



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ALCINO ANTUNES DA SILVA NETO

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA REAÇÃO DE
HIDROGENAÇÃO PARCIAL DO BENZENO EM FASE
LÍQUIDA E EM PRESENÇA DE CATALISADORES DE
 $\text{Ru}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$**

CAMPINAS

2019

ALCINO ANTUNES DA SILVA NETO

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO
PARCIAL DO BENZENO EM FASE LÍQUIDA E EM PRESENÇA DE
CATALISADORES DE Ru/ α -Al₂O₃**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino

Coorientador: Prof. Dr. Dirceu Noriler

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO ALCINO ANTUNES DA SILVA NETO E ORIENTADO PELO PROFESSOR RAPHAEL SOEIRO SUPPINO

Campinas

2019

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo: CAPES, 33003017034P-8

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

Si38m Silva Neto, Alcino Antunes da, 1994-
Modelagem matemática da reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida e em presença de catalisadores de Ru/ α -RuAl₂O₃ / Alcino Antunes da Silva Neto. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Raphael Soeiro Suppino.
Coorientador: Dirceu Noriler.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Modelagem matemática. 2. Hidrogenação. 3. Cicloexeno. 4. Mínimos quadrados. I. Suppino, Raphael Soeiro, 1984-. II. Noriler, Dirceu, 1978-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Mathematical modelling of the partial hydrogenation of benzene in liquid phase and in presence of Ru/ α -AL₂O₃ catalyst

Palavras-chave em inglês:

Mathematical modelling

Hydrogenation

Cyclohexene

Least squares

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Raphael Soeiro Suppino

Natália Valenga Parizotto

Reginaldo Guirardello

Data de defesa: 29-03-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: 0000-0001-8187-6888

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1881420668342603>

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Alcino Antunes da Silva Neto aprovada em 29 março de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes Doutores:

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino
FEQ / UNICAMP

Profa. Dra. Natália Valenga Parizotto
PUC / CAMPINAS

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello
FEQ / UNICAMP

ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Deus misericordioso pela vida e oportunidades a mim oferecidas.

A minha família, em especial aos meus avós Alcino e Ilidia, minha Mãe Maria das Dores e aos meus tios Tino e Bel pelo apoio e carinho oferecido.

Aos meus amigos queridos pelo apoio, companheirismo e momentos de alegria proporcionados, em especial ao pessoal da “Esquininha da USA”.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Raphael Suppino pelo apoio, paciência, compreensão e conhecimentos transferidos durante o trabalho.

Ao meu Coorientador, Prof. Dr. Dirceu Noriler pelo apoio e ensinamentos oferecidos.

Aos amigos do Laboratório de Processos Catalíticos e Biorrefinarias (LEPCatBior), pelo companheirismo e apoio durante o tempo de convivência.

Ao Prof. Dr. Gustavo Doubek, pela permissão de uso do Laboratório de Desenvolvimento de Processos catalíticos (LDPC).

À Mara, técnica responsável pelo LDPC, e ao Éder pelo suporte, ensinamentos e momentos de descontração.

Aos amigos da República Mendeleev, pelo convívio e momentos de alegria.

À Dra. Silvia F. Moya pela ajuda nas técnicas de caracterização e demais ensinamentos.

Ao Prof. Dr. José Roberto Nunhez pelas conversas e estudos bíblicos realizados.

À Carla Santos, pelas análises de TPR realizadas na Clariant.

Ao Prof. Dr. Richard Landers do IFGW pelas análises de XPS.

A FEQ, professores, técnicos e funcionários por toda estrutura e suporte fornecidos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A hidrogenação catalítica parcial do benzeno em fase líquida é uma rota conhecida para obtenção do cicloexeno, importante intermediário para produção de compostos de grande interesse industrial, como as poliamidas. Essa reação é frequentemente estudada com o intuito de se obter a composição do meio reacional que propicie um aumento no rendimento do cicloexeno uma vez que, por limitações cinéticas e termodinâmicas, o cicloexano é preferencialmente formado. Contudo, a modelagem matemática desse sistema é escassa, com poucos trabalhos existentes na literatura. Dessa forma, esse trabalho teve como objetivo propor uma modelagem para a rede de reações comumente usada para descrever a reação de hidrogenação parcial do benzeno. Três modelos matemáticos, do tipo *Power Law*, foram propostos, dois dos quais já foram usados por outros autores para modelagem da reação em uma temperatura fixa. Além disso, o trabalho procurou também explorar o efeito da temperatura no sistema usando-se a Equação de Arrhenius. Testes catalíticos foram conduzidos em um reator Parr em três temperaturas (50 °C, 100 °C e 150 °C), usando-se um sistema reacional tetrafásico composto inicialmente por benzeno, n-heptano (padrão interno), água, catalisador de Ru/ α -Al₂O₃, monoetilenoglicol (MEG) como aditivo, e o hidrogênio gasoso mantido em uma pressão constante de 5 MPa. Os dados obtidos foram usados para ajuste dos modelos a fim de obter os parâmetros do mesmo. O ajuste foi realizado usando-se como critério de estimativa o método dos mínimos quadrados ponderados não lineares, com auxílio do método de otimização SQP. A modelagem foi implementada no *software* livre *Octave* e a qualidade do ajuste foi avaliada quantitativamente pela função objetivo e pela comparação das concentrações preditas e experimentais ao longo do tempo. Foi avaliada também a qualidade dos ajustes na análise da dependência com a temperatura. As técnicas de caracterização de EDX, adsorção de N₂, TPR, XPS e difração a laser foram utilizadas com o intuito de se obter as propriedades físico-químicas do catalisador procurando relacioná-las aos efeitos observados na reação e suas influências na modelagem. A transferência de massa para o benzeno e cicloexeno foi constatada como pouco significativa no sistema. Após ajuste dos modelos aos dados, verificou-se que o modelo *Power Law* proposto nesse estudo, com seis parâmetros ajustáveis, foi o que melhor representou os dados obtidos nas condições estudadas, predizendo as concentrações das espécies e a dependência da temperatura, de modo geral, com

boa precisão. A energia de ativação aparente da reação de hidrogenação parcial do benzeno apresentou valor de 18,19 kJ/mol, valor próximo a energias de ativação obtidas por outros autores. O modelo proposto nesse estudo foi usado também para avaliar o efeito do aditivo (MEG), sobre a taxa de reação e sobre o rendimento de cicloexeno. Foi constatado que o aditivo diminui as taxas de reação, o que leva a aumento no rendimento de cicloexeno no sistema.

Palavras-Chave: Modelagem matemática, hidrogenação, cicloexeno, mínimos quadrados.

ABSTRACT

The partial catalytic benzene hydrogenation in liquid phase is a well-known route used to obtain cyclohexene, an important intermediate for the production of compounds of significant industrial interest such as polyamides. This reaction is frequently studied with the aim of obtaining the medium composition that leads to an increase of the yield of cyclohexene given that, due to kinetics and mass transfer constraints, cyclohexane is preferentially formed. However, the mathematical modelling of this system is scarce with only a few works in the specialized literature. The present work proposes a modelling for the reaction network commonly used to describe the partial hydrogenation of benzene. Three mathematical models of Power law type were proposed, two of which had already been used by other authors, in order to model this reaction at a given temperature. Moreover, this research sought to explore the effect of temperature on the system by using the parametrized Arrhenius equation. Catalytic tests were conducted in a Parr reactor in three temperatures (50 °C, 100 °C and 150 °C), using a tetraphase system initially composed by benzene, n-heptane (as an internal standard), water, monoethylene glycol (as an additive) and hydrogen maintained in a constant pressure of 5 MPa. The data collected were used to fit the proposed models in order to determine its parameters. The fitting process was done by the weighted nonlinear least squares used as an estimation criterion and by using the SQP method as an optimization technique. The modelling was implemented on the free software GNU Octave and the quality of the fit was analyzed quantitatively with the objective function and by comparison of the predicted and experimental concentrations variations in time. In addition, the quality of the fit obtained in the temperature dependence analysis was verified. Characterization techniques of EDX, N₂ adsorption, TPR, XPS and laser diffraction were done aiming to determine the physical-chemical properties of the catalyst and to relate the observed effects on the reactions and its influences on the modelling. Mass transfer analysis for benzene and cyclohexene has shown little effect in the system. It was verified that the Power Law model proposed in this work, with six adjustable parameters, best represented the collected data in the studied conditions and predicted the species concentrations and the temperature dependence, in general, with accuracy. The calculated apparent activation energy of the reaction of partial hydrogenation of benzene was 18,19 kJ/mol,

a similar value to the activations energies obtained by other authors. The model proposed in this work was also used to evaluate the effect caused by the additive (MEG), on the reaction rate and on the yield of cyclohexene. It was verified that MEG decreases the reaction rate leading to an increase of the yield of cyclohexene in the system.

Keywords: Mathematical modelling, hydrogenation, cyclohexene, least squares.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Rota de produção do nylon a partir da hidrogenação parcial catalítica do benzeno.....	24
Figura 3.2 – Produção do cicloexeno através da hidrogenação catalítica parcial do benzeno.....	25
Figura 3.3 – Influência dos aditivos orgânicos no rendimento de cicloexeno.....	28
Figura 3.4 – Influência do método de preparação associado à impregnação e redução no rendimento de cicloexeno.....	32
Figura 3.5 – Efeito da temperatura na taxa de reação e na seletividade à cicloexeno.....	34
Figura 3.6 – Efeito da pressão de hidrogênio na taxa da reação e no rendimento de cicloexeno.....	35
Figura 3.7 – Regime hidrodinâmico em reatores de lama agitados trifásicos.....	38
Figura 3.8 – Representação esquemática do mecanismo de hidrogenação catalítica do benzeno de Horiuti-Polanyi sobre catalisadores do grupo VIII.....	43
Figura 3.9 – Modelo reacional proposto por PRASSAD et al. (1983) considerando uma rota composta da hidrogenação do benzeno.....	44
Figura 3.10 – Ajuste obtido por Franco e Phillips (1980), usando o segundo modelo proposto por Van Meerten e Coenen (1977).....	46
Figura 3.11 – Comparação das taxas experimentais (ordenada) e taxas calculadas (abscissa) obtidas por Prassad et al. (1983).....	47
Figura 3.12 – Ajuste das frações molares dos componentes obtidas com o modelo <i>Power Law</i> proposto por Ronchin e Toniolo (2000).....	51
Figura 4.1 – Esquema do equipamento de TPR usado.....	57
Figura 4.2 – Esquema do reator Parr utilizado nos testes catalíticos.....	60
Figura 4.3- Procedimento para obtenção dos parâmetros.....	70
Figura 5.1 – Isoterma de adsorção para o catalisador Ru/Al ₂ O ₃	73
Figura 5.2 – Número de Carberry para as espécies em 50°C.....	80
Figura 5.3 – Número de Carberry para as espécies em 100 °C.....	80
Figura 5.4 – Número de Carberry para as espécies em 150 °C.....	81
Figura 5.5 – Ajuste do modelo de Johnson e Nowack em 50°C.....	83
Figura 5.6 – Ajuste do modelo de Johnson e Nowack em 100 °C.....	83

Figura 5.7 – Ajuste do modelo de Johnson e Nowack em 150 °C.....	84
Figura 5.8 – Ajuste do modelo de primeira ordem em 50 °C.....	86
Figura 5.9 – Ajuste do modelo de primeira ordem em 100 °C.....	87
Figura 5.10 – Ajuste do modelo de primeira ordem em 150 °C.....	88
Figura 5.11 – Ajuste das constantes de taxa obtidas com a temperatura para o modelo de primeira ordem.....	89
Figura 5.12 – Concentração do cicloexeno no sistema com a temperatura.....	91
Figura 5.13 – Ajuste do 3° modelo aos dados experimentais em 50 °C.....	93
Figura 5.14 – Ajuste do 3° modelo aos dados experimentais em 100 °C.....	94
Figura 5.15 – Ajuste do 3° modelo aos dados experimentais em 150 °C.....	94
Figura 5.16 – Ajuste das constantes de taxa obtidas com a temperatura para o 3° modelo.....	96
Figura 5.17 – Análise do ajuste do cicloexeno com a temperatura obtido com o 3° modelo.....	98
Figura 5.18 – Ajuste do 3° modelo aos dados experimentais obtidos em 100 °C e pressão de 5 MPa sem a presença do monoetilenoglicol.....	100
Figura 5.19 – Efeito da presença do MEG na concentração do cicloexeno.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Condições experimentais do procedimento de TPR.....	58
Tabela 4.2- Composição elementar do sistema reacional para a reação de hidrogenação parcial do benzeno.....	61
Tabela 4.3- Condições do sistema de cromatografia a gás utilizado.....	62
Tabela 5.1 – Resultados de EDX para o catalisador preparado.....	74
Tabela 5.2 – Energias de ligação de referência para os elementos das prováveis espécies presentes no catalisador Ru/Al ₂ O ₃	76
Tabela 5.3 – Energias de ligação obtidas e identificação das prováveis espécies presentes no catalisador Ru/Al ₂ O ₃	76
Tabela 5.4 – Propriedades do sistema e coeficientes necessários para cálculo do número de Carberry.....	79
Tabela 5.5 – Parâmetros de ajuste e função objetivo para o modelo de Johnson e Nowack.....	84
Tabela 5.6 – Parâmetros de ajuste e função objetivo para o modelo de primeira ordem.....	88
Tabela 5.7 – Energias de ativação e constantes pré-exponenciais aparentes para o modelo de primeira ordem.....	89
Tabela 5.8 – Parâmetros de ajuste e função objetivo para o 3° modelo.....	95
Tabela 5.9 – Energias de ativação e constantes pré-exponenciais aparentes para o 3° modelo.....	97
Tabela 5.10 – Efeito da presença do MEG nas constantes aparentes de taxa em 100 °C.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MEG	Monoetilenoglicol
LHHW	Langmuir-Hinshelwood/Hougen-Watson
B.E.T	Modelo de Brunauer, Emmett e Teller
EDX	Análise espectrométrica de raios X
TPR	Redução à temperatura programada
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
WRSS	Soma do resíduo dos quadrados

LISTA DE SÍMBOLOS LATINOS

A	Parâmetro do modelo de Franco e Phillips (1980)
a_1	Ordem da reação 1 modelo Ronchin e Toniolo (2000)
a_2	Ordem da reação 2 modelo Ronchin e Toniolo (2000)
a_3	Ordem da reação 3 modelo Ronchin e Toniolo (2000)
b_B	Constante de equilíbrio de adsorção do benzeno modelo de Franco e Phillips (1980)
b_{H_2}	Constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio modelo Franco e Phillips (1980)
C	Parâmetro modelo B.E.T
C_i	Concentração da espécie i
C_{B^*}	Concentração de equilíbrio do benzeno na fase aquosa
C_{E^*}	Concentração de equilíbrio do cicloexeno na fase aquosa
C_B	Concentração do benzeno
C_{ce}	Concentração do cicloexeno
C_{exp}	Concentração experimental
$C_{i,j exp}$	Concentração experimental da espécie i no tempo j
$C_{i,j pred}$	Concentração predita da espécie i no tempo j
D_A	Coeficiente de difusão da espécie
D_{AB}	Coeficiente de difusão do benzeno em fase aquosa
D_{ACE}	Coeficiente de difusão do cicloexeno em fase aquosa
d_p	Diâmetro da partícula catalítica
E_k	Energia cinética dos elétrons
E_a	Energia de ativação
E_{ap}	Energia de ativação aparente
E_{ap1}	Energia de ativação aparente da reação 1
E_{ap2}	Energia de ativação aparente da reação 2
E_{ap3}	Energia de ativação aparente da reação 3
$f(c)$	Função da concentração
h_ν	Energia do fóton incidente
k_a	Constante aparente de reação Equação de Arrhenius modificada
k_{1a}	Constante aparente de taxa da reação 1, modelo <i>Power Law</i>

k_{2a}	Constante aparente de taxa da reação 2, modelo <i>Power Law</i>
k_{3a}	Constante aparente de taxa da reação 3, modelo <i>Power Law</i>
k_{lsb}	Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido benzeno
k_{lsce}	Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido cicloexeno
K_B	Constante de equilíbrio de adsorção do benzeno modelo de Marangozis et al. (1979)
k	Constante de taxa da reação
k_+	Constante de taxa da reação direta modelo Franco e Phillips (1980)
k_a	Constante de taxa da reação 1 modelo <i>Power Law</i> de Johnson e Nowack (1975), Nagahara et al. (1997) e Ronchin e Toniolo (2000)
k_b	Constante de taxa da reação 2 modelo <i>Power Law</i> de Johnson e Nowack (1975), Nagahara et al. (1997) e Ronchin e Toniolo (2000)
k_c	Constante de taxa da reação 3 modelo <i>Power Law</i> de Johnson e Nowack (1975), Nagahara et al. (1997) e Ronchin e Toniolo (2000)
k_1	Constante de taxa da reação 1 modelo Prasad et al. (1983)
k_2	Constante de taxa da reação 2 modelo Prasad et al. (1983)
k_-	Constante de taxa da reação reversa modelo Franco e Phillips (1980)
\bar{K}_B	Constante do modelo de Prasad et al. (1983)
k_{ma}	Constante pré-exponencial aparente Equação de Arrhenius modificada
k_{m1}	Constante pré-exponencial reação 1 modelo <i>Power Law</i>
k_{m2}	Constante pré-exponencial reação 2 modelo <i>Power Law</i>
k_{m3}	Constante pré-exponencial reação 3 modelo <i>Power Law</i>
k_0	Constante pré-exponencial modelo de Arrhenius
N_m	Número de moléculas adsorvidas na monocamada modelo B.E.T
n	Ordem da reação
n_1	Ordem da reação 1 modelo <i>Power Law</i>
n_2	Ordem da reação 2 modelo <i>Power Law</i>
n_3	Ordem da reação 3 modelo <i>Power Law</i>
p_B	Pressão de benzeno
p_{H_2}	Pressão de hidrogênio
P_0	Pressão de saturação do gás na temperatura do experimento modelo B.E.T
P	Pressão do gás na temperatura do experimento modelo B.E.T

r	Taxa da reação
$r_{i,j}$	Taxa da reação da espécie i na reação j
r_{obs}	Taxa de reação observada experimentalmente
R	Constante universal dos gases ideais
s_m	Área ocupada por uma molécula de gás na monocamada modelo B.E.T
S_g	Área superficial específica modelo B.E.T
T	Temperatura
T_m	Temperatura média
Y	Vetor do logaritmo neperiano das constantes aparentes de taxa da Equação de Arrhenius linearizada
V	Volume do gás adsorvido modelo B.E.T
V_m	Volume do gás correspondente à monocamada modelo B.E.T
W	Massa de catalisador
X	Matriz da linearização da Equação de Arrhenius parametrizada

LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

E_{β}	Energia de ligação do elétron
φ_s	Função trabalho do espectrômetro
$K_{B\sigma}$	Constante de equilíbrio de adsorção do benzeno configuração σ modelo Prasad et al. (1983)
$K_{B\pi}$	Constante de equilíbrio de adsorção do benzeno configuração π modelo Prasad et al. (1983)
$K_{B\sigma-\pi}$	Constante de equilíbrio de adsorção do benzeno configuração σ - π modelo Prasad et al. (1983)
ρ_{ap}	Massa específica aparente do catalisador
ρ_l	Massa específica da água
θ_E	Vetor dos parâmetros estimados Equação de Arrhenius linearizada
$\nu_{i,j}$	Coefficiente estequiométrico da espécie i na reação j

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	23
2.1 Objetivos gerais	23
2.2 Objetivos específicos	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 Hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno	24
3.2 Composição do sistema reacional	25
3.2.1 <i>Influência da água</i>	26
3.2.2 <i>Influência de aditivos (sais e solventes)</i>	27
3.3 Catalisadores utilizados na hidrogenação parcial do benzeno	29
3.3.1 <i>Influência do suporte</i>	30
3.3.2 <i>Influência dos sais precursores</i>	31
3.3.3 <i>Influência dos métodos de preparação</i>	31
3.4 Condições operacionais	33
3.4.1 <i>Efeito da temperatura</i>	33
3.4.2 <i>Efeito da pressão de hidrogênio</i>	34
3.4.3 <i>Efeito da taxa de agitação</i>	36
3.5 Transferência de massa em reatores de lama (slurry)	37
3.6 Modelagem matemática das reações de hidrogenação de aromáticos	40
3.6.1 <i>Expressão da taxa via mecanismo de reação</i>	42
3.6.2 <i>Expressão da taxa via modelos empíricos (Power Law)</i>	48
4. MATERIAIS E METODOLOGIA	52
4.1. Preparação do catalisador	52
4.2 Técnicas de caracterização do catalisador	53
4.2.1 <i>Determinação do tamanho de partícula via difração a laser</i>	53
4.2.2 <i>Adsorção de N₂ (Método de B.E.T)</i>	54
4.2.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura com Microsonda para Análise Espectrométrica de Raios – X (EDX)</i>	55
4.2.3 <i>Redução à temperatura programada (TPR)</i>	56
4.2.4 <i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios – X (XPS)</i>	59
4.3 Procedimento experimental para testes catalíticos na reação de hidrogenação parcial do benzeno	60
4.4 Obtenção das concentrações das espécies	62
4.5 Averiguação da influência dos efeitos de transferência de massa	63
4.6 Modelos matemáticos e método de ajuste	65
4.6.1 <i>Expressões de taxa e dependência com a temperatura</i>	65

4.6.2 Método matemático de ajuste dos modelos.....	68
5. RESULTADOS DISCUSSÕES.....	72
5.1 Caracterização do catalisador.....	72
5.1.1 Características texturais e tamanho de partícula.....	72
5.1.2 Composição química elementar e estudo da formação das fases ativas.....	74
5.2 Averiguação dos efeitos de transferência de massa.....	78
5.3 Ajuste dos modelos aos resultados experimentais.....	82
5.3.1 Ajuste do modelo proposto por Johnson e Nowack.....	82
5.3.2 Ajuste do modelo de primeira ordem.....	85
5.3.3 Ajuste do 3º modelo.....	92
5.4. Efeito do monoetilenoglicol (MEG) no meio reacional.....	99
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	103
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106
APÊNDICE.....	113

1. INTRODUÇÃO

A modelagem matemática de sistemas reacionais é fundamental e pode servir a muitas utilidades. O modelo de uma reação pode ser utilizado para o desenvolvimento e otimização de processos químicos (SAEYS et al., 2005) e, nesse sentido, a obtenção de um modelo que descreva o comportamento de uma dada reação permite realizar o projeto e análise de sistemas de reatores químicos. Assim, é possível adquirir informações acerca do reator a ser utilizado, da influência das variáveis de operação na conversão e/ou rendimento, a quantidade de energia liberada ou necessária para operar um processo de transformação química, dentre outras aplicações.

Toppinen et al. (1996) estudaram a cinética de hidrogenação de misturas de alquilbenzenos o que permitiu avaliar além da própria cinética, a interação de adsorção competitiva dos compostos aromáticos no catalisador, fornecendo entendimento do processo que ocorre em reatores de desaromatização. Ronchin e Toniolo (2000) utilizaram um modelo para comparar o desempenho de catalisadores obtidos com diferentes tratamentos. Roininen et al. (2009), por sua vez, com o auxílio de um modelo matemático e através de simulações, obtiveram um perfil de temperatura em um reator de leito fixo (*Trickle Bed*), o qual apresentou boa concordância com os dados de temperaturas levantados de um reator em escala industrial.

Um dos processos estudados há muito tempo, com o objetivo de se obter entendimento acerca dos mecanismos e modelos de reação, é a hidrogenação catalítica do benzeno.

O processo de hidrogenação do benzeno é de grande relevância industrial e ambiental. Do ponto de vista ambiental, de acordo com Cooper e Donniss (1996), legislações ambientais severas em relação à presença de aromáticos no óleo diesel levaram ao desenvolvimento de novos processos de saturação dos mesmos. Adicionalmente, Toppinen et al. (1996) enfatizaram a restrição desses compostos nos combustíveis em geral, bem como a produção de solventes livres de aromáticos. Em relação aos processos industriais, a hidrogenação do benzeno produz o cicloexano através de sua hidrogenação total e o cicloexeno via hidrogenação parcial (ou

seletiva), os quais são usados nas rotas de produção de poliamidas como o Nylon 6 e Nylon 6,6, dentre outros produtos químicos (HU e CHEN, 2001).

Uma rota química de produção do nylon através do cicloexano ocorre via produção de intermediários, cicloexanol e cicloexanona, por meio de oxidação catalítica, processo de alta demanda energética, não favorável ambientalmente e com alto custo de capital (SURYAWANSHI e MAHAJANI, 1997). Além desses problemas, Ronchin e Toniolo (2000) ressaltaram que o processo de oxidação possui baixa seletividade, e que o mesmo pode ser evitado caso outra rota envolvendo o cicloexeno seja utilizada para a produção dos intermediários. Bellussi e Perego (2000), através da comparação das rotas do cicloexano e cicloexeno para obtenção dos intermediários, ponderaram que no processo via cicloexeno o consumo teórico de hidrogênio é reduzido a um terço e menos produtos indesejáveis são formados. Dessa forma, a hidrogenação parcial do benzeno tem atraído bastante atenção, como alternativa na produção do nylon e de outros produtos químicos.

