



**Avaliação de modelos cinéticos para
hidrogenação de estireno utilizando
catalisador Pd/Nb₂O₅-Al₂O₃**

Gabriela Teixeira Justino

Projeto Final de Curso

Orientadores

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

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Agosto de 2015

AVALIAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS PARA HIDROGENAÇÃO DE ESTIRENO UTILIZANDO CATALISADOR Pd/Nb₂O₅-Al₂O₃

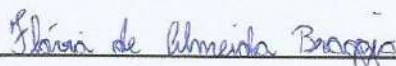
Gabriela Teixeira Justino

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química.

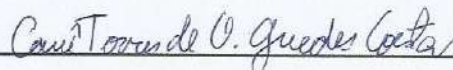
Aprovado por:



Leonardo Travalloni, D.Sc.

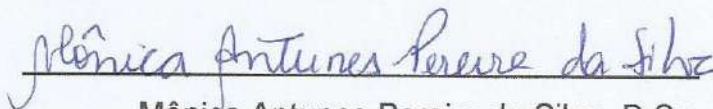


Flávia de Almeida Braggio, Eng.

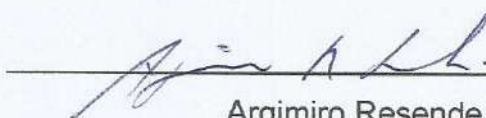


Cauê Torres de Oliveira Guedes Costa, M.Sc.

Orientado por:



Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.



Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2015

Justino, Gabriela Teixeira.

Avaliação de modelos cinéticos para hidrogenação de estireno utilizando catalisador Pd/Nb₂O₅-Al₂O₃ /Gabriela Teixeira Justino. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.

x, 56 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva e Argimiro Resende Secchi.

1. Hidrogenação. 2. PYGAS. 3. Modelagem cinética. 4. Projeto Final. (Graduação – EQ/UFRJ). 5. Mônica Antunes Pereira da Silva, Argimiro Resende Secchi.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me deu forças para superar os desafios encontrados durante a minha jornada no curso de engenharia química.

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

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

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

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

Agradeço ao CNPq, pelo apoio financeiro.

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

AVALIAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS PARA HIDROGENAÇÃO DE ESTIRENO UTILIZANDO CATALISADOR Pd/Nb₂O₅-Al₂O₃

Gabriela Teixeira Justino

Agosto, 2015

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

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

A gasolina de pirólise é um subproduto da pirólise da nafta de petróleo. É composta majoritariamente por aromáticos do grupo BTX (benzeno, tolueno e xilenos), estando também presentes estireno e mono e diolefinas. Como possui alto nível de octanagem, a gasolina de pirólise pode ser inserida no *pool* da gasolina. Contudo, sua utilização é dificultada pela presença de compostos formadores de goma, os quais são removidos através de hidrogenação. O estireno foi utilizado como molécula modelo por ser um dos componentes menos reativos a serem removidos da gasolina de pirólise. Os experimentos foram realizados em reator batelada a temperatura e pressão constantes, variando-se a pressão e a temperatura utilizadas a cada experimento nas faixas de 16–56 bar e 60–100 °C, respectivamente. Estas condições foram selecionadas para reduzir os efeitos difusivos. Modelos de lei de potências e de Langmuir-Hinshelwood foram utilizados para descrever a hidrogenação de estireno empregando o catalisador Pd/Nb₂O₅-Al₂O₃. Foram utilizadas hipóteses que consideram a adsorção do hidrogênio dissociativa e não dissociativa para os modelos de Langmuir-Hinshelwood, também observando a existência de um ou dois tipos de sítios catalíticos. Para avaliação dos modelos cinéticos foram utilizados os *softwares* MATLAB e EMSO. Os parâmetros dos modelos cinéticos foram estimados usando os métodos de busca aleatória adaptativa para busca global e dos poliedros flexíveis para refinamento da solução. O modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood que propõe a adsorção de hidrogênio e compostos orgânicos no mesmo tipo de sítio e considera a adsorção do hidrogênio dissociativa resultou em um melhor ajuste aos dados experimentais para a hidrogenação de estireno e estimou a energia de ativação aparente da reação em 23 kJ/mol.

Abstract of the Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer.

EVALUATION OF KINETIC MODELS FOR STYRENE HYDROGENATION OVER Pd/Nb₂O₅-Al₂O₃ CATALYST

Gabriela Teixeira Justino

August, 2015

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

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Pyrolysis gasoline is a fraction obtained from pyrolysis of naphtha. Its composition includes mainly aromatic hydrocarbons from the BTX group (benzene, toluene and xylene), but mono and diolefins are also present. As it has a high octane number, pyrolysis gasoline can be included in commercial gasoline. However, the presence of gum-forming compounds hampers its use. These compounds must be removed previously through hydrogenation. Styrene was used as a representative molecule because it is one of the less reactive compounds that need to be removed from pyrolysis gasoline. The experiments were carried out in a batch reactor in constant temperature and pressure. The conditions used in each experiment varied between 16 – 56 bar and 60 – 100 °C for pressure and temperature, respectively. These conditions were selected to reduce diffusive effects. Kinetic models based on power law and Langmuir-Hinshelwood were tested as description for styrene hydrogenation over Pd/Nb₂O₅-Al₂O₃ catalyst. The evaluations included Langmuir-Hinshelwood models that consider dissociative and non-dissociative the adsorption of hydrogen. Models considering the existence of one or two kinds of catalytic site were also observed. For the estimation, the softwares MATLAB and EMSO were used. The methods of adaptative random search (for global search) and simplex (for refining the solution) were used to estimate the kinetic parameters. The Langmuir-Hinshelwood model that proposes the adsorption of hydrogen and organic compounds on the same kind of catalytic site and considers dissociative the hydrogen adsorption was the best fit to the experimental data and estimated the activation energy as 23 kJ/mol.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. OBTENÇÃO DA GASOLINA DE PIRÓLISE	3
2.2. HIDROTRATAMENTO DA GASOLINA DE PIRÓLISE	4
2.3. CATALISADORES	5
2.4. ESTUDOS CATALÍTICOS	6
3. MATERIAIS E MÉTODOS	10
3.1. TESTES CATALÍTICOS	10
3.1.1 Catalisadores de paládio	10
3.1.2 Reagentes	10
3.1.3 Descrição da unidade	12
3.1.4 Procedimento experimental	14
3.2. MODELAGEM CINÉTICA	15
3.2.1 Modelos de Lei de potências	15
3.2.2 Modelos de Langmuir-Hinshelwood	16
3.2.3 Efeito da Temperatura	24
3.3. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. MODELOS CINÉTICOS COM INFLUÊNCIA DE PRESSÃO E CONCENTRAÇÃO DE ESTIRENO	29
4.2. MODELOS CINÉTICOS COM INFLUÊNCIA DE TEMPERATURA, PRESSÃO E CONCENTRAÇÃO DE ESTIRENO	36
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	41
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
7. ANEXO	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1: Esquema simplificado de HDT da gasolina de pirólise (adaptado de FRAGA, 2009).	5
Figura 3-1: Reação de hidrogenação de estireno a etilbenzeno.	11
Figura 3-2: Esquema do processo de purificação de estireno (adaptado de VALE, 2013).	11
Figura 3-3: Unidade de reação.	12
Figura 3-4: Esquema simplificado da unidade de reação.	13
Figura 4-1: Ajuste dos modelos de lei de potências aos dados experimentais.	30
Figura 4-2: Ajuste dos modelos de Langmuir-Hinshelwoodde 4 parâmetros aos dados experimentais.	33
Figura 4-3: Ajuste dos modelos de Langmuir-Hinshelwood analisados a diferentes temperaturas aos dados experimentais.	38

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1: Composição típica da gasolina de pirólise. _____	3
Tabela 2-2: Energia de ativação da hidrogenação de estireno. _____	9
Tabela 3-1: Planejamento experimental. _____	15
Tabela 3-2: Modelos cinéticos de lei de potências avaliados. _____	16
Tabela 3-3: Hipóteses utilizadas nos modelos Langmuir-Hinshelwood. _____	16
Tabela 3-4: Simplificações utilizadas nos modelos Langmuir-Hinshelwood. _____	17
Tabela 3-5: Mecanismo da reação admitindo um único tipo de sítio catalítico. _____	17
Tabela 3-6: Equações de taxa para reação em um único tipo de sítio catalítico. _____	19
Tabela 3-7: Mecanismo da reação admitindo em dois tipos de sítio catalítico e adsorção do hidrogênio não dissociativa. _____	20
Tabela 3-8: Equações de taxa para reação admitindo dois tipos de sítio catalítico e adsorção do hidrogênio não dissociativa. _____	21
Tabela 3-9: Mecanismo da reação admitindo dois tipos de sítio catalítico e adsorção do hidrogênio dissociativa. _____	22
Tabela 3-10: Equações da taxa para reação admitindo dois tipos de sítio catalítico e adsorção do hidrogênio dissociativa. _____	24
Tabela 3-11: Modelos cinéticos avaliados. _____	25
Tabela 3-12: Concentrações de hidrogênio na fase líquida. _____	28
Tabela 4-1: Resultados para os modelos de lei de potências. _____	29
Tabela 4-2: Resultados para os modelos LH de dois parâmetros. _____	30
Tabela 4-3: Resultados para os modelos LH de 3 parâmetros com K_{H_2} igual a zero. _____	31
Tabela 4-4: Resultados para os modelos LH de 3 parâmetros com K_{etbz} igual a zero. _____	32
Tabela 4-5: Resultados para os modelos LH de 4 parâmetros. _____	32

Tabela 4-6: Comparação entre parâmetros estimados e obtidos por VALE (2013).	35
Tabela 4-7: Resultado dos modelos de Langmuir-Hinshelwood com K_{H_2} igual a zero.	36
<hr/>	
Tabela 4-8: Resultado dos modelos de Langmuir-Hinshelwood de oito parâmetros.	36
Tabela 4-9: Calores de adsorção e energia de ativação aparente.	39
Tabela 4-10: Constantes de equilíbrio de adsorção do estireno e do H_2 a 80°C.	40

NOMENCLATURA

Símbolo	Descrição
S	sítio catalítico ativo livre
S'	sítio catalítico ativo livre para adsorção de hidrogênio
Est	estireno livre na fase líquida
$Etbz$	etilbenzeno livre na fase líquida
θ	intermediário de reação livre na fase líquida
$Est \cdot S$	estireno adsorvido no sítio catalítico
$Etbz \cdot S$	etilbenzeno adsorvido no sítio catalítico
$H \cdot S$	hidrogênio adsorvido no sítio catalítico
$\theta \cdot S$	intermediário de reação adsorvido no sítio catalítico
γ	coeficiente estequiométrico do sítio ativo no qual ocorre adsorção do hidrogênio
$(-r_{est})_{ads}$	taxa de adsorção de estireno
$(-r_{H_2})_{ads}$	taxa de adsorção de hidrogênio
$(-r_{etbz})_{des}$	taxa de dessorção de etilbenzeno
$(-r_{\theta})_{des}$	taxa de dessorção do intermediário de reação
k_i	velocidade específica de adsorção do reagente ou produto i
k'_i	velocidade específica de dessorção do reagente ou produto i
K_i	constante de equilíbrio de adsorção do reagente ou produto i
C_i	concentração do reagente ou produto i na fase líquida
$C_{i \cdot S}$	concentração do reagente ou produto i adsorvido nos sítios catalíticos
C_S	concentração de sítios ativos livres no catalisador
C_t	concentração de sítios ativos totais no catalisador
LH	modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood

1. INTRODUÇÃO

Conforme as informações divulgadas pelo Ministério de Minas e Energia em 2014, o crescimento da demanda energética brasileira é estimado a uma taxa média de 2,2% ao ano até 2050 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2014). Além disso, capacidade de refino da Petrobras 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.

Após a extração e o tratamento nos campos de produção, o petróleo é submetido ao processo de refino, no qual é fracionado e transformado em seus derivados, para atender à demanda do mercado. Durante o refino, o petróleo passa por separação em torres de destilação, obtendo-se diversas frações, como: gás natural, gás de cozinha (GLP), nafta, querosene, óleos combustíveis e lubrificantes, entre outros. A nafta recebe destaque devido à diversidade de possíveis aplicações 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, tendo por objetivo explorar suas propriedades químicas, para obter olefinas monoméricas com alto valor agregado. A gasolina de pirólise (PYGAS) é um subproduto energeticamente relevante obtido a partir da pirólise da nafta de petróleo. É composta por hidrocarbonetos na faixa de C5-C12. Sua composição é majoritariamente de aromáticos do grupo chamado BTX (benzeno, tolueno e xilenos), tendo também considerável presença de estireno e mono e diolefinas. O alto nível de octanagem dessa mistura leva à sua inserção no *pool* da gasolina comercial (NIJHUIS *et al.*, 2003; CASTAÑO *et al.*, 2007).

Entretanto, a existência de compostos formadores de goma na gasolina de pirólise, em sua maioria estireno e dienos (cerca de 15% em massa), gera problemas à sua utilização no *pool* da gasolina (NIJHUIS *et al.*, 2003). Além disso, mudanças na legislação ambiental no país exigem menores níveis de hidrocarbonetos aromáticos na gasolina, tornando imprescindível a remoção desses compostos antes da utilização (GASPAR *et al.*, 2008).

A melhor forma de remoção desses compostos indesejados é sua hidrogenação, a qual ocorre em duas etapas. No primeiro estágio, é realizada a hidrogenação seletiva de estireno e diolefinas em condições moderadas. São

empregados catalisadores de paládio. Já no segundo estágio, são removidos os compostos sulfurados e hidrogenadas as mono-olefinas, utilizando condições mais severas de temperatura. Utilizam-se catalisadores como $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$, que são regeneráveis (CHENG *et al.*, 1986; GASPAR *et al.*, 2008; MEDEIROS *et al.*, 2007).

Ainda na primeira etapa, nota-se que a hidrogenação de mono-olefinas é muito pouco significativa, visto que a seletividade para a adsorção nos sítios catalíticos do paládio é muito maior para as diolefinas em relação às mono-olefinas. Sendo assim, a hidrogenação das mono-olefinas só ocorre após a redução na concentração das diolefinas (KAMINSKY, 2004).

Portanto, o conhecimento das taxas de reação permite compreender o comportamento do processo de hidrogenação da gasolina de pirólise, sendo fundamental para a indústria petrolífera. Assim, é possível obter informações importantes para a produção de combustíveis com menores teores de compostos insaturados.

O objetivo deste trabalho foi avaliar modelos cinéticos que melhor descrevessem a hidrogenação do estireno, composto mais refratário presente na gasolina de pirólise. Os parâmetros cinéticos dos modelos foram estimados e comparados aos reportados na literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, são expostos o processo de obtenção e de hidrotreamento da gasolina de pirólise, os catalisadores empregados na sua hidrogenação e estudos catalíticos encontrados na literatura.

2.1. OBTENÇÃO DA GASOLINA DE PIRÓLISE

A nafta petroquímica é o componente leve do petróleo, sendo constituída por hidrocarbonetos com faixa de destilação próxima à da gasolina (30 a 220°C). Esses compostos, por possuírem elevada saturação, são pouco reativos.

A pirólise consiste na decomposição dos hidrocarbonetos saturados a elevadas temperaturas na presença de vapor d'água, juntamente com as reações entre radicais livres para a formação de compostos insaturados de interesse econômico (ZDONIK *et al.*, 1966). Os principais produtos da pirólise da nafta são o etileno, o propileno, as olefinas C4 e a gasolina de pirólise. Essas substâncias possuem uma enorme variedade de aplicações e são consideradas a base da indústria química (WITTCOFF *et al.*, 2004). Geralmente, os rendimentos de olefinas e gasolinas de pirólise são aproximadamente 35,4% e 16,1% m/m (CASTAÑO *et al.*, 2006).

A gasolina de pirólise, como dito anteriormente, é constituída por olefinas e alto teor de aromáticos, em especial, os do grupo BTX (benzeno, xileno e tolueno). Sua composição típica apresenta quantidades significativas de dienos conjugados (estireno, 1,3-pentadieno, isopreno, ciclopentadieno e dicitopentadieno), além dimetilciclopentadieno, metilestireno, fenilciclopenteno e fenilmetilciclopenteno. Sendo assim, essa carga é altamente instável (CHENG *et al.*, 1986). A Tabela 2-1 apresenta a composição típica de gasolina de pirólise.

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

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

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

A gasolina de pirólise apresenta em sua composição compostos instáveis, principalmente estireno e dienos, os quais podem facilmente sofrer reações de oxidação, polimerização e formação de gomas (MEDEIROS *et al.*, 2007; ROJAS e ZEPPIERI, 2014). Então, antes de ser empregada em processamentos posteriores, deve passar por uma etapa de estabilização, realizada através do hidrotreatamento.

2.2. HIDROTRATAMENTO DA GASOLINA DE PIRÓLISE

O hidrotreatamento para estabilização da gasolina de pirólise ocorre em duas etapas. Na primeira, é realizada a hidrogenação seletiva das espécies mais reativas, objeto de estudo deste trabalho. A reação ocorre em fase líquida e alcança conversão de aproximadamente 90%. Para evitar a desativação do catalisador, a temperatura e a pressão devem ser controladas e mantidas em condições de baixa severidade, evitando a formação de goma e coque.

