3,0
	<b><math>6,10 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b>1,46</b>	<b>2,83</b>
(1), (2), (4)	$-2,62 \cdot 10^{-3}$	0,17	-1,26
	<b><math>6,70 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b>1,37</b>	<b>2,54</b>
(1), (3), (4)	$-6,53 \cdot 10^{-4}$	-1,40	2,55
	$-6,53 \cdot 10^{-4}$	0,70	-1,26
	$6,53 \cdot 10^{-4}$	-0,70	-1,26
	<b><math>6,53 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b>1,40</b>	<b>2,55</b>
(2), (3), (4)	$-6,53 \cdot 10^{-4}$	1,46	-2,64
	$-6,53 \cdot 10^{-4}$	0,68	-0,37
	$6,53 \cdot 10^{-4}$	-0,68	-0,37
	<b><math>6,53 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b>1,46</b>	<b>2,64</b>

(\*) -  $L/mol$

(\*\*) -  $mol/(g_{cat} s)$

(\*\*\*) -  $MPa^{-1}$

Os conjuntos de soluções com significado físico foram destacados em negrito. Foi possível observar que todas as combinações das equações forneceram resultados coerentes e próximos entre si. No entanto, o mesmo não ocorre para os resultados obtidos empregando-se os dados experimentais do presente trabalho. A Tabela 8-3 apresenta os resultados obtidos neste trabalho para a estimação dos modelos simplificados de Langmuir-Hinshelwood.

**Tabela 8-3:** Conjunto de soluções possíveis para os dados experimentais do presente trabalho.

Combinação	$k^{(**)}$	$K_{est}^{(*)}$	$K_{H_2}^{(***)}$
(1), (2), (3)	185,38	-0,94	-0,26
(1), (2), (4)	29097,8	-0,04	-0,23
(1), (3), (4)	-519,50	2,32	-0,23
	-519,50	-2,32	-0,23
(2), (3), (4)	-519,50	-0,94	0,09
	519,50	-0,94	-0,09

(\*) -  $L/mol$

(\*\*) -  $mol/(g_{Pd} \text{ min})$

(\*\*\*) -  $MPa^{-1}$

Para qualquer combinação de equações, este trabalho não obteve nenhuma solução com significado físico para os parâmetros envolvidos. Sendo assim, foi possível constatar que a adequação do modelo através do método das taxas iniciais é altamente dependente dos dados experimentais, não apresentando resultados confiáveis para o presente trabalho. Com o intuito de estimar as constantes por meio de um método mais robusto, empregou-se um procedimento numérico híbrido de regressão não linear através do programa *Estima*.