A hidrogenação do benzeno, entretanto, produz cicloexeno com elevado custo energético. A análise termodinâmica da reação, na temperatura de 25 °C, mostra que a hidrogenação total do benzeno é mais favorável que sua hidrogenação parcial (DIETZSCH et al., 2000); (HU e CHEN, 2001); (SURYAWANSHI e MAHAJANI, 1997). Adicionalmente, o cicloexeno é mais reativo do que o benzeno (DIETZSCH et al., 2000). Dessa forma, ao ser formado pela hidrogenação parcial do benzeno no catalisador, o cicloexeno sofre posterior hidrogenação a cicloexano. Assim, o uso de estratégias associadas ao meio reacional como a escolha de catalisadores apropriados, aditivos e solventes é fundamental para se obter altos rendimentos de cicloexeno (SUPPINO et al., 2013).

A empresa japonesa Asahi Chemical Co desenvolveu um processo em escala industrial de hidrogenação parcial do benzeno com alta seletividade e alto rendimento de cicloexeno. Através de um sistema reacional tetrafásico constituído por uma fase orgânica, formada pelo benzeno e os produtos da hidrogenação, uma fase aquosa, catalisador mássico de rutênio e hidrogênio gasoso, elevadas seletividades a cicloexeno foram obtidas com rendimentos chegando a 60% (NAGAHARA et al., 1997). A partir de então, bastante atenção têm sido dada ao processo de hidrogenação parcial com ênfase no sistema reacional associado à aplicação de solventes, catalisadores, aditivos e condições operacionais com o objetivo de

aumentar a seletividade e rendimento de cicloexeno (SUPPINO et al., 2013); (FAN et al., 2008b); (WU et al., 2015); (BETANCOURT et al., 1992); (WOLFFENBUTTEL et al., 2001), (STRUIJK et al., 1992a); (SPINACÉ e VAZ, 2003).

Embora muitos estudos tenham sido realizados em relação à escolha de um sistema reacional adequado para obtenção de altos rendimentos de cicloexeno, pouca ênfase foi dada à modelagem matemática desse sistema.

Dado o potencial do processo de produção do cicloexeno via hidrogenação parcial do benzeno, e a pequena quantidade de estudo associado à modelagem matemática desse sistema em particular, esse trabalho tem como objetivo obter equações de taxa para essa reação através da aplicação de modelos de lei de potência (*Power-Law*), procurando também avaliar a dependência desse modelo com a temperatura.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O presente trabalho tem por objetivo realizar a modelagem matemática do sistema de reações presentes na hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida e em presença de catalisadores de Ru/ α -Al₂O₃. Para tanto, serão propostos modelos de taxa de reação que, em conjunto com o balanço material do modelo de reator usado, serão ajustados a dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas. Objetiva-se também obter a dependência da taxa da reação com a temperatura com o uso da Equação de Arrhenius.

2.2 Objetivos específicos

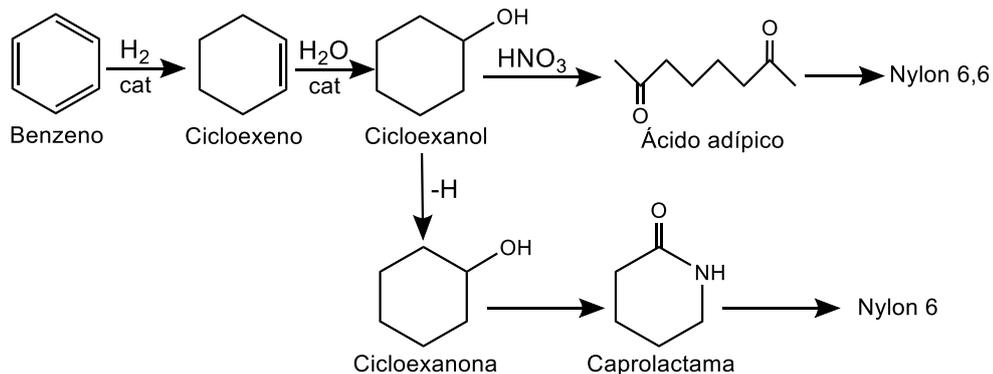
- Preparar e caracterizar um catalisador de Ru/ α -Al₂O₃ por impregnação úmida.
- Realizar experimentos de hidrogenação do benzeno obtendo dados de concentração e tempo, associados ao progresso da reação, em diferentes temperaturas.
- Propor modelos de taxa de reação do tipo *Power Law* e realizar o ajuste dos mesmos aos dados experimentais para obter as constantes de taxa e, caso não especificadas, as ordens da reação em relação a cada reagente.
- Obter a dependência dos modelos propostos com a temperatura usando-se a Equação de Arrhenius.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno

O cicloexeno é um importante composto industrial que pode ser utilizado na fabricação de diversos produtos tais como ácido adípico e a caprolactama, monômeros utilizados na produção de poliamidas como o nylon 6,6 e o nylon 6 respectivamente (SUPPINO, 2010); (SCHWAB et al., 2013). A Figura 3.1 ilustra o processo de produção das poliamidas através do cicloexeno obtido a partir da hidrogenação parcial do benzeno.

Figura 3.1 – Rota de produção do nylon a partir da hidrogenação parcial catalítica do benzeno (CARVALHO, 1996)



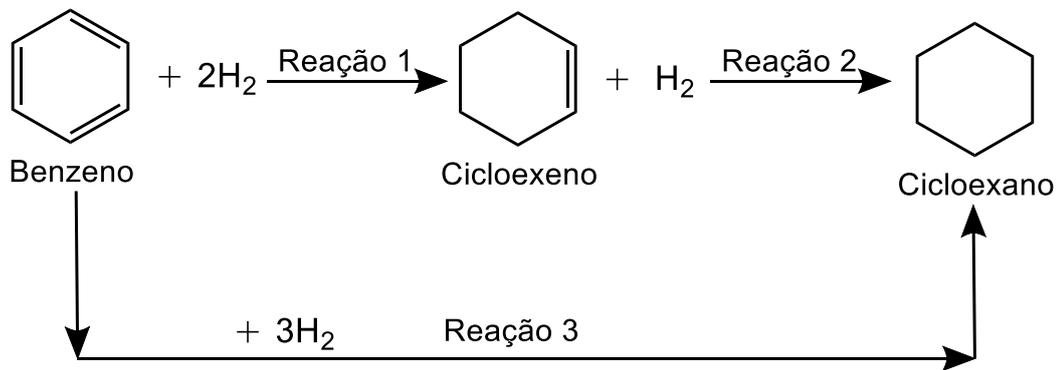
A produção de nylon 6 e 6,6 correspondem em conjunto a 95% da produção total de poliamidas, com uma produção de caprolactama na ordem de 4,2 milhões de toneladas por ano, enquanto que o ácido adípico é produzido na ordem de 2 milhões de toneladas por ano (BELLUSSI e PEREGO, 2000).

O cicloexeno pode ser formado por diferentes rotas tais como a desidrogenação do cicloexano e desidrohalogenação de haletos de cicloexano. Entretanto, esses processos apresentam altos custos, são difíceis de ser conduzidos, além de apresentar baixa eficiência (LIU et al., 2011); (WU et al., 2015). Em comparação a esses processos, a produção de cicloexeno através da hidrogenação catalítica parcial do benzeno se torna, então, uma rota mais atrativa (LIU et al., 2011).

Historicamente, o cicloexeno foi detectado como produto da hidrogenação do benzeno pela primeira vez no trabalho de Anderson (1957), durante um estudo de hidrogenação em fase gasosa, em presença de catalisador de filme de níquel.

Johnson e Nowack (1975) mais tarde realizaram um estudo sobre a produção de ciclo-olefinas através da hidrogenação seletiva de aromáticos, onde baseado no esquema reacional apresentado por Slauch e Leonard (1969), sugeriram que a ciclo-olefina é um intermediário na hidrogenação catalítica de aromáticos em diversos metais, e no caso da hidrogenação do benzeno, o cicloexeno é formado como apresentado esquematicamente pela Figura 3.2.

Figura 3.2 – Produção do cicloexeno através da hidrogenação catalítica parcial do benzeno, adaptado de Johnson e Nowack (1975)



Dessa forma, de acordo com a Figura 3.2, a hidrogenação catalítica do benzeno produz através de uma hidrogenação total, o cicloexano (reação 3), e por hidrogenação parcial, o cicloexeno (reação 1), que por sua vez pode ser hidrogenado a cicloexano (reação 2), já que a formação desse último é favorecida por condições cinéticas e termodinâmicas. De fato, para a obtenção de seletividade e rendimento significativos, o cicloexeno deve ser removido da superfície catalítica de modo a impedir sua posterior hidrogenação a cicloexano (SUPPINO et al., 2013). Assim, diferentes sistemas reacionais e catalisadores foram utilizados com o intuito de obter processos de hidrogenação parcial do benzeno com maiores rendimentos de cicloexeno. Nas seções a seguir, são apresentadas as características dos sistemas reacionais, dos catalisadores e das condições operacionais utilizadas nos processos de hidrogenação seletiva do benzeno.

3.2 Composição do sistema reacional

As reações de hidrogenação do benzeno podem ser conduzidas tanto em fase líquida, quanto em fase gasosa. A hidrogenação em fase gasosa é geralmente conduzida para formação do cicloexano, enquanto que a hidrogenação em fase

líquida é comumente empregada nos processos de desaromatização nas refinarias de petróleo (TOPPINEN et al., 1997). Em relação à produção de cicloexeno, os sistemas reacionais mais empregados consistem em hidrogenação em fase líquida embora alguns estudos tenham sido conduzidos em fase gasosa (STEEN e SCHOLTEN, 1990); (PATZLAFF e GAUBE, 1998); (DIETZSCH et al., 2000).

3.2.1 Influência da água

Um dos grandes desenvolvimentos associados ao processo de produção de olefinas através da hidrogenação parcial de aromáticos foi obtido por Drinkard Jr (1972). Através de um sistema em fase líquida composto por água, um agente alcalino e um catalisador composto por metais do grupo VIII, rendimentos significativos de cicloexeno foram obtidos. A partir de então, diversos pesquisadores passaram a empregar um sistema reacional tetrafásico composto por uma solução aquosa, a fase orgânica líquida, o catalisador sólido e hidrogênio gasoso para estudo da hidrogenação parcial do benzeno. Notadamente, a companhia Asahi Chemical Co, desenvolveu um processo industrial baseado em tal sistema reacional para obtenção de cicloexanol através de cicloexeno (NAGAHARA et al., 1997). Dentre os componentes desse sistema, a solução aquosa tem fundamental importância para a obtenção de rendimentos expressivos de cicloexeno.

A presença de água no sistema aumenta significativamente o rendimento e a seletividade a cicloexeno. Struijk et al. (1992a) apresentaram a explicação desse fenômeno. De acordo com os autores, a presença de uma camada estagnante de água em torno das partículas do catalisador de rutênio, utilizado em seu estudo, favorece a dessorção do cicloexeno da superfície do sólido devido à baixa solubilidade do mesmo nesse composto. Ou seja, através de um efeito físico de transferência de massa, o cicloexeno formado na superfície catalítica é afastado do catalisador evitando-se assim sua posterior hidrogenação à cicloexano. Os autores também verificaram que a presença dessa camada de água em torno do catalisador diminui significativamente a taxa da reação uma vez que a água forma uma barreira através da qual hidrogênio e benzeno devem passar para chegar ao catalisador, constituindo uma resistência adicional à transferência de massa interfase.

3.2.2 *Influência de aditivos (sais e solventes)*

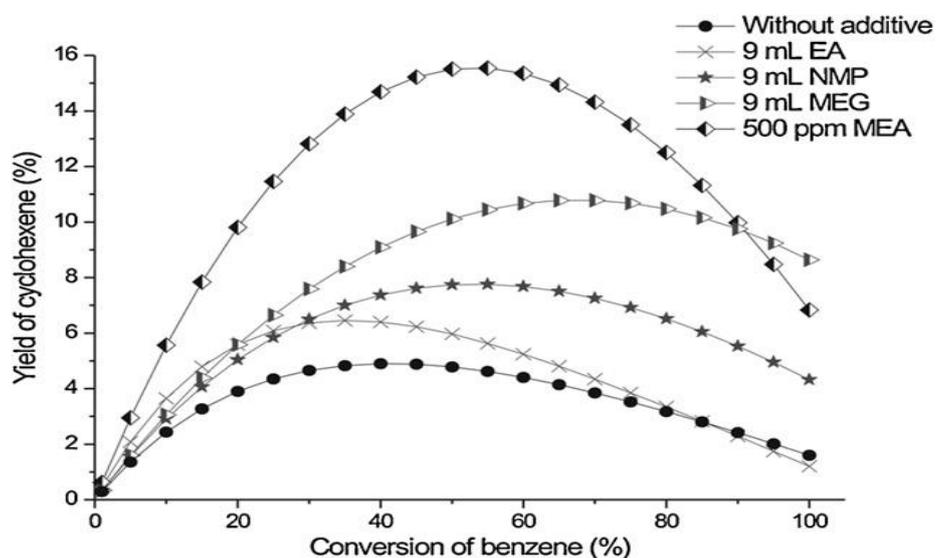
A formação da camada estagnante da água em torno das partículas de rutênio não ocorre de maneira espontânea. As partículas de rutênio possuem características hidrofóbicas, o que dificulta a aproximação das moléculas de água e formação da camada. Dessa forma, a adição de um composto que aumente a hidrofilicidade da superfície do catalisador é necessária para que ocorra a formação da camada, e o consequente efeito causado pela mesma (STRUIJK et al., 1992a). Dentre tais compostos, o uso de sais metálicos inorgânicos foi estudado por diversos autores, tendo o sulfato de zinco apresentado os melhores resultados (FAN et al., 2008b); (SURYAWANSHI; MAHAJANI, 1997). Além da estabilização da camada de água, de acordo com Struijk et al. (1992b) o aditivo salino pode reduzir a força de adsorção do cicloexeno, favorecendo a sua dessorção da superfície através da cobertura seletiva de sítios mais reativos.

Assim, uma solução aquosa contendo sal inorgânico vem sendo utilizada na composição do sistema abordado. Com o sulfato de zinco, por exemplo, rendimentos de até 60% foram reportados para o cicloexeno (NAGAHARA et al., 1997). Contudo, de acordo com Suryawanshi e Mahajani (1997), a inserção de sais inorgânicos pode causar problemas de incrustação nos refervedores durante o processo de separação da mistura reacional caso a solução aquosa seja transportada com os produtos da reação. Além disso, o uso de sais inorgânicos pode contribuir para o aumento da acidez da solução aquosa de forma que materiais de construção especiais são necessários para evitar problemas associados à corrosão. Outro ponto negativo levantado por Foppa e Dupont (2015), está associado à redução da viabilidade econômica do processo devido às cargas de sais inorgânicos relativamente altas que devem ser adicionadas ao sistema. O uso de modificadores alternativos que induzam os efeitos positivos no sistema, e evitem os problemas associados ao uso de sais, têm então sido investigado.

Diversos autores têm estudado o efeito de aditivos orgânicos como alternativa para substituição aos modificadores salinos inorgânicos. Suryawanshi e Mahajani (1997) através de um estudo experimental comparativo entre os aditivos, mostraram que a monoetanolamina em uma concentração de 500 ppm forneceu um maior rendimento de cicloexeno do que o 3 g de sulfato de zinco. Fan et al. (2008)

verificaram o efeito de diversos aditivos orgânicos como aminas e álcoois, obtendo um maior rendimento quando empregaram etilenodiamina (34,8% de rendimento em uma conversão de 72% de benzeno). Suppino et al. (2013) obtiveram um rendimento de 16% de cicloexeno para uma conversão de 50% de benzeno, utilizando também a monoetanolamina (MEA, 500 ppm) como aditivo. Nesse último caso, os autores obtiveram também um rendimento de cicloexeno de 11% em uma conversão de benzeno de 70%, utilizando-se o monoetilenoglicol (MEG, 9 ml) como aditivo, sendo a taxa da reação nesse caso maior do que a do processo contendo a MEA. Dessa forma, os autores indicam que o MEG é um aditivo em potencial para ser empregado na reação de hidrogenação parcial do benzeno podendo, inclusive, ser facilmente separável do meio reacional e usado como solvente de extração (SUPPINO; COBO, 2014). A Figura 3.3 apresenta o efeito de diferentes aditivos, e sua ausência, no rendimento de cicloexeno em função da conversão de benzeno.

Figura 3.3 – Influência dos aditivos orgânicos no rendimento de cicloexeno (SUPPINO et al., 2013)



De acordo com Spinacé e Vaz (2003), o efeito positivo no aumento da seletividade a cicloexeno através dos aditivos orgânicos é decorrente de uma interação entre o componente metálico e o aditivo orgânico que promovem a criação de uma camada de água em torno das partículas de rutênio, similar ao efeito provocado pelos aditivos inorgânicos, favorecendo a dessorção do cicloexeno da superfície e mantendo-o afastado do catalisador. Adicionalmente, Fan et al. (2008b) ressaltam que os elétrons provenientes de átomos de nitrogênio e oxigênio presentes nos aditivos orgânicos podem ser transferidos para orbitais do metal presente no

catalisador, fazendo com que o mesmo se torne rico em elétrons e, facilitando assim, a dessorção do cicloexeno desse sítio. Suppino et al. (2013), por sua vez, discutem que o efeito dos aditivos deve ser entendido tanto pela interação do mesmo com a água para a formação da camada em torno do catalisador, quanto pela sua interação com a superfície catalítica.

Através do exposto, verifica-se que um intenso estudo vem sendo realizado quanto à composição do sistema, de modo a se obter uma rota industrial favorável à produção de cicloexeno através da hidrogenação seletiva do benzeno, empregando-se reatores tetrafásicos. O uso de um catalisador adequado no meio reacional é também fundamental para obtenção de maiores rendimentos de cicloexeno. As características principais dos sólidos já estudados são apresentadas a seguir.

3.3 Catalisadores utilizados na hidrogenação parcial do benzeno

O uso do catalisador é necessário para a hidrogenação do benzeno, já que estas reações não ocorrem, na sua ausência, em temperaturas abaixo da necessária para dissociar o hidrogênio (CARVALHO, 1996). Para reações de hidrogenação parcial, embora catalisadores de níquel tenham sido empregados, baixos rendimentos de cicloexeno foram obtidos. Os melhores resultados nesse processo foram alcançados utilizando-se catalisadores de rutênio (NAGAHARA et al., 1997).

O rutênio (Ru) é o metal mais seletivo a cicloexeno dentre os já estudados na hidrogenação do benzeno (ZHOU et al., 2012). De fato, Hartog e Zwietering (1963) obtiveram um rendimento de cicloexeno de 0,18% utilizando catalisadores de rutênio. Uma adição posterior de cerca de 5-50% de um álcool alifático ao sistema levou o rendimento de cicloexeno para 2,2% (ODENBRAND; LUNDIN, 1980). Esses estudos apresentaram o rutênio como um catalisador promissor para os processos de hidrogenação parcial.

O efeito de um catalisador na reação de hidrogenação parcial é bastante complexo. Diversos estudos vêm sendo conduzidos para verificar o desempenho do catalisador analisando-se efeitos da natureza do suporte, a influência do sal precursor de rutênio, o método de preparação e ativação, dentre outros. As influências dessas variáveis são abordadas a seguir.

3.3.1 Influência do suporte

Segundo Soede (1993, apud SUPPINO, 2010) em relação ao rendimento de cicloexeno, os melhores resultados foram obtidos utilizando-se catalisadores mássicos de rutênio. Entretanto Suppino (2010) pondera que o alto custo do rutênio aliado a um possível efeito de interação do suporte com o metal no sentido de se obter um favorecimento em relação ao produto desejado, apresenta o catalisador suportado como uma alternativa interessante. De forma complementar, catalisadores de rutênio suportado têm sido largamente empregados na hidrogenação parcial do benzeno, favorecendo geralmente a formação do cicloexeno em relação ao catalisador não suportado (mássico) (FOPPA; DUPONT, 2015).

Ronchin e Toniolo (2003) constataram em seu trabalho que o suporte pode possuir um papel importante associado ao controle da seletividade e rendimento. Os autores obtiveram maiores seletividade, atividade e rendimento em alguns catalisadores suportados de rutênio em comparação com os catalisadores não suportados, e atribuíram o efeito positivo dos suportes ao seu caráter hidrofílico, o que favorece a formação da camada de água em torno das partículas catalíticas, possuindo papel similar aos aditivos. Outras possíveis explicações também foram dadas a fim de racionalizar o efeito do suporte. Da Silva e Cobo (2003) estudaram a hidrogenação parcial do benzeno sobre catalisadores de rutênio suportados em óxido de titânio e óxido de silício. Os autores constataram que os catalisadores suportados em TiO_2 apresentaram maior seletividade e rendimento quando comparados aos suportados em SiO_2 . Os melhores resultados, segundo os autores, estão associados a uma maior dispersão metálica alcançada no Ru/TiO_2 , sendo consequência de uma maior interação do metal com o suporte.

Em outros estudos sobre o efeito do suporte, Suryawanshi e Mahajani (1997) constataram, experimentalmente, que os catalisadores suportados em Al_2O_3 levaram a melhores resultados de seletividade em relação àqueles suportados em TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_3 e SiO_2 .

3.3.2 Influência dos sais precursores

Os precursores de rutênio também influenciam a seletividade a cicloexeno. Milone et al. (1996) verificaram o efeito de diferentes precursores e constataram que o precursor RuCl_3 apresentou melhores rendimentos de cicloexeno em comparação com os precursores $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ru}(\text{acetil-acetonato})_3$, e atribuíram o efeito da melhor seletividade ao cloro residual presente na superfície do catalisador. Dentre as possíveis explicações, os autores destacam que o efeito do cloro residual pode estar relacionado à possível ocupação preferencial dos sítios de forte ligação pelo mesmo, deixando os sítios mais fracos para a adsorção do cicloexeno, o que facilitaria a dessorção desse último. Um possível aumento da hidrofobicidade da superfície através da adsorção do cloro é também considerado. Outra característica interessante dos precursores de cloreto de rutênio está associada à sua grande disponibilidade (FOPPA e DUPONT, 2015).

3.3.3 Influência dos métodos de preparação

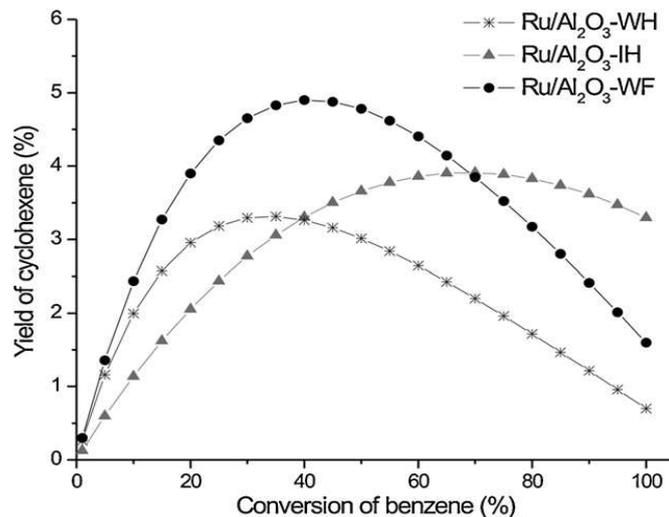
O método de preparação do catalisador e o procedimento utilizado para ativar o mesmo influenciam também no desempenho dos sólidos. Em relação ao método de preparação, para os catalisadores de rutênio suportados, os métodos de impregnação úmida e impregnação a seco, também denominada de impregnação incipiente, são comumente empregados. Já os métodos de ativação constituem-se em um tratamento térmico para ativar o catalisador, baseando-se em processos de calcinação e /ou redução (SUPPINO, 2010).

Bu et al. (2007) estudaram o efeito do método de preparação de um catalisador de rutênio em um suporte de peneira molecular de silício (SBA-15), utilizando a impregnação úmida, que denominaram de *double solvent method*, e o método de impregnação incipiente. Os autores constataram que o rendimento de cicloexeno chegou a 21,5% em uma conversão de 64,9% de benzeno para o catalisador obtido pelo método de impregnação úmida, e um rendimento de 10,8% em uma conversão de 33,3% de benzeno para o método de impregnação incipiente. De acordo com os autores, o método de impregnação úmida resultou em menores partículas de rutênio o que estaria associado a uma maior dispersão do metal preferencialmente nos canais

do suporte, com um diâmetro menor (7 nm) do que o considerado ideal (10 nm) para a obtenção de uma alta seletividade a cicloexeno.

Suppino et al. (2013) também estudaram o efeito do método de preparação em um catalisador de Ru/Al₂O₃, analisando tanto o efeito do método de impregnação (incipiente ou úmida) quanto da ativação (redução por formaldeído ou sob fluxo de hidrogênio) sobre o desempenho catalítico. Os resultados podem ser visualizados na Figura 3.4. As abreviações WH, IH e WF significam respectivamente, impregnação úmida com redução sob fluxo de H₂, impregnação incipiente com redução sob fluxo de H₂ e impregnação úmida com redução por formaldeído.