Neste estágio, é normalmente empregado um reator de leito gotejante operando de modo adiabático. O reator é formado por um leito fixo de partículas de catalisador sólido, através do qual escoam duas correntes em fluxo co-corrente, uma gasosa e outra líquida (HIGHFILL *et al.*, 2001). A faixa de pressão utilizada é de 20 a 40 bar, em temperaturas de 50 a 130 °C e velocidade espacial entre 1,5 e 5 h⁻¹ (MEDEIROS *et al.*, 2007).

Os catalisadores para essa etapa geralmente empregam metais do grupo VIII suportados em alumina. Em razão de sua alta atividade, costuma-se optar por catalisadores à base de paládio (ZENG *et al.*, 2009). Os catalisadores de níquel necessitam de temperaturas mais altas para sua redução e são menos reativos quando comparados aos catalisadores de paládio (ENACHE *et al.*, 2005), mas são mais baratos e mais resistentes à desativação por enxofre. Nessa fase, a adsorção competitiva entre os compostos da gasolina de pirólise previne uma grande hidrogenação das mono-olefinas e aromáticos, favorecendo diolefinas e acetilênicos (KAMINSKY, 2004).

O segundo estágio, por sua vez, busca a conversão das mono-olefinas e aromáticos (MOSTOUFI *et al.*, 2005) para posterior remoção em coluna estabilizadora, sendo possível também a hidrogenação das diolefinas remanescentes. Ele é normalmente realizado em reatores de leito fixo de dois compartimentos, também operando de modo adiabático. No primeiro compartimento,

ocorre a hidrogenação de olefinas com 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 também estão na faixa de 20 a 40 bar, como na primeira etapa. A temperatura, contudo, é mais elevada. A reação ocorre em fase vapor com temperatura de entrada acima de 230 °C.

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

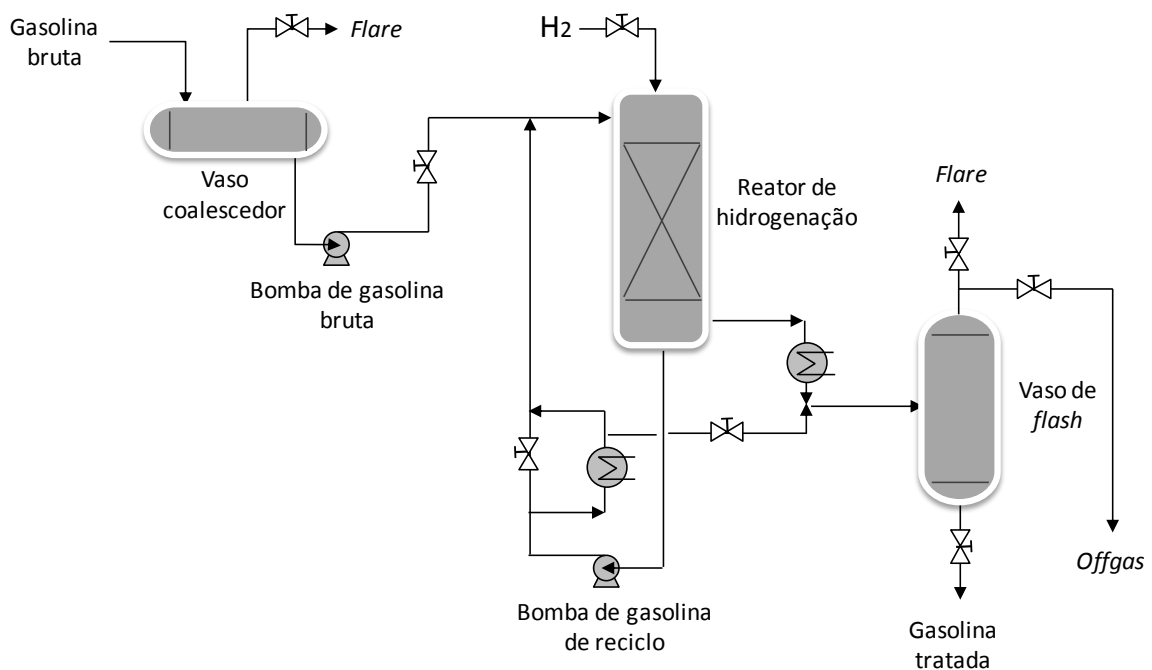


Figura 2-1: Esquema simplificado de HDT da gasolina de pirólise (adaptado de FRAGA, 2009).

Estudos catalíticos a respeito de ambos os estágios são fundamentais para a otimização do processo, determinando condições operacionais que permitam obter o máximo rendimento do processo e melhorar a qualidade e valor agregado do produto (KAMINSKY, 2004).

2.3. CATALISADORES

A união de características como resistência mecânica, seletividade e atividade é necessária para o bom desempenho do catalisador e baixa formação de goma durante o processo de hidrogenação da gasolina de pirólise (FARIA, 2011).

Atualmente, os principais catalisadores empregados no processo são à base de níquel ou paládio suportados em alumina comercial. Os catalisadores à base de níquel se destacam devido ao menor preço e alta resistência à água. Contudo, o paládio apresenta maior reatividade química, possibilitando o uso de condições reacionais mais brandas para sua redução (ENACHE *et al.*, 2005). Além disso, ao serem submetidos a maiores temperaturas durante a redução, os catalisadores de níquel se tornam menos ativos, diminuindo a eficiência da hidrogenação (PAWELEC *et al.*, 2007). Logo, é necessário o uso de maiores quantidades de catalisadores à base de níquel no processo de hidrotreamento catalítico (HOFFER *et al.*, 2004).

Os catalisadores de paládio suportados em alumina são os mais empregados. Apesar disso, esses catalisadores sofrem desativação irreversível por espécies como arsênio e mercúrio, os quais podem ocasionalmente ser encontrados em pequenas quantidades na gasolina de pirólise. Portanto, recomenda-se o uso de correntes de gasolina de pirólise provenientes de naftas pré-tratadas para a remoção das espécies responsáveis pelo envenenamento (FARIA, 2011).

Em trabalho recente, VALE (2013) observou que alterações na composição do suporte, com adição de nióbia, modificam significativamente a atividade do catalisador de paládio. Verificou-se que os catalisadores de paládio suportados em 10% nióbia / 90% alumina proporcionavam melhores conversões que os suportados apenas em alumina para as condições de temperatura e pressão analisadas.

2.4. ESTUDOS CATALÍTICOS

Em trabalho de NIJHUIS *et al.* (2003), catalisadores de paládio suportados em alumina (Engelhard H5426U 0,5% e 0,4% m/m Pd) foram empregados para estimativa de parâmetros cinéticos da hidrogenação de estireno. Avaliaram-se os efeitos de temperatura e pressão. Os experimentos foram realizados em diversas temperaturas e pressão 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 primeira ordem em relação ao hidrogênio, enquanto para altas pressões o modelo de Langmuir–Hinshelwood descreveu melhor os dados experimentais considerando a adsorção não dissociativa do hidrogênio.

A hidrogenação da gasolina de pirólise empregando catalisadores bifuncionais de metais nobres e seminobres (Pt, Pd, Ir, Ni), suportados em zeólita HY foi estudada por CASTAÑO *et al.* (2006). Os experimentos foram conduzidos em um reator de leito fixo contínuo de fluxo descendente, na pressão de 50 bar, temperaturas na faixa de 350 a 450 °C e WHSV de 4 h⁻¹. Nesse trabalho, além da redução das olefinas, as condições de operação levaram também à redução de aromáticos. O catalisador à base de irídio se mostrou o mais ativo dentre os avaliados.

ZHOU *et al.* (2007) avaliaram a cinética da hidrogenação seletiva da gasolina de pirólise utilizando catalisador comercial de paládio suportado em alumina. Para representar a gasolina de pirólise, foi utilizada uma mistura modelo composta por estireno (5% m/m), ciclopentadieno (5% m/m), 1-hexeno (3% m/m) e, como solvente, n-heptano (87% m/m). Foram avaliados os efeitos de temperatura e pressão nas faixas de 40 a 70 °C e 2 a 5 MPa, respectivamente. O modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood de duplo sítio e com adsorção dissociativa do hidrogênio analisado representou bem os dados experimentais. A energia de ativação estimada para a hidrogenação de estireno foi de 26,03 kJ/mol.

A eficiência do uso de catalisadores à base de paládio (1% m/m) suportados em ZrO₂ e ZrO₂/Al₂O₃ foi avaliada por GASPAR *et al.*, (2008) na hidrogenação de gasolina de pirólise. 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 1,7-octadieno (6,0%v/v), 1-octeno (1,8%v/v), estireno (8,5%v/v), dicitoclopentadieno (0,8%v/v) e tolueno como solvente. Verificou-se que os catalisadores apresentaram comportamentos distintos devido à dispersão de paládio e redutibilidade com H₂. 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 baixa interação em comparação com a alumina pura. O catalisador que apresentou a maior dispersão metálica foi o Pd/Al₂O₃, sendo o mais ativo.

FRAGA (2009) desenvolveu um modelo matemático para a hidrogenação de gasolina de pirólise, com a intenção identificar os principais problemas operacionais existentes no processo e determinar possíveis soluções. O estireno foi utilizado

como molécula modelo da gasolina de pirólise. O modelo matemático exposto descreveu um reator tubular adiabático clássico com dispersão axial. Utilizando medidas de uma planta industrial, os parâmetros que descrevem o sistema foram determinados. Elevadas correlações foram observadas durante a etapa de estimação dos parâmetros. O parâmetro energia de ativação teve seu valor estimado entre 25 e 53 kJ/mol, e a constante de equilíbrio de adsorção do estireno, entre 21 e 42 L/mol para modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood considerando dois tipos de sítio catalítico e adsorção de hidrogênio não dissociativa.

ZENG *et al.* (2009) estudaram a hidrogenação de estireno conduzida em reator semibatelada com agitação. O catalisador utilizado foi de paládio suportado em titânia macro-mesoporosa e as condições de temperatura e pressão foram de 40 a 60 °C e de 20 a 40 bar. A mistura reacional era constituída de estireno (8,5% m/m) e n-hexano (91,5% m/m) como solvente. Resultados mostraram que o catalisador estudado exibiu uma atividade catalítica maior para a hidrogenação de estireno do que um catalisador Pd/TiO₂ de referência, em razão da menor resistência difusional das espécies dentro do catalisador, causada pela sua estrutura bem definida.

ZHOU *et al.* (2010) estudaram a cinética da hidrogenação da gasolina de pirólise. Dessa vez, o catalisador empregado apresentava morfologia *egg-shell* e foi proposto um modelo matemático representativo de limitações difusionais intrapartícula. Foi proposto um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood para representar a reação. As condições experimentais e mistura reacional utilizadas foram as mesmas empregadas no trabalho anterior (ZHOU *et al.*, 2007). O modelo proposto representou bem os dados experimentais e a energia de ativação estimada para a hidrogenação do estireno foi de 30,72 kJ/mol. Foi observada a competição pelos sítios catalíticos que favorece a hidrogenação de diolefinas em detrimento dos outros compostos.

No trabalho de DIAS *et al.* (2011) foi realizado um estudo cinético da reação de hidrogenação de quatro misturas modelo representativas da gasolina de pirólise, contendo estireno, 1,7-octadieno e ciclodieno. 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/Al₂O₃ (0,7% m/m). Observou-se que, para todas as misturas, a hidrogenação de mono-olefinas alifáticas é inibida pela presença de diolefinas, favorecendo a hidrogenação de 1,7-

octadieno e ciclodienos. Tanto o modelo de lei de potências quanto o modelo de Langmuir-Hinshelwood considerando dissociativa a adsorção do hidrogênio avaliados ajustaram bem os dados experimentais.

ABREU e MODESTO (2013) avaliaram diferentes modelos cinéticos do tipo lei de potências e Langmuir-Hinshelwood através da hidrogenação de uma mistura modelo representativa da gasolina de pirólise. Foram utilizadas soluções de estireno em tolueno, além de quatro misturas modelo com diferentes proporções de estireno, dicitopentadieno e 1,7-octadieno. Constatou-se que, em ambos os casos, os modelos cinéticos do tipo lei de potências não representaram satisfatoriamente os dados experimentais. Os modelos de Langmuir-Hinshelwood se mostraram mais adequados sendo o modelo duplo sítio e adsorção de hidrogênio dissociativa o que melhor descreveu os dados experimentais para a hidrogenação de estireno com energia de ativação aparente de 128 kJ/mol.

A Tabela 2-2 apresenta os valores expostos ao longo desta seção encontrados na literatura para a energia de ativação aparente da hidrogenação de estireno. Compararam-se os resultados obtidos neste trabalho com a literatura, com base nesses valores.

Tabela 2-2: Energia de ativação da hidrogenação de estireno.

Trabalho	E (kJ/mol)	Tipo de modelo¹
NIJHUIS <i>et al.</i> (2003)	27,0	LH não dissociativo, duplo sítio
ZHOU <i>et al.</i> (2007)	26,03	LH dissociativo, duplo sítio
FRAGA (2009)	25,0 – 53,0	LH não dissociativo, duplo sítio
ZHOU <i>et al.</i> (2010)	30,72	LH dissociativo, duplo sítio
ABREU e MODESTO (2013)	128	LH dissociativo, duplo sítio

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. TESTES CATALÍTICOS

3.1.1 CATALISADORES DE PALÁDIO

Os catalisadores de paládio normalmente utilizados para hidrogenação da gasolina de pirólise são suportados em alumina. Contudo, foi observado no estudo de VALE (2013) que o catalisador de paládio suportado em alumina parcialmente recoberta com nióbia (10% m/m) apresentou maiores conversões que o catalisador de paládio suportado apenas em alumina.

Neste trabalho, portanto, foi utilizado o catalisador Pd/Nb₂O₅-Al₂O₃. Sua composição química foi avaliada por fluorescência de raios X sendo o teor de paládio de 0,98% m/m e o de nióbia de 8,72% m/m. A dispersão de paládio avaliada pela quimissorção de hidrogênio foi igual a 13,0%. A área específica e o volume de poros determinados por adsorção de N₂ foram 179 m²/g e 0,47 cm³/g, respectivamente. O catalisador foi sintetizado e caracterizado por RIVERA (2005).

3.1.2 REAGENTES

A gasolina de pirólise apresenta grande diversidade em sua composição química. Em virtude disso, diversos trabalhos utilizam misturas modelo para simplificar os estudos catalíticos. Essas misturas modelo são constituídas por moléculas representativas das diferentes famílias de compostos presentes na gasolina de pirólise (CHENG *et al.*, 1986; GODINEZ *et al.*, 1995; MACHADO e SANTOS, 2011).

Neste trabalho, para representar a gasolina de pirólise, foi utilizada uma solução de estireno em tolueno. O estireno em particular foi selecionado como molécula-modelo da gasolina de pirólise por ser um de seus componentes menos reativos para hidrogenação (NIJHUIS *et al.*, 2003; GASPAR *et al.*, 2008; ZENG *et al.*, 2009). O tolueno foi escolhido como solvente por sua estabilidade química nas condições experimentais, não causando nenhuma interferência na reação. A reação de hidrogenação do estireno está apresentada na Figura 3-1.

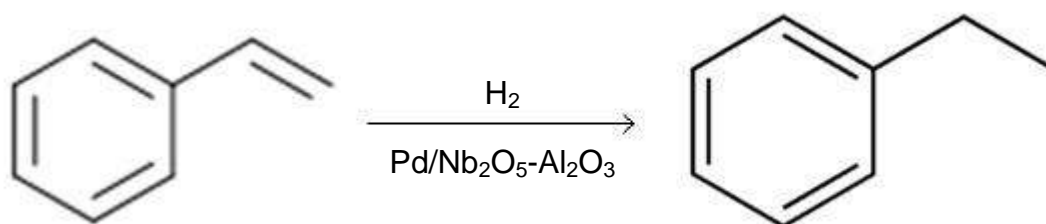


Figura 3-1: Reação de hidrogenação de estireno a etilbenzeno.

Certos compostos altamente reativos, durante seu período de estocagem, podem formar oligômeros, cuja formação é minimizada por aditivos estabilizantes. Contudo, tais aditivos podem, muitas vezes, envenenar o catalisador e interferir em sua atividade (HOFFER *et al.*, 2004). No caso do estireno, o aditivo presente é o 4-terc-butil-catecol.

A remoção do estabilizante foi feita imediatamente antes à reação através da passagem de 15 mL de estireno por um leito de alumina (cerca de 3,00 g) sob fluxo de nitrogênio (GASPAR *et al.*, 2008; HOFFER *et al.*, 2004). A alumina havia sido previamente calcinada em mufla a 500 °C por 4 horas. Um esquema dessa etapa de purificação pode ser visualizado na Figura 3-2.

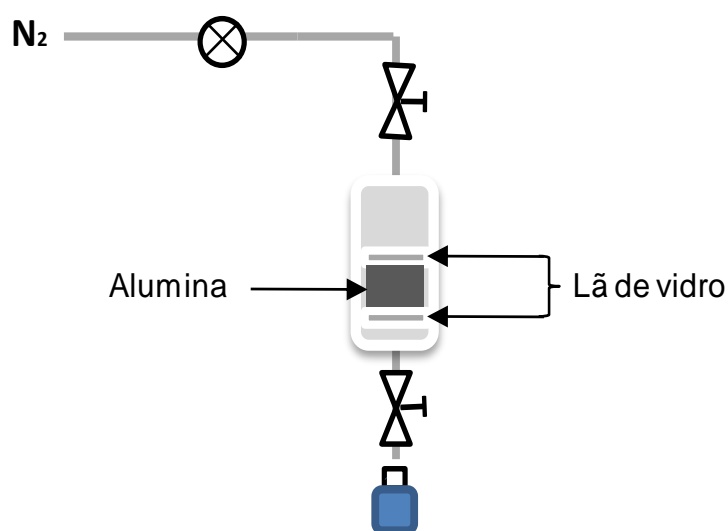


Figura 3-2: Esquema do processo de purificação de estireno (adaptado de VALE, 2013).

O tolueno, empregado como solvente, foi purificado para a remoção de água, pois esta desativa o catalisador, reduzindo a taxa de reação (WOLFFENBUTTEL *et al.*, 2001). Foram utilizadas peneiras moleculares 4Å de 4 a 8 mesh previamente calcinadas em mufla a 500 °C por 4 horas.

Após os pré-tratamentos de estireno e de tolueno, foram preparadas soluções de estireno com concentração variando entre 0,3 e 0,8 mol/L. O preparo da solução de estireno foi realizado antes de cada teste catalítico (GASPAR *et al.*, 2008; HOFFER *et al.*, 2004; ZENG *et al.*, 2009; ZHOU *et al.*, 2010; VALE, 2013).

3.1.3 DESCRIÇÃO DA UNIDADE

As reações de hidrogenação foram realizadas em um reator batelada de 160 mL (Parr Instruments), com agitador mecânico, controle de pressão e aquecedor elétrico com programador de temperatura (Therma). Os gases N₂ e H₂ de ultra pureza eram alimentados ao reator sem purificação prévia e suas linhas possuíam válvulas reguladoras de baixa e alta pressão, respectivamente.

A unidade possuía um vaso de aço inox de 150 mL, conectado diretamente à linha de nitrogênio, para a adição da mistura reacional. Tal fato possibilitava a purga da mistura líquida ainda no vaso, evitando a entrada de ar no reator, visto que o oxigênio é prejudicial à atividade do catalisador.

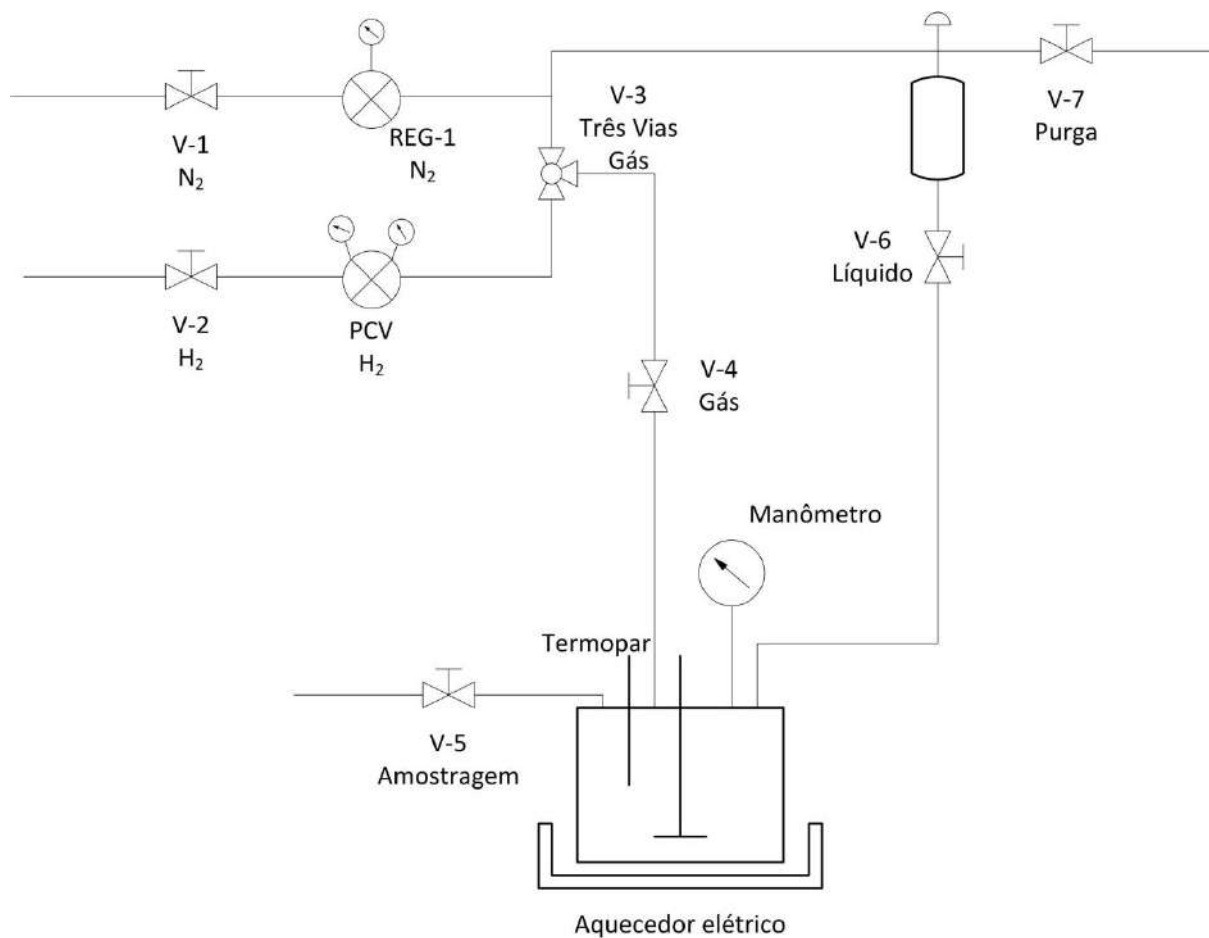
A Figura 3-3 apresenta a foto da unidade enquanto a Figura 3-4 mostra seu esquema simplificado.



Legenda

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

Figura 3-3: Unidade de reação.



LEGENDA

V-1: válvula de bloqueio para N₂

V-2: válvula de bloqueio para H₂

V-3: válvula três vias

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

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

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

V-7: válvula reguladora (purga com N₂)

Figura 3-4: Esquema simplificado da unidade de reação.

3.1.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente, pesa-se e se transfere o catalisador para o reator. A seguir, realiza-se a purga do reator com nitrogênio para minimizar a presença de ar durante a redução *in situ* do catalisador. Nessa etapa, utilizou-se fluxo de nitrogênio durante 10 minutos à temperatura ambiente.

Para preparar a atmosfera do reator para a redução, fez-se a purga com hidrogênio por 10 minutos à temperatura ambiente. Então, pressurizou-se o sistema a 10 bar com hidrogênio e iniciou-se o aquecimento. A temperatura de redução foi de 150°C durante 1 hora. Após a redução, o reator foi despressurizado e resfriado até a temperatura ambiente.

Enquanto o reator esfriava, a mistura reagente foi adicionada ao vaso acessório apresentado no canto superior direito da Figura 3-4, sendo submetida à purga com nitrogênio durante 10 minutos. A seguir, abriu-se a válvula V-6 e o reator foi alimentado com uma vazão de nitrogênio de 30 mL/min para que a mistura reacional fosse adicionada ao reator evitando a entrada de ar.

Logo após a entrada da mistura no reator, foi ligado o aquecimento, que levava aproximadamente 1 hora para estabilizar na temperatura da reação. Quando a temperatura estabilizava, retirava-se a alíquota $t=0$. A seguir, pressurizava-se o reator com hidrogênio e iniciava-se a agitação de 600 rpm e a contagem de tempo da reação. A reação foi acompanhada durante 1 hora através da retirada de alíquotas a cada 5 minutos.

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).

Os efeitos da concentração de estireno (0,3 a 0,8 mol/L), temperatura (60 a 100 °C) e pressão de hidrogênio (16 a 56 bar) foram avaliados na hidrogenação do estireno. A agitação foi mantida constante em 600 rpm para garantir que as limitações difusionais fossem desprezíveis (VALE, 2013). A Tabela 3-1 apresenta as condições experimentais utilizadas neste trabalho.

Tabela 3-1: Planejamento experimental.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Concentração de Estireno (mol/L)
60	16	0,55
60	36	0,55
60	56	0,55
70	36	0,55
80	16	0,55
80	26	0,55
80	36	0,30
80	36	0,55
80	36	0,80
80	46	0,55
80	56	0,55
90	36	0,55
100	16	0,55
100	36	0,55
100	56	0,55

3.2. MODELAGEM CINÉTICA

Neste estudo, inicialmente foram empregados modelos mais simples, como lei de potências, para descrever o comportamento da reação. Então, prosseguiu-se para a avaliação de modelos mais complexos, do tipo Langmuir-Hinshelwood. A seguir, é apresentado o balanço molar do estireno e do etilbenzeno na reação em reator batelada:

$$-\frac{V}{m_{cat}} \frac{dC_{est}}{dt} = (-r_{est}) = \frac{V}{m_{cat}} \frac{dC_{etilbenzeno}}{dt} = r_{etbz} \quad (3-1)$$

Em que:

$(-r_{est})$ – taxa de reação relativa ao estireno em mol/(min g_{cat});

r_{etbz} – taxa de reação relativa ao etilbenzeno em mol/(min g_{cat});

C_{est} e C_{etbz} – concentrações de estireno e etilbenzeno em mol/L;

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

V – volume da mistura reacional em L.

3.2.1 MODELOS DE 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. Foram avaliados dois modelos de lei de potências, apresentados na Tabela 3-2.

Tabela 3-2: Modelos cinéticos de lei de potências avaliados.

Modelo	Equação da Taxa
Pot_αβ	$(-r_{est}) = kC_{est}^{\alpha}C_{H_2}^{\beta}$
Pot_β	$(-r_{est}) = kC_{est}C_{H_2}^{\beta}$

Em que:

$(-r_{est})$ – taxa de reação relativa ao estireno em mol/(min g_{cat});

k – velocidade específica de reação em (mol^{1-α-β} L^{α+β})/(min g_{cat});

α e β – ordens de reação correspondentes ao estireno e ao hidrogênio, respectivamente;

C_{est} e C_{H_2} – concentrações de estireno e hidrogênio em mol/L.

3.2.2 MODELOS DE LANGMUIR-HINSHELWOOD

Os modelos de Langmuir-Hinshelwood se baseiam no mecanismo da reação. Eles consideram as etapas de adsorção dos reagentes, reação superficial e dessorção dos produtos para elaboração da equação da taxa de reação.

Nos modelos estudados neste trabalho, a reação superficial sempre foi considerada como a etapa limitante do processo. Os modelos avaliados consideraram distintas possibilidades quanto aos tipos de sítios catalíticos nos quais se adsorvem compostos orgânicos e hidrogênio. Além disso, o mecanismo de adsorção do hidrogênio também foi considerado como dissociativo e não dissociativo. A nomenclatura dos modelos quanto a essas hipóteses é descrita na Tabela 3-3.

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

Tipo de Classificação	Hipótese	Legenda
Quanto ao número de sítios catalíticos	1 tipo de sítio catalítico	USC
	2 tipos de sítio catalítico	DSC
Quanto à adsorção do hidrogênio	Não dissociativa	ND
	Dissociativa	D

Também foram considerados modelos em que as constantes de equilíbrio de adsorção do etilbenzeno e do hidrogênio, alternada ou simultaneamente, eram muito próximas de zero. As siglas utilizadas para identificação dos modelos quanto a esse critério são expostas na Tabela 3-4.

Tabela 3-4: Simplificações utilizadas nos modelos Langmuir-Hinshelwood.

Sigla	Adsorção considerada	Número de parâmetros
3PE	estireno e etilbenzeno	3
3PH	Estireno e hidrogênio	3
4P	Estireno, etilbenzeno e hidrogênio	4
2P	Estireno	2

Os modelos 3PE consideram que o produto $K_{H_2}C_{H_2}$ é bem menor que 1 e pode ser desprezado. Já os modelos 3PH consideram que o produto $K_{etbz}C_{etbz}$ é bem menor que 1 e pode ser desprezado. Os modelos 4P consideram que todas as constantes de equilíbrio de adsorção são significativas. Já os modelos 2P consideram os produtos $K_{H_2}C_{H_2}$ e $K_{etbz}C_{etbz}$ desprezíveis quando comparados aos demais termos.

3.2.2.1 ADSORÇÃO DOS REAGENTES EM UM ÚNICO TIPO DE SÍTIO CATALÍTICO

A seguir, podem-se observar as considerações utilizadas para obtenção da taxa de reação do estireno quando o hidrogênio e os compostos orgânicos se adsorvem em um mesmo tipo de sítio catalítico.

Após definir os termos relacionados às equações na seção Nomenclatura deste trabalho, é possível representar as etapas da hidrogenação do estireno e suas equações de taxa (FOGLER, 2002) conforme apresentado na Tabela 3-5:

Tabela 3-5: Mecanismo da reação admitindo um único tipo de sítio catalítico.

Etapa	Descrição e Equação de Taxa
Adsorção do estireno	$Est + S \leftrightarrow Est \cdot S$ $(-r_{est})_{ads} = k_{est}C_{est}C_S - k'_{est}C_{est \cdot S}$
Adsorção do hidrogênio	$H_2 + \gamma S \leftrightarrow \gamma(H \cdot S)$ $(-r_{H_2})_{ads} = k_{H_2}C_{H_2}C_S^\gamma - k'_{H_2}C_{H \cdot S}^\gamma$

Tabela 3-5: Mecanismo da reação admitindo um único tipo de sítio catalítico (continuação).

Etapa	Descrição e Equação de Taxa
Reação superficial	$Est \cdot S + \gamma(H \cdot S) \rightarrow Etbz \cdot S + \gamma S$ $(-r_{est}) = k C_{est \cdot S} C_{H \cdot S}^\gamma$
Dessorção do etilbenzeno	$Etbz \cdot S \leftrightarrow Etbz + S$ $(-r_{etbz})_{des} = k'_{etbz} C_{etbz \cdot S} - k_{etbz} C_{etbz} C_S$

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

$$C_{est \cdot S} = \frac{k_{est}}{k'_{est}} C_{est} C_S \longrightarrow C_{est \cdot S} = K_{est} C_{est} C_S \quad (3-2)$$

$$C_{H \cdot S} = C_S^\gamma \sqrt{\frac{k_{H_2}}{k'_{H_2}}} C_{H_2} \longrightarrow C_{H \cdot S} = C_S^\gamma \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} \quad (3-3)$$

$$C_{etbz \cdot S} = \frac{k_{etbz}}{k'_{etbz}} C_{etbz} C_S \longrightarrow C_{etbz \cdot S} = K_{etbz} C_{etbz} C_S \quad (3-4)$$

O balanço dos sítios ativos totais no catalisador pode ser escrito como:

$$C_t = C_{est \cdot S} + C_{H \cdot S} + C_{etbz \cdot S} + C_S \quad (3-5)$$

$$C_t = K_{est} C_{est} C_S + C_S^\gamma \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + K_{etbz} C_{etbz} C_S + C_S \quad (3-6)$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + K_{est} C_{est} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + K_{etbz} C_{etbz}} \quad (3-7)$$

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

$$C_{est \cdot S} = \frac{K_{est} C_{est} C_t}{1 + K_{est} C_{est} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + K_{etbz} C_{etbz}} \quad (3-8)$$

$$C_{H \cdot S}^\gamma = \frac{K_{H_2} C_{H_2} C_t^\gamma}{(1 + K_{est} C_{est} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + K_{etbz} C_{etbz})^\gamma} \quad (3-9)$$

$$C_{etbz \cdot S} = \frac{K_{etbz} C_{etbz} C_t}{1 + K_{est} C_{est} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + K_{etbz} C_{etbz}} \quad (3-10)$$

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

$$(-r_{est}) = \frac{k K_{est} K_{H_2} C_{est} C_{H_2} C_t^{\gamma+1}}{(1 + K_{est} C_{est} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + K_{etbz} C_{etbz})^{\gamma+1}} \quad (3-11)$$

Substituindo-se $k K_{est} K_{H_2} C_t^{\gamma+1}$ por K_{global} e o coeficiente estequiométrico do sítio ativo por 1 no caso não dissociativo (modelos ND_USC) e 2 no caso dissociativo (modelos D_USC), obtêm-se as taxas de reação dos oito modelos que consideram apenas um tipo de sítio catalítico, conforme apresentado na Tabela 3-6.

Tabela 3-6: Equações de taxa para reação em um único tipo de sítio catalítico.