Figura 3.4 – Influência do método de preparação associado à impregnação e redução no rendimento de cicloexeno (SUPPINO et al., 2013)



Em relação ao método de impregnação, considerando-se os catalisadores reduzidos sob fluxo de hidrogênio, os autores constataram que o método de impregnação úmida levou a maiores rendimentos de cicloexeno em comparação ao método de impregnação incipiente, para conversões de benzeno até 40%. Já em relação ao método de redução, considerando-se a preparação via impregnação úmida, os autores verificaram que o formaldeído induziu um maior rendimento em todas as faixas de conversão de benzeno, em relação à redução sob fluxo de hidrogênio. Com o efeito combinado de impregnação e redução, o melhor resultado foi obtido para catalisadores preparados por impregnação úmida com redução por formaldeído.

Ainda no trabalho de Suppino et al. (2013), os autores constataram, com auxílio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão, que os catalisadores de

Ru/Al₂O₃ preparados por impregnação úmida e reduzidos por formaldeído, apresentaram partículas de rutênio com tamanho médio em torno de 10 nm, significativamente menores do que o valor de 21 nm obtido com a técnica de impregnação incipiente e redução sob fluxo de hidrogênio. O menor valor das partículas está relacionado com uma melhor dispersão do metal o que, de acordo com os autores, é um efeito resultante da preparação do sólido via impregnação úmida, resultados que corroboram as observações feitas por BU et al. (2007). Ademais, pelo fato de a redução com formaldeído ocorrer em condições mais brandas, evita-se a coalescência de partículas metálicas, conforme mostrado por Suppino et al. (2016).

Dessa forma, pode-se verificar que os catalisadores de rutênio preparados por impregnação úmida podem ser promissores para as reações de hidrogenação parcial do benzeno.

3.4 Condições operacionais

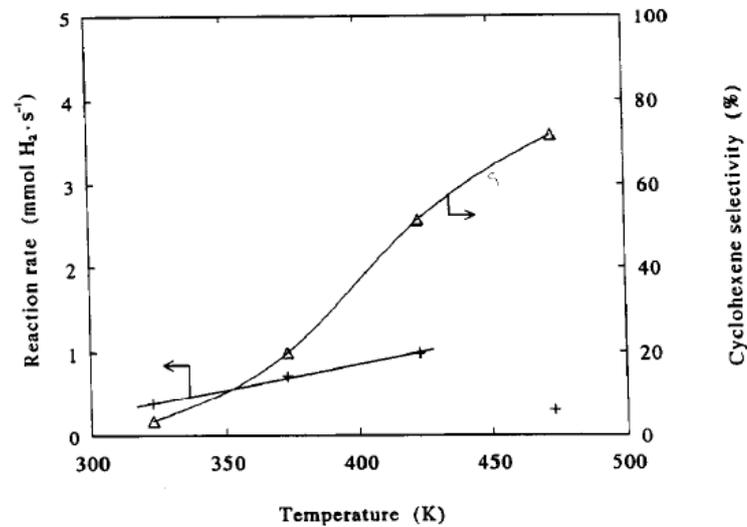
Os efeitos das condições operacionais também foram estudados para a reação de hidrogenação parcial do benzeno. Basicamente, as condições de operação para o sistema estão associadas à temperatura e a pressão de hidrogênio. A taxa de agitação, a qual influencia a fluidodinâmica da mistura também é avaliada. Essas variáveis operacionais são comentadas a seguir.

3.4.1 Efeito da temperatura

Struijk et al. (1992a) estudaram o efeito da temperatura na hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida sobre um catalisador de rutênio mássico em uma pressão de 5 MPa. Os resultados são apresentados na Figura 3.5. Variando-se a temperatura de 50 °C até 150 °C, os autores verificaram um aumento de 4 vezes na taxa da reação. A taxa obtida na temperatura de 200 °C, contudo, apresentou um decaimento, o qual foi atribuído pelos autores a uma rápida desativação do catalisador. A seletividade inicial a cicloexeno também foi medida, aumentando de 3,4 para 71,7% variando-se a temperatura de 50 °C a 200 °C, não sendo observado um decaimento tal como a taxa da reação. Uma expressão matemática através da taxa

de adsorção, dessorção e hidrogenação do cicloexeno foi obtida, de modo a explicar o fenômeno observado experimentalmente. Os autores consideraram então a temperatura de 150 °C como sendo altamente favorável ao processo de hidrogenação seletiva.

Figura 3.5 – Efeito da temperatura na taxa de reação e na seletividade à cicloexeno (STRUIJK et al., 1992a)



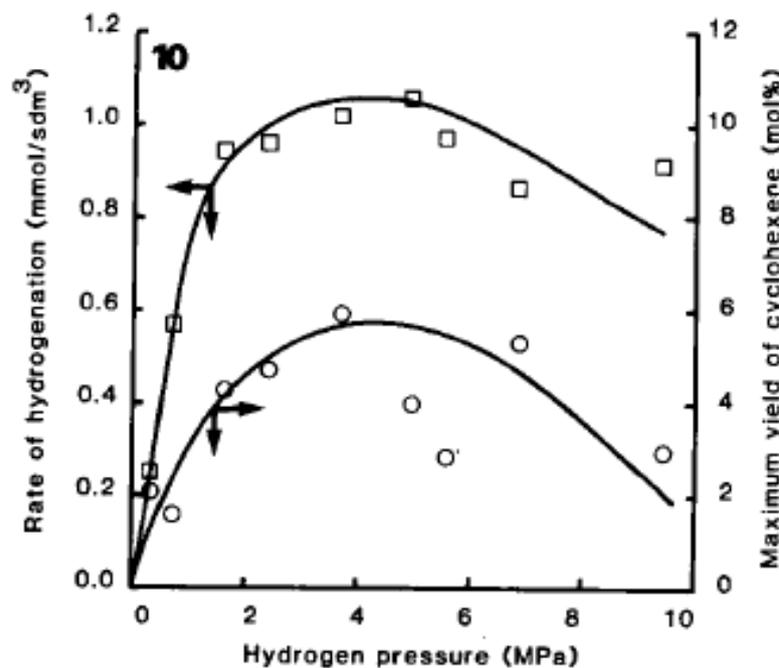
Mais recentemente Wu et al. (2015) também avaliaram o efeito da temperatura sobre a seletividade e o rendimento para catalisadores de rutênio suportado em óxido de titânio. Variando-se a temperatura de 120 °C até 170 °C, foi verificado um aumento na seletividade e no rendimento até 150 °C, sendo este determinado como ponto ótimo de operação. De acordo com os autores, com um aumento da temperatura, a dessorção do cicloexeno da superfície é promovida e o grau de cobertura de hidrogênio na superfície é menor, favorecendo o rendimento de cicloexeno. Acima de 150 °C, a taxa da transferência de massa do cicloexeno, da fase aquosa de volta à superfície catalítica, aumenta devido a um aumento na solubilidade, elevando assim o seu grau de cobertura. O aumento do grau de cobertura do cicloexeno favorece então, sua hidrogenação, diminuindo o rendimento.

3.4.2 Efeito da pressão de hidrogênio

Considerando-se a fase líquida como incompressível, tem-se que o efeito da pressão de hidrogênio está associado somente à sua concentração na fase

condensada. Odenbrand e Lundin (1981), trabalhando com um catalisador mássico de rutênio em uma temperatura de 44 °C, analisaram o efeito da pressão sobre a taxa de reação e rendimento de cicloexeno, como apresentado na Figura 3.6. Um máximo da taxa foi obtido em torno de 4 MPa, a partir da qual observou-se uma diminuição de forma suave. Os autores explicaram esse máximo na taxa através de um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). Foi verificado que o rendimento de cicloexeno também é uma função da pressão de hidrogênio. O rendimento atinge um máximo entre 4-5 MPa de H₂, e diminui com um aumento posterior da pressão. De acordo com os autores, uma justificativa para o valor do rendimento máximo pode ser associada ao esquema reacional apresentado na Figura 3.2. Através desse esquema, as etapas individuais de hidrogenação possuiriam diferentes dependências com a pressão de hidrogênio, o que seria responsável por um valor máximo para a faixa de pressões estudada.

Figura 3.6 – Efeito da pressão de hidrogênio na taxa da reação e no rendimento de cicloexeno (ODENBRAND e LUNDIN, 1981)



Hu e Chen (1997), trabalhando com um catalisador de rutênio suportado em óxidos binários, Ru/La₂O₃-ZnO, em uma temperatura de 133 °C e uma faixa de pressão de 0,50 a 5,10 MPa, obtiveram um comportamento similar em relação à taxa de hidrogenação ao obtido por Odenbrand e Lundin (1981). Os autores, contudo, concluíram que esse máximo pode ser atribuído a uma hipótese de adsorção lenta a

qual indica que benzeno e hidrogênio adsorvem competitivamente na superfície. Dessa forma, quando a adsorção dos reagentes compete em uma certa extensão, a taxa de hidrogenação inicial do benzeno cresce com a pressão de hidrogênio, até o ponto em que o grau de cobertura de hidrogênio e benzeno são iguais. Com um aumento posterior na pressão de hidrogênio, o grau de cobertura do mesmo se torna maior do que o do benzeno, e a taxa de hidrogenação diminui. Em relação à seletividade a cicloexeno, os autores constataram que a mesma é independente da pressão de hidrogênio. Struijk et al. (1992a), também observaram uma quase independência da seletividade a cicloexeno em relação a pressão de hidrogênio, explicando o efeito dessa fraca dependência, através de uma equação de seletividade obtida por meio do mecanismo de hidrogenação de Horiuti-Polanyi.

Wang et al. (2004) trabalhando com Ru-Zn/m-ZrO₂, na temperatura de 145 °C, analisaram a influência da pressão de hidrogênio entre 3,10 e 5,35 MPa, obtendo um máximo de rendimento de cicloexeno em 4,28 MPa, e também uma taxa máxima de hidrogenação nessa pressão. Liu et al. (2011), com um catalisador de Ru-Cu/ZnO em uma temperatura de 150 °C, variando a pressão de hidrogênio entre 2 MPa e 7 MPa, obtiveram um máximo de rendimento e taxa de hidrogenação do benzeno em 4 MPa.

Dessa forma, verifica-se que para diferentes tipos de catalisador/suporte, diferentes autores obtiveram uma pressão ótima de hidrogenação de benzeno em uma faixa de 4 a 5 MPa. Essa pressão ótima de reação está associada a uma alta taxa de hidrogenação do benzeno e rendimento de cicloexeno.

3.4.3 Efeito da taxa de agitação

A última variável a ser analisada é a taxa de agitação. De acordo com Odenbrand e Lundin (1980), o sistema reacional tetrafásico é composto pela fase sólida do catalisador, uma solução aquosa líquida, o líquido orgânico disperso em forma de gotas, e a fase gasosa, presente na forma de bolhas. Assim, pode-se esperar que haja forte influência dos efeitos de transferência de massa sobre as taxas de reação. Os autores destacam que o objetivo da taxa de agitação é manter o catalisador suspenso, e dispersar tanto a fase orgânica quanto a fase gasosa, na fase aquosa.

Ao estudar o efeito da taxa de agitação em um sistema tetrafásico nas condições de temperatura de 387 K, pressão de hidrogênio de 3,44 MPa e cloreto de rutênio hidratado em uma solução de 3,6 M de NaOH, Odenbrand e Lundin (1980), verificaram que a taxa inicial de hidrogenação de benzeno se tornou constante para uma taxa de agitação acima de 480 rpm. Já em relação ao rendimento de cicloexeno, os autores verificaram que em 600 rpm foi obtido um valor máximo, sendo este constante com a taxa de agitação a partir de então. Os efeitos de transferência de massa, contudo, ainda foram significativos mesmo para uma taxa de agitação acima de 720 rpm. Wang et al. (2004), em um sistema com temperatura de 145 °C, pressão de hidrogênio de 4,28 MPa e catalisador de Ru-Zn/ZrO₂, observaram que a taxa de hidrogenação e rendimento de cicloexeno se tornaram constantes para valores de taxa de agitação acima de 800 rpm.

3.5 Transferência de massa em reatores de lama (*slurry*)

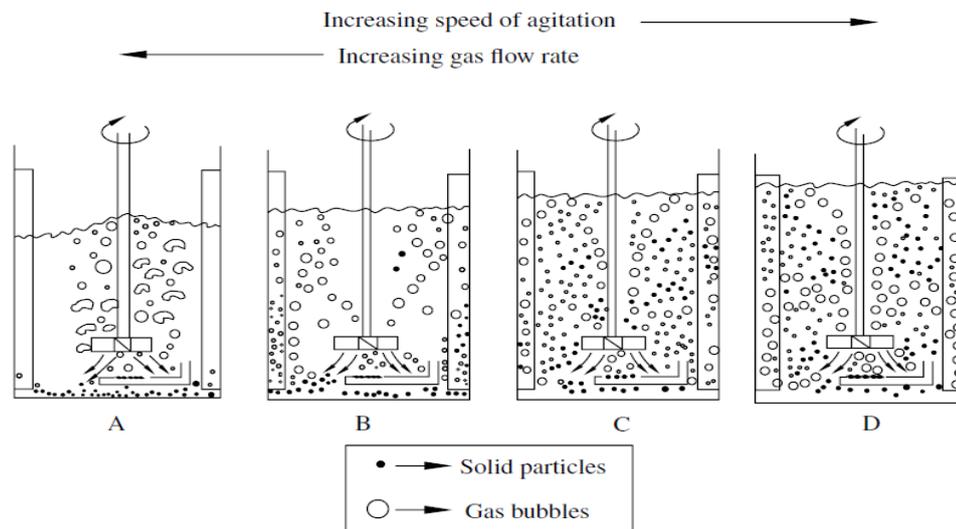
Para realizar a modelagem matemática de reações químicas, deve-se conhecer o tipo de reator e as características do meio reacional a ser utilizado. No caso de reações catalíticas heterogêneas como a estudada no presente trabalho, deve-se avaliar a influência dos efeitos de transferência de massa presentes no sistema.

A hidrogenação parcial do benzeno é frequentemente estudada em reatores do tipo *slurry* operando em modo semi-batelada na qual uma quantidade definida de benzeno é hidrogenada a uma pressão constante, que é mantida em um valor fixo com o fornecimento de hidrogênio ao longo da reação (SUPPINO, 2010); (BU et al., 2007); (STRUIJK et al., 1992a). A manutenção de uma pressão de hidrogênio constante permite com que seus efeitos sejam contabilizados na constante aparente de taxa (FOGLER, 2006).

O reator *slurry* é um tipo de reator multifásico usado em processos que compreendem reações gás-líquido como a hidrogenação de óleos insaturados, reações Fischer-Tropsch, etilação de aldeídos, síntese de metanol, dentre outros (CHAUDHARI; RAMACHANDRAN, 1980); (WANG et al., 2007). Esses reatores utilizam pequenas partículas sólidas de catalisador que são suspensas em um líquido

por agitação mecânica ou borbulhamento de gás, o líquido podendo ser um reagente ou material inerte com o objetivo de promover o contato entre o gás absorvido e o sólido (CHAUDHARI; RAMACHANDRAN, 1980). A Figura 3.7 apresenta o esquema de um reator *slurry* agitado para um sistema trifásico gás-líquido-sólido. Verifica-se que o regime hidrodinâmico do sistema varia com a taxa de agitação de modo que, para taxas de agitação adequadas, o gás e o catalisador são distribuídos em toda a extensão do líquido permitindo uma maior homogeneidade do sistema. Nesse último caso, pode-se considerar que o reator se comporta como um CSTR embora ainda haja separação das fases.

Figura 3.7 – Regime hidrodinâmico em reatores de lama agitados trifásicos (PANGARKAR, 2015)



Reatores *slurry* apresentam vantagens em comparação com outros reatores usados, como os *Trickle Bed*. Dentre as vantagens tem-se: simples construção; altas capacidades caloríficas e de transferência de calor; baixa queda de pressão; taxas razoáveis de transferência de massa interfase, diminuindo esses efeitos; minimização de efeitos de difusão intrapartícula dado o tamanho dos sólidos usados (WANG et al., 2007); (CHAUDHARI; RAMACHANDRAN, 1980); (BIARDI; BALDI, 1999). As desvantagens encontram-se na necessidade de separação do catalisador e possível redução do tamanho de partícula por efeitos abrasivos (CHAUDHARI; RAMACHANDRAN, 1980); (BIARDI; BALDI, 1999).

Uma descrição dos efeitos de transferência de massa presentes na reação de hidrogenação parcial do benzeno, realizada em reatores *slurry*, é dada por

Odenbrand e Lundin (1980). De acordo com os autores, e também como comentado brevemente na seção anterior, o sistema é composto por uma fase aquosa, uma fase líquida orgânica dispersa como gotas na fase aquosa, partículas de catalisador sólido e o hidrogênio gasoso, formando um sistema tetrafásico. O gás hidrogênio encontra-se na forma de bolhas, dispersas na fase contínua e como uma fase contínua no espaço acima do líquido. O catalisador encontra-se suspenso pela agitação na fase aquosa, e os reagentes devem se difundir até o mesmo para que a reação ocorra. A permanência do catalisador na fase aquosa ocorre com auxílio de um aditivo, como comentado na seção 3.2.2. Com a descrição desse sistema, os seguintes transportes de massa podem ser observados:

Hidrogênio: (1) transporte na bolha de gás dissolvida, (2) transporte interfase gás-fase aquosa em torno da bolha de gás, (3) transporte da fase aquosa até a superfície da partícula catalítica e (4) difusão dentro da partícula.

Benzeno e cicloexeno: (1) difusão dentro da gota de orgânico dissolvido, (2) transporte interfase líquido orgânico-fase aquosa em torno da gotícula orgânica, (3) transporte da fase aquosa até a superfície da partícula catalítica, (4) difusão dentro da partícula.

Odenbrand e Lundin (1980), determinaram em seu estudo que o efeito de transferência de massa gás-líquido (absorção do gás) é dependente da carga de catalisador usado, sendo significativa até para uma quantidade de 0,1 g de RuCl_3 hidratado. Adicionalmente, estudos preliminares dos autores também apontaram para um efeito significativo de transporte mássico no filme líquido em torno do catalisador. Esse efeito, de acordo com os autores, foi, ao menos parcialmente, responsável por manter a concentração de hidrogênio na superfície do catalisador em valores baixos o que favoreceu o rendimento de cicloexeno.

Struijk et al. (1992a), avaliaram alguns dos efeitos de transporte de massa presentes no sistema. De acordo com os autores, a agitação forneceu uma excelente dispersão de bolhas de gás hidrogênio no sistema para taxas de agitação acima de 1000 rpm. De forma adicional, aparentemente, acima dessa taxa de agitação os efeitos de transferência de massa líquido orgânico-fase aquosa para o benzeno foram minimizados, sendo também minimizada a transferência gás-fase aquosa para o hidrogênio, para massas de catalisador menores que 0,5 gramas no sistema estudado. Dessa forma, os autores reduziram a análise dos efeitos de transporte

mássico à transferência do benzeno e hidrogênio dissolvidos na fase aquosa até a superfície do catalisador e a difusão desses reagentes dentro da partícula. A análise da transferência de massa para o cicloexeno também foi conduzida nesse estudo e os autores concluíram que efeitos significativos de transferência de massa meio aquoso– sólido estão presentes na reação de hidrogenação parcial do benzeno. Ronchin e Toniolo (1999) também constataram que o transporte de massa líquido-sólido também influencia a taxa global de reação.

Nos trabalhos de Odenbrand e Lundin (1980) e Struijk et al. (1992a), os autores não contemplaram um possível efeito de transferência de massa no sistema. Existe a possibilidade de o hidrogênio gasoso ser transferido para a fase orgânica, e então da fase orgânica para a fase aquosa. Isso incluiria mais um possível efeito físico presente. Esse efeito, contudo, é menos provável de ocorrer ao se trabalhar com maiores quantidades de fase aquosa em relação à fase orgânica.

A avaliação da influência dos efeitos de transferência de massa é muito importante para a modelagem matemática. Caso o sistema opere sob limitação do regime de transferência de massa, um modelo matemático de transporte de matéria pode ser usado para obter a taxa de reação e assim prever, em conjunto com o modelo do reator, como a concentração das espécies variam ao longo do tempo ou espaço do reator. Caso a reação opere sobre limitação da cinética química, pode-se postular um modelo empírico ou de mecanismo para obter a expressão da taxa e assim o modelo do reator que permita descrever o comportamento do sistema. Há, contudo, a possibilidade de o sistema operar sobre influência significativa dos dois regimes, de modo que tanto a cinética química quanto a transferência de massa devem ser incluídas em um modelo mais completo para determinar o progresso da reação. Em muitas situações, entretanto, um modelo empírico mais simples de taxa de reação do tipo *Power Law* pode ser usado para descrever o comportamento do sistema sem se atentar ao tipo de regime a qual o sistema está submetido.

3.6 Modelagem matemática das reações de hidrogenação de aromáticos

A modelagem matemática de uma reação química consiste em determinar a lei de velocidade ou taxa da reação, a qual é uma expressão que permite descrever

a variação da quantidade de matéria de reagentes e produtos como funções da temperatura e da concentração. Boudart (1991) apresenta que a taxa de uma reação única irreversível pode ser escrita pela Equação 3.1:

$$r = kf(c) \quad (3.1)$$

em que k , é denominada constante de taxa da reação e descreve a influência da temperatura e o termo $f(c)$ é uma função que depende da concentração das espécies que participam da reação. Caso a reação seja reversível, a mesma expressão dada pela Equação 3.1 pode ser escrita para a reação direta e inversa, sendo a taxa da reação global dada pela subtração dessas expressões (BOUDART, 1991). A constante de taxa possui sua relação com a temperatura através da Equação de Arrhenius (Equação 3.2). A Equação de Arrhenius trata os efeitos da temperatura sobre a taxa da reação como um ajuste exponencial que depende de um fator pré-exponencial (k_0) e da energia de ativação (E_a) (HILL; ROOT, 2014).

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (3.2)$$

Já a forma da função da concentração, é geralmente obtida através do produto da concentração das espécies reagentes elevados a um expoente, conforme mostrado pela Equação 3.3 (BOUDART, 1991).

$$f(c) = \prod_i C_i^{n_i} \quad (3.3)$$

A forma da Equação 3.3, pode ser determinada através da postulação de um mecanismo de reação ou através de um modelo empírico *Power Law* (lei de potência). Qualquer que seja a abordagem escolhida, a validação da expressão da taxa deve ser realizada por meio do seu ajuste aos dados experimentais do sistema reacional associado, verificando-se posteriormente a qualidade do ajuste obtido. Em particular, o modelo empírico *Power Law* consiste em um modelo mais simples que pode ser usado para a modelagem de reações que estão sob influência dos efeitos de transferência de massa (LEVENSPIEL, 1999).

No caso de reações catalíticas heterogêneas envolvendo um catalisador sólido e reagentes na fase fluida, como na hidrogenação do benzeno, a modelagem de uma reação química se torna complexa envolvendo a presença de outros efeitos químicos, como os processos de adsorção/dessorção, e físicos, associados à

transferência de massa. Os efeitos físicos compreendem a transferência de massa, externa entre o fluido e a superfície do catalisador, e interna, no interior dos poros da partícula catalítica, tanto para os reagentes quanto para os produtos. A taxa global da reação será ditada pelo processo mais lento dentre os processos físico-químicos existentes. No caso do sistema utilizado para a hidrogenação parcial do benzeno, os efeitos de transferência de massa se tornam ainda mais significativos pela adição de água no meio reacional, como comentado anteriormente. Os modelos matemáticos comumente usados para obtenção da expressão da taxa são apresentados a seguir.

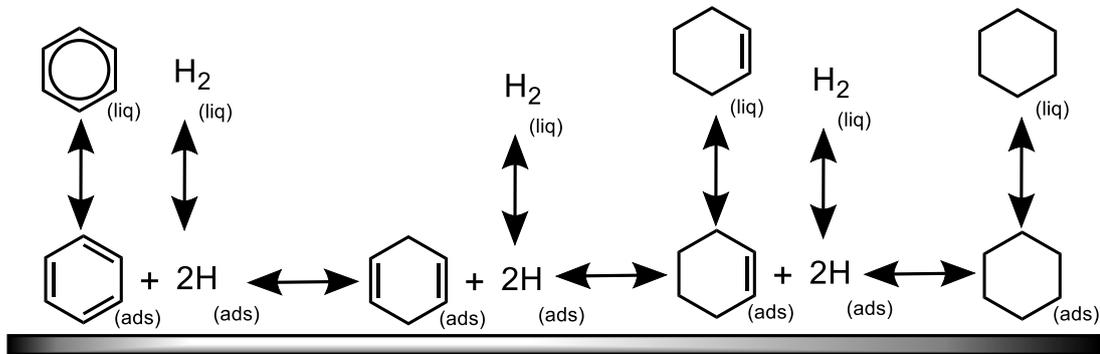
3.6.1 Expressão da taxa via mecanismo de reação

A obtenção da expressão da taxa através da abordagem de mecanismo da reação catalítica, considera a quimissorção de uma ou mais espécies reagentes; a reação na superfície catalítica entre reagentes adsorvidos ou reagentes adsorvidos e reagentes presentes na fase fluida; e a dessorção dos produtos formados. A taxa da reação na superfície é tida como ocorrendo em um único evento molecular, e a concentração das espécies adsorvidas a ser utilizada na expressão é a concentração na superfície. Assim, a inclusão de processos de adsorção/dessorção é realizada de modo a relacionar a concentração das espécies quimissorvidas na superfície com a sua concentração na fase fluida. Esse procedimento leva a expressões de taxa do tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) quando se considera uma etapa limitante (demais em equilíbrio) e utiliza-se o modelo de adsorção de Langmuir para obter as concentrações superficiais, também conhecidas como graus de cobertura.