Modelo	Equação da Taxa	K_{global}
ND_USC_3PE	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})^2}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
D_USC_3PE	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})^3}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
ND_USC_3PH	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{H_2} C_{H_2})^2}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
D_USC_3PH	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^3}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
ND_USC_4P	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz} + K_{H_2} C_{H_2})^2}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
D_USC_4P	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^3}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
ND_USC_2P	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est})^2}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
D_USC_2P	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est})^3}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$

3.2.2.2 ADSORÇÃO DOS REAGENTES EM DIFERENTES SÍTIOS CATALÍTICOS

Neste caso, considerou-se que as substâncias orgânicas se adsorvem em um tipo de sítio catalítico enquanto o hidrogênio se adsorve em outro tipo de sítio.

Adsorção de hidrogênio não dissociativa:

O mecanismo da reação para este caso está apresentado na Tabela 3-7. O sítio catalítico para adsorção de compostos orgânicos é descrito por S e o sítio catalítico para adsorção de hidrogênio por S' .

Tabela 3-7: Mecanismo da reação admitindo em dois tipos de sítio catalítico e adsorção do hidrogênio não dissociativa.

Etapa	Descrição e Equação de Taxa
Adsorção do estireno	$Est + S \leftrightarrow Est \cdot S$ $(-r_{est})_{ads} = k_{est} C_{est} C_S - k'_{est} C_{est \cdot S}$
Adsorção do hidrogênio	$H_2 + S' \leftrightarrow H \cdot S'$ $(-r_{H_2})_{ads} = k_{H_2} C_{H_2} C_{S'} - k'_{H_2} C_{H \cdot S'}$
Reação superficial	$Est \cdot S + H \cdot S' \rightarrow Etbz \cdot S + S'$ $(-r_{est}) = k C_{est \cdot S} C_{H \cdot S'}$
Dessorção do etilbenzeno	$Etbz \cdot S \leftrightarrow Etbz + S$ $(-r_{etbz})_{des} = k'_{etbz} C_{etbz \cdot S} - k_{etbz} C_{etbz} C_S$

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

$$C_{est \cdot S} = \frac{k_{est}}{k'_{est}} C_{est} C_S \longrightarrow C_{est \cdot S} = K_{est} C_{est} C_S \quad (3-12)$$

$$C_{H \cdot S'} = C_{S'} \frac{k_{H_2}}{k'_{H_2}} C_{H_2} \longrightarrow C_{H \cdot S'} = C_{S'} K_{H_2} C_{H_2} \quad (3-13)$$

$$C_{etbz \cdot S} = \frac{k_{etbz}}{k'_{etbz}} C_{etbz} C_S \longrightarrow C_{etbz \cdot S} = K_{etbz} C_{etbz} C_S \quad (3-14)$$

O balanço dos sítios ativos totais no catalisador pode ser escrito como:

$$C_t = C_{est \cdot S} + C_{etbz \cdot S} + C_S \quad (3-15)$$

$$C_t = K_{est} C_{est} C_S + K_{etbz} C_{etbz} C_S + C_S \quad (3-16)$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz}} \quad (3-17)$$

e

$$C_{t'} = C_{H_2 \cdot S'} + C_{S'} \quad (3-18)$$

$$C_{t'} = C_{S'} K_{H_2} C_{H_2} + C_{S'} \quad (3-19)$$

$$C_{S'} = \frac{C_{t'}}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \quad (3-20)$$

Assim, pode-se substituir a concentração de cada tipo de sítio catalítico livre em cada expressão correspondente às concentrações dos compostos adsorvidos:

$$C_{est \cdot S} = \frac{K_{est} C_{est} C_t}{1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz}} \quad (3-21)$$

$$C_{H_2 \cdot S'} = \frac{K_{H_2} C_{H_2} C_{t'}}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \quad (3-22)$$

$$C_{etbz \cdot S} = \frac{K_{etbz} C_{etbz} C_t}{1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz}} \quad (3-23)$$

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

$$(-r_{est}) = \frac{k K_{est} K_{H_2} C_{est} C_{H_2} C_{t'} C_t}{(1 + K_{H_2} C_{H_2}) (1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})} \quad (3-24)$$

Substituindo-se $k K_{est} K_{H_2} C_{t'} C_t$ por K_{global} , obtêm-se as taxas de reação dos quatro modelos que consideram dois tipos de sítio catalítico e adsorção não dissociativa do hidrogênio, conforme apresentado na Tabela 3-8.

Tabela 3-8: Equações de taxa para reação admitindo dois tipos de sítio catalítico e adsorção do hidrogênio não dissociativa.

Modelo	Equação da Taxa	K_{global}
ND_DSC_3PE	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
ND_DSC_3PH	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est})(1 + K_{H_2} C_{H_2})}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
ND_DSC_4P	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})(1 + K_{H_2} C_{H_2})}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
ND_DSC_2P	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{1 + K_{est} C_{est}}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$

Adsorção de hidrogênio dissociativa:

O mecanismo de reação para este caso está apresentado na Tabela 3-9. O sítio catalítico para adsorção de compostos orgânicos é descrito por S e o sítio catalítico para adsorção de hidrogênio por S' .

Tabela 3-9: Mecanismo da reação admitindo dois tipos de sítio catalítico e adsorção do hidrogênio dissociativa.

Etapa	Descrição e Equação de Taxa
Adsorção do estireno	$Est + S \leftrightarrow Est \cdot S$ $(-r_{est})_{ads} = k_{est} C_{est} C_S - k'_{est} C_{est \cdot S}$
Adsorção do hidrogênio	$H_2 + 2S' \leftrightarrow 2(H \cdot S')$ $(-r_{H_2})_{ads} = k_{H_2} C_{H_2} C_{S'}^2 - k'_{H_2} C_{H \cdot S'}^2$
Reação superficial	$Est \cdot S + H \cdot S' \rightarrow \theta \cdot S + S'$ $\theta \cdot S + H \cdot S' \rightarrow Etbz \cdot S + S'$ $(-r_1) = k C_{est \cdot S} C_{H \cdot S'}$ $(-r_2) = k_2 C_{\theta \cdot S} C_{H \cdot S'}$
Dessorção do intermediário e do etilbenzeno	$\theta \cdot S \leftrightarrow \theta + S$ $Etbz \cdot S \leftrightarrow Etbz + S$ $(-r_{\theta})_{des} = k'_{\theta} C_{\theta \cdot S} - k_{\theta} C_{\theta} C_S$ $(-r_{etbz})_{des} = k'_{etbz} C_{etbz \cdot S} - k_{etbz} C_{etbz} C_S$

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

$$C_{est \cdot S} = \frac{k_{est}}{k'_{est}} C_{est} C_S \longrightarrow C_{est \cdot S} = K_{est} C_{est} C_S \quad (3-25)$$

$$C_{H \cdot S} = C_{S'} \sqrt{\frac{k_{H_2}}{k'_{H_2}} C_{H_2}} \longrightarrow C_{H \cdot S} = C_{S'} \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} \quad (3-26)$$

$$C_{\theta \cdot S} = \frac{k_{\theta}}{k'_{\theta}} C_{\theta} C_S \longrightarrow C_{\theta \cdot S} = K_{\theta} C_{\theta} C_S \quad (3-27)$$

$$C_{etbz \cdot S} = \frac{k_{etbz}}{k'_{etbz}} C_{etbz} C_S \longrightarrow C_{etbz \cdot S} = K_{etbz} C_{etbz} C_S \quad (3-28)$$

O balanço dos sítios ativos totais no catalisador pode ser escrito como:

$$C_t = C_{est \cdot S} + C_{etbz \cdot S} + C_{\theta \cdot S} + C_S \quad (3-29)$$

$$C_t = K_{est} C_{est} C_S + K_{etbz} C_{etbz} C_S + K_{\theta} C_{\theta} C_S + C_S \quad (3-30)$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz} + K_{\theta} C_{\theta}} \quad (3-31)$$

Mas $K_{\theta} C_{\theta} \ll 1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz}$, logo:

$$C_S = \frac{C_t}{1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz}} \quad (3-32)$$

e

$$C_{t'} = C_{H_2 \cdot S'} + C_{S'} \quad (3-33)$$

$$C_{t'} = C_{S'} \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} + C_{S'} \quad (3-34)$$

$$C_{S'} = \frac{C_{t'}}{1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}} \quad (3-35)$$

Assim, pode-se substituir a concentração cada tipo de sítio catalítico livre em cada expressão correspondente às concentrações dos compostos adsorvidos:

$$C_{est \cdot S} = \frac{K_{est} C_{est} C_t}{1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz}} \quad (3-36)$$

$$C_{H_2 \cdot S'} = \frac{\sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} C_{t'}}{1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}} \quad (3-37)$$

$$C_{etbz \cdot S} = \frac{K_{etbz} C_{etbz} C_t}{1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz}} \quad (3-38)$$

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

$$(-r_{est}) = \frac{k K_{est} C_{est} \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}} C_{t'} C_t}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}) (1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})} \quad (3-39)$$

Substituindo-se $k K_{est} \sqrt{K_{H_2}} C_t' C_t$ por K_{global} , obtêm-se as taxas de reação dos quatro modelos que consideram dois tipos de sítio catalítico e adsorção não dissociativa do hidrogênio, conforme apresentado na Tabela 3-10.

Tabela 3-10: Equações da taxa para reação admitindo dois tipos de sítio catalítico e adsorção do hidrogênio dissociativa.

Modelo	Equação da Taxa	K_{global}
D_DSC_3PE	$-r_{est} = \frac{K_{global} \sqrt{C_{H_2}} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})}$	$K_{global} = k K_{est} \sqrt{K_{H_2}}$
D_DSC_3PH	$-r_{est} = \frac{K_{global} \sqrt{C_{H_2}} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est})(1 + \sqrt{K_{H_2}} C_{H_2})}$	$K_{global} = k K_{est} \sqrt{K_{H_2}}$
D_DSC_4P	$-r_{est} = \frac{K_{global} \sqrt{C_{H_2}} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})(1 + \sqrt{K_{H_2}} C_{H_2})}$	$K_{global} = k K_{est} \sqrt{K_{H_2}}$
D_DSC_2P	$-r_{est} = \frac{K_{global} \sqrt{C_{H_2}} C_{est}}{1 + K_{est} C_{est}}$	$K_{global} = k K_{est} \sqrt{K_{H_2}}$

3.2.3 EFEITO DA TEMPERATURA

Nos modelos apresentados, o efeito da temperatura sobre as constantes de adsorção e as velocidades específicas foi descrito pelas equações de Van'tHoff e Arrhenius, as quais foram utilizadas em sua forma parametrizada (eqs. 3-40 e 3-41) para permitir a estimação de parâmetros menos correlacionados entre si (ABREU *et al.*, 2013):

$$k_i = \exp\left(a_i + b_i \left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right) \quad (3-40)$$

$$K_i = \exp\left(a_i + b_i \left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right) \quad (3-41)$$

nas quais T é a temperatura de reação, T_R é uma temperatura de referência e a_i e b_i são parâmetros ajustáveis relacionados aos fatores pré-exponenciais k_i^0 , à energia de ativação aparente E e ao calor de adsorção Q_i , de acordo com as equações 3-42 a 3-45.

$$E = RT_R b_i \quad (3-42)$$

$$Q_i = RT_R b_i \quad (3-43)$$

$$k_i^0 = \exp(a_i + b_i) \quad (3-44)$$

$$K_i^0 = \exp(a_i + b_i) \quad (3-45)$$

A Tabela 3-11 apresenta todas as equações de taxa dos modelos cinéticos avaliados neste trabalho.

Tabela 3-11: Modelos cinéticos avaliados.

Modelo	Equação da Taxa	K_{global}
Pot_αβ	$-r_{est} = k C_{est}^\alpha C_{H_2}^\beta$	-
Pot_β	$-r_{est} = k C_{est} C_{H_2}^\beta$	-
ND_USC_3PE	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})^2}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
ND_USC_3PH	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{H_2} C_{H_2})^2}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
ND_USC_4P	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz} + K_{H_2} C_{H_2})^2}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
ND_USC_2P	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est})^2}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
D_USC_3PE	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})^3}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
D_USC_3PH	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^3}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
D_USC_4P	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^3}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
D_USC_2P	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est})^3}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
ND_DSC_3PE	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
ND_DSC_3PH	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est})(1 + K_{H_2} C_{H_2})}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
ND_DSC_4P	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})(1 + K_{H_2} C_{H_2})}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
ND_DSC_2P	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{1 + K_{est} C_{est}}$	$K_{global} = k K_{est} K_{H_2}$
D_DSC_3PE	$-r_{est} = \frac{K_{global} \sqrt{C_{H_2}} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})}$	$K_{global} = k K_{est} \sqrt{K_{H_2}}$

Tabela 3-11: Modelos cinéticos avaliados (continuação).

Modelo	Equação da Taxa	K_{global}
D_DSC_3PH	$-r_{est} = \frac{K_{global}\sqrt{C_{H_2}}C_{est}}{(1 + K_{est}C_{est})(1 + \sqrt{K_{H_2}}C_{H_2})}$	$K_{global} = kK_{est}\sqrt{K_{H_2}}$
D_DSC_4P	$-r_{est} = \frac{K_{global}\sqrt{C_{H_2}}C_{est}}{(1 + K_{est}C_{est} + K_{etbz}C_{etbz})(1 + \sqrt{K_{H_2}}C_{H_2})}$	$K_{global} = kK_{est}\sqrt{K_{H_2}}$
D_DSC_2P	$-r_{est} = \frac{K_{global}\sqrt{C_{H_2}}C_{est}}{1 + K_{est}C_{est}}$	$K_{global} = kK_{est}\sqrt{K_{H_2}}$

3.3. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Neste trabalho, a estimação dos parâmetros cinéticos para a hidrogenação do estireno foi realizada em duas etapas para cada modelo avaliado. Em ambas as etapas, a função objetivo empregada foi a de mínimos quadrados ponderados pela inversa das variâncias das medidas experimentais, como apresentado na equação 3-46.

$$F_{obj} = \sum_i \sum_j \sum_t \left(\frac{C_{i,j,t}^e - C_{i,j,t}^p}{\sigma_i} \right)^2 \quad (3-46)$$

Em que:

i = estireno, etilbenzeno

j = número do experimento

t = número da amostra ao longo do experimento j

$C_{i,j,t}^e$ = concentração experimental do composto i , no experimento j e na amostra t

$C_{i,j,t}^p$ = concentração prevista do composto i , no experimento j e na amostra t

σ_i = desvio padrão de $C_{i,j,t}^e$

O erro experimental da concentração de estireno foi calculado a partir de réplicas realizadas a 80 °C e 36 bar. A metodologia desse cálculo ocorre em três etapas. Primeiramente, calcula-se a média e a variância das concentrações de estireno. A seguir, calcula-se a variância relativa das concentrações. Por fim, extrapola-se a variância relativa calculada para todas as condições experimentais.

Na primeira etapa, foi utilizado o software MATLAB com o método de busca aleatória adaptativa (SECCHI e PERLINGEIRO, 1989) para a busca global. Esse método é não determinístico. Ele parte da estimativa inicial, gerando uma hiperesfera ao seu redor, dentro da qual ele gera pontos aleatórios. Calculando a função objetivo nesses pontos gerados, é escolhido o ponto com menor função objetivo, a partir do qual é gerada uma nova hiperesfera. O procedimento continua até o mínimo global ser encontrado. Utilizaram-se tolerâncias relativas e absolutas de 10^{-5} e 10^{-6} , respectivamente.

A seguir, empregou-se o software EMSO (SOARES e SECCHI, 2003) com o método dos poliedros flexíveis (NELDER e MEAD, 1965) para refinamento da solução. Esse é um método de busca multivariável, também chamado de Simplex, no qual o pior vértice de um poliedro com $n + 1$ vértices é substituído por um novo vértice colinear com o vértice antigo e o centroide a cada iteração, sendo n o número de parâmetros estimados. O modelo do reator batelada foi integrado numericamente no EMSO pelo algoritmo DASSLC, usando tolerâncias relativas e absolutas de 10^{-6} e 10^{-8} , respectivamente.

A utilização de um método híbrido foi essencial para a estimação, visto que a função objetivo possuía muitos mínimos locais em virtude das equações das taxas reacionais. O intervalo de confiança adotado para a análise estatística dos parâmetros estimados e da previsão do modelo foi de 95%.

Primeiramente os parâmetros dos modelos cinéticos foram estimados com base em 64 pontos experimentais, obtidos em 10 experimentos todos realizados a 80°C. Foram avaliados os efeitos da pressão de hidrogênio e da concentração inicial de estireno. Modelos de lei de potências e de Langmuir-Hinshelwood foram testados.

Em seguida foi avaliado o efeito da temperatura (60 a 100 °C). Os parâmetros foram estimados com base em 116 pontos experimentais, obtidos em 18 experimentos. Apenas os modelos ND_USC_3PE, D_USC_3PE, ND_USC_4P, D_USC_4P, ND_DSC_4P e D_DSC_4P foram avaliados, visto que foram os melhores durante a primeira etapa (80°C), como é exposto na Seção 4.1 deste trabalho.

A concentração de hidrogênio na mistura reacional é uma variável essencial para a estimação dos parâmetros cinéticos. Contudo, a unidade reacional

apresentava apenas manômetro para medição da pressão de hidrogênio. Sendo assim, a concentração de hidrogênio na fase líquida foi determinada a partir de um cálculo de *flash* simples simulando as condições do reator, adotando a equação de estado SRK (ZHOU *et al.*, 2006) e utilizando o *software* HYSYS. É possível observar na Tabela 3-12 a correlação entre pressão, temperatura e concentração de hidrogênio na fase líquida.

Tabela 3-12: Concentrações de hidrogênio na fase líquida.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	C_{H_2} (mol/L)
60	16	0,04348
60	36	0,09792
60	56	0,15007
70	36	0,10561
80	16	0,05013
80	26	0,08162
80	36	0,11331
80	46	0,14425
80	56	0,17441
90	36	0,12199
100	16	0,05679
100	36	0,13069
100	56	0,20182

Também foi avaliado o erro associado a cada parâmetro estimado no trabalho. Os cálculos estatísticos relacionados aos parâmetros estimados foram realizados com *software* EMSO, utilizando-se a matriz de covariância dos parâmetros e considerando, como descrito acima, intervalo de confiança de 95%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. MODELOS CINÉTICOS COM INFLUÊNCIA DE PRESSÃO E CONCENTRAÇÃO DE ESTIRENO

Inicialmente, foram avaliados apenas os efeitos da pressão de hidrogênio e da concentração de estireno. Sendo assim, os parâmetros cinéticos de todos os modelos estudados foram estimados com base nos dados obtidos através de experimentos realizados com pressão e concentração de estireno nas faixas de 16 a 56 bar e 0,3 a 0,8 mol/L respectivamente. A temperatura foi de 80°C em todos os experimentos dessa etapa.

A Tabela 4-1 expõe os parâmetros estimados para os modelos de lei de potências.

Tabela 4-1: Resultados para os modelos de lei de potências.

Modelo	Velocidade Específica	α	β	Função Objetivo	R ²
Pot_ $\alpha\beta$	$(8,8 \pm 8,3) \times 10^{2}$ $L^{1,2} / (mol^{0,2} \min g_{cat})$	$0,5 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	4875,02	0,880
Pot_ β	$(1,6 \pm 1,0) \times 10^{3}$ $L^{1,7} / (mol^{0,7} \min g_{cat})$		$0,7 \pm 0,1$	5933,04	0,855

A princípio, verifica-se que, em ambos os modelos, obteve-se o mesmo resultado para a ordem da reação quanto à concentração de hidrogênio. Observa-se também que o intervalo de confiança referente à velocidade específica nos dois modelos é muito elevado, além de apresentarem os mais baixos coeficientes de determinação de todos os modelos avaliados, sugerindo que modelos de lei de potências não descrevem bem os dados experimentais. Isso ocorre em virtude de os modelos de lei de potências não conseguirem representar a competição entre os reagentes pelos sítios catalíticos. Os ajustes dos modelos de lei de potências aos dados podem ser observados na Figura 4-1.

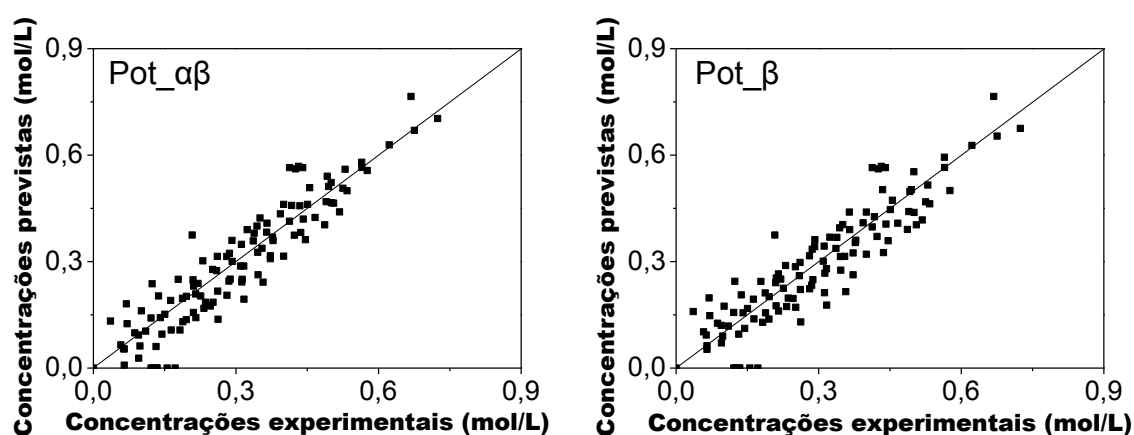


Figura 4-1: Ajuste dos modelos de lei de potências aos dados experimentais.

A Tabela 4-2 apresenta os parâmetros estimados para os modelos que consideram muito pequenas as constantes de equilíbrio de adsorção do hidrogênio e do etilbenzeno. Apesar de apresentar ajuste regular aos dados experimentais e parâmetros com intervalos de confiança pequenos, o valor encontrado para a constante de equilíbrio de adsorção do estireno nos modelos ND_USC_2P e D_USC_2P é muito inferior às referências encontradas na literatura, os quais variam na faixa de 4 – 32 L/mol (NIJHUIS *et al.*, 2003; ZHOU *et al.*, 2007; 2010). Já nos modelos 4D e 5D, K_{est} apresenta valores próximos do resultado de 4 L/mol estimado por ZHOU *et al.* (2007).

Tabela 4-2: Resultados para os modelos LH de dois parâmetros.

Modelo	K_{global}^1	K_{est} (L/mol)	Função Objetivo	R^2
ND_USC_2P	5,1 ± 0,9	1,0 ± 0,3	5544,26	0,868
D_USC_2P	6,8 ± 1,1	0,9 ± 0,2	4688,63	0,929
ND_DSC_2P	7,9 ± 2,7	4,9 ± 2,7	5019,37	0,911
D_DSC_2P	2,6 ± 0,8	5,5 ± 2,6	4721,15	0,920

¹ As unidades de K_{global} estão em $L^2/(mol \text{ min } g_{cat})$ para os modelos ND_USC_2P a ND_DSC_2P e $L^{1,5}/(mol^{0,5} \text{ min } g_{cat})$ para o modelo D_DSC_2P.

As Tabelas 4-3 a 4-5 apresentam os parâmetros estimados para os modelos de Langmuir-Hinshelwood avaliados. Os modelos ND_USC, que consideraram a adsorção de compostos orgânicos e hidrogênio em um mesmo tipo de sítio catalítico, proporcionaram um melhor ajuste aos dados.

Tabela 4-3: Resultados para os modelos LH de 3 parâmetros com K_{H_2} igual a zero.

Modelo	K_{global}^1	K_{est} (L/mol)	K_{etbz} (L/mol)	Função Objetivo	R^2
ND_USC_3PE	38,7 ± 39,3	4,4 ± 3,1	4,3 ± 3,2	3750,71	0,921
D_USC_3PE	15,6 ± 6,4	1,3 ± 0,4	1,2 ± 0,5	3766,71	0,918
ND_DSC_3PE	37,1 ± 33,4	20,3 ± 19,1	18,6 ± 19,6	3914,63	0,908
D_DSC_3PE	35,4 ± 22,8	73,0 ± 47,8	49,2 ± 39,3	4382,28	0,904

¹ As unidades de K_{global} estão em $L^2/(mol \text{ min } g_{cat})$ para os modelos ND_USC_3PE a ND_DSC_3PE e $L^{1,5}/(mol^{0,5} \text{ min } g_{cat})$ para o modelo D_DSC_3PE.

Para os modelos ND_USC_3PE, ND_DSC_3PE e D_DSC_3PE, observa-se que os intervalos de confiança de cada parâmetro são elevados, mostrando que eles não apresentam significado estatístico ou são muito correlacionados, apresentando faixa de 0,66 a 0,99 para correlação entre os parâmetros. No modelo ND_USC_3PE especificamente, o parâmetro K_{global} também não apresenta significado físico, visto que seu intervalo de confiança inclui valores negativos. Já o modelo D_USC_3PE apresenta um bom ajuste aos dados e parâmetros significativos estatisticamente, sendo o melhor dentre os modelos que consideram muito pequena a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio.

Quanto aos modelos que consideram desprezível a constante de equilíbrio de adsorção do etilbenzeno, cujos resultados são apresentados na Tabela 4-4, pode-se verificar que os modelos ND_USC_3PH a ND_DSC_3PH apresentam parâmetros com significado estatístico. Contudo, quando comparados a outros modelos de três parâmetros descritos na Tabela 4-3, verifica-se que não apresentam ajustes tão bons aos dados experimentais. Além disso, seus resultados para a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio são maiores do que os valores encontrados para a constante de equilíbrio de adsorção do estireno, em desacordo com o encontrado na literatura (ZHOU *et al.*, 2007; 2010). Nesse aspecto, apenas o modelo D_DSC_3PH apresenta resultado de acordo com a literatura, mas a constante de equilíbrio de adsorção de hidrogênio não é um parâmetro significativo, dado o seu elevado intervalo de confiança.

Tabela 4-4: Resultados para os modelos LH de 3 parâmetros com K_{etbz} igual a zero.

Modelo	K_{global}^1	K_{est} (L/mol)	K_{H_2} (L/mol)	k (mol/(min g _{cat}))	Função Objetivo	R ²
ND_USC_3PH	10,4 ± 2,2	1,6 ± 0,3	3,2 ± 1,2	2,1	4029,54	0,902
D_USC_3PH	13,8 ± 3,8	0,9 ± 0,2	1,2 ± 0,9	12,8	4247,60	0,898
ND_DSC_3PH	10,9 ± 3,8	4,2 ± 2,3	5,0 ± 1,2	0,5	4218,79	0,898
D_DSC_3PH	3,2 ± 1,7	6,9 ± 4,8	1,4x10 ⁻³ ± 5,4x10 ⁻²	319,4	5676,47	0,873

¹ As unidades de K_{global} estão em L²/(mol min g_{cat}) para ND_USC_3PH a ND_DSC_3PH e L^{1,5}/(mol^{0,5} min g_{cat}) para D_DSC_3PH.

Quanto aos modelos de quatro parâmetros apresentados na Tabela 4-4, verificou-se que os parâmetros dos modelos ND_USC_4P a ND_DSC_4P apresentam significado estatístico, enquanto o modelo D_DSC_4P apresentou K_{H_2} igual a zero e sem significado estatístico. Como se pode ver pelos valores da função objetivo e do coeficiente de determinação, o modelo ND_USC_4P é o que melhor representa os dados experimentais dentre os modelos de quatro parâmetros. Seus parâmetros também apresentaram alta significância estatística. Os ajustes dos modelos ND_USC_4P a ND_DSC_4P são apresentados na Figura 4-2.

Tabela 4-5: Resultados para os modelos LH de 4 parâmetros.

Modelo	K_{global}^1	K_{est} (L/mol)	K_{H_2} (L/mol)	K_{etbz} (L/mol)	k (mol/(min g _{cat}))	Função Objetivo	R ²
ND_USC_4P	31,5 ± 14,9	3,6 ± 1,4	4,3 ± 1,9	2,2 ± 0,9	2	2985,77	0,934
D_USC_4P	33,3 ± 11,6	1,6 ± 0,5	1,3 ± 0,6	1,2 ± 0,5	15,5	3256,19	0,929
ND_DSC_4P	38,7 ± 7,4	16,7 ± 6	3,8 ± 1,5	10,7 ± 2,7	0,6	3162,72	0,927
D_DSC_4P	35,4 ± 22,8	73 ± 47,8	0	49,2 ± 39,3	-	4382,28	0,904

¹ As unidades de K_{global} estão em L²/(mol min g_{cat}) para ND_USC_4P a ND_DSC_4P e L^{1,5}/(mol^{0,5} min g_{cat}) para D_DSC_4P.

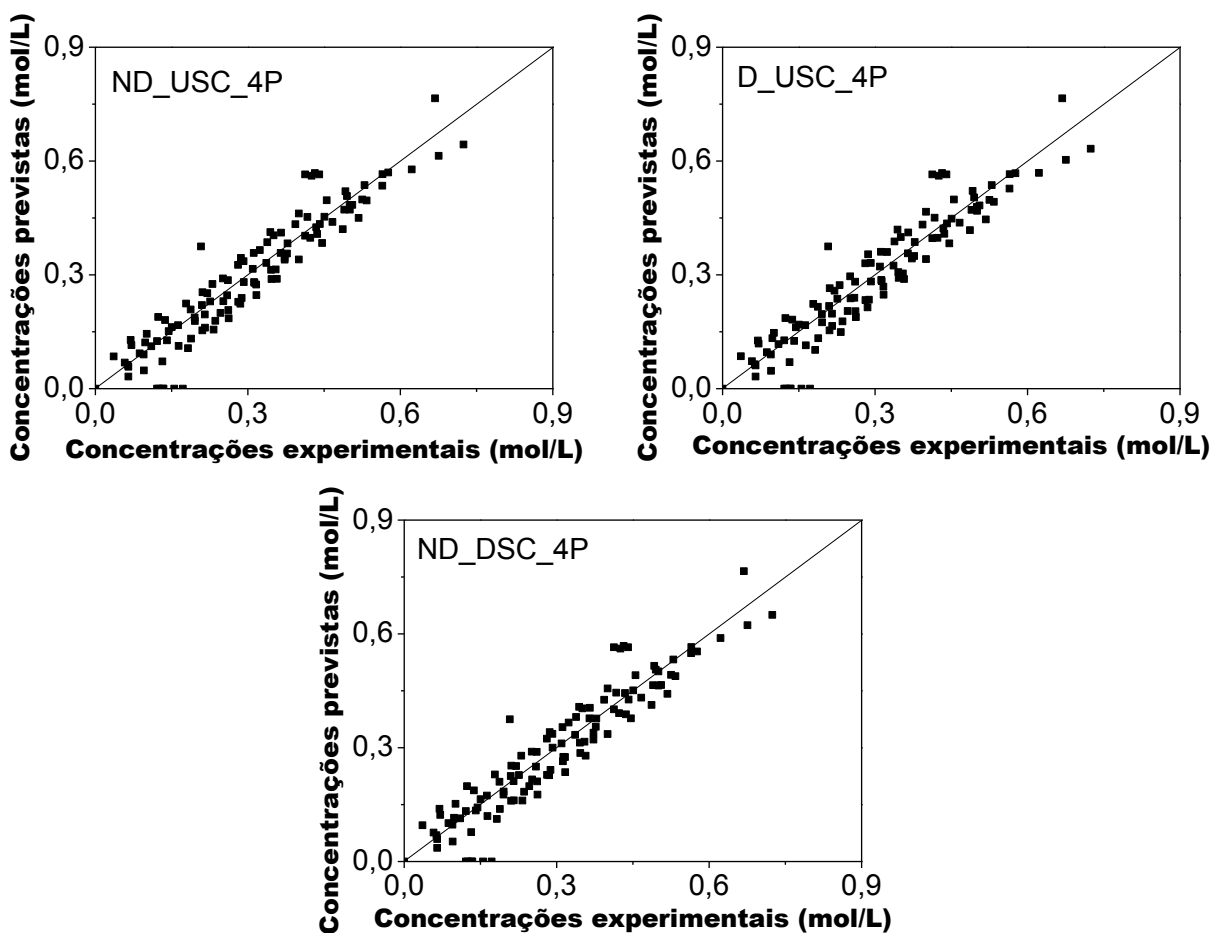


Figura 4-2: Ajuste dos modelos de Langmuir-Hinshelwoodde 4 parâmetros aos dados experimentais.

Observando os valores das constantes de equilíbrio de adsorção do estireno e do hidrogênio encontrados, pode-se compará-los com os valores calculados de acordo com os trabalhos de ZHOU *et al.* (2007; 2010), realizados na faixa de temperatura de 40–70°C para catalisador de Pd/Al₂O₃. Extrapolando-se seus resultados para a temperatura de 80°C, encontraram-se constantes de equilíbrio de adsorção iguais a 4 L/mol e 32 L/mol para o estireno. O primeiro resultado se assemelha ao encontrado para os modelos ND_USC_3P, ND_USC_4P e D_DSC_3PH, mas difere muito dos outros modelos analisados. Segundo os resultados obtidos por NIJHUIS *et al.* (2003) com catalisador de Pd/Al₂O₃, para a temperatura de 50°C a constante de equilíbrio de adsorção do estireno é 13,3 ± 3,1 L/mol. Esse resultado é semelhante ao encontrado para o modelo ND_DSC_4P. Contudo, deve-se considerar que esses resultados foram obtidos a temperaturas mais baixas que as desse estudo e a constante de equilíbrio de adsorção se

comporta de modo inversamente proporcional à temperatura.

Também segundo ZHOU *et al.* (2007; 2010), a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio assume valores de 1×10^{-3} L/mol e 4×10^{-3} L/mol. Esses valores estão de acordo com o modelo D_DSC_3PH, mas são muito inferiores aos encontrados nesse trabalho para os outros modelos que consideram relevantes a adsorção do hidrogênio. Contudo, seus resultados podem ser comparados aos modelos que admitem que a constante de equilíbrio de hidrogênio apresenta um valor baixo, modelos ND_USC_3PE a D_USC_3PE.