Em relação à reação de hidrogenação do benzeno, um mecanismo reacional geralmente empregado, e que fornece suporte à formação do cicloexeno, é o mecanismo proposto por Horiuti-Polanyi (STRUIJK et al., 1992a), apresentado na Figura 3.8. Como pode ser verificado pelo mecanismo, a reação de hidrogenação do benzeno é uma reação complexa, ocorrendo em etapas de adição do átomo de hidrogênio ao benzeno e seus intermediários e envolvendo processos de adsorção e dessorção do benzeno, cicloexeno, cicloexano e do hidrogênio molecular, que pode sofrer adsorção dissociativa.

Figura 3.8 – Representação esquemática do mecanismo de hidrogenação catalítica do benzeno de Horiuti-Polanyi sobre catalisadores do grupo VIII

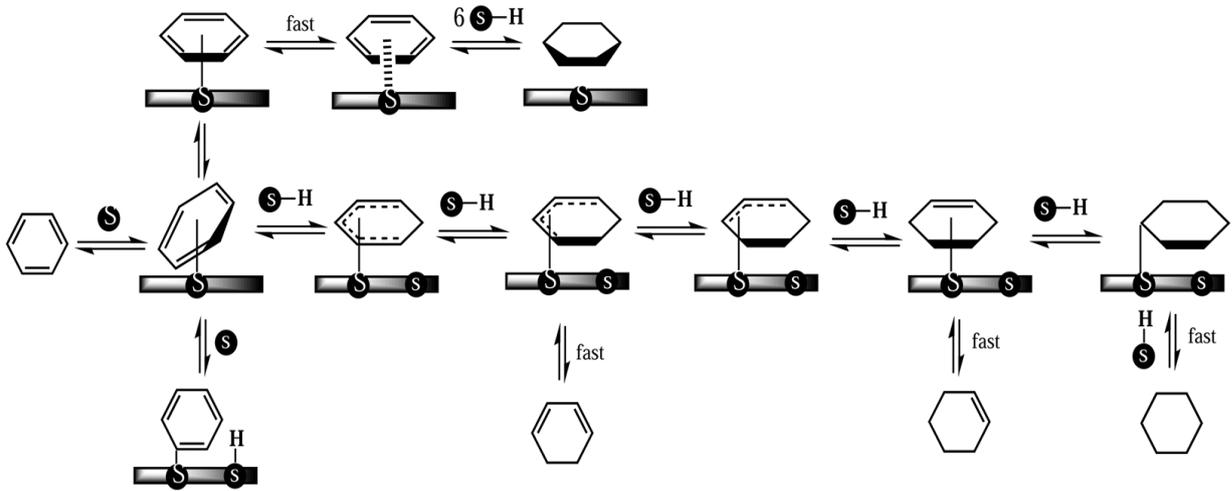
(STRUJIK et al., 1992a)



Outro modelo de reação, ainda mais complexo, foi proposto por Prasad et al. (1983) através de um estudo utilizando um catalisador de níquel. De acordo com os autores, estudos realizados sobre adsorção do benzeno indicam a possibilidade desse composto se adsorver na superfície catalítica em uma configuração na qual as ligações π e σ coexistem em equilíbrio na superfície do metal. Nesse sentido, o benzeno pode estar adsorvido na superfície em uma forma intermediária entre as configurações σ e π (σ - π) em equilíbrio com as mesmas. A configuração descrita pode ser observada na Figura 3.9. Com esse esquema, os autores postularam que o benzeno presente na configuração σ - π reage em adição sequencial de átomos de hidrogênio adsorvidos, passando pelo cicloexeno. O benzeno na configuração π reage simultaneamente com seis átomos de hidrogênio adsorvido, enquanto que o benzeno na configuração σ não reage, podendo inibir as demais reações.

Pode-se perceber, por comparação, que o esquema da Figura 3.9 apresenta, portanto, dois possíveis caminhos para a hidrogenação do benzeno similar ao apresentado no esquema da Figura 3.2, comumente utilizado na reação de hidrogenação parcial do benzeno. A explicação dada por Prasad et al. (1983), entretanto, apresenta um detalhamento maior em termos de mecanismos de reação e adsorção.

Figura 3.9 – Modelo reacional proposto por PRASSAD et al. (1983) considerando uma rota composta da hidrogenação do benzeno (FOPPA e DUPONT, 2015)



Os dois mecanismos apresentados indicam que ambos os reagentes, benzeno e hidrogênio, são adsorvidos e reagem na superfície. Entretanto, outros mecanismos envolvendo a reação do benzeno adsorvido com hidrogênio na fase gasosa ou vice-versa podem ser propostos. Além disso, para se obter a dependência das constantes do modelo via mecanismo com a temperatura é necessário incluir a Equação de Arrhenius, no caso da constante de taxa, e as entalpias dos processos de adsorção, no caso das constantes de adsorção. Assim, diversas expressões de taxa associadas a diferentes mecanismos e com uma grande quantidade de constantes envolvidas podem ser propostas. A escolha do mecanismo e da equação de taxa que melhor representam a reação é realizada através da análise do ajuste do modelo aos dados obtidos experimentalmente, e da verificação dos valores obtidos das constantes, que devem ter sentido físico. Diversos autores utilizaram a abordagem de mecanismos de reação para modelar reações de hidrogenação catalítica.

Marangozis et al. (1979), estudaram a cinética de hidrogenação do benzeno a ciclohexano em fase gasosa com uso de catalisador de níquel suportado em terra diatomácea. Os autores obtiveram uma expressão da taxa para a hidrogenação do aromático, baseando-se em um mecanismo com um único sítio de adsorção para o benzeno, o qual reage com o hidrogênio na fase fluida. A proposta de taxa de reação dos autores é apresentada na Equação 3.4 a seguir. Nessa equação, K_B é a constante de adsorção do benzeno na superfície catalítica e k a constante de taxa da reação.

Ao comparar as taxas do modelo com os resultados experimentais, um desvio médio de 8% foi obtido, com o desvio máximo chegando a 21%.

$$r_b = \frac{kK_B p_B}{1 + K_B p_B} \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2} + p_B} \right) \quad (3.4)$$

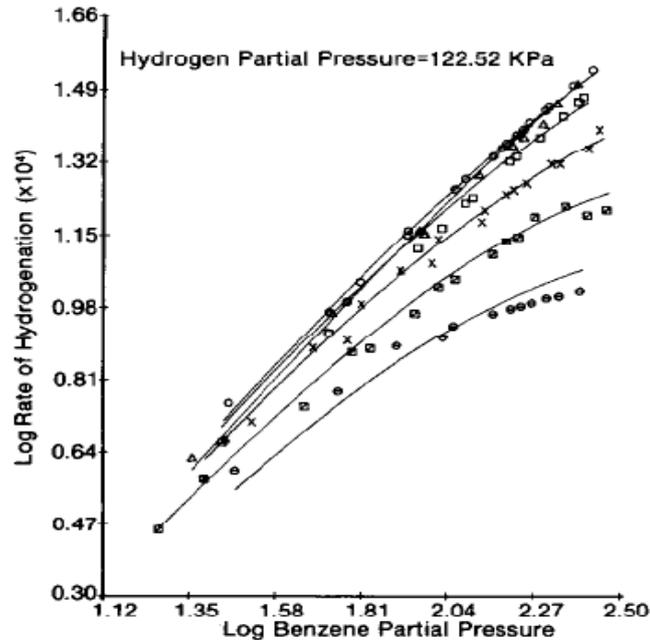
Franco e Phillips (1980) também trabalhando com um catalisador de níquel suportado em terra diatomácea, em uma faixa de temperatura de 119 °C até 175 °C, realizaram a modelagem da reação de hidrogenação do benzeno em fase gasosa. Os autores testaram um conjunto de equações de taxa obtidos por mecanismos propostos por Kehoe e Butt (1972), Badilla-Ohlbaum et al. (1977) e Van Meerten e Coenen (1977). Através de um procedimento de otimização, obtiveram-se as constantes dos modelos via minimização de uma função objetivo, dada como a diferença entre o logaritmo da taxa experimental e o logaritmo da taxa obtida da expressão proposta. O melhor resultado de ajuste obtido pelos autores corresponde ao modelo derivado do segundo mecanismo proposto no trabalho de Van Meerten e Coenen (1977) apresentado na Equação 3.5. Nessa equação, k_+ é a constante de taxa associada à adição de um átomo adsorvido de hidrogênio à molécula adsorvida e parcialmente hidrogenada de benzeno, b_{H_2} e b_B são, respectivamente, as constantes de equilíbrio de adsorção do hidrogênio e do benzeno. O parâmetro A é igual a $(k_+/k_-)(b_{H_2} p_{H_2})^{1/2}$, sendo o k_- nessa expressão a constante de taxa da reação reversa, considerada no modelo.

$$r = \frac{k_+(b_{H_2} p_{H_2})^{1/2} b_B p_B A^5}{\left[1 + (b_H p_{H_2})^{1/2}\right] [b_B p_B (6A^5 + 5A^4 + 4A^3 + 3A^2 + 2A) + (A^5 + A^4 + A^3 + A^2 + A + 1)]} \quad (3.5)$$

Esse mecanismo considera um processo de reações reversíveis de adição sequencial de hidrogênio atômico ao benzeno e seus intermediários, e que todas as etapas de hidrogenação à molécula parcialmente hidrogenada possuem a mesma constante de taxa direta e reversa. O desvio padrão obtido foi de 6,22%, e a qualidade do ajuste pode ser averiguada na Figura 3.10. Nessa figura tem-se o logaritmo da taxa de reação como função da pressão parcial do benzeno em uma pressão de hidrogênio constante em diferentes temperaturas. Pode-se verificar que o ajuste obtido

representa bem as taxas de reação nas diferentes pressões de benzeno e temperaturas de operação.

Figura 3.10 – Ajuste obtido por Franco e Phillips (1980), usando o segundo modelo proposto por Van Meerten e Coenen (1977)



Prasad et al. (1983), baseado no esquema reacional da Figura 3.9, trabalhando em altas pressões (cerca de 2 MPa) assumindo que o benzeno ocupa apenas um sítio e que o hidrogênio se adsorve em um sítio diferente, obtiveram duas expressões de taxa utilizando a abordagem LHHW. Como comentado anteriormente, essas expressões de taxa indicam duas possíveis formas de reação do benzeno associadas à forma como o mesmo está adsorvido. As taxas de reação obtidas pelos autores são apresentadas nas Equações 3.6 e 3.7.

$$r_1 = \frac{k_1 K_{B\pi/\sigma} p_B (K_H p_H)^{1/2}}{(1 + \bar{K}_B p_B)(1 + (K_H p_H)^{1/2})} \quad (3.6)$$

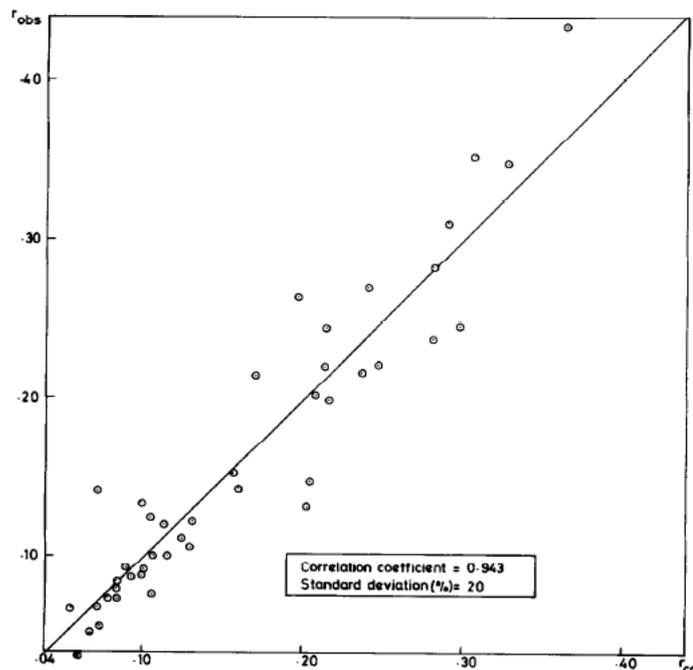
$$r_2 = k_2 p_B \left(\frac{(K_H p_H)^{1/2}}{1 + (K_H p_H)^{1/2}} \right)^6 \quad (3.7)$$

Nessas equações k_1 é a constante de taxa da reação associada à adição sequencial de átomos de hidrogênio adsorvidos ao benzeno adsorvido na configuração σ - π , k_2 é a constante de taxa da reação associada à adição simultânea

dos átomos de H ao benzeno adsorvido na configuração π . O termo $K_{\pi/\sigma}$ representa a constante de equilíbrio para o benzeno adsorvido na configuração σ - π e K_H é a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio. Já o termo \bar{K}_B é igual a $K_{B\pi/\sigma}(1 + K_{B\pi} + K_{B\sigma}/(K_H p_H)^{1/2})$ em que $K_{B\pi}$ e $K_{B\sigma}$ são as constantes de equilíbrio de adsorção do benzeno nas configurações π e σ , respectivamente.

Com o uso das equações 3.6 e 3.7, Prasad et al. (1983) obtiveram um desvio padrão de 20% e um coeficiente de correlação de 0,943. A Figura 3.11 apresenta as taxas experimentais e calculadas com o modelo. Através do mecanismo proposto, os autores conseguiram explicar aspectos comumente observados na reação de hidrogenação do benzeno, como a ocorrência do máximo da taxa da reação com a temperatura, reportado em outros trabalhos de estudo cinéticos de hidrogenação em fase gasosa.

Figura 3.11 – Comparação das taxas experimentais (ordenada) e taxas calculadas (abscissa) obtidas por Prasad et al. (1983)



A vantagem da obtenção da expressão da taxa para reações catalíticas através da suposição de um mecanismo é que a mesma procura explicar os possíveis fenômenos químicos existentes, podendo levar a um melhor entendimento do processo. A sua desvantagem recai na necessidade de se postular um dentre os diversos possíveis mecanismos, que possuem um grande número de constantes a

serem determinadas. A obtenção dos valores das constantes é realizada através de um procedimento matemático de ajuste do modelo aos dados experimentais. Dessa forma, as constantes de taxa e adsorção que auxiliam na descrição fenomenológica do modelo proposto são tratadas como parâmetros de ajuste, podendo não reter nenhum significado físico. Mesmo que o mecanismo proposto não seja descritivo das verdadeiras etapas que ocorrem na hidrogenação, o modelo obtido pode correlacionar bem os dados experimentais devido à grande quantidade de parâmetros envolvidos (CHOU e VANNICE, 1987).

Outro problema que pode ocorrer com os modelos provenientes de mecanismos está associado ao número de parâmetros envolvidos. Um número significativo de parâmetros pode apresentar uma forte correlação entre os mesmos, de forma que os valores obtidos podem ser acompanhados de erros significativos (LINDFORS e SALMI, 1992). Dessa forma, devido à complexidade do uso de mecanismos de reação superficial e os problemas associados, pode-se utilizar um modelo empírico mais simples, como o modelo *Power Law*, para descrever a reação de hidrogenação parcial do benzeno. Essa outra abordagem é apresentada a seguir.

3.6.2 Expressão da taxa via modelos empíricos (*Power Law*)

A utilização do modelo *Power Law* surge como uma alternativa para determinar a expressão de taxa de uma reação. O uso dessa abordagem elimina a necessidade de se conhecer ou postular um mecanismo, além de fornecer uma expressão de taxa mais simples de se ajustar aos dados experimentais. A taxa de uma reação é dada simplesmente como sendo o produto da constante de taxa, pelo produtório das concentrações dos reagentes elevados a um expoente. A dependência com a temperatura da constante de taxa, por sua vez, pode ser obtida utilizando-se a Equação de Arrhenius. Nesse caso, a constante de taxa é muitas vezes tratada como uma constante aparente bem como a energia de ativação e constante pré-exponencial já que este parâmetro pode ser resultante de um conjunto de constantes envolvendo um mecanismo e/ou incluir efeitos de transferência de massa. A bem da verdade, o modelo não fornece a possibilidade de se obter um conhecimento detalhado do processo de hidrogenação e sua simplicidade pode não reproduzir os dados experimentais em todo um intervalo estudado (BADILLA-OHLBAUM et al., 1977).

Em se tratando do projeto de reatores químicos, Levenspiel (1999) apresentou que, na prática, a análise do tipo de contato e dos processos de transferência de calor e massa são questões preliminares que devem ser averiguadas. De acordo com o autor, em diversos casos um modelo do tipo *Power Law* é escolhido, uma vez que pode acomodar de uma maneira simples todos os fatores físicos envolvidos em uma única expressão, o que não ocorre na prática com um modelo proveniente de um mecanismo do tipo LHHW. O autor pondera ainda que em muitas situações, outros processos como o padrão de escoamento escolhido para um reator, e não a cinética, são as principais causas de incertezas em um projeto de reatores químicos. Desse modo, a escolha de um uma expressão de taxa mais complexa na tentativa de se obter uma expressão cinética mais precisa para representar o curso de uma dada reação pode ser muitas vezes impraticável.

Uma revisão da literatura apresentou que os trabalhos existentes associados à modelagem matemática da reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida usando-se catalisadores de rutênio são escassos. Os estudos realizados até o momento envolvem a utilização do esquema de reações apresentados na Figura 3.2, e foram realizados em uma temperatura fixa. As reações, por sua vez, são modeladas considerando-se equações do tipo *Power Law*. Alguns desses trabalhos são apresentados a seguir.

Johnson e Nowack (1975), trabalhando com um catalisador de rutênio em um reator tetrafásico, com uma pressão de hidrogênio constante de 6,8 MPa e em uma temperatura de 200 °C, propuseram expressões de taxa do tipo *Power Law* apresentadas nas Equações 3.8, 3.9 e 3.10, dadas a seguir.

$$r_1 = k_a C_B \quad (3.8)$$

$$r_2 = k_b C_{CE} \quad (3.9)$$

$$r_3 = k_c \quad (3.10)$$

No modelo acima, o benzeno é diretamente hidrogenado a cicloexano por uma reação de ordem 0, cuja taxa é dada pela Equação 3.10. Adicionalmente, uma reação de primeira ordem para o benzeno, ocorrendo em um sítio de $\text{Ru}^{\delta+}$ (rutênio catiônico), ou em um sítio metálico (Ru^0) menos ativo, resulta em cicloexeno (Equação 3.8), sendo que este é hidrogenado a cicloexano com taxa dada pela sua concentração elevado à primeira ordem (Equação 3.9). A suposição da ordem da

reação, nas equações de taxa propostas, e a pressão constante de hidrogênio, simplificaram o modelo, e assim os autores obtiveram uma solução analítica para o sistema obtendo um bom ajuste aos dados experimentais.

Nagahara et al. (1997) trabalhando em uma pressão de 5,9 MPa e temperatura de 150 °C, utilizaram modelos de taxa *Power Law* nas quais as taxas de reação são tidas como de primeira ordem em relação ao benzeno, nas duas reações envolvendo esse componente como reagente, e ao cicloexeno. As Equações 3.11, 3.12 e 3.13 apresentam o modelo proposto. Os autores concluíram que, embora a taxa global da reação possa envolver processos mais complexos de transporte de matéria, o modelo simples proposto foi capaz de apresentar boas aproximações aos valores obtidos experimentalmente.

$$r_1 = k_a C_B \quad (3.11)$$

$$r_2 = k_b C_{CE} \quad (3.12)$$

$$r_3 = k_c C_B \quad (3.13)$$

Mais recentemente, Ronchin e Toniolo (2000) conduzindo a reação em uma pressão de 5 MPa e temperatura de 150 °C, também utilizaram um modelo *Power Law* para modelar a reação seletiva do benzeno a cicloexeno em um reator tetrafásico, utilizando catalisador de rutênio. De acordo com os autores, o uso desse modelo é adequado para descrever reações cuja cinética é afetada por difusão na interface, efeito observado pelos mesmos em outro trabalho (RONCHIN; TONIOLO, 1999). Diferentemente do que foi feito por Johnson e Nowack (1975) e Nagahara et al. (1997), Ronchin e Toniolo (2000) não assumiram a ordem das reações. Nesse caso, as ordens das três reações foram consideradas, assim como as constantes aparentes de taxa, como parâmetros de ajuste do modelo aos pontos experimentais. As taxas de reação são apresentadas nas Equações 3.14, 3.15 e 3.16.

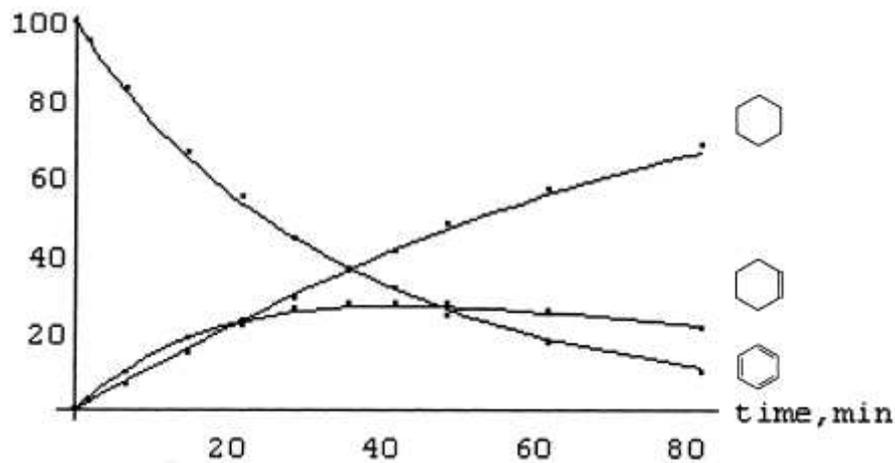
$$r_1 = k_a C_B^{a1} \quad (3.14)$$

$$r_2 = k_2 C_{CE}^{a2} \quad (3.15)$$

$$r_3 = k_c C_B^{a3} \quad (3.16)$$

Os parâmetros foram obtidos usando-se como critério de ajuste o método dos mínimos quadrados, fornecendo bons resultados de predição das frações molares das espécies no meio reacional, como apresentado na Figura 3.12.

Figura 3.12 – Ajuste das frações molares dos componentes obtidas com o modelo *Power Law* proposto por Ronchin e Toniolo (2000)



É possível verificar então que, apesar do modelo *Power Law* apresentar uma expressão de taxa mais simples, não considerando todos os efeitos físico – químicos que podem estar presentes no sistema, ele fornece expressões que podem ser adequadas para a modelagem matemática da reação de hidrogenação parcial do benzeno, conforme indicado pelos autores há pouco apresentado. Isso evita a complexidade de se usar modelos envolvendo o transporte de matéria das espécies em conjunto com modelos de mecanismos superficiais de reação, o que tornaria a abordagem muito mais complicada.

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

Nesse capítulo, são apresentados os procedimentos de preparação e caracterização do catalisador, bem como os testes catalíticos realizados e a obtenção das concentrações dos componentes do sistema reacional, baseados nos trabalhos de Suppino (2010) e Suppino (2014). Apresenta-se ainda a metodologia para obtenção dos parâmetros das expressões da taxa propostas, através do ajuste dos modelos aos dados experimentais e a metodologia usada para avaliar os efeitos de transferência de massa no sistema.

4.1. Preparação do catalisador

Foi utilizado nesse trabalho um catalisador de rutênio (5% em massa) suportado em α -alumina, 5% Ru/Al₂O₃. O precursor do metal usado foi o cloreto de rutênio III hidratado (RuCl₃.xH₂O) e a preparação foi realizada via método de impregnação úmida com ativação por formaldeído. A escolha deste método de preparação e ativação foi feita com base nos trabalhos de Suppino et al. (2013) e Suppino et al. (2016) o qual aponta vantagens importantes desse procedimento para obtenção de sólidos ativos e seletivos a cicloexeno. O cloreto de rutênio III hidratado (RuCl₃.xH₂O), foi obtido da Aldrich Chemical Co., com pureza de 99.9% e o óxido de alumínio (Al₂O₃) na fase alfa foi obtido da Alfa Aesar com 99.9% de pureza conforme fornecido pelo fabricante.

Para preparar o catalisador, inicialmente realizou-se a secagem do precursor e do suporte a 120 °C por 24 horas em estufa. Em seguida, pesou-se as massas do precursor e do suporte com base no teor de 5% em massa de rutênio desejado, colocando os mesmos em béqueres separados. Adicionou-se 60 mL de água deionizada ao béquer contendo o suporte, colocando a mistura sob agitação à temperatura ambiente. O sal precursor foi diluído com 5 mL de água deionizada, sendo a solução transferida em seguida para uma bureta de 10 mL onde foi adicionada de forma lenta à suspensão do suporte.