As diferenças encontradas em relação aos trabalhos de ZHOU *et al.* (2007; 2010) podem ser em decorrência das diferenças entre o catalisador deste estudo (Pd/Nb₂O₅-Al₂O₃ em pó) e o utilizado por ZHOU *et al.* (2007; 2010), o qual era Pd/Al₂O₃ do tipo *egg-shell*. Além disso, ZHOU *et al.* (2007; 2010) estudaram a hidrogenação de uma mistura de compostos (dentre eles o estireno), na qual havia competição pelos sítios catalíticos, fator que pode modificar os parâmetros dos modelos.

VALE (2013) também avaliou os mesmos modelos de Langmuir-Hinshelwood de dois e quatro parâmetros a 80°C, porém foi utilizado o *software* Estima (SCHWAAB *et al.*, 2008). A Tabela 4-6 apresenta a comparação entre os parâmetros estimados e os obtidos por VALE (2013). Observa-se que, nos três modelos de quatro parâmetros comparados, a maioria dos parâmetros de VALE (2013) se encontra dentro do intervalo de confiança dos parâmetros estimados. Já os modelos de dois parâmetros obtiveram resultados bastante distintos (exceto pelo modelo D_USC_2P), mas como VALE (2013) não avaliou os intervalos de confiança dos parâmetros estimados, é difícil realizar uma comparação mais precisa. As discrepâncias encontradas se devem ao fato de o conjunto de dados experimentais utilizados ser distinto e o trabalho de VALE (2013) não avaliar os intervalos de confiança relacionados aos parâmetros. Não foi possível comparar os parâmetros estimados para o modelo ND_DSC_4P, visto que VALE (2013) não obteve convergência para sua estimação nesse modelo.

Tabela 4-6: Comparação entre parâmetros estimados e obtidos por VALE (2013).

Modelo	Parâmetro	Este trabalho	VALE (2013)
ND_USC_4P	K_{global} ($L^2/(\text{mol min g}_{cat})$)	31,5 ± 14,9	29,6
	K_{est} (L/mol)	3,6 ± 1,4	3,84
	K_{H_2} (L/mol)	4,3 ± 1,9	5,29
	K_{etbz} (L/mol)	2,2 ± 0,9	0,85
	k (mol/(min g_{cat}))	2	1,47
D_USC_4P	K_{global} ($L^2/(\text{mol min g}_{cat})$)	33,3 ± 11,6	26,3
	K_{est} (L/mol)	1,6 ± 0,5	1,57
	K_{H_2} (L/mol)	1,3 ± 0,6	1,68
	K_{etbz} (L/mol)	1,2 ± 0,5	0,33
	k (mol/(min g_{cat}))	15,5	12,93
D_DSC_4P	K_{global} ($L^{1,5}/(\text{mol}^{0,5} \text{ min g}_{cat})$)	35,4 ± 22,8	18,5
	K_{est} (L/mol)	73 ± 47,8	50,27
	K_{H_2} (L/mol)	0	0
	K_{etbz} (L/mol)	49,2 ± 39,3	8,83
	k (mol/(min g_{cat}))	-	-
ND_USC_2P	K_{global} ($L^2/(\text{mol min g}_{cat})$)	5,1 ± 0,9	8,27
	K_{est} (L/mol)	1 ± 0,3	2,14
D_USC_2P	K_{global} ($L^2/(\text{mol min g}_{cat})$)	6,8 ± 1,1	7,33
	K_{est} (L/mol)	0,9 ± 0,2	1,10
ND_DSC_2P	K_{global} ($L^2/(\text{mol min g}_{cat})$)	7,9 ± 2,7	13,33
	K_{est} (L/mol)	4,9 ± 2,7	12,23
D_DSC_2P	K_{global} ($L^{1,5}/(\text{mol}^{0,5} \text{ min g}_{cat})$)	2,6 ± 0,8	3,67
	K_{est} (L/mol)	5,5 ± 2,6	10,28

Com base nesses resultados, foi possível observar que os modelos que melhor conseguiram se ajustar aos dados experimentais sem estimar parâmetros muito discordantes da literatura foram os modelos ND_USC_3PE, D_USC_3PE, ND_USC_4P, D_USC_4P, ND_DSC_4P e D_DSC_4P. Sendo assim, apenas eles foram avaliados durante a segunda etapa do trabalho, que propõe a análise dos modelos e a estimação de seus parâmetros com base em dados obtidos a diversas temperaturas.

4.2. MODELOS CINÉTICOS COM INFLUÊNCIA DE TEMPERATURA, PRESSÃO E CONCENTRAÇÃO DE ESTIRENO

Nessa segunda etapa do trabalho, foi avaliado também o efeito da temperatura nos parâmetros cinéticos dos modelos. Apenas foram avaliados os melhores modelos obtidos a 80°C. Sendo assim, foram estimados os parâmetros de todos os modelos estudados com base nos dados obtidos em experimentos realizados com pressão e concentração de estireno nas faixas de 16 a 56 bar e 0,3 a 0,8 mol/L, respectivamente. A temperatura variou entre 60 e 100°C. Nas Tabelas 4-7 e 4-8 é possível observar os parâmetros estimados.

Tabela 4-7: Resultado dos modelos de Langmuir-Hinshelwood com K_{H_2} igual a zero.

Modelo	ND_USC_3PE	ND_USC_3PE
a_{global}	9,5 ± 2,1	9,0 ± 2,0
b_{global}	-14,6 ± 9,2	-52,1 ± 13,5
a_{est}	4,7 ± 1,1	2,9 ± 0,7
b_{est}	-7,2 ± 4,2	-18,4 ± 6,4
a_{etbz}	4,8 ± 1,0	3,2 ± 0,7
b_{etbz}	-15,1 ± 6,7	-24,6 ± 5,8
Função Objetivo	7622,09	10196,00
R ²	0,868	0,826

Tabela 4-8: Resultado dos modelos de Langmuir-Hinshelwood de oito parâmetros.

Modelo	ND_USC_4P	D_USC_4P	ND_DSC_4P	D_DSC_4P
a_{global}	2,7 ± 0,4	10,4 ± 2,4	2,7 ± 0,3	4,0 ± 2,1
b_{global}	-1,0 ± 11,2	-69,2 ± 18,8	6,4 ± 6,4	-7,6 ± 136,4
a_{est}	0,7 ± 0,4	3,0 ± 0,8	1,7 ± 0,4	4,3 ± 2,1
b_{est}	-3,8 ± 10,9	-22,0 ± 13,6	2,7 ± 1,8	-9,8 ± 145,7
a_{H_2}	0,4 ± 1,1	6,3 ± 1,9	0,9 ± 1,0	0,0 ± 3,5
b_{H_2}	-0,1 ± 31,7	-55,1 ± 14,7	3,1 ± 26,7	-0,4 ± 129,1
a_{etbz}	0,6 ± 0,3	3,3 ± 0,8	1,6 ± 0,3	4,4 ± 2,1
b_{etbz}	-9,3 ± 10,1	-29,8 ± 10,9	1,4 ± 13,8	-14,9 ± 140,9
Função Objetivo	6559,14	9026,15	6229,48	7418,86
R ²	0,878	0,843	0,874	0,856

Todos os modelos de oito parâmetros apresentam coeficiente de determinação próximo, sendo o melhor ajuste alcançado pelos modelos ND_USC_4P e ND_DSC_4P. Contudo esses modelos, juntamente com o modelo D_DSC_4P, apresentam intervalo de confiança muito elevado nos parâmetros, o que os torna não significativos estatisticamente. Isso pode ocorrer em virtude de seus parâmetros também serem muito correlacionados.

Também é possível notar que a maioria dos parâmetros sem significado estatístico são os b_i , os quais expressam o efeito da temperatura. Isso significa que poucos experimentos foram feitos a diferentes temperaturas e é necessário um conjunto maior de dados para realizar essa estimação. A abundância de parâmetros sem significância também pode ser consequência de uma superparametrização dos modelos.

Esse não é o caso do modelo D_USC_4P e dos modelos de seis parâmetros, ND_USC_3PE e D_USC_3PE. O intervalo de confiança de seus parâmetros é mais reduzido, fazendo com que sejam alternativas mais significativas estatisticamente. Além disso, os modelos de seis parâmetros também apresentaram bons ajustes aos dados experimentais, principalmente o modelo ND_USC_3PE, corroborando trabalhos da literatura (ZHOU *et al.*, 2007; 2010) que constaram que a constante de adsorção do hidrogênio é muito pequena quando comparada à dos outros compostos envolvidos na reação. Esse resultado também está em concordância com a hipótese de que os modelos de oito parâmetros estão superparametrizados. A Figura 4-3 apresenta os ajustes dos modelos analisados nesta segunda etapa do trabalho aos dados experimentais.

Na Tabela 4-9 estão listados os valores calculados a partir dos modelos para os calores de adsorção e a energia de ativação aparente da reação. Para os modelos de seis parâmetros, não foi possível determinar o calor de adsorção do hidrogênio e a energia de ativação aparente da reação, visto que não foram estimados os parâmetros referentes à constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio.

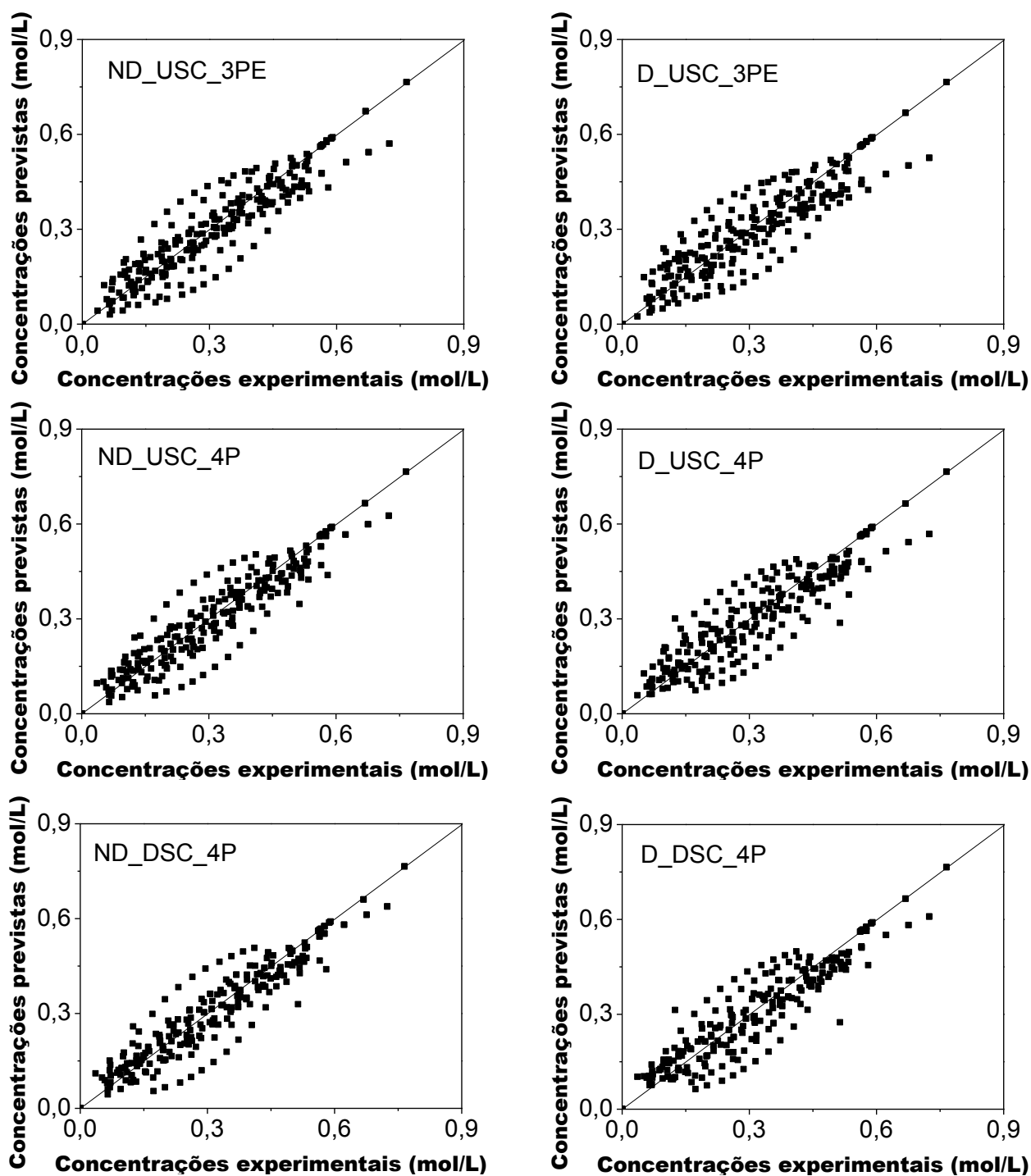


Figura 4-3: Ajuste dos modelos de Langmuir-Hinshelwood analisados a diferentes temperaturas aos dados experimentais.

Tabela 4-9: Calores de adsorção e energia de ativação aparente.

Modelo	Q_{est} (kJ/mol)	Q_{H_2} (kJ/mol)	Q_{etbz} (kJ/mol)	E (kJ/mol)
ND_USC_3PE	-21	-	-44	-
D_USC_3PE	-54	-	-72	-
ND_USC_4P	-11	-0,2	-27	9
D_USC_4P	-65	-162	-87	23
ND_DSC_4P	8	9	9	2
D_DSC_4P	-29	-1	-44	7

A energia de ativação aparente estimada para o modelo D_USC_4P apresentou valor próximo aos encontrados nos trabalhos de NIJHUIS *et al.*(2003) e ZHOU *et al.*(2007; 2010), que estão na faixa de 26 – 30 kJ/mol. No trabalho de FRAGA (2009), também se encontram resultados semelhantes ao do modelo D_DSC_4P, na faixa de 25 – 53 kJ/mol. Os valores encontrados para os modelos restantes são muito baixos e inconsistentes com a energia de ativação de uma reação química (NIJHUIS *et al.*, 2003; ABREU e MODESTO, 2013).

Os modelos D_USC_3PE e D_USC_4P apresentam valor para o calor de adsorção do estireno comparável aos dos trabalhos de ABREU e MODESTO (2013), o qual encontrou -45 kJ/mol; enquanto o modelo ND_USC_4P apresenta valores próximos aos encontrados nos trabalhos de ZHOU *et al.*(2007; 2010), que foram -10,71 kJ/mol e -13,412 kJ/mol, respectivamente. Quanto ao calor de adsorção do hidrogênio, o modelo D_USC_4P apresentou resultado semelhante ao encontrado por ABREU e MODESTO (2013), que obtiveram -187 kJ/mol. Não foram encontrados na literatura valores para o calor de adsorção do etilbenzeno.

É possível observar que o modelo ND_DSC_4P, ao apresentar valor positivo para os calores de adsorção, não se adéqua ao apresentado na literatura (ZHOU *et al.*, 2007; 2010). Uma possível explicação para essa anomalia é o fato deste modelo considerar não dissociativa a adsorção do hidrogênio, assim como o modelo ND_USC_4P, que apresenta calor de adsorção do hidrogênio muito próximo de zero. Isso mostra que tal hipótese não retrata adequadamente o fenômeno estudado. Apesar de possuírem bons ajustes, os modelos ND_USC_4P e ND_DSC_4P não apresentam parâmetros com significado físico de acordo com a literatura.

A partir dos modelos, também foi possível calcular os valores das constantes de equilíbrio de adsorção do estireno e no hidrogênio a 80°C para comparação com

a literatura. Observando esses valores, apresentados na Tabela 4-10, é possível compará-los com os valores calculados de acordo com os trabalhos de ZHOU *et al.* (2007; 2010), realizados com catalisador de Pd/Al₂O₃. Encontraram-se constantes de equilíbrio de adsorção de 4 L/mol e 32 L/mol para o estireno, respectivamente. O primeiro resultado se assemelha ao encontrado para os modelos ND_USC_4P e ND_DSC_4P, mas difere muito dos outros modelos analisados. Já o segundo resultado se aproxima do valor obtido para o modelo D_USC_4P.

Tabela 4-10: Constantes de equilíbrio de adsorção do estireno e do H₂ a 80°C.

Modelo	K _{est} (L/mol)	K _{H₂} (L/mol)
ND_USC_3PE	107,2	-
D_USC_3PE	18,9	-
ND_USC_4P	2,1	1,5
D_USC_4P	20,4	513,3
ND_DSC_4P	5,5	2,5
D_DSC_4P	76,1	1

Segundo os resultados obtidos por NIJHUS *et al.* (2003), também com catalisador de Pd/Al₂O₃, para a temperatura de 50°C, a constante de equilíbrio de adsorção do estireno é 13,3 ± 3,1 L/mol. Esse resultado é semelhante ao encontrado para o modelo D_USC_3PE. Entretanto, é necessário considerar que esses resultados foram obtidos a temperaturas mais baixas que as utilizadas nesse estudo, sabendo que a constante de equilíbrio de adsorção se comporta de modo inversamente proporcional à temperatura.