Após a adição do precursor, a suspensão foi aquecida até 80 °C, com intuito de auxiliar a difusão do sal precursor nos poros do suporte. O pH da solução foi mantido em torno de 10 de modo a promover uma melhor aproximação do cátion

do metal na superfície do suporte (SUPPINO, 2010). Para isso utilizou-se uma solução de 2 mol/L de NaOH. Logo após o ajuste, manteve-se a solução em agitação por cerca de 15 minutos, com a temperatura em 80 °C. Para efetuar a redução, adicionou-se formaldeído (37 %, Merck), à suspensão até que o surgimento de bolhas provocado pelo desprendimento de CO₂ cessasse. Manteve-se em seguida a suspensão resultante sob agitação por 15 minutos com a temperatura constante ainda em 80 °C. Ao final do tempo de agitação, a suspensão foi filtrada a quente em um funil de Büchner e o sólido foi lavado com cerca de 300 mL de água deionizada, até que o sódio não fosse mais verificado por um teste de chama e um teste realizado com AgNO₃ não identificasse mais a presença de cloretos.

Os sólidos resultantes do processo de filtração foram submetidos à secagem em estufa por 24 horas a uma temperatura de 85 °C. Após esse processo, o sólido encontrou-se em uma forma de agregado sendo submetido a uma desagregação em gral de ágata.

4.2 Técnicas de caracterização do catalisador

De modo a avaliar as características físico-químicas do catalisador estudado, bem como algumas de suas propriedades que serão importantes na análise dos efeitos de transferência de massa, realizou-se a caracterização do sólido preparado. As técnicas a serem utilizadas e a informação fornecida por cada uma delas são descritas a seguir.

4.2.1 Determinação do tamanho de partícula via difração a laser

O tamanho médio de partícula é uma importante propriedade a ser usada na averiguação dos efeitos de transferência de massa, como será apresentado posteriormente. Para isso, utilizou-se o equipamento Mastersize da Malvern presente no laboratório de Caracterização de Biomassa e de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, usado para análise da distribuição do tamanho de partículas designado para pós e emulsões. Partículas na faixa de 0,05 até 900 micrômetros podem ser medidas com esse

equipamento. A técnica consiste no espalhamento de laser pelas partículas da amostra, de modo que o tamanho é inversamente proporcional ao desvio do ângulo da luz espalhada.

O pó do catalisador preparado foi colocado em água, usada como dispersante, sendo assim a análise feita em via úmida. O modelo de difração de Mie foi usado na análise. Esse modelo considera as partículas como sendo esféricas e não opacas e considerando também a difração e difusão da partícula e do meio (GANZAROLI, 2014).

4.2.2 Adsorção de N₂ (Modelo de B.E.T)

A técnica de fisissorção de N₂ foi realizada de modo a se obter a área superficial específica do catalisador. A técnica consiste em adicionar o N₂ líquido em um tubo padrão e a outro de mesmo volume, contendo a amostra. Os tubos são resfriados até a temperatura de nitrogênio líquido (-196 °C) até atingirem a mesma pressão requerida, em um intervalo de tempo (tempo de equilíbrio). Sabe-se que no tubo padrão não ocorre nenhum fenômeno de adsorção enquanto que na amostra o N₂ é adsorvido e assim, é necessária a injeção de uma certa quantidade de N₂ para equilibrar a pressão nos dois tubos, em um intervalo de tempo de cerca de 10 segundos.

Para quantificação, foi utilizado o modelo B.E.T (Brunauer, Emmett e Teller), que emprega a seguinte equação para representar os dados experimentais (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007):

$$\frac{P}{V * (P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)P}{CV_m P_0} \quad (4.1)$$

onde:

P_0 → Pressão de saturação do gás na temperatura do experimento

P → Pressão do gás na temperatura do experimento

V → Volume do gás adsorvido a Pressão P

V_m → Volume do gás correspondente à monocamada

C → Constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada e com o calor de condensação do adsorbato

Através de um gráfico $\frac{P}{(P_0-P)}$ versus P ou versus P/P_0 , variando-se a pressão P , obtém-se uma equação da reta $y = ax + b$, que é função apenas das constantes V_m e C , de modo que as mesmas podem ser determinadas. Com o valor de V_m pode-se obter o número de moléculas adsorvidas na monocamada usando-se uma equação de estado, como a dos gases ideais. A área superficial pode, então, ser obtida da seguinte equação:

$$S_g = s_m N_m \quad (4.2)$$

onde:

S_g → área superficial específica

s_m → área ocupada por uma molécula de gás na monocamada.

As amostras analisadas foram previamente secas a 200 °C durante 24 horas. A adsorção de N_2 foi feita a pressões relativas (relativa à pressão de saturação do N_2) variando de 0,04 até aproximadamente 1 a -196 °C, com dessorção realizada à temperatura de 25 °C, em um equipamento Tristar da Micrometrics, modelo ASAP 2010 Chem., no Laboratório LRAC da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Os dados de pressão relativa e volume adsorvido, obtidos na técnica de fisissorção, também podem ser utilizados para determinação da distribuição do volume de poros do catalisador. Essa última informação pode ser usada para calcular a massa específica aparente do catalisador, outra propriedade importante na avaliação dos efeitos de transferência de massa.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Microsonda para Análise Espectrométrica de Raios – X (EDX)

Esta técnica consiste em incidir um feixe de elétrons na amostra, para sua interação e geração de elétrons secundários, ou elétrons retroespalhados em relação ao feixe primário. Esses elétrons geram um contraste quanto à topografia da superfície dos catalisadores, permitindo obter informações sobre as características das

espécies, tamanho dos grãos que compõem a amostra e morfologia do suporte (DEDAVID et al., 2007).

Os elétrons secundários (de baixa energia) propiciam o contraste fotográfico, permitindo os estudos dos baixos relevos da superfície.

Uma fina camada de metal condutor é vaporizada sobre a amostra, por exemplo, ouro ou paládio, com o intuito de aumentar a capacidade de reflexão dos elétrons, sendo atingidas ampliações de cerca de 10^5 vezes com ótima profundidade e foco. Elétrons de alta energia indicam a variação de peso atômico das espécies da superfície (utilizados para análise espectrométrica de raios-X). De modo geral, os sinais disponíveis em um microscópio eletrônico são elétrons difratados, elétrons secundários, elétrons Auger e raios X.

No início da análise é feita a metalização do catalisador com ouro, sendo a amostra recoberta com uma fina camada átomos de ouro, através do uso de uma corrente de 3 mA durante 180 segundos com intuito de se obter uma espessura de filme de 92 Å. Uma vez feita a metalização, a amostra é colocada no porta-amostra do microscópio, onde é bombardeada por feixe de elétrons que interagem com os átomos do sólido. Elétrons secundários são refletidos formando a imagem da superfície e as emissões de raios X são utilizadas na análise de EDX (informação utilizada nesse trabalho). O equipamento utilizado foi o modelo LEO 440i da marca Leica, presente no LRAC.

A microscopia eletrônica de varredura com microsonda para análise espectrométrica de raios X (MEV + EDX) foi utilizada com o intuito de se obter a composição química do catalisador de forma semi-quantitativa. No caso do catalisador empregado (Ru/ α -Al₂O₃), os elementos de interesse para determinação da composição são Al, O, Ru e Cl.

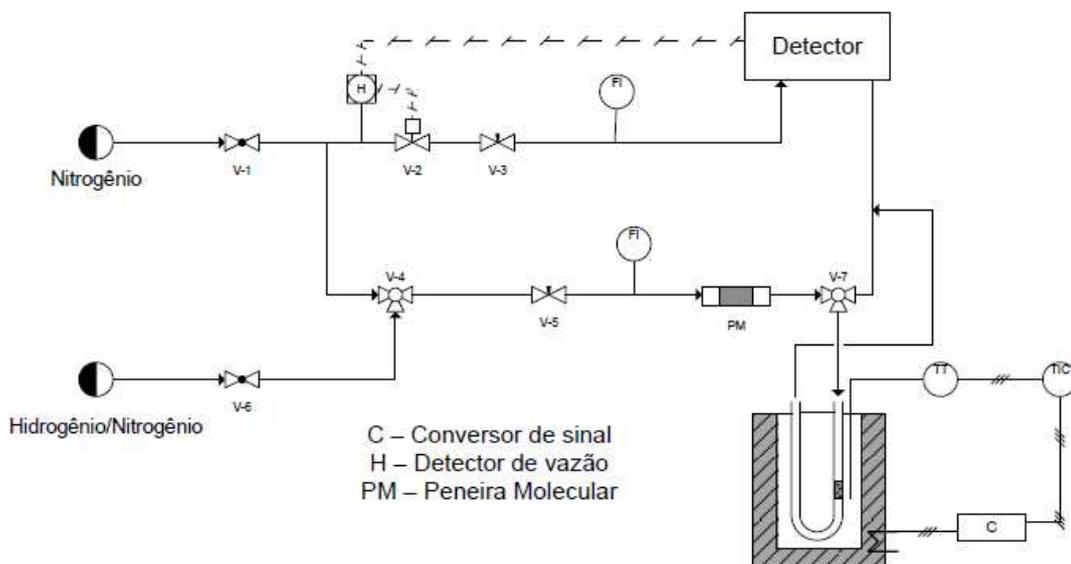
4.2.3 Redução à temperatura programada (TPR)

A redução à temperatura programada é empregada para analisar a formação das fases ativas. A técnica fundamenta-se em medir a quantidade de hidrogênio consumido (agente redutor) associado à redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em

condições de temperatura programada. Em sua variante mais convencional, a técnica utiliza uma mescla de hidrogênio/gás inerte como agente redutor, de modo a possibilitar a medida do consumo de hidrogênio mediante um detector de termocondutividade.

O princípio de funcionamento do equipamento é simples e consiste em um reator de quartzo em forma de “U”, onde a amostra sólida é inserida; um forno com programador linear de temperatura e um detector de condutividade térmica, acoplado a um registrador, para determinar a quantidade de hidrogênio consumido durante a redução. De início, tem-se o hidrogênio passando através da amostra à temperatura ambiente. Com o aquecimento, a temperatura atinge um determinado valor, no qual o catalisador começa a ser reduzido. A Figura 4.1 mostra um esquema do equipamento usado.

Figura 4.1 – Esquema do equipamento de TPR usado (SUPPINO, 2014)



Para um óxido, por exemplo, a redução pode ser representada através da seguinte equação:



Como o hidrogênio é consumido durante a redução, sua concentração na corrente de gás redutor (mistura H_2 /gás inerte) é diminuída, levando a uma queda na condutividade térmica do gás, registrada continuamente. Quando a redução termina, a concentração do hidrogênio no gás redutor volta ao normal, formando assim um pico

de consumo de hidrogênio. Através da área desse pico, pode-se calcular o consumo de hidrogênio gasto na redução do metal ou de outra espécie redutível presente na amostra.

A quantidade de hidrogênio consumido é calculada pelo *software* do equipamento usado em volume do gás por grama de catalisador. Esse volume específico é dado nas condições padrão de temperatura e pressão, de modo que, pode ser convertido em número de mols por grama de catalisador com a equação dos gases ideais. Uma vez obtida essa grandeza, pode-se determinar a quantidade de hidrogênio consumida por grama de metal de acordo com a Equação 4.4. Nessa equação f_{Ru} é a fração mássica de rutênio no catalisador que pode ser estimada de forma aproximada com a técnica de EDX.

$$\text{consumo de } H_2 \left(\frac{\text{mol } H_2}{\text{g } Ru} \right) = \frac{n_{H_2} \left(\frac{\text{mol } H_2}{\text{g } cat} \right)}{f_{Ru} \left(\frac{\text{g } Ru}{\text{g } cat} \right)} \quad (4.4)$$

Uma vez obtida a quantidade consumida de hidrogênio por grama da espécie ativa, pode-se verificar o grau de redução comparando-se com a quantidade necessária teórica para completa redução do metal. Essa quantidade teórica, por sua vez, vai depender das possíveis espécies de rutênio oxidado que podem existir no catalisador e que são passíveis de oxidação pelo hidrogênio. A Tabela 4.1 apresenta as condições usadas nessa técnica.

Tabela 4.1 – Condições experimentais do procedimento de TPR

Gás redutor	Mistura de 10% de H ₂ em Ar
Fluxo de gás redutor	50 mL/min
Temperatura do vaporizador	25 °C a 300 °C
Taxa de aquecimento	10 °C/min
Quantidade de catalisador	50 mg

4.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios – X (XPS)

A técnica de XPS é muito utilizada em catálise para obter informações sobre a superfície dos sólidos. No presente estudo, o espectro de XPS do catalisador foi obtido com o objetivo de fazer uma análise elementar da superfície do catalisador e identificar a natureza das espécies presentes através de suas energias de ligação.

A análise consiste na irradiação de um sólido com um feixe de raios-X de energia conhecida e da medição da distribuição da energia cinética dos elétrons gerados na interação fóton/matéria. A equação básica da espectroscopia de fotoelétrons estabelece uma relação entre a conhecida energia do fóton incidente ($h\nu$) e da medida da energia cinética dos elétrons que deixam a amostra (E_k), dada por:

$$E_k = h\nu - E_\beta - \varphi_s \quad (4.5)$$

Segundo o modelo de Bohr, os elétrons de um átomo existem em orbitais bem definidos de energia, característicos de cada elemento. Os elétrons oriundos desses níveis, excitados pelos fótons de raios-X, constituirão o espectro de XPS. Eles deixaram o átomo se a energia do fóton incidente ($h\nu$) for suficiente para removê-los do seu orbital, ou seja, se for suficiente para vencer a sua energia de ligação (E_β) somada ao potencial cristalino do sólido, que é igualado a função trabalho do espectrômetro usado (φ_s).

Para realizar a técnica de XPS, foi utilizado um analisador esférico VSW HA-100, com um ânodo de alumínio (Al K_α , $h\nu = 1.486,6$ eV), onde foi incidida uma energia constante de passagem de 44 eV, em modo de transmissão fixo, o qual fornece uma largura da linha de 1,6 eV de Au $4f^{7/2}$. A pressão empregada durante a análise foi inferior a 2×10^{-12} MPa. Para correções das energias de ligação, a linha Al $2p$, de energia de ligação de 74,0 eV, foi usada como referência. O equipamento usado encontra-se no Instituto de Física “Gleb Wataghin”, da Unicamp, no Laboratório de física de Superfícies sob responsabilidade do Prof Dr. Richard Landers.

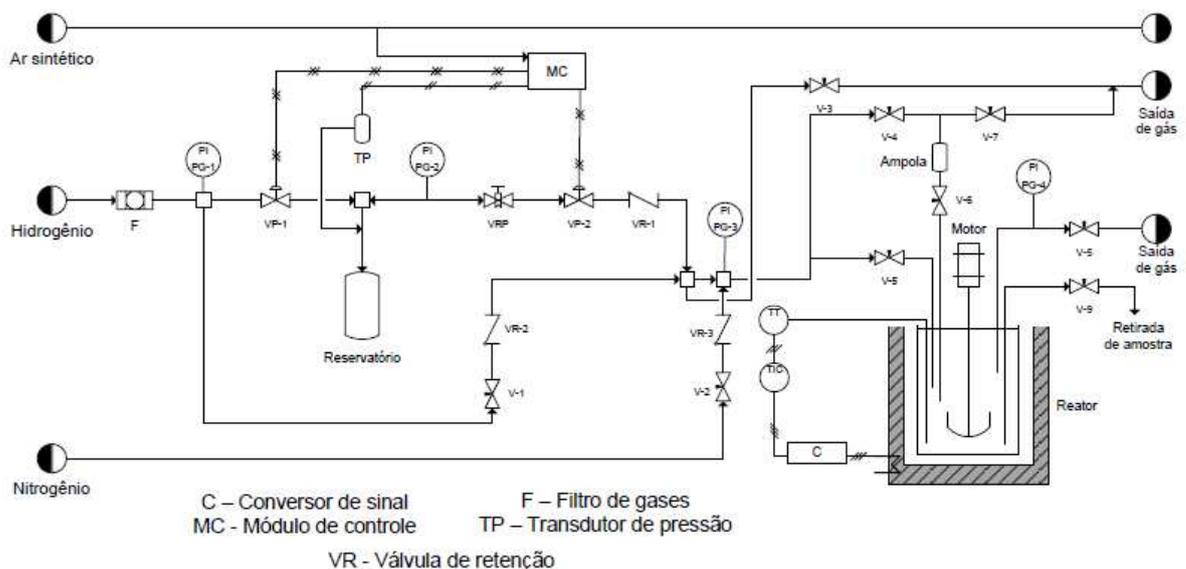
4.3 Procedimento experimental para testes catalíticos na reação de hidrogenação parcial do benzeno

As concentrações das espécies participantes na reação ao longo do tempo são necessárias para se obter os parâmetros das expressões de taxa propostas. Dessa forma, essa seção apresenta a composição inicial do sistema reacional, as condições de operação na qual a reação foi conduzida, bem como o reator utilizado na reação de hidrogenação parcial, para obtenção dos dados experimentais.

A composição inicial do meio reacional tetrafásico foi definido com base no sistema que forneceu melhores resultados de desempenho catalítico (rendimento e taxa inicial de reação), conforme apresentado por Suppino (2010). Dessa forma, o sistema foi composto por água, benzeno, hidrogênio, catalisador e o monoetilenoglicol (MEG), empregado como aditivo.

A reação de hidrogenação foi conduzida em um reator Parr do tipo *slurry*, com capacidade para 300 mL, operando em um regime de semi-batelada. A escolha do modo de operação do reator foi feita de modo a conduzir a reação em uma pressão de hidrogênio aproximadamente constante, suprindo esse composto à medida que o mesmo é consumido pela reação. A Figura 4.2 apresenta o esquema do reator usado para realização dos testes catalíticos.

Figura 4.2 – Esquema do reator Parr utilizado nos testes catalíticos (SUPPINO, 2014)



O procedimento experimental consistiu inicialmente em adicionar no reator a água destilada, o catalisador e o padrão interno de cromatografia, n-heptano (Merck 99% de pureza) usado para quantificação dos componentes por essa técnica. A quantidade inserida de cada material é apresentada na Tabela 4.2. O reator foi então fechado hermeticamente e purgado com nitrogênio e em seguida com hidrogênio para remover completamente o oxigênio do meio. O hidrogênio foi fornecido de acordo com a necessidade através de um tanque pulmão, cuja pressão é superior a do reator de modo que se mantenha a pressão interna do reator com mínima variação. A temperatura da reação foi monitorada com um controlador acoplado ao sistema e um sistema de agitação mecânica foi utilizado para manter o catalisador suspenso e dispersar tanto a fase orgânica quanto gasosa na fase aquosa, onde encontra-se o catalisador.

Após purgar o reator, a válvula de admissão do reagente foi aberta e o benzeno (Merck, 99% de pureza) foi adicionado rapidamente ao meio reacional. Ajustou-se a pressão de hidrogênio no reator para o valor desejado (5 MPa) e a reação foi iniciada.

Tabela 4.2- Composição elementar do sistema reacional para a reação de hidrogenação parcial do benzeno

Composto	Quantidade
Volume de água	31,5 mL
Volume de benzeno	37,5 mL
Volume de n-heptano	7,5 mL
Volume de MEG	13,5 mL
Volume total do meio reacional	90 mL
Massa de catalisador	300 mg

Foram conduzidas três reações, nas temperaturas de 50 °C, 100 °C e 150 °C mantendo-se a pressão de hidrogênio em 5 MPa e a composição inicial do sistema reacional apresentado na Tabela 4.2. A taxa de agitação usada foi de 1200 rpm, escolhida com base na seção 3.4.3. O ajuste dos modelos propostos aos dados experimentais obtidos, nas três temperaturas distintas, permite analisar e modelar a reação com intuito de prever a sua dependência com essa variável. Os trabalhos de

modelagem encontrados na literatura para essa reação não apresentaram modelos que considerem a variação com a temperatura, dessa forma, a abordagem adotada no presente trabalho pode contribuir para esse quesito.

4.4 Obtenção das concentrações das espécies

A cromatografia gasosa foi utilizada para análise da composição do meio reacional. Para este trabalho, as amostras do meio reacional foram coletadas em intervalos de tempos pré-definidos para determinar a concentração dos reagentes e produtos ao longo da reação. A coleta foi feita com auxílio de uma válvula com um pequeno filtro de proteção usado para impedir a saída do catalisador. Após a coleta, esperou-se um tempo para que a emulsão proveniente da mistura de fases aquosa e orgânica retiradas do reator se separassem em duas fases no coletor. A fase orgânica foi retirada na parte superior do coletor com auxílio da seringa injetora de amostras do cromatógrafo. Assim, a concentração a ser obtida no sistema corresponde à concentração das espécies na fase orgânica.

O cromatógrafo utilizado é um modelo HP 5890 series II da Hewlett Packard, equipado com um detector de ionização em chama (FID) e uma coluna capilar CG 151-40, com fase FI-53 de polidimetilsiloxano de diâmetro igual a 0,25 mm e 25 m de comprimento. As condições de análise são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3- Condições do sistema de cromatografia a gás utilizado

Componente	Valor
Temperatura fixa da coluna	35 °C
Temperatura do injetor	200 °C
Temperatura do detector	200 °C
Volume da amostra injetado	0,3 µL
Gás de arraste	He
Padrão interno	n-heptano
Tempo de análise	6 minutos

4.5 Averiguação da influência dos efeitos de transferência de massa

Os efeitos de transferência de massa presentes no meio reacional tetrafásico da reação de hidrogenação parcial do benzeno foram descritos de acordo com o trabalho de Odenbrand e Lundin (1980) na seção 3.5. A seguir, são apresentadas algumas hipóteses e suas justificativas, com o intuito de se reduzir a análise desses efeitos de transporte.

Hipóteses associadas ao sistema reacional

1- O catalisador permanece na fase aquosa. Essa consideração é feita, conforme já comentado, por Struijk et al. (1992a) que atribuem o fenômeno a uma superfície catalítica hidrofílica auxiliada por um aditivo e/ou um suporte hidrofílico, como o MEG e o Al_2O_3 , respectivamente. Odenbrand e Lundin (1980) e Ronchin e Toniolo (1999a) também consideram a presença do catalisador na fase aquosa.

2- Foi desprezado o efeito de transferência de massa intrapartícula. Efeitos de transferência de massa intrapartícula tendem a ser minimizados com partículas catalíticas pequenas, como é o caso do presente trabalho cujo tamanho médio obtido pela técnica de dispersão de raio laser foi de 44 μm . Adicionalmente, de acordo com resultado de caracterização obtido pela técnica de adsorção de nitrogênio, a área superficial específica do $\text{Ru}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é baixa (12 m^2/g). Esse resultado pode indicar uma partícula catalítica pouco porosa, de modo que a reação ocorre majoritariamente na superfície diminuindo a possibilidade de efeitos difusivos internos. As técnicas de caracterização morfológicas usadas nesse trabalho auxiliarão no fortalecimento dessa hipótese.

3- Efeitos de transferência de massa gás-líquido para o hidrogênio e líquido-líquido para o benzeno e cicloexeno com a água serão desconsiderados. Struijk et al. (1992a) mostram que para taxas de agitação superiores a 1000 rpm esses efeitos podem ser minimizados em um sistema reacional similar ao usado nesse trabalho. De acordo com os autores é necessário também que a carga de catalisador seja menor do que 0,5 gramas para que a transferência gás-líquido seja irrelevante. Ronchin e Toniolo (1999a) concluíram, através de cálculos teóricos, que os efeitos de transferência de massa gás-líquido e líquido-líquido também são negligenciáveis.

4- Efeito da presença do monoetilenoglicol na solubilidade das espécies em água é desprezível. O monoetilenoglicol usado como aditivo se solubiliza em água auxiliando na manutenção de uma superfície hidrofílica no catalisador que o mantém na fase aquosa. Portanto, nesse trabalho considera-se que seu efeito no cálculo da solubilidade das espécies na fase aquosa é desprezível.

5- Hidrogênio está presente em grande excesso no sistema reacional sendo a pressão mantida constante a 5 MPa ao longo do experimento. Desse modo a variação na concentração de H₂ é desprezível e o efeito de concentração desta espécie pode ser inserido na constante aparente de taxa para cada reação em que faz parte. Dessa forma, não será feita a análise do transporte de matéria para essa espécie.

Com as hipóteses acima definidas considera-se que o único efeito de transferência de massa relevante é a transferência das espécies consideradas da fase aquosa para a superfície da partícula. Ou seja, considera-se que os reagentes benzeno e cicloexeno encontram-se solubilizados na fase aquosa e são transportados para a superfície catalítica. Esse efeito de transferência de massa é avaliado por diversos autores na hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida através do número de Carberry (MILONE et al., 1996), (RONCHIN; TONIOLO, 1999), (STRUJIK et al., 1992a), que é definido como:

$$Ca = \frac{r_{obs}}{k_{ls} \frac{6W}{d_p \rho_{ap}} C_i} \quad (4.6)$$

em que r_{obs} é a taxa observada em mol/s, d_p é o diâmetro médio de partícula em cm, ρ_{ap} é a massa específica aparente do catalisador em g/cm³, C é a solubilidade do composto em água, dado em mol/cm³, W a massa de catalisador em g e k_{ls} é o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido para a espécie em questão dado em cm/s.

A taxa observada experimentalmente foi calculada através de pontos de concentração e tempo de reação, obtidos para as espécies benzeno e cicloexeno, através da Equação 4.7. A derivada nessa equação pode ser avaliada com a derivada numérica de dados desigualmente espaçados (CANALE; CHAPRA, 2010).

$$(-r_i) = \frac{dC_i}{dt} \quad (4.7)$$

O diâmetro de partícula d_p foi obtido através da técnica de dispersão de raios lasers, já a massa específica aparente ρ_{ap} foi determinada através do volume específico de poros obtido com a técnica de adsorção física de nitrogênio. As concentrações dos reagentes benzeno e cicloexeno na fase aquosa foram obtidas através de dados de equilíbrio termodinâmico nos trabalhos de Jou e Mather (2003) e Goral et al. (2005) respectivamente.

O coeficiente de transferência de massa líquido-sólido k_{ls} , em reatores *slurry*, para as espécies pode ser determinado através da Equação 4.8 (SATTERFIELD, 1970), (RYLANDER; GREENFIELD, 1976). Nessa equação, D_A é o coeficiente de difusão da espécie (benzeno e cicloexeno) que pode ser estimada com a correlação de Hayduk e Minhas (1982) (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2000). Por fim, ρ_l e μ são a massa específica e viscosidade da água nas condições da reação.

$$\left(\frac{k_{ls}d_p}{D_A}\right)^2 = 4 + 1,21 \left(\frac{gd_p^2(\rho_a - \rho_l)}{18\mu D_A}\right)^{2/3} \quad (4.8)$$

Com os valores dos números de Carberry calculados para as espécies, pode-se inferir sobre os efeitos de transferência de massa líquido-sólido no sistema. O número de Carberry varia de 0 a 1, correspondendo a influência nula e total dos efeitos de transferência de massa. Um número de Carberry menor do que 0,05 indica que os efeitos de transporte sólido-líquido podem ser considerados negligenciáveis (MILONE et al., 1996), (RONCHIN; TONIOLO, 1999), (STRUIJK et al., 1992a).

4.6 Modelos matemáticos e método de ajuste

Nessa seção são apresentados os modelos matemáticos de taxa de reação utilizados, e o método de ajuste dos mesmos aos pontos experimentais.

4.6.1 Expressões de taxa e dependência com a temperatura

Como comentado na Introdução e apresentado na revisão de literatura, a modelagem matemática da reação de hidrogenação parcial do benzeno foi pouco estudada. Notadamente, tem-se os trabalhos de Johnson e Nowack (1975), Nagahara

et al. (1997) e Ronchin e Toniolo (2000). Todos os modelos usados nesses trabalhos são baseados no esquema de reações da Figura 3.2, sendo as equações de taxa dessas reações dadas por expressões do tipo *Power Law* e em uma pressão de hidrogênio constante. Como apresentado por esses autores, o uso de tais modelos empíricos macroscópicos podem prever a variação da concentração dos reagentes e produtos no reator com boa precisão nesse sistema de reações, mesmo com os diversos efeitos de transferência de massa presentes.

Dado o exposto, decidiu-se usar nesse trabalho os modelos apresentados por Johnson e Nowack (1975) e Nagahara et al. (1997) na qual as ordens da reação são pré-definidas. Esses modelos, apresentados no Capítulo 3, são apresentados novamente nas equações a seguir, e serão aqui denominados de modelo de Johnson e Nowack (ou 1° modelo) e modelo de primeira ordem (ou 2° modelo), respectivamente.

1° Modelo (modelo de Johnson e Nowack)

$$r_1 = k_{1a}C_B \quad (4.9)$$

$$r_2 = k_{2a}C_{CE} \quad (4.10)$$

$$r_3 = k_{3a} \quad (4.11)$$

2° Modelo (modelo de primeira ordem)

$$r_1 = k_{1a}C_B \quad (4.12)$$

$$r_2 = k_{2a}C_{CE} \quad (4.13)$$

$$r_3 = k_{3a}C_B \quad (4.14)$$

Foi proposto também um 3° modelo ou modelo de ordem n, similar ao usado por Ronchin e Toniolo (2000), na qual as ordens de reação em relação aos reagentes, benzeno e cicloexeno, são considerados como parâmetros de ajuste a serem determinados em conjunto com as constantes aparente de taxa. O modelo é apresentado nas Equações 4.15, 4.16 e 4.17. As ordens das reações foram determinadas através do ajuste do modelo aos dados experimentais em uma dada

temperatura, aqui escolhida como a temperatura intermediária dos experimentos (100°C). Uma vez obtidas as ordens, as mesmas foram consideradas independentes da temperatura e utilizadas no ajuste dos dados nas temperaturas de 50 e 150°C.

3° Modelo (modelo de ordem n)

$$r_1 = k_{1a} C_B^{n_1} \quad (4.15)$$

$$r_2 = k_{2a} C_{CE}^{n_2} \quad (4.16)$$

$$r_3 = k_{3a} C_B^{n_3} \quad (4.17)$$

Vale ressaltar que, uma vez que a reação foi conduzida a uma pressão de hidrogênio constante, o efeito da concentração de H₂ no sistema é incorporado nas constantes aparentes de taxa. Como visto na seção 3.5, estudos anteriores realizados em sistemas similares ao usado nesse trabalho apresentaram efeitos significativos de transferência de massa. Dessa forma, entende-se que a possibilidade de o sistema operar sob influência relevante do regime físico é significativa. Além disso, efeitos químicos associados à adsorção e à dessorção dos reagentes e produtos também são incorporados na constante de taxa. Assim, a constante de taxa nos modelos propostos é denominada de constante aparente de taxa da reação, já que engloba os fenômenos físicos e químicos presentes de uma forma única e simplificada.

Uma vez determinadas as constantes aparentes de taxa das reações nas três temperaturas propostas, foi averiguada a possibilidade de se obter a dependência dessas constantes com a temperatura usando-se a Equação de Arrhenius parametrizada. Essa equação é uma modificação da Equação de Arrhenius parametrizada em relação a uma temperatura, considerada aqui como a temperatura intermediária dos experimentos, usada com intuito de se diminuir a correlação entre a energia de ativação e a constante pré-exponencial (RAWLINGS; EKERDT, 2002). A Equação 4.18 apresenta a Equação de Arrhenius parametrizada. Uma vez que as constantes de taxa são aparentes, tem-se que os parâmetros dessa equação, a energia de ativação e a constante pré-exponencial, são também aparentes.

$$k_a = k_{ma} e^{\left(\frac{-E_{ap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right)} \quad (4.18)$$

4.6.2 Método matemático de ajuste dos modelos

Os parâmetros dos modelos propostos foram obtidos através do ajuste dos mesmos aos dados experimentais, realizado através de uma regressão não linear, utilizando-se o método dos mínimos quadrados ponderados como critério de estimação. O método consiste em minimizar uma função objetivo (Equação 4.19) dada pela soma, para todas as espécies, do somatório do quadrado ponderado da diferença entre o valor experimental e o valor predito de uma variável, em todos os pontos experimentais obtidos. Na Equação 4.19, essa variável é a concentração das espécies químicas participantes da reação, na fase orgânica. O método dos mínimos quadrados é muito abordado na literatura para ajuste de expressões de taxa das reações de hidrogenação (RONCHIN e TONIOLO, 2000), (TOPPINEN et al., 1996), (KONUSPAYEV, SCHAIMARDAN e MURZIN, 2009), (METAXAS e PAPAYANNAKOS, 2006), (PRASSAD et al., 1983). O fator de ponderação a ser utilizado é o inverso da variância experimental estimada (BARD, 1974).

$$WRSS = \sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^n w_j (C_{i,j \text{ pred}} - C_{i,j \text{ exp}})^2 \quad (4.19)$$

Uma vez que a concentração obtida experimentalmente usada na estimativa foi a concentração na fase orgânica, o modelo utilizado é descritivo da concentração das espécies nessa fase. A concentração calculada das espécies é determinada com auxílio do modelo de taxa de reação proposto, em conjunto com o modelo do reator utilizado. Como apresentado na seção 3.5, para taxas de agitação altas o suficiente, pode-se considerar que o reator *slurry* opera como um reator de mistura já que as fases orgânicas, aquosa, gasosa e sólida são distribuídas homogeneamente no mesmo. Embora essa distribuição seja homogênea, ainda há a separação entre as fases orgânica, aquosa e gasosa. Esses efeitos, em conjunto com os efeitos de transferência de massa e de cinética química de superfície, são pressupostos a serem todos incluídos em conjunto nos modelos empíricos *Power Law* propostos para a expressão de taxa.

Associando o modelo do reator com os modelos de taxa de reação propostos na seção anterior, tem-se que a concentração predita das espécies, na fase orgânica, é determinada por um sistema de equações diferenciais ordinárias, dado na

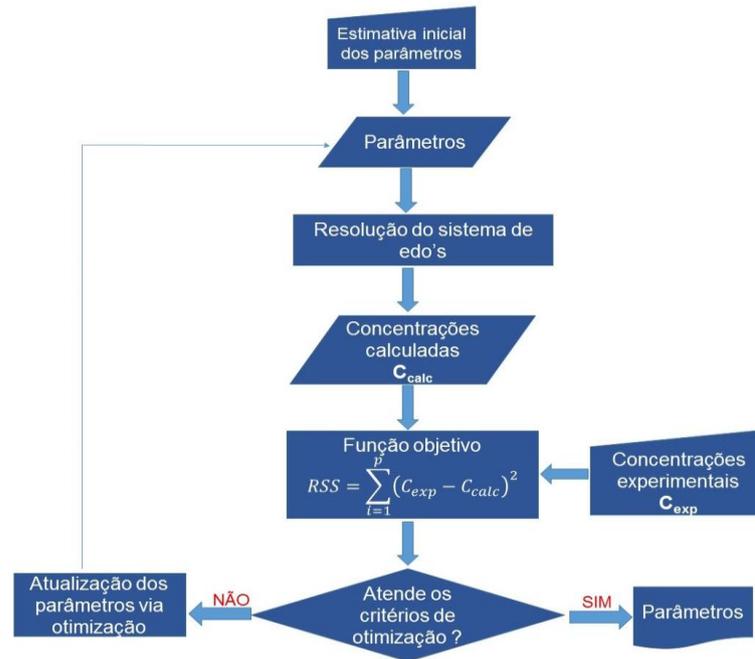
Equação 4.20. Nessa equação, nr_i corresponde ao número de reações na qual a espécie i participa, $v_{i,j}$ é o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j , e $r_{i,j}$ é j -ésima reação da espécie i .

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^{nr_i} v_{i,j} r_{i,j} \quad (4.20)$$

A resolução desse sistema de equações diferenciais para determinação das concentrações estimadas das espécies foi realizada com o método de Runge-Kutta de 4° ordem. A condição inicial do sistema é dada como conhecida e igual à concentração inicial da fase orgânica. Para o benzeno, a concentração inicial é calculada com auxílio da Tabela 4.2, que apresenta as quantidades introduzidas no sistema no início da reação. Já a concentração inicial do cicloexano e cicloexeno são consideradas iguais a zero.

O problema de determinação dos parâmetros dos modelos, constantes aparente da taxa nos modelos 1 e 2, e constante aparente de taxa e ordens de reação no modelo 3, se torna então, um problema de otimização de sistemas dinâmicos (BARD, 1974). Com a estimativa inicial dos parâmetros e condições iniciais, resolve-se o sistema de equações diferenciais ordinárias para as espécies participantes de modo a obter as concentrações preditas com o modelo de expressão de taxa proposto. Em seguida, avalia-se o critério de convergência da função objetivo, dado na equação 4.19. Caso o critério seja obedecido, finaliza-se o procedimento de cálculo e obtêm-se os parâmetros do modelo. Caso contrário, ajusta-se o valor dos parâmetros com um método de otimização e executa-se novamente o processo. Esse esquema numérico de resolução é apresentado na Figura 4.3. Nesse trabalho optou-se por usar o método de otimização SQP (*sequential quadratic programming*) no procedimento de estimativa dos parâmetros.

Figura 4.3- Procedimento para obtenção dos parâmetros



O procedimento matemático foi realizado com auxílio do *software* Octave, uma linguagem de programação de alto nível usada para computação numérica. O *software* possui diversas ferramentas para resolução de problemas numéricos, entre eles o método de otimização SQP. Nesse caso, estruturou-se um código em linhas de comando, optando-se por implementar o método de Runge-Kutta de 4º ordem e usando a função SQP presente no software para complemento do esquema de ajuste. A qualidade do ajuste e a comparação dos modelos foram avaliadas de forma quantitativa, com o valor da função objetivo, e de forma qualitativa pela análise visual de gráficos de tempo *versus* concentração obtidos com o modelo e os pontos experimentais.

Após o procedimento de estimativa dos parâmetros dos modelos, foi averiguada a possibilidade de ajuste das constantes aparentes de taxa obtidas com a Equação de Arrhenius parametrizada. Nesse caso, com os pares de temperatura e constante aparente de taxa, pode-se transformar a Equação de Arrhenius parametrizada (Equação 4.18) em uma equação linear, conforme apresentado na Equação 4.21, de modo que o método dos mínimos quadrados lineares possa ser utilizado para estimativa da energia de ativação e constante pré-exponencial aparentes para as três reações do sistema reacional.

$$\ln k_{ap} = \ln k_m - \frac{E_{ap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \quad (4.21)$$

A solução para os parâmetros da Equação 4.21 na forma matricial é dada na Equação 4.22, onde θ_e é o vetor de parâmetros estimados, X é a matriz envolvendo as temperaturas medidas e Y é o vetor obtido das constantes aparentes de taxa das reações, nas respectivas temperaturas.

$$\theta_e = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (4.22)$$

Inicialmente foi averiguado se as constantes aparentes de taxa, obtidas com o ajuste do modelo, aumentam com a temperatura, como predito pela Equação de Arrhenius. Caso a tendência seja seguida, realiza-se o ajuste cuja qualidade foi averiguada de forma quantitativa pelo coeficiente de determinação, R^2 . Os resultados obtidos são discutidos no próximo capítulo.

5. RESULTADOS DISCUSSÕES

Os resultados da caracterização do catalisador, da averiguação dos efeitos de transferência de massa e dos ajustes dos modelos de taxa de reação propostos são descritos nas seções a seguir.

5.1 Caracterização do catalisador

5.1.1 Características texturais e tamanho de partícula

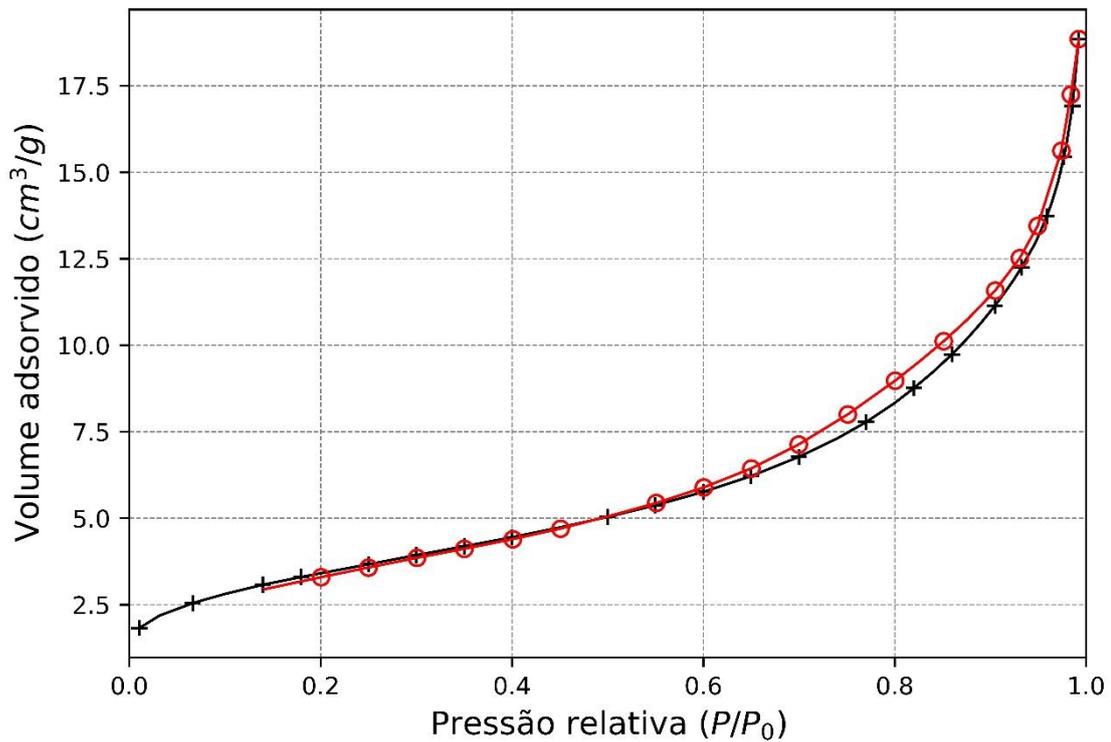
A determinação da área superficial e do volume de poros específicos é importante na análise de um catalisador, notadamente para a reação de hidrogenação parcial do benzeno.

Ao passo que uma maior área superficial específica pode levar a uma maior atividade do catalisador na reação, a seletividade a cicloexeno pode ser desfavorecida. Isso se justifica pelo fato de que em um catalisador de elevada área superficial específica o sítio catalítico tem grande probabilidade de se localizar no interior dos poros. Caso o cicloexeno seja formado no interior de um poro do sólido, ao se dessorver pode encontrar outro sítio ativo e ser hidrogenado a cicloexano. Assim, objetiva-se que o catalisador preparado nesse estudo tenha baixa área superficial específica de modo a minimizar a presença de sítios ativos no interior dos poros. A isoterma de adsorção obtida para o cálculo da área superficial específica do catalisador Ru/Al₂O₃ é apresentada na Figura 5.1.

Pela análise da Figura 5.1, observa-se que a isoterma obtida se assemelha a uma isoterma do tipo II com uma pequena histerese. As isotermas do tipo II podem ser representativas de sólidos não porosos (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007) o que é esperado para o catalisador em questão, como comentado no capítulo anterior. Adicionalmente, isotermas do tipo II são equacionadas pelo modelo BET, de forma que, ao se utilizar os resultados obtidos no experimento modelo em questão, obteve-se a área superficial específica do catalisador de 12 m²/g. O baixo valor é um indicativo de que o sólido preparado é não poroso. É importante ressaltar que o suporte empregado nesse estudo é o mesmo utilizado por Suppino (2010) que obteve como

resultado 5,3 m²/g para o suporte sem Ru e 12 m²/g para o catalisador Ru/Al₂O₃, mesmo valor obtido no presente estudo. Conforme destacado por Suppino (2010), tal aumento na área superficial específica com a impregnação de Ru foi observada por Kawi et al. (2001) que atribuíram tal efeito à formação de Ru(OH)₃ pela impregnação úmida.

Figura 5.1 – Isoterma de adsorção para o catalisador Ru/Al₂O₃



Os resultados experimentais usados para determinação da área superficial específica (volume de gás adsorvido e pressões relativas) podem ser também utilizados para cálculo do volume específico de poros do catalisador. Nesse caso, utilizando-se o modelo BJH, foi obtido um volume específico de poros de 0,03 cm³/g. O baixo valor obtido reforça a consideração de que o catalisador é um sólido não poroso.

A análise de distribuição de tamanho de partículas obtida via dispersão de raios laser apresentou que 90% das partículas tem tamanho até 45 μm. Estudos conduzidos em reatores *slurry* por Furusawa e Smith (1974) mostraram que os efeitos de transferência de massa interna são reduzidos para partículas menores que 200 μm.

Dessa forma, o pequeno tamanho de partícula, aliado ao baixo volume de poros e área superficial específica, reforçam a hipótese feita anteriormente de que o efeito de transferência de massa intrapartícula pode ser desconsiderado. O valor do diâmetro médio de partícula, bem como o volume específico de poros foram ainda usados para cálculo do número de Carberry com o intuito de avaliar o efeito de transferência de massa das espécies da fase aquosa para a partícula catalítica.

5.1.2 Composição química elementar e estudo da formação das fases ativas

Com o intuito de avaliar a composição, as espécies presentes na superfície e sua natureza, e a formação das fases ativas o catalisador foi caracterizado por EDX, XPS e TPR. A espectroscopia de dispersão de raios X (EDX), permite determinar a composição química elementar dos catalisadores de forma qualitativa e semi-quantitativa, permitindo avaliar a presença dos elementos usados durante a preparação do sólido. Os resultados obtidos para o sólido preparado são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Resultados de EDX para o catalisador preparado

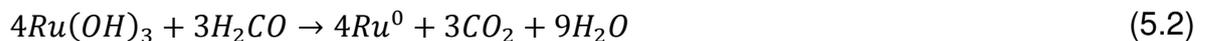
Sólido	% mássica elemento			Razão atômica	
	Ru	Al	O	Ru/Al	Al/O
α -Al ₂ O ₃	-	49	51	-	0,57
Ru/ α -Al ₂ O ₃	5,2	42	53	0,03	0,46

Pode-se verificar que não foram identificadas espécies de cloro, provenientes do metal precursor, e nem sódio, oriundos do hidróxido de sódio adicionado ao meio durante o método de preparação para controle do pH. Assim, é possível concluir que a lavagem com água deionizada no processo de preparação foi eficiente para eliminação desses elementos. É possível verificar também que o teor mássico do rutênio se encontra próxima ao valor nominal usado (5%). A tabela também apresenta a composição elementar para o suporte de Al₂O₃ cuja razão atômica Al/O está relativamente próxima do valor nominal (2/3). Para o catalisador, a razão Al/O apresenta um valor menor. Nesse último caso, a discrepância em relação ao valor nominal da razão Al/O pode estar associada a uma maior fração de O no catalisador provenientes de espécies de Ru(OH)₃, possivelmente oriundas do método

de preparação como comentado adiante, ou de espécies de RuO_x , oriundas da oxidação do Ru metálico obtido do método de redução do catalisador. Adicionalmente, parte do Al pode ter sido recoberto pelo Ru, diminuindo seu valor.

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), é uma técnica de caracterização superficial que permite avaliar a composição química, bem como o estado químico dos elementos através de suas energias de ligação. A técnica foi usada com o intuito principal de averiguar os possíveis estados de oxidação do rutênio na superfície catalítica, contudo, pode também ser usada para verificar a presença de outras espécies como o cloro e sódio residuais. Esses últimos elementos, assim como na técnica de EDX, não foram identificados com o XPS.

A identificação das espécies de rutênio é realizada através da comparação das energias de ligação das espécies obtidas na análise, com as energias de ligação padrão das possíveis espécies presentes na amostra. Para tanto, durante a preparação do catalisador, o metal passou por diferentes processos, podendo formar diferentes espécies químicas. As seguintes equações ilustram os possíveis processos aos quais a espécie ativa foi submetida durante a preparação:



A segunda etapa, proposta na Tese de Suppino (2014), consiste em um possível mecanismo no qual o hidróxido de rutênio é reduzido a rutênio metálico pelo formaldeído. Além das possíveis espécies de rutênio presentes nessas etapas, parte do rutênio metálico pode ser oxidado ao ser exposto à atmosfera. Assim, óxidos de rutênio também podem estar presentes na amostra. A Tabela 5.2 apresenta as possíveis espécies de rutênio bem como suas energias de ligação de referência. Já a Tabela 5.3, apresenta energias obtidas na análise do catalisador Ru/Al_2O_3 para o espectro do rutênio 3d e as prováveis espécies presentes nesse sólido identificadas com auxílio da Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Energias de ligação de referência para os elementos das prováveis espécies presentes no catalisador Ru/Al₂O₃

Elemento	Espécie	Energia de ligação (eV)
Ru 3d ^{5/2}	Ru ⁰	279,9 – 280,2
	RuO ₂	282,1
	RuO ₃	282,5
	RuCl ₃ *	282,9
	Ru(OH) ₃ *	282,3
Ru 3d ^{3/2}	Ru ⁰	284,2 – 284,4
	Ru(OH) ₃ *	286,4

Fontes: srdata.nist.gov/XPS; * MORGAN (2015)

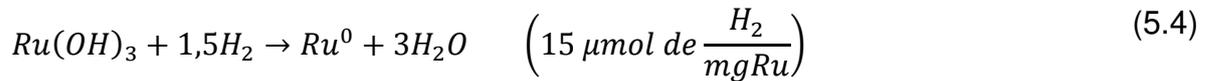
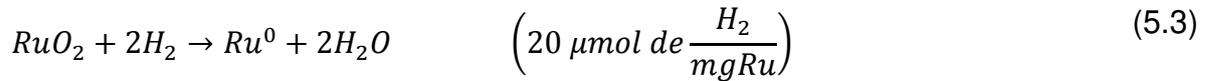
Analisando a Tabela 5.3, por comparação com as energias de referência (Tabela 5.2), observa-se que os sinais obtidos da análise do catalisador para o rutênio 3d indicam a presença de rutênio metálico, Ru⁰ (3d^{5/2} = 280,3 eV e 3d^{3/2} = 284,4 eV). Pode-se identificar ainda, possíveis espécies óxido de rutênio, RuO₂ (3d^{5/2} = 282,1 eV) provavelmente resultante de uma oxidação do Ru⁰ ao ser exposto a atmosfera, e uma possível espécie de hidróxido de rutênio, Ru(OH)₃ (3d^{3/2} = 286,2 eV), que pode estar associado a uma parcela de hidróxido do metal não reduzido por formaldeído.