Segundo ABREU e MODESTO (2013), que testaram catalisador de Pd/Al₂O₃, a constante de equilíbrio de adsorção do estireno a 120°C é 20,1 L/mol. Esse resultado também se assemelha ao encontrado para o modelo D_USC_4P neste trabalho.

O trabalho de FRAGA (2009), realizado com catalisadores comerciais de Pd/Al₂O₃ a temperaturas entre 100 – 120°C, apresenta resultados para constante de equilíbrio de adsorção de estireno na faixa de 21 – 42 L/mol. Os modelos D_USC_3PE e D_USC_4P apresentaram resultados que se aproximam dessa faixa.

Os valores encontrados para a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio neste trabalho, especialmente no modelo D_USC_4P, são todos muito superiores aos valores de 2x10⁻³ e 7x10⁻⁴ L/mol obtidos por ZHOU *et al.* (2007; 2010), respectivamente.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este trabalho avaliou em duas etapas modelos cinéticos dos tipos lei de potências e Langmuir-Hinshelwood para hidrogenação de estireno. A primeira etapa analisou dois modelos de lei de potências e 16 modelos de Langmuir-Hinshelwood para reação a 80°C.

Observou-se que os modelos de lei de potências não descrevem bem os dados experimentais. Já dentre os modelos avaliados de Langmuir-Hinshelwood, os que apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais foram os modelos ND_USC_3PE, ND_USC_4P e ND_DSC_4P, os quais consideram a adsorção de hidrogênio não dissociativa. Contudo, em ambos os casos, a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio obtida estava acima de valores encontrados na literatura.

Dentre os modelos investigados a diferentes temperaturas (ND_USC_3PE, D_USC_3PE, ND_USC_4P, D_USC_4P, ND_DSC_4P e D_DSC_4P), o modelo D_USC_4P foi o único a estimar tanto o calor de adsorção do estireno (-65 kJ/mol) quanto a energia de ativação aparente (23 kJ/mol) próximos aos reportados na literatura. Esse modelo apresenta constante de equilíbrio de adsorção do estireno a 80°C (20,4 kJ/mol) coerente com outros trabalhos publicados sobre o assunto. Também obteve um razoável ajuste aos dados experimentais e seus parâmetros são estatisticamente significativos. Sua constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio, porém, apresentou valor elevadíssimo e esse modelo foi o que apresentou o pior ajuste dentre os avaliados.

Os melhores ajustes foram obtidos pelos que consideram a adsorção de hidrogênio não dissociativa (ND_USC_4P e ND_DSC_4P). Contudo, seus parâmetros estimados não apresentam significado físico e não estão de acordo com os valores encontrados na literatura. Ambos apresentaram energia de ativação aparente abaixo da faixa descrita na literatura e inconsistentes com a energia de ativação de uma reação química. O modelo ND_DSC_4P também apresenta calores de adsorção positivos. Contudo, o grande intervalo de confiança observado nos parâmetros desses modelos nos leva à conclusão de que eles estão superparametrizados e também não conseguem representar corretamente o efeito da temperatura.

Para futuros trabalhos no tema, sugere-se a realização de um número maior de experimentos com uma melhor distribuição no intervalo de temperatura. A

avaliação de modelos mais simplificados (com menos parâmetros) também é recomendada.

Além disso, é essencial analisar a competição entre os compostos presentes na gasolina de pirólise, acrescentando à mistura reacional compostos representantes das outras classes presentes na gasolina de pirólise. Assim, seria possível equacionar e estimar parâmetros que melhor representassem a hidrogenação da gasolina de pirólise como um todo e não apenas de seus componentes isoladamente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

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/SiO₂-Al₂O₃ 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.

DIAS, R.B.; TRAVALLONI, L.; GASPAR, A.B.; SILVA, M.A.P. **Modelagem cinética da hidrogenação de gasolina de pirólise empregando Pd/Al₂O₃**. In: Anais do 16º Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão, 2011.

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

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

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

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

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

GASPAR, A.B.; SANTOS, G.R.; COSTA, R.S.; SILVA, M.A.P.; BRITTO, J.M. **Hydrogenation of synthetic PYGAS—Effects of zirconia on Pd/Al₂O₃**. *Catalysis Today* 133 (2008) 140–145.

GODINEZ, C.; CABANES, A.L.; VILORA, G. **Experimental study of the front-end selective hydrogenation of steam-cracking C₂-C₃ mixture**. *Chemical Engineering Process* 34 (1995) 459-468.

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

HOFFER, B.W.; BONNÉ, R.L.C.; LANGEVELD, A.D.; GRIFFITHS, C.; LOK, C.M.; MOULIJN, J.A. **Enhancing the start-up of pyrolysis gasoline hydrogenation reactors by applying tailored ex situ presulfided Ni/Al₂O₃ catalysts**. *Fuel* 83 (2004) 1–8.

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

MACHADO, M.A.; SANTOS, M.B. **Cinética de hidrogenação de estireno utilizando catalisador Pd-Ni/Al₂O₃**. Projeto de Final de Graduação, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

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

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

NELDER, J.A.; MEAD, R. **A Simplex Method for Function Minimization.** The Computer Journal 7 (1965) 308-313.

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.

RIVERA, V. V. A. **Combustão de metano empregando catalisadores Pd/Al₂O₃ modificados com nióbia.** Tese de Doutorado, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

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

SECCHI, A.R.; PERLINGEIRO, C.A.G. **Otimização: Busca Aleatória Adaptativa.** Anais do XII Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional (XII CNMAC), São José do Rio Preto, SP, (1989) 49-52.

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

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.

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

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

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

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

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

ZHOU, Z.; CHENG, Z.; CAO, Y.; ZHANG, J.; YANG, D.; YUAN, W. **Kinetics of the Selective Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline.** Chemical Engineering Technology 30 (2007) 105–111.

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

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

7. ANEXO

Em anexo a este trabalho, foi incluído o artigo **Modelagem cinética de hidrogenação de estireno utilizando catalisadores de paládio**, apresentado por esta autora e agraciado com o Prêmio Professor Giulio Massarani no XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2014. O referido artigo apresenta a estimativa de parâmetros para a hidrogenação do estireno a 80°C.

MODELAGEM CINÉTICA DE HIDROGENAÇÃO DE ESTIRENO UTILIZANDO CATALISADORES DE PALÁDIO

G. T. JUSTINO¹, C. S. A. VALE¹, M. A. P. da SILVA¹ e A. R. SECCHI²

¹ Escola de Química/ UFRJ

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química
E-mail para contato: monica@eq.ufrj.br

RESUMO – O alto nível de octanagem da gasolina de pirólise (PYGAS) leva à sua inserção no pool da gasolina. Contudo, sua utilização é dificultada pela presença de compostos formadores de goma, os quais são removidos através de hidrogenação. Avaliou-se a utilização de modelos cinéticos do tipo Langmuir-Hinshelwood para hidrogenação de estireno (uma molécula representativa da PYGAS), utilizando-se o catalisador Pd10%Nb₂O₅/Al₂O₃. Analisaram-se modelos que consideram a adsorção do hidrogênio dissociativa e não dissociativa, também observando a existência de um ou dois tipos de sítios catalíticos. Os experimentos foram realizados em reator batelada a temperatura e pressão constantes, variando-se as condições utilizadas na faixa de 16–56 bar, para temperatura de 80 °C. Para avaliação dos modelos cinéticos, utilizaram-se os softwares MATLAB e EMSO. Observou-se que os modelos que propõem a adsorção de hidrogênio e compostos orgânicos no mesmo tipo de sítio resultaram em um melhor ajuste aos dados experimentais.

1. INTRODUÇÃO

A gasolina de pirólise (PYGAS) é um subproduto obtido a partir da pirólise da nafta de petróleo. É composta por hidrocarbonetos na faixa de C5-C12. Sua composição é majoritariamente de aromáticos do grupo chamado BTX (benzeno, tolueno e xilenos), sendo também considerável a presença de estireno e mono e di-olefinas. O alto nível de octanagem dessa mistura leva à sua inserção no pool da gasolina (Nijhuis *et al.*, 2003).

Entretanto, a existência de compostos formadores de goma na PYGAS gera problemas à sua utilização no pool da gasolina. Além disso, recentes mudanças na legislação ambiental no país exigem menores níveis de hidrocarbonetos aromáticos na gasolina, tornando imprescindível a remoção desses compostos antes da utilização (Gaspar *et al.*, 2008).

A melhor forma de remoção desses compostos indesejados é sua hidrogenação, a qual ocorre em duas etapas. No primeiro estágio, é realizada a hidrogenação seletiva de estireno e di-olefinas em condições moderadas. Já no segundo estágio, são removidos os compostos sulfurados e são hidrogenadas as mono-olefinas (Medeiros *et al.*, 2007), utilizando condições mais severas de temperatura. No primeiro estágio, normalmente são utilizados catalisadores de paládio; enquanto no

segundo, utilizam-se catalisadores como $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que são regeneráveis (Gaspar *et al.*, 2008). Ainda na primeira etapa, nota-se que a hidrogenação de mono-olefinas é muito pouco significativa, visto que a seletividade à adsorção nos sítios catalíticos de paládio é muito maior para as di-olefinas em relação às mono-olefinas. Sendo assim, a hidrogenação das mono-olefinas só ocorre após a redução na concentração das di-olefinas.

Para representar a PYGAS, foi utilizada uma solução de estireno em tolueno. O estireno em particular foi selecionado como molécula-modelo da gasolina de pirólise por ser um de seus componentes menos reativos para hidrogenação (Nijhuis *et al.*, 2003; Gaspar *et al.*, 2008).

No presente trabalho, objetiva-se estudar a cinética de hidrogenação do estireno. Foram estimados os parâmetros cinéticos dos modelos de lei de potências e de Langmuir-Hinshelwood. Os experimentos foram feitos em reator batelada utilizando o catalisador $\text{Pd}10\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparo da Solução de Estireno

O estireno foi previamente purificado para a eliminação do estabilizante terc-butil-catecol, que interfere na atividade do catalisador (Hoffer *et al.*, 2004). O tolueno, empregado como solvente, foi purificado para a remoção de água, pois esta reduz a taxa de reação (Wolffebuttel *et al.*, 2001). Após os pré-tratamentos de estireno e de tolueno, foram preparadas soluções de estireno com concentração variando entre 0,3 e 0,8 mol/L. O preparo da solução de estireno era realizado antes de cada teste catalítico.

2.2. Hidrogenação do Estireno

As hidrogenações do estireno foram realizadas em um reator batelada (Parr Instruments) operando com agitação de 600 rpm e temperatura e pressão de hidrogênio constantes. O catalisador $\text{Pd}10\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (aproximadamente 0,0150 g) foi previamente reduzido *in situ* sob pressão de hidrogênio puro (10 bar) a 150 °C por 1 h. Após a redução, o reator foi resfriado até temperatura ambiente. Então, foram adicionados 105 mL da mistura reacional sob atmosfera de H_2 e o reator foi aquecido até a temperatura de reação. A seguir, foi retirada a alíquota zero, pressurizou-se o reator e se iniciou a agitação. Essas condições foram determinadas de forma a reduzir os efeitos difusivos. As alíquotas foram retiradas em intervalos de 5 min durante uma hora e analisadas em cromatógrafo HP 6890N com coluna DB1 ($L=60$ m, $d_{\text{int}}=0,32$ mm) e dotado de detector de ionização de chama (FID). Os experimentos foram realizados a 80 °C e a pressão de hidrogênio variou entre 16 e 56 bar.

3. MODELAGEM CINÉTICA

Foram avaliados dois modelos de lei de potências para a hidrogenação de estireno. As equações de taxa de reação são apresentadas na Tabela 1.

O modelo 1A estima as ordens individuais para o estireno e o hidrogênio, já o modelo 1B considera que a ordem em relação ao estireno é um, estimando apenas a ordem da reação em relação à concentração de hidrogênio.

Tabela 1 – Modelos cinéticos de lei de potências avaliados

Modelo	Equação da Taxa
1A	$-r_{est} = kC_{est}^{\alpha}C_{H_2}^{\beta}$
1B	$-r_{est} = kC_{est}C_{H_2}^{\beta}$

Também foram avaliados modelos de Langmuir-Hinshelwood com três e quatro parâmetros, considerando a reação superficial dos compostos adsorvidos como etapa limitante do processo. As equações de taxa reacional para os modelos de Langmuir-Hinshelwood são apresentadas nas Tabelas 2 e 3, onde k é a velocidade específica da reação e K_i e C_i são, respectivamente, a constante de adsorção e a concentração do composto i (estireno, etilbenzeno ou hidrogênio) (Abreu *et al.*, 2013).

Tabela 2 – Modelos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood com três parâmetros

Modelo	Equação da Taxa	K_{global}
2A	$-r_{est} = \frac{K_{global}C_{H_2}C_{est}}{(1 + K_{est}C_{est} + K_{etbz}C_{etbz})^2}$	$K_{global} = kK_{est}K_{H_2}$
3A	$-r_{est} = \frac{K_{global}C_{H_2}C_{est}}{(1 + K_{est}C_{est} + K_{etbz}C_{etbz})^3}$	$K_{global} = kK_{est}K_{H_2}$
4A	$-r_{est} = \frac{K_{global}C_{H_2}C_{est}}{(1 + K_{est}C_{est} + K_{etbz}C_{etbz})}$	$K_{global} = kK_{est}K_{H_2}$
5A	$-r_{est} = \frac{K_{global}\sqrt{C_{H_2}}C_{est}}{(1 + K_{est}C_{est} + K_{etbz}C_{etbz})}$	$K_{global} = kK_{est}\sqrt{K_{H_2}}$
2B	$-r_{est} = \frac{K_{global}C_{H_2}C_{est}}{(1 + K_{est}C_{est} + K_{H_2}C_{H_2})^2}$	$K_{global} = kK_{est}K_{H_2}$
3B	$-r_{est} = \frac{K_{global}C_{H_2}C_{est}}{(1 + K_{est}C_{est} + \sqrt{K_{H_2}C_{H_2}})^3}$	$K_{global} = kK_{est}K_{H_2}$
4B	$-r_{est} = \frac{K_{global}C_{H_2}C_{est}}{(1 + K_{est}C_{est})(1 + K_{H_2}C_{H_2})}$	$K_{global} = kK_{est}K_{H_2}$
5B	$-r_{est} = \frac{K_{global}\sqrt{C_{H_2}}C_{est}}{(1 + K_{est}C_{est})(1 + \sqrt{K_{H_2}C_{H_2}})}$	$K_{global} = kK_{est}\sqrt{K_{H_2}}$

Os modelos avaliados consideram a adsorção dos compostos orgânicos e do hidrogênio em um mesmo tipo de sítio catalítico (modelos 2 e 3) e em sítios distintos (modelos 4 e 5), assim como contemplam mecanismo de adsorção de hidrogênio dissociativo (modelos 3 e 5) e não-dissociativo (modelos 2 e 4).

Tabela 3 – Modelos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood com quatro parâmetros

Modelo	Equação da Taxa	K_{global}
2C	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz} + K_{H_2} C_{H_2})^2}$	$K_{global} = kK_{est}K_{H_2}$
3C	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^3}$	$K_{global} = kK_{est}K_{H_2}$
4C	$-r_{est} = \frac{K_{global} C_{H_2} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})(1 + K_{H_2} C_{H_2})}$	$K_{global} = kK_{est}K_{H_2}$
5C	$-r_{est} = \frac{K_{global} \sqrt{C_{H_2}} C_{est}}{(1 + K_{est} C_{est} + K_{etbz} C_{etbz})(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})}$	$K_{global} = kK_{est} \sqrt{K_{H_2}}$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para estimação dos parâmetros e a análise dos dados experimentais obtidos, foram utilizados os *softwares* MATLAB e EMSO (Soares e Secchi, 2003). A função objetivo utilizada foi a de mínimos quadrados. Os parâmetros foram estimados com base em 64 pontos experimentais, obtidos em 10 experimentos diferentes, e usando os métodos de busca aleatória adaptativa (Secchi e Perlingeiro, 1989) para busca global e dos poliedros flexíveis (Nelder e Mead, 1965) para refinamento da solução. A concentração de hidrogênio na fase líquida foi calculada a partir de um cálculo de *flash* simples, utilizando a equação de estado SRK (Zhou *et al.*, 2006). O intervalo de confiança adotado foi de 95%.

Para o modelo de lei de potências 1A, estimou-se a velocidade específica em $(8,8 \pm 8,3) \times 10^2$ L^{1,2}/(mol^{0,2} min g_{cat}). A ordem da reação foi estimada em $0,5 \pm 0,1$ para o estireno e $0,7 \pm 0,1$ para o hidrogênio, com função objetivo de 4875,02 e coeficiente de determinação igual a 0,880. Já para o modelo 1B, estimou-se a velocidade específica em $(1,6 \pm 1,0) \times 10^3$ L^{1,7}/(mol^{0,7} min g_{cat}) e a ordem da reação em relação ao hidrogênio em $0,7 \pm 0,1$. Esse último resultado foi igual ao do modelo 1A. A função objetivo para o modelo 1B assumiu o valor de 5933,04 e o coeficiente de determinação foi 0,855. Observa-se que o erro referente à velocidade específica em ambos os modelos é muito elevado, além de apresentarem os mais baixos coeficientes de determinação de todos os modelos avaliados, sugerindo que modelo de lei de potências não descreve bem os dados experimentais. Os ajustes dos modelos de lei de potências aos dados podem ser observados na Figura 1.