Tabela 5.3 – Energias de ligação obtidas e identificação das prováveis espécies presentes no catalisador Ru/Al₂O₃

Energias de ligação (eV)	Prováveis espécies
280,3	Ru ⁰
282,1	RuO ₂
284,4	Ru ⁰
286,2	Ru(OH) ₃

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) foi usada com o intuito de analisar a formação das fases ativas. A análise se baseia na quantidade de hidrogênio consumido para redução da espécie de metal presente no catalisador. As prováveis espécies de rutênio oxidado que podem consumir hidrogênio, e assim serem reduzidas, são as espécies apresentadas anteriormente na análise de XPS. As

equações estequiométricas associadas ao consumo teórico para redução total do metal são:



O resultado de TPR obtido apresentou um pico de consumo de hidrogênio em torno de 60°C, apresentando também um volume de hidrogênio consumido igual a 6,24 mL/g cat nas condições padrão de temperatura e pressão. Essas informações, em conjunto com a fração mássica da espécie ativa obtida da técnica de EDX, ao serem inseridas na Equação 4.4, indicam um consumo teórico de H₂ por grama de metal reduzido de $n_{H_2}/m_{RU} = 5,43 \mu mol \text{ H}_2/mg \text{ Ru}$. Esse consumo é cerca de três vezes menor do que a quantidade estequiométrica necessária para reduzir todo o rutênio presente na forma de hidróxido e cerca de quatro vezes menor para reduzir o rutênio na forma de óxido. O consumo de hidrogênio obtido encontra-se próximo do valor obtido na dissertação de Suppino (2010), que trabalhou com um catalisador semelhante, tendo obtido um consumo de 4,5 $\mu mol \text{ H}_2/mg \text{ Ru}$.

O valor relativamente baixo de hidrogênio consumido em relação ao valor nominal indica que a redução do rutênio com formaldeído foi eficiente, porém não foi total. A parcela de rutênio não reduzido na etapa de ativação do catalisador pode estar associada à espécies de Ru(OH)₃ e/ou a espécies de RuO₂ oriundas da oxidação das espécies Ru⁰ quando da sua exposição ao ar atmosférico.

A presença das espécies de hidróxido e óxido de rutênio, possíveis responsáveis por esse consumo de H₂, é fortalecida pela possível identificação das mesmas na técnica de XPS, como visto anteriormente. Adicionalmente, a presença de espécies contendo oxigênio, além do oxigênio proveniente do suporte Al₂O₃, podem auxiliar na justificativa de uma menor razão Al/O, como comentado anteriormente na técnica de EDX. Ambas as técnicas, XPS e TPR, apresentam, então, indícios da existência de espécies de Ru^{δ+}, além da confirmação de espécies Ru⁰ no XPS. De acordo com Johnson e Nowack (1975), a presença de espécies Ru^{δ+} pode ser responsável pela formação do cicloexeno, consideração usada pelos autores para propor as diferentes rotas reacionais como comentado na seção 3.5.2. Essa

conclusão é sustentada por Mazzieri et al. (2003) e Fan et al. (2008a), que sugerem que o cicloexeno formado em sítios Ru^{δ+} é mais fracamente adsorvido na superfície catalítica sendo então dessorvido mais facilmente do sítio, o que leva a um aumento de sua seletividade.

Pode-se concluir dessa seção que o catalisador preparado nesse estudo possui uma baixa área superficial, volume de poros e um pequeno diâmetro médio de partícula. Essas informações fundamentam de forma qualitativa de modo a considerar os efeitos de transferência intrapartícula desprezíveis. A obtenção do diâmetro médio de partícula é também necessária para a avaliação do efeito de transferência de massa fase aquosa-sólido, comentado na seção a seguir. O teor mássico de rutênio obtido pela técnica de EDX encontra-se próximo do valor nominal (5%). Foi possível também detectar as prováveis espécies de rutênio presentes na superfície catalítica e o seu estado químico, comparando-se os resultados obtidos por XPS e TPR. A presença de espécies Ru^{δ+} e Ru⁰ é considerada relevante para a hidrogenação parcial e pode explicar os diferentes caminhos tomados na reação, como apresentado na Figura 3.2, os quais são usados para a modelagem matemática do sistema.

5.2 Averiguação dos efeitos de transferência de massa

Como comentado na Seção 4.5, dos diversos efeitos de transferência de massa possíveis para as espécies reagentes cicloexeno e benzeno, apenas a transferência de massa das espécies solubilizadas na fase aquosa para a superfície catalítica foi considerada, sendo o número adimensional de Carberry o critério adotado para esta análise. Os resultados da caracterização textural do catalisador, discutidos na seção anterior, sugerem que a transferência de massa intrapartícula possa ser desprezada. Os demais efeitos foram desconsiderados conforme considerações apresentadas na Seção 4.5.

A Tabela 5.4 apresenta as propriedades do sistema e coeficientes necessários para cálculo do número de Carberry (Equação 4.6) para as três temperaturas empregadas nesse estudo. Os coeficientes de transferência de massa e a solubilidade das espécies foram obtidos conforme apresentado na Seção 4.5. Como comentado ainda naquela Seção, o número de Carberry varia de 0 a 1, sendo estes extremos correspondentes à influência insignificante e completa de

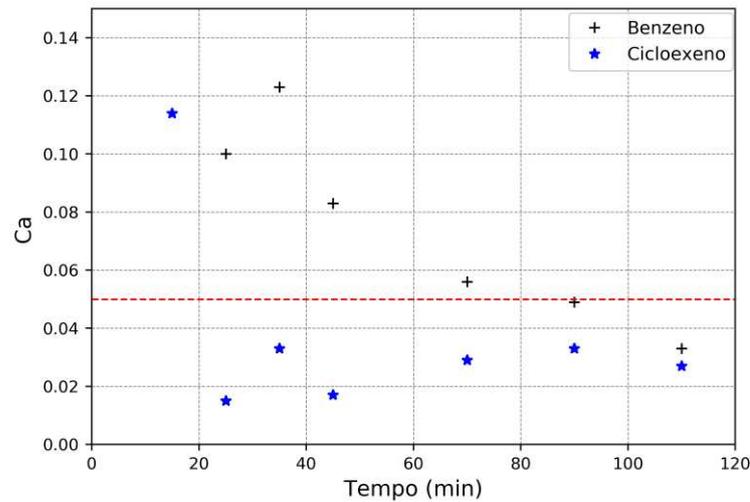
transferência de massa da espécie, respectivamente. Dessa forma, um número de Carberry entre esses extremos indica que a reação está ocorrendo sob efeito tanto da cinética química quanto da transferência de massa.

Tabela 5.4 – Propriedades do sistema e coeficientes necessários para cálculo do número de Carberry

	Temperatura (°C)		
	50	100	150
D_{AB} (cm ² /s)	$1,93 \times 10^{-5}$	$4,75 \times 10^{-5}$	$8,37 \times 10^{-5}$
D_{ACE} (cm ² /s)	$1,72 \times 10^{-5}$	$4,28 \times 10^{-5}$	$7,60 \times 10^{-5}$
k_{lsB} (cm/s)	$4,95 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{-1}$	$1,91 \times 10^{-1}$
k_{lsCE} (cm/s)	$4,56 \times 10^{-2}$	$1,06 \times 10^{-1}$	$1,78 \times 10^{-1}$
C_b^* (mol/cm ³)	$2,69 \times 10^{-5}$	$4,86 \times 10^{-5}$	$1,22 \times 10^{-4}$
C_{CE}^* (mol/cm ³)	$3,32 \times 10^{-6}$	$6,79 \times 10^{-6}$	$2,05 \times 10^{-5}$
W (g)	0,301	0,302	0,302

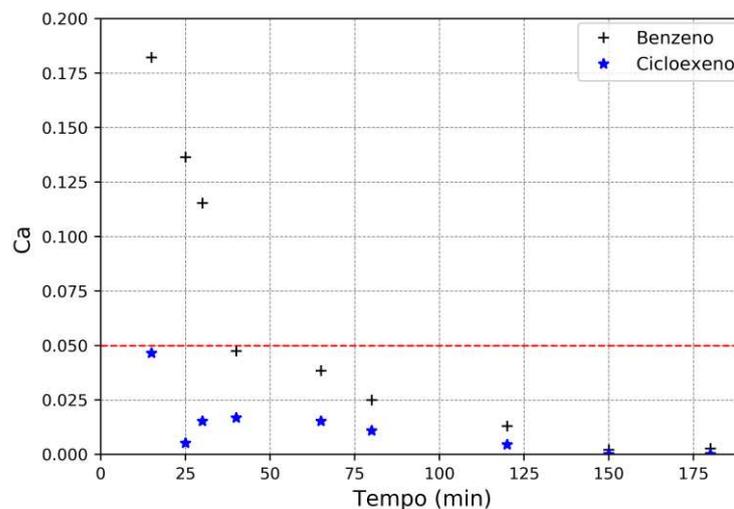
A Figura 5.2 apresenta os resultados do número de Carberry para o benzeno e cicloexeno na temperatura de 50 °C, ao longo do tempo de reação. A linha tracejada horizontal vermelha separa a região na qual se considera que os efeitos de transferência de massa líquido-sólido são desprezíveis ($Ca < 0,05$), da região onde os mesmos são significativos ($Ca > 0,05$). É possível verificar que a esta temperatura, o sistema encontra-se sob efeito de transporte de matéria para o benzeno sendo que o efeito para o cicloexeno só é significativo no início da reação.

Figura 5.2 – Número de Carberry para as espécies em 50°C



Os resultados para a temperatura de 100 °C são apresentados na Figura 5.3. Pode-se verificar que os efeitos de transferência líquido-sólido continuam significativos a esta temperatura para o benzeno apenas no início da reação. Contudo, comparando-se com a Figura 5.3, verifica-se que esse efeito é menos pronunciado para essa espécie. A limitação física para o transporte de cicloexeno é desprezível nessas condições. A diminuição do efeito de transporte para todas as espécies observada nessa maior temperatura, pode estar associada a um aumento no coeficiente de difusão e, conseqüentemente, a um aumento do coeficiente de transferência de massa das espécies como pode ser constatado na Tabela 5.4.

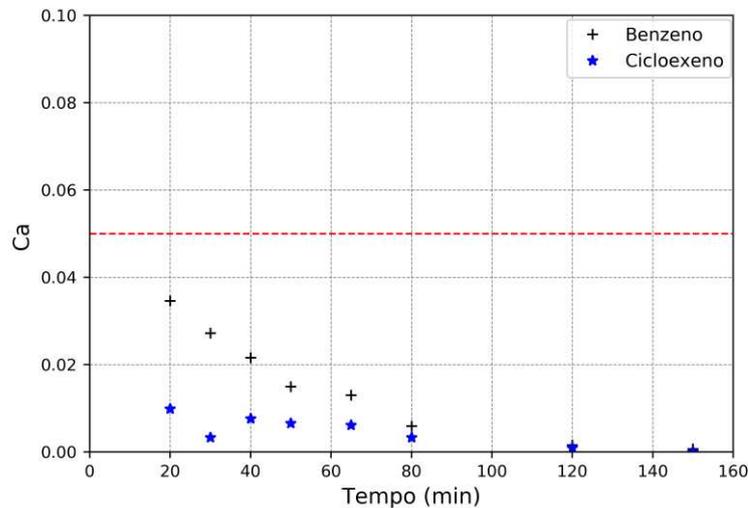
Figura 5.3 – Número de Carberry para as espécies em 100 °C



Por fim, pode-se avaliar os efeitos de transferência de massa para o sistema na temperatura de 150 °C com auxílio da Figura 5.4. Verifica-se que os efeitos

de transferência líquido-sólido para o benzeno e cicloexeno são desprezíveis a esta temperatura.

Figura 5.4 – Número de Carberry para as espécies em 150 °C



Analisando-se o conjunto de dados nas três temperaturas, pode-se concluir que há uma diminuição nos efeitos de transporte de massa para as espécies com um aumento da temperatura. O sistema permanece sob efeito de transferência de massa em relação benzeno para as temperaturas de 50 °C e, menor extensão, em 100 °C o que contribuiria para limitação da taxa global da reação química.

Embora haja uma influência no transporte do benzeno para a temperatura de 50 °C e no início da reação conduzida a 100 °C verifica-se que ela é pequena considerando-se o critério de Carberry. Adicionalmente, (ROY; CHAUDHARI, 2005) atribuíram um limite de 0,1 para o número de Carberry, abaixo do qual os efeitos podem ser considerados não significativos. Considerando-se esse novo limite, tem-se que a 50 °C o transporte para o benzeno pode ser considerado negligenciável, de forma que, pode-se considerar no geral que os efeitos de transferência de massa para o benzeno e cicloexeno são pequenos em toda a faixa estudada.

Vale ressaltar que o efeito de transferência de massa do hidrogênio embora não analisado nesse trabalho, já que sua concentração foi mantida constante no sistema, é significativo conforme constatado nos trabalhos de Odenbrand e Lundin (1980) e Struijk et al. (1992a). De acordo com os autores, esse efeito é desejado na reação uma vez que limita a quantidade de hidrogênio que chega na superfície reduzindo a hidrogenação do cicloexeno para cicloexano e, conseqüentemente, aumentando a seletividade do intermediário.

Assim, conclui-se que o sistema reacional se encontra sob influência do regime cinético e, em menor extensão, de transferência de massa para o benzeno e cicloexeno, de modo que os parâmetros considerados nos modelos propostos (constantes de taxa, energias de ativação e ordens da reação) devem incluir estes efeitos em conjunto, sendo tratados como aparentes.

5.3 Ajuste dos modelos aos resultados experimentais

Os modelos matemáticos propostos nesse trabalho são modelos macroscópicos que, nesse caso, serão usados para modelar o sistema considerando tanto os efeitos físicos quanto os efeitos químicos. Os ajustes com os modelos de Johnson e Nowack (1975), primeira ordem e ordem n são apresentados e discutidos nas próximas seções. O Apêndice A apresenta o código de ajuste para obtenção das constantes aparentes de taxa, escrito no *software* Octave, dos dados obtidos em 100 °C para o modelo de ordem n (cuja ordem foi previamente determinada como comentado adiante).

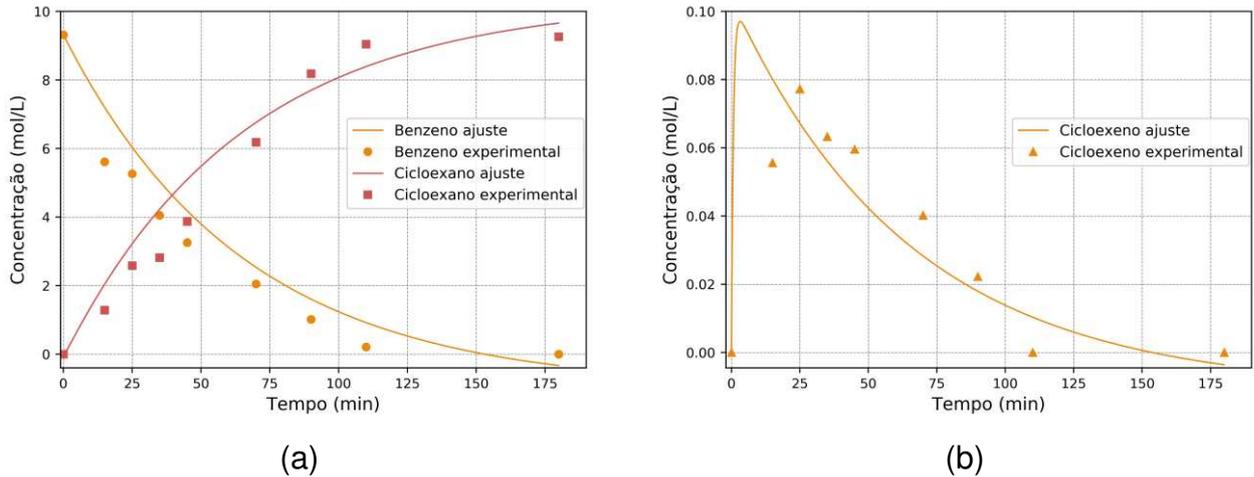
5.3.1 Ajuste do modelo proposto por Johnson e Nowack

Johnson e Nowack (1975), como comentado na Seção 4.6, propuseram um modelo *power law* para o sistema de reações da hidrogenação parcial do benzeno com emprego de catalisadores de Ru adicionando pequenas quantidades de níquel. Segundo a proposta dos autores, as reações de hidrogenação sequenciais seriam de primeira ordem em relação ao reagente orgânico, enquanto que a reação de hidrogenação total a cicloexano teria ordem zero. O modelo foi descrito matematicamente pelas Equações 4.9, 4.10 e 4.11.

Os resultados experimentais obtidos no presente trabalho foram então empregados para avaliar a proposta de Johnson e Nowack. A Figura 5.5 apresenta o ajuste realizado para a temperatura de 50 °C. É possível observar que, embora o modelo siga a tendência dos dados experimentais, o ajuste para essa temperatura não é satisfatório, sendo a soma dos resíduos quadrados nesse caso igual a 2,43.

Resultado mais evidente é visto para o cicloexeno, em que poucos pontos experimentais se aproximam do predito pelo modelo.

Figura 5.5 – Ajuste do modelo de Johnson e Nowack em 50°C. (a) benzeno e cicloexano, (b) cicloexeno



As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam o ajuste do modelo para as temperaturas de 100 e 150°C. Verifica-se que o modelo apresenta uma tendência similar de ajuste em relação ao obtido para o intermediário cicloexeno na temperatura de 50 °C. Nos três ajustes, o cicloexeno atinge um pico máximo logo no início da reação, sendo que de acordo com os pontos experimentais obtidos, o cicloexeno atinge sua concentração máxima em torno de 25 minutos de reação, como pode ser observado nas três figuras.

Figura 5.6 – Ajuste do modelo de Johnson e Nowack em 100 °C. (a) benzeno e cicloexano, (b) cicloexeno

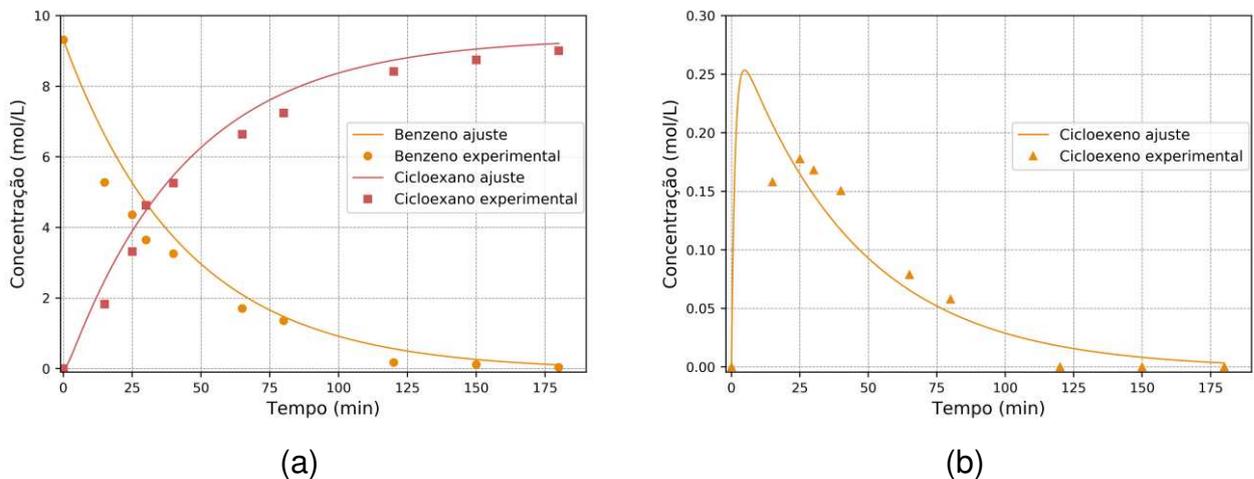
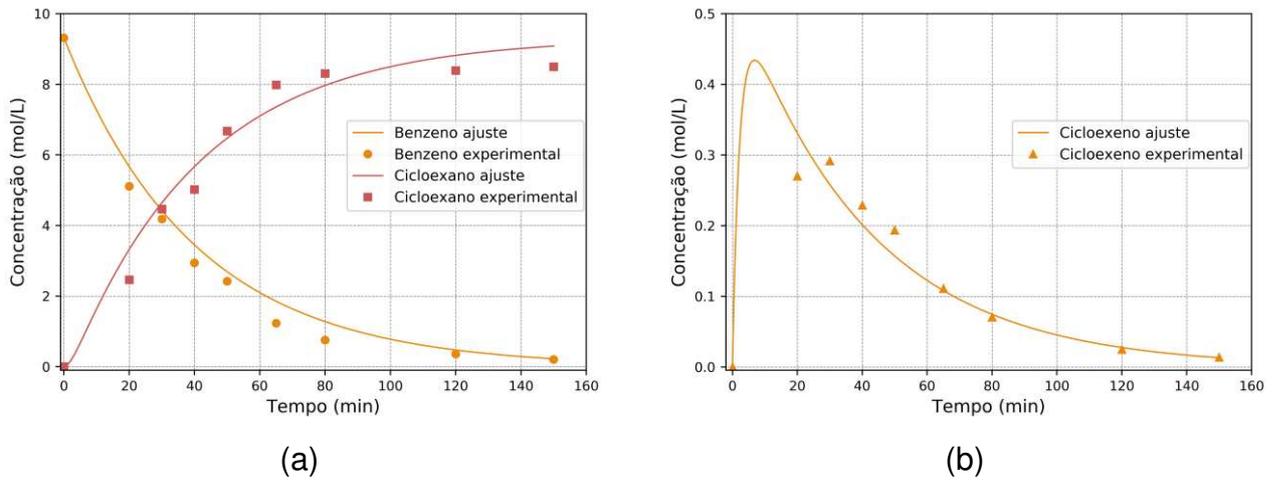


Figura 5.7 – Ajuste do modelo de Johnson e Nowack em 150 °C. (a) benzeno e cicloexano, (b) cicloexeno



A função objetivo para a temperatura de 100 °C é de 1,48 e de 0,93 para 150 °C. A Tabela 5.5 apresenta o valor das constantes de taxa e da função objetivo (WRSS), obtidos com uso deste modelo. As constantes aparentes de taxa k_{2a} e k_{3a} , diminuem com o aumento da temperatura, de forma que ocorre uma incompatibilidade em relação ao comportamento esperado de acordo com a Equação de Arrhenius. Assim, não foi estimada a dependência da temperatura com esse modelo.

Tabela 5.5 – Parâmetros de ajuste e função objetivo para o modelo de Johnson e Nowack

T (°C)	k_{1a} (min ⁻¹)	k_{2a} (min ⁻¹)	k_{3a} (mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	WRSS
50	1.53×10^{-2}	1.40	1.51×10^{-2}	2.430
100	2.27×10^{-2}	0.75	1.20×10^{-3}	1.48
150	2.48×10^{-2}	0.45	0	0.93

Uma possível justificativa para a não adequação do modelo de Johnson e Nowack para os pontos experimentais do presente trabalho pode estar associada à diferente composição do meio reacional. Os autores utilizaram pequenas quantidades de níquel (e outros metais inorgânicos) no meio, alegando que a presença desse modifica o sítio na qual a hidrogenação ocorre. Diferentes explicações acerca da presença de aditivos metálicos inorgânicos foram apresentadas como comentado na

seção 3.2.2. De forma análoga, os aditivos orgânicos apresentam papel e explicações similares aos sais metálicos também apresentado nessa seção. Com isso, pode-se deduzir que os efeitos apresentados pelo aditivo orgânico no sistema estudado nesse trabalho, embora tenham efeitos similares aos aditivos inorgânicos usados no trabalho de Johnson e Nowack (1975), possuem resultados e magnitudes diferentes, de modo que, embora o modelo ajuste bem aos dados experimentais no trabalho dos autores, não é satisfatório para o sistema em questão.

Outra possível explicação, complementar ao parágrafo anterior reside nas diferentes condições de reação utilizadas. Johnson e Nowack (1975) utilizaram uma pressão de 6,8 MPa e temperatura de 200 °C, diferentes das condições aqui usadas. Vale ressaltar que o modelo *power law* é um modelo macroscópico que procura explicar de forma simplificada todos os efeitos microscópicos existentes de forma que o ajuste só é válido na faixa de condições a qual foi ajustado. Essa diferença de condições operacionais, aliado à distinta magnitude e efeitos causado pelos aditivos orgânico e metais inorgânicos, podem ser responsáveis pelo ajuste insatisfatório desse modelo aos dados obtidos nesse trabalho.