As Tabelas 5 a 7 apresentam os parâmetros estimados para os modelos de Langmuir-Hinshelwood avaliados. Os modelos que consideraram a adsorção de compostos orgânicos e

hidrogênio em um mesmo tipo de sítio catalítico proporcionaram um melhor ajuste aos dados.

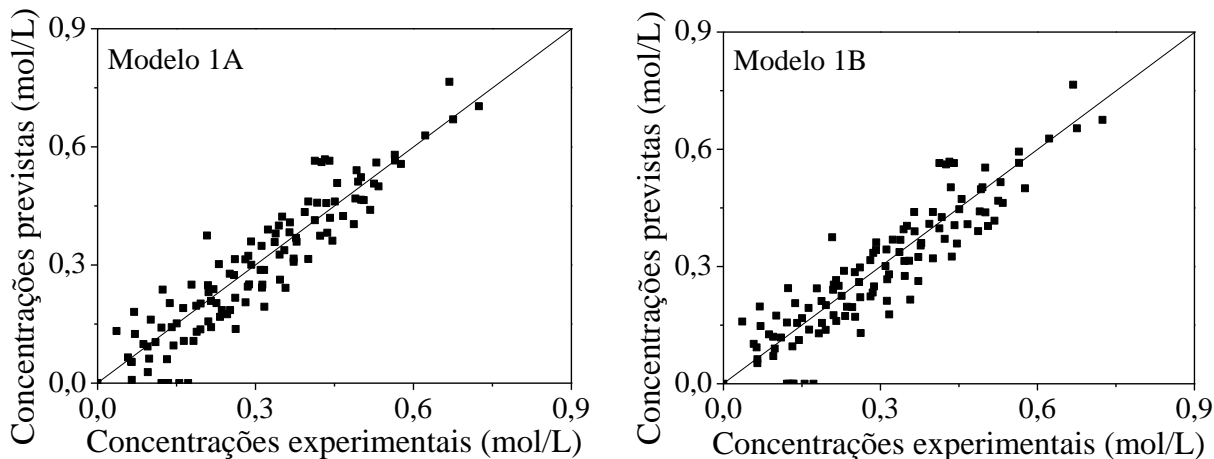


Figura 1 – Ajuste dos modelos de lei de potências aos dados experimentais.

Tabela 5 – Parâmetros estimados para os modelos de Langmuir-Hinshelwood 2A a 5A

Modelo	K_{global}^1	K_{est} (L/mol)	K_{estbz} (L/mol)	Função Objetivo	R^2
2A	$38,7 \pm 39,3$	$4,4 \pm 3,1$	$4,3 \pm 3,2$	3750,71	0,921
3A	$15,6 \pm 6,4$	$1,3 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,5$	3766,71	0,918
4A	$37,1 \pm 33,4$	$20,3 \pm 19,1$	$18,6 \pm 19,6$	3914,63	0,908
5A	$35,4 \pm 22,8$	$73,0 \pm 47,8$	$49,2 \pm 39,3$	4382,28	0,904

¹ As unidades de K_{global} estão em $L^2/(mol \text{ min } g_{cat})$ para os modelos 2A a 4A e $L^{1,5}/(mol^{0,5} \text{ min } g_{cat})$ para o modelo 5A.

Para os modelos 2A, 4A e 5A, observa-se que os erros associados a cada parâmetro são elevados, mostrando que esses modelos não apresentam significado estatístico. Já o modelo 3A apresenta um bom ajuste aos dados e parâmetros significativos estatisticamente, sendo o melhor dentre os modelos que consideram muito pequena a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio.

Quanto aos modelos que consideram desprezível a constante de equilíbrio de adsorção do etilbenzeno, cujos resultados são apresentados na Tabela 6, pode-se verificar que os modelos 2B a 4B apresentam significado estatístico. Contudo, quando comparados aos outros modelos de três parâmetros descritos na Tabela 5, verifica-se que não apresentam ajustes tão bons aos dados experimentais. Além disso, seus resultados para a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio são maiores do que os valores encontrados para a constante de equilíbrio de adsorção do estireno, em desacordo com o encontrado na literatura (Zhou *et al.*, 2007; 2010). Nesse aspecto, apenas o modelo 5B apresenta resultado de acordo com a literatura, mas a constante de equilíbrio de adsorção de hidrogênio não é um parâmetro significativo, dado o seu elevado intervalo de confiança.

Quanto aos modelos de quatro parâmetros, verificou-se que os modelos 2C a 4C apresentam significado estatístico, enquanto o modelo 5C apresentou K_{H_2} igual a zero e sem significado estatístico. Como se pode ver pelos valores da função objetivo e do coeficiente de determinação apresentados na Tabela 7, o modelo 2C é o que melhor representa os dados experimentais dentre os modelos de quatro parâmetros. Seus parâmetros também apresentaram alta significância estatística. Os ajustes dos modelos 2C a 4C são apresentados na Figura 2.

Tabela 6 – Parâmetros estimados para os modelos de Langmuir-Hinshelwood 2B a 5B

Modelo	K_{global}^1	K_{est} (L/mol)	K_{H_2} (L/mol)	k (mol/(min g_{cat})))	Função Objetivo	R^2
2B	10,4 ± 2,2	1,6 ± 0,3	3,2 ± 1,2	2,1	4029,54	0,902
3B	13,8 ± 3,8	0,9 ± 0,2	1,2 ± 0,9	12,8	4247,60	0,898
4B	10,9 ± 3,8	4,2 ± 2,3	5,0 ± 1,2	0,5	4218,79	0,898
5B	3,2 ± 1,7	6,9 ± 4,8	$1,4 \times 10^{-3} \pm 5,4 \times 10^{-2}$	319,4	5676,47	0,873

¹ As unidades de K_{global} estão em $L^2/(mol \text{ min } g_{cat})$ para 2B a 4B e $L^{1,5}/(mol^{0,5} \text{ min } g_{cat})$ para 5B.

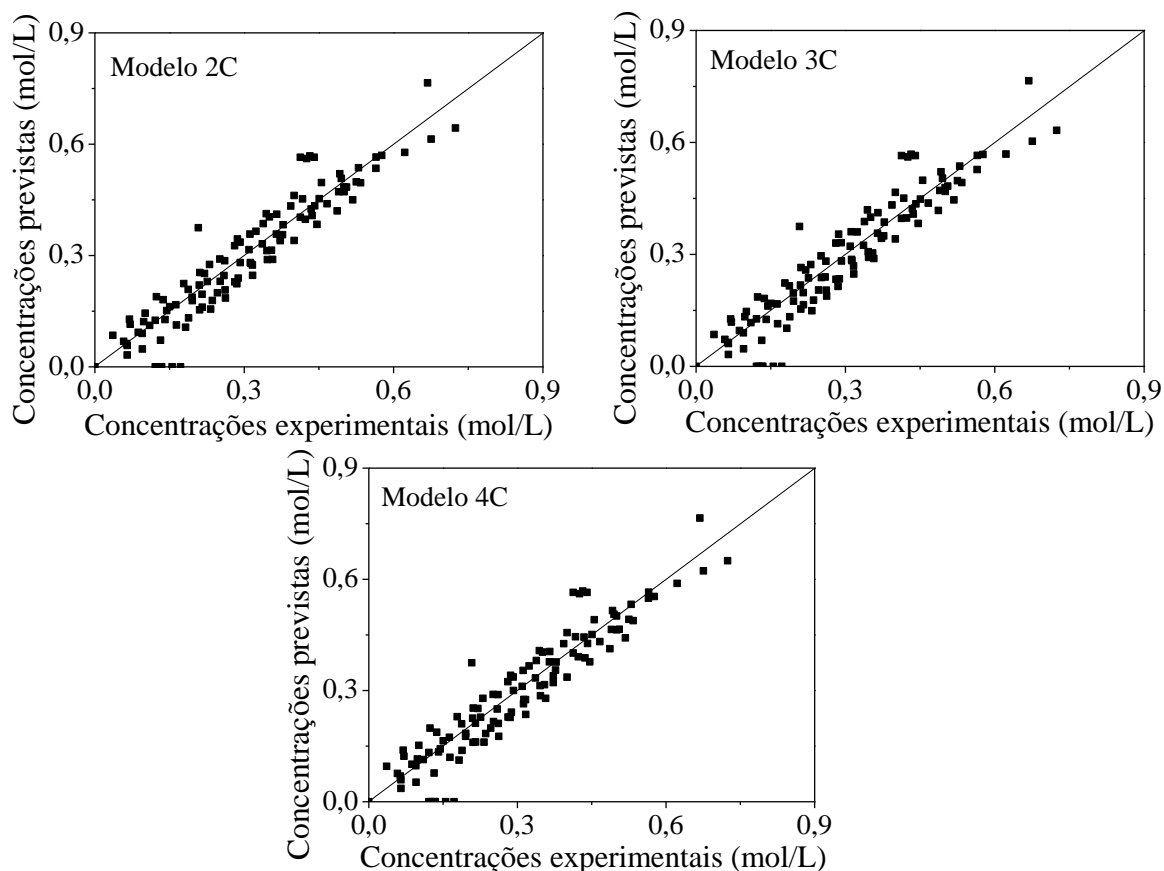


Figura 2 – Ajuste dos modelos de Langmuir-Hinshelwood de 4 parâmetros aos dados experimentais.

Tabela 7 – Parâmetros estimados para os modelos de Langmuir-Hinshelwood de quatro parâmetros

Modelo	K_{global}^1	K_{est} (L/mol)	K_{H_2} (L/mol)	K_{estbz} (L/mol)	k (mol/(min g _{cat}))	Função Objetivo	R ²
2C	31,5 ± 14,9	3,6 ± 1,4	4,3 ± 1,9	2,2 ± 0,9	2,0	2985,77	0,934
3C	33,3 ± 11,6	1,6 ± 0,5	1,3 ± 0,6	1,2 ± 0,5	15,5	3256,19	0,929
4C	38,7 ± 7,4	16,7 ± 6,0	3,8 ± 1,5	10,7 ± 2,7	0,6	3162,72	0,927
5C	35,4 ± 22,8	73,0 ± 47,8	0	49,2 ± 39,3	-	4382,28	0,904

¹ As unidades de K_{global} estão em L²/(mol min g_{cat}) para 2C a 4C e L^{1,5}/(mol^{0,5} min g_{cat}) para 5C.

Observando os valores das constantes de equilíbrio de adsorção do estireno e do hidrogênio encontrados, pode-se compará-los com os valores calculados de acordo com os trabalhos de Zhou *et al.* (2007; 2010), realizados na faixa de temperatura de 40–70 °C para catalisador de Pd/Al₂O₃. Extrapolando-se seus resultados para a temperatura de 80 °C, encontraram-se constantes de equilíbrio de adsorção iguais a 4 L/mol e 32 L/mol para o estireno. O primeiro resultado se assemelha ao encontrado para os modelos 2A, 2C e 4B, mas difere muito dos outros modelos analisados. Segundo os resultados obtidos por Nijhuis *et al.* (2003) com catalisador de Pd/Al₂O₃, para a temperatura de 50 °C a constante de equilíbrio de adsorção do estireno é 13,3 ± 3,1 L/mol. Esse resultado é semelhante ao encontrado para o modelo 4C. Contudo, deve-se considerar que esses resultados foram obtidos a temperaturas mais baixas que as desse estudo e a constante de equilíbrio de adsorção se comporta de modo inversamente proporcional à temperatura.

Também segundo Zhou *et al.* (2007; 2010), a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio assume valores de 1×10⁻³ L/mol e 4×10⁻³ L/mol. Esses valores estão de acordo com o modelo 5B, mas são muito inferiores aos encontrados nesse trabalho para os outros modelos que consideram relevantes a adsorção do hidrogênio. Contudo, seus resultados podem ser comparados aos modelos que consideram baixo o valor desta constante, modelos 2A a 5A.

As diferenças encontradas em relação aos trabalhos de Zhou *et al.* (2007; 2010) podem ser em decorrência das diferenças entre o catalisador utilizado nesse estudo (Pd10%Nb₂O₅/Al₂O₃ em pó) e o utilizado por Zhou *et al.* (2007; 2010), o qual era Pd/Al₂O₃ do tipo *egg-shell*. Além disso, Zhou *et al.* (2007; 2010) estudaram a hidrogenação de uma mistura de compostos (dentre eles o estireno), na qual havia competição pelos sítios catalíticos, fator que pode modificar os parâmetros dos modelos.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou modelos cinéticos do tipo lei de potências e Langmuir-Hinshelwood para a hidrogenação de estireno. Observou-se que os modelos de lei de potências não descrevem bem os dados experimentais. Dentre os modelos avaliados de Langmuir-Hinshelwood, os que apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais foram os modelos 2A e 2C, os quais consideram a adsorção de compostos orgânicos e hidrogênio em um mesmo tipo de sítio catalítico e a adsorção de hidrogênio não-dissociativa. Entretanto, em ambos os casos, o valor obtido para a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio se apresentou elevado quando comparado aos valores encontrados na

literatura. Além disso, os modelos 3A e 3C, nos quais a adsorção do hidrogênio é dissociativa, apresentaram parâmetros estimados com melhores intervalos de confiança.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à ANP, à FINEP e ao PRH-13 pelo apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS

- ABREU, B. M. N. B.; MODESTO, F. L. A.; TRAVALLONI, L.; SILVA, M. A. P. Kinetic Modeling of Styrene Hydrogenation. *EuropaCat-XI*, 2013.
- GASPAR, A. B.; SANTOS, G. R.; COSTA, R. S.; SILVA, M. A. P.; BRITTO, J. M. Hydrogenation of synthetic PYGAS—Effects of zirconia on Pd/Al₂O₃. *Catal. Today*, v. 133, p. 140–145, 2008.
- HOFFER, B.W.; BONNÉ, R. L. C.; LANGEVELD, A. D.; GRIFFITHS, C.; LOK, C. M.; MOULIJN, J. A. Enhancing the start-up of pyrolysis gasoline hydrogenation reactors by applying tailored ex situ presulfided Ni/Al₂O₃ catalysts. *Fuel*, v. 83, p. 1–8, 2004.
- 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. *Braz. J. of Chem. Eng.*, v. 24, p. 119–133, 2007.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. A. Simplex Method for Function Minimization. *The Comp. J.*, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.
- NIJHUIS, T. A.; DAUTZENBERG, F. M.; MOULIJN, J. A. Modeling of monolithic and trickle-bed reactors for the hydrogenation of styrene. *Chem. Eng. Sci.*, v. 58, p. 1113–1124, 2003.
- SECCHI, A. R.; PERLINGEIRO, C. A. G. Otimização: Busca Aleatória Adaptativa. *XII CNMAC*, São José do Rio Preto, SP, p. 49–52. 1989.
- SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. EMSO: A New Environment for Modelling, Simulation and Optimization. *ESCAPE 13*, p. 947–952, 2003.
- WOLFFENBUTTEL, B. M. A.; NIJHUIS, T. A.; STANKIEWICZ, A.; MOULIJN, J. A. Influence of water on fast hydrogenation reactions with monolithic and slurry catalysts. *Catal. Today*, v. 69, p. 265–273, 2001.
- ZHOU, Z.; CHENG, Z.; CAO, Y.; ZHANG, J.; YANG, D.; YUAN, W. Kinetics of the Selective Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline. *Chem. Eng. Technol.*, v. 30, p. 105–111, 2007.
- ZHOU, Z.; CHENG, Z.; YANG, D.; ZHOU, X.; YUAN, W. Solubility of Hydrogen in Pyrolysis Gasoline. *J. Chem. Eng.*, v. 51, p. 972–976, 2006.
- ZHOU, Z.; ZENG, T.; CHENG, Z.; YUAN, W. Kinetics of selective hydrogenation of pyrolysis gasoline over an egg-shell catalyst. *Chem. Eng. Sci.*, v. 65, p. 1832–1839, 2010.



CERTIFICADO

A Associação Brasileira de Engenharia Química - ABEQ, confere ao trabalho

“ MODELAGEM CINÉTICA DA HIDROGENAÇÃO DO ESTIRENO UTILIZANDO CATALISADORES DE PALÁDIO ”

dentro da área de **Engenharia de Reações Químicas e Catálise** o **Prêmio Professor Giulio Massarani**, recebendo da comissão avaliadora o prêmio de destaque pela qualidade do trabalho apresentado na forma de pôster durante o **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, realizado de 19 a 23 de outubro de 2014, no CentroSul, na cidade de Florianópolis/SC.

AUTORES

G. T. Justino; C. S. A. Vale; M. A. P. da Silva; A. R. Secchi

Florianópolis, 23 de outubro de 2014




Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan - UFSC
PRESIDENTE DO COBEQ


Prof. Dr. Regina de Fátima P. M. Moreira
PRESIDENTE DO COMITÊ CIENTÍFICO