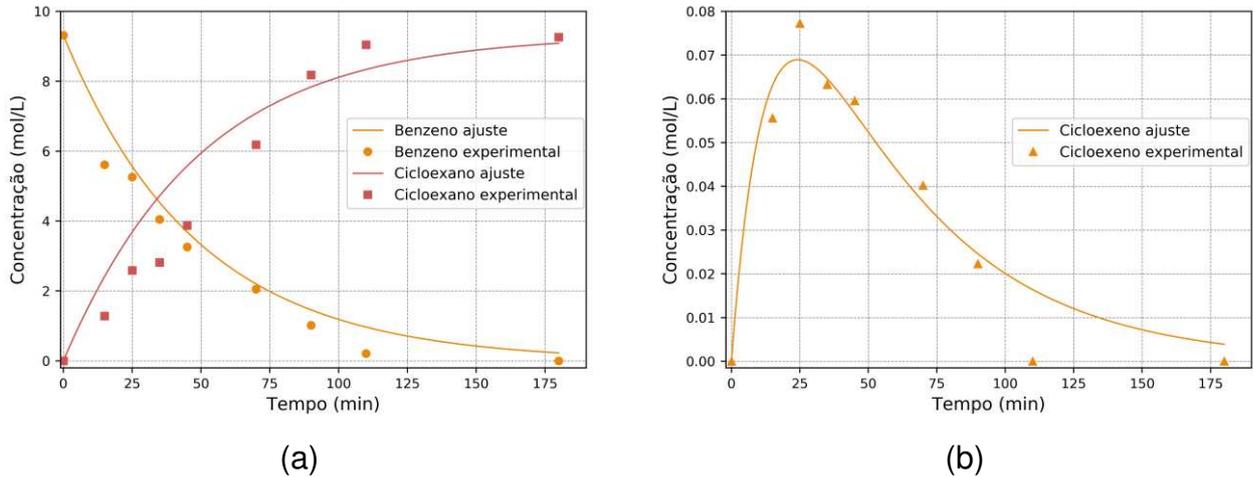
Propõe-se então outros modelos *power law* com o intuito de se obter um melhor ajuste aos dados experimentais procurando descrever também a variação do sistema com a temperatura. Os resultados obtidos com os outros modelos são apresentados nas próximas Seções.

5.3.2 Ajuste do modelo de primeira ordem

O modelo de primeira ordem em relação aos reagentes, descrito pelas Equações 4.11, 4.12 e 4.13, foi escolhido com intuito de ajustar os dados experimentais, apenas com um parâmetro para cada reação, de forma similar ao modelo de Johnson e Nowack. Ou seja, é um modelo mais simples com apenas três parâmetros de ajuste. Esse modelo foi usado também no trabalho de Nagahara et al. (1997) os quais reportaram um bom ajuste obtido com o mesmo. A Figura 5.8 ilustra o ajuste obtido com esse modelo para a temperatura de 50 °C, o valor da função objetivo para esse sistema é de 1,65. Verifica-se, pela comparação do valor das

funções objetivo, que esse valor é menor do que o obtido para a mesma temperatura no modelo de Johnson e Nowack, indicando um melhor ajuste aos dados.

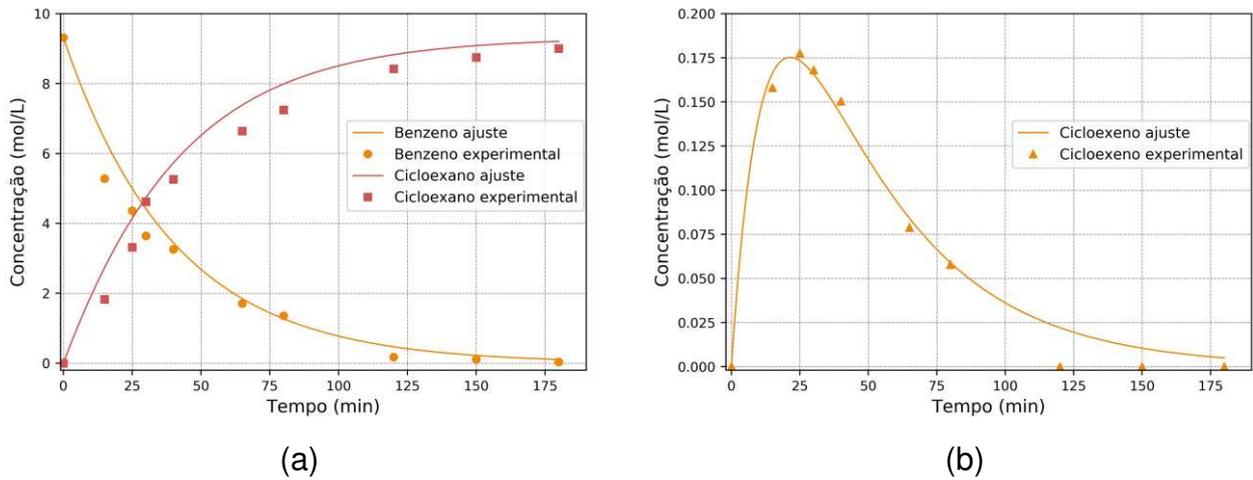
Figura 5.8 – Ajuste do modelo de primeira ordem em 50 °C. (a) Benzeno e cicloexano, (b) cicloexeno



Verifica-se ainda que, o modelo representa melhor o comportamento para o cicloexeno, sendo o valor máximo de concentração do modelo e experimental obtidos aproximadamente no mesmo tempo, em torno de 25 min, ao contrário do modelo de Johnson e Nowack que prevê uma maior concentração do cicloexeno em um tempo menor do que o apresentado experimentalmente. O ajuste para o benzeno é relativamente razoável, especialmente no início da reação. Já o ajuste para o cicloexano, como no modelo anterior, não é satisfatório. Nesse último caso, os dados experimentais apresentam uma tendência linear no início da reação apresentando uma curva, logo em seguida, em torno de 70 minutos. Esse comportamento é diferente do benzeno, por exemplo, que apresenta um decaimento exponencial ao longo do tempo de reação.

O ajuste para a temperatura de 100 °C é apresentado na Figura 5.9 cuja função objetivo é de 0,73. Comparando-se esse valor com o valor do modelo anterior, nas mesmas condições, verifica-se uma melhora no ajuste. O modelo prediz com excelente acurácia a concentração do cicloexeno do início até um tempo maior do que 75 min, divergindo de forma mais significativa nos três últimos pontos. As concentrações do benzeno e cicloexano também são previstas de forma satisfatória, conforme observado.

Figura 5.9 – Ajuste do modelo de primeira ordem em 100 °C. (a) benzeno e cicloexano, (b) cicloexeno



Por fim, tem-se que o ajuste para o modelo de primeira ordem na temperatura de 150 °C forneceu uma função objetivo de 0,51 e é apresentado na Figura 5.10. Assim como nas temperaturas de 50 e 100 °C, obteve-se um melhor ajuste em relação ao modelo anterior.

A Tabela 5.6 apresenta o resumo dos ajustes obtidos com o modelo de primeira ordem. Verifica-se um aumento das constantes aparentes de taxa com a temperatura, exceto para k_{a3} de 100 para 150 °C. Nesse caso, a Equação de Arrhenius parametrizada pôde ser utilizada para se obter a dependência das constantes com a temperatura.

Figura 5.10 – Ajuste do modelo de primeira ordem em 150 °C. (a) benzeno e cicloexano, (b) cicloexeno

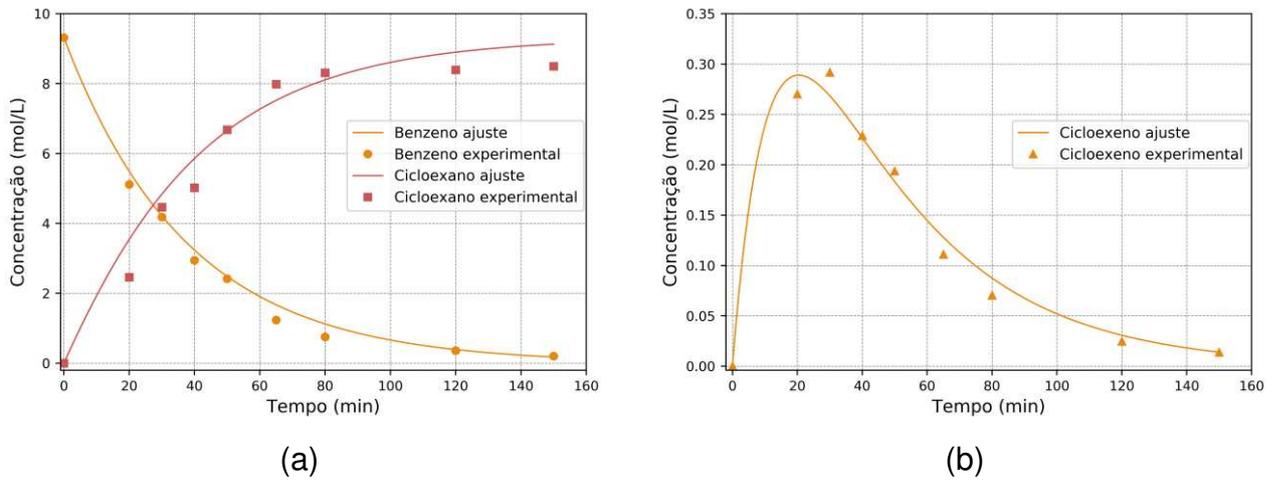


Tabela 5.6 – Parâmetros de ajuste e função objetivo para o modelo de primeira ordem

T(°C)	k_{1a} (min ⁻¹)	k_{2a} (min ⁻¹)	k_{3a} (min ⁻¹)	WRSS
50	$8,85 \times 10^{-4}$	$7,26 \times 10^{-2}$	$1,97 \times 10^{-2}$	1,65
100	$2,51 \times 10^{-3}$	$7,84 \times 10^{-2}$	$2,24 \times 10^{-2}$	0,76
150	$4,34 \times 10^{-3}$	$8,15 \times 10^{-2}$	$2,21 \times 10^{-2}$	0,51

O ajuste das constantes de taxa obtidas pela Equação de Arrhenius parametrizada é mostrado na Figura 5.11. Nesse caso, a qualidade do ajuste é avaliada com o coeficiente de determinação (R^2). Pode-se verificar um bom ajuste para as constantes aparentes de taxa, k_{1a} e k_{2a} , com R^2 maior do que 0,98. Contudo, para a constante aparente de taxa k_{3a} o ajuste não é satisfatório como pode ser avaliado pelo baixo valor do R^2 de 0,734. Como comentado anteriormente, um dos motivos para o ajuste inadequado pode ser atribuído à inesperada diminuição de k_{3a} da temperatura de 100 para 150 °C. Considerando os resultados obtidos com modelo em questão, pode-se obter as energias de ativação e constantes pré-exponenciais aparentes das reações na faixa de temperaturas estudadas, com a Equação de Arrhenius parametrizada através da resolução da Equação 4.10. Esses valores são reportados na Tabela 5.7 e são referenciadas à temperatura média ($T_m = 100$ °C) usada nesse trabalho.

Figura 5.11 – Ajuste das constantes de taxa obtidas com a temperatura para o modelo de primeira ordem. (a) k_{1a} , (b) k_{2a} , (c) k_{3a}

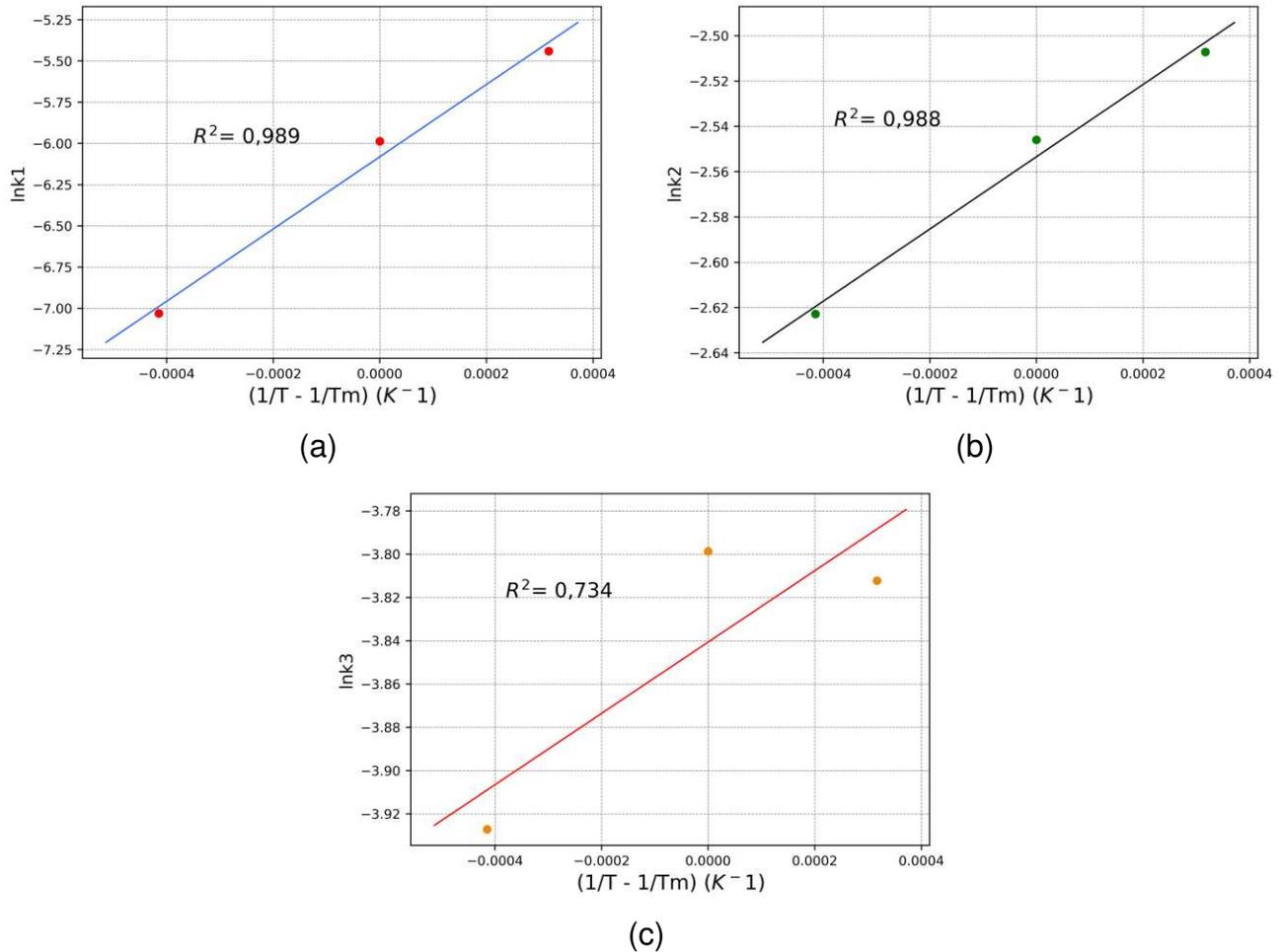


Tabela 5.7 – Energias de ativação e constantes pré-exponenciais aparentes para o modelo de primeira ordem

Parâmetro	Valor
E_{ap1} (kJ/mol)	18,22
E_{ap2} (kJ/mol)	1,33
E_{ap3} (kJ/mol)	1,32
k_{m1} (min ⁻¹)	$2,29 \times 10^{-3}$
k_{m2} (min ⁻¹)	$7,78 \times 10^{-2}$
k_{m3} (min ⁻¹)	$2,15 \times 10^{-2}$

Embora a Figura 3.2 seja proposta como rota reacional simplificada e usada na modelagem matemática da hidrogenação parcial do benzeno como feito nos trabalhos de Johnson e Nowack (1975), Nagahara et al. (1997) e Ronchin e Toniolo (2000), não foi encontrado, na literatura atual, um trabalho que realize a modelagem matemática desse sistema de reações em diferentes temperaturas. Assim, não é possível comparar todas as possíveis energias aparentes de reação desse sistema de reações.

Energias de ativação aparente são, contudo, reportadas para esse sistema, considerando-se o consumo total de benzeno, sem discriminar qual parcela corresponde à reação 1 ou 2. Odenbrand e Lundin (1980), trabalhando com catalisador de rutênio não suportado, pressão de hidrogênio de 3,43 MPa entre 87 °C e 192 °C, obtiveram uma energia de ativação aparente de 22 kJ/mol. Struijk et al. (1992a) utilizando um catalisador mássico de rutênio e pressão de 5 MPa obtiveram uma energia de ativação aparente igual a 15 kJ/mol entre 50 °C e 150 °C, mesma faixa de temperatura estudada nesse trabalho. Ronchin e Toniolo (1999), usando também um catalisador mássico de rutênio em uma pressão de 5 MPa e no intervalo de temperatura entre 130 °C e 150 °C, obtiveram um valor de energia de ativação global igual a 19 kJ/mol. Pode-se concluir que os valores de energia de ativação aparente obtidos por esses autores encontram-se próximos do maior valor de energia de ativação aparente obtido no presente trabalho com o modelo de primeira ordem, associado à reação 1, o qual é igual a 18,22 kJ/mol.

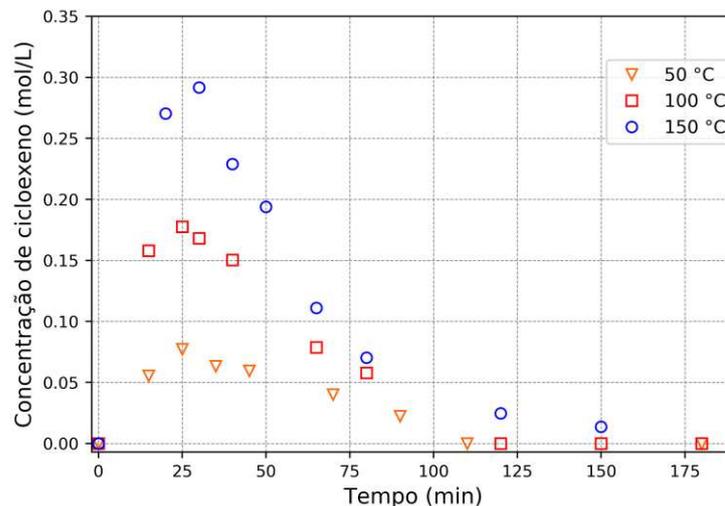
Observa-se que a energia de ativação aparente obtida para a reação de hidrogenação do cicloexeno (E_{ap2}) é relativamente baixa, sugerindo que tal reação seja rápida. Embora experimentalmente tenha-se obtido quantidades apreciáveis de cicloexeno, de fato, sua concentração é uma ordem de grandeza menor que a do cicloexano.

O resultado da energia de ativação aparente para a reação 3 não foi satisfatório considerando-se o baixo valor do R^2 obtido no ajuste. Esse resultado pode indicar que a estrutura do modelo *power law* de primeira ordem nas concentrações não é adequado para explicar o comportamento da reação com a temperatura, embora ajuste razoavelmente bem para as temperaturas fixas, de 100 e 150 °C.

A não adequação do modelo de primeira ordem pode ser explicada com auxílio do sistema de reações da Figura 3.2. De acordo com o modelo, o benzeno é

consumido por uma rota sequencial que passa pelo cicloexeno que, por sua vez, é hidrogenado à cicloexano, e por uma rota direta para formar o cicloexano. As reações que consomem o benzeno por diferentes caminhos, reação 1 e reação 3, possuem uma igual dependência na concentração desse composto, sendo a diferença entre as reações do modelo dada pelas diferentes constantes de taxa, k_{1a} e k_{3a} . Entretanto, como verificado na seção 3.4.1, a seletividade a cicloexeno aumenta com o aumento da temperatura e, como consequência, sua concentração no meio reacional aumenta. O aumento da concentração do intermediário com o aumento da temperatura também foi observado nesse trabalho, conforme apresentado na Figura 5.12.

Figura 5.12 – Concentração do cicloexeno no sistema com a temperatura



Esse aumento na concentração de cicloexeno com a temperatura é um indicativo de que a reação 1 torna-se preferencial em relação à reação 3 em temperaturas maiores, o que pode indicar um aumento na formação do intermediário. Como apresentado na seção 3.4.1, uma justificativa para esse aumento foi dada recentemente por Wu et al. (2015), e estaria relacionada com o aumento na taxa de dessorção do cicloexeno da superfície catalítica em conjunto com um menor grau de cobertura do hidrogênio. Em relação à diminuição do grau de cobertura do hidrogênio, sendo a reação 3 mais dependente dessa concentração, já que mais hidrogênio é necessário, em relação à reação 1, essa última é preferível em detrimento da primeira. Esse “caminho preferencial” para o consumo do benzeno com o aumento da temperatura pode não ser explicado de forma razoável apenas com um parâmetro para as três reações, nesse caso a constante aparente de taxa, já que a dependência com a concentração desse composto, no modelo de primeira ordem, é igual para as

duas reações que o consomem. Isso pode ter influenciado no ajuste não satisfatório para a dependência da temperatura com a terceira reação.

Explicando de outra forma, aparentemente há um conflito entre obter um aumento da constante aparente de taxa com um aumento da temperatura, como esperado pela Equação de Arrhenius, e uma diminuição dessa constante pelo fato da reação 3 diminuir com o aumento da temperatura já que o benzeno tende a ser consumido preferencialmente pela reação 1.

Pode-se propor outro modelo, cuja ordem de reação em relação ao benzeno seja variável, com o intuito de se obter um melhor ajuste tanto das concentrações em uma temperatura fixa, quanto das constantes aparentes de taxa com a Equação de Arrhenius parametrizada.

5.3.3 Ajuste do 3º modelo

O modelo proposto neste trabalho é descrito pelas Equações 4.15, 4.16 e 4.17. Nesse caso, considera-se que a ordem da reação em relação aos reagentes é também um parâmetro a ser estimado, além das constantes aparentes de taxa. Como comentado na seção 4.6.1 considera-se, entretanto, que essa ordem é invariável com a temperatura, na faixa estudada, de modo que pode-se obter as ordens da reação em uma temperatura fixa, 100 °C nesse caso, e considerar as mesmas constantes para as outras temperaturas. Após realizar o ajuste na temperatura intermediária, foram obtidos os seguintes resultados para as ordens das três reações:

$$n_1 = 2,074$$

$$n_2 = 0,695$$

$$n_3 = 1,125$$

Através dos valores de ordem obtidos do ajuste, pode-se considerar que as ordens de reação são iguais a 2, 0,7 e 1 para n_1 , n_2 e n_3 , respectivamente. Dessa forma, o modelo das taxas pode ser reescrito como:

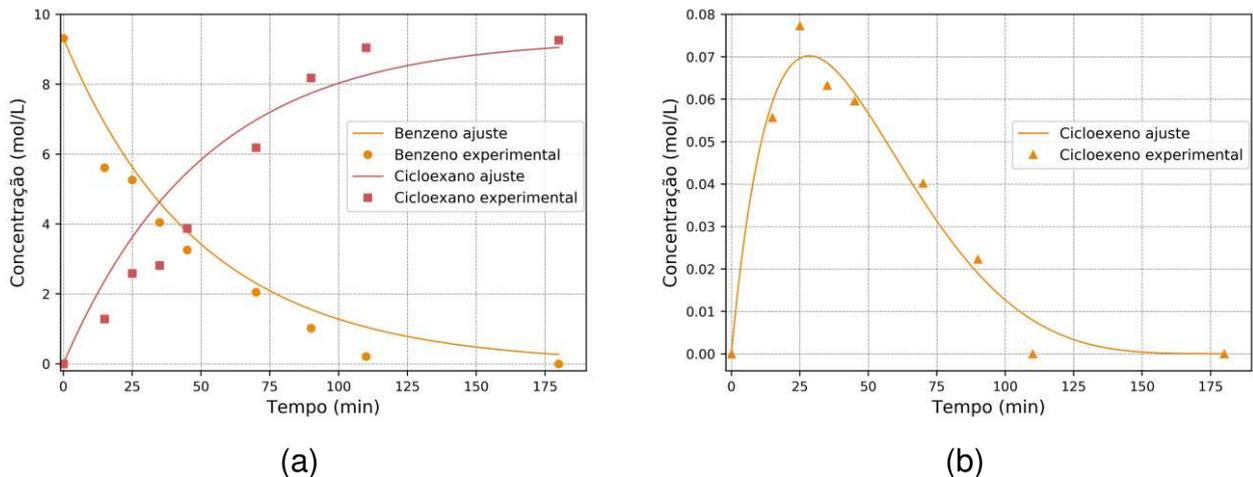
$$r_1 = k_{1a}C_B^2$$

$$r_2 = k_{2a}C_{CE}^{0,7}$$

$$r_3 = k_{1a}C_B$$

Pode-se realizar um novo ajuste nas três temperaturas, dessa vez com a ordem de reação conhecida, para determinação das constantes aparente de taxa. Esse procedimento é similar ao realizado por Fogler (2006) no ajuste de modelos cinéticos pelo método dos mínimos quadrados. Procedendo dessa forma, tem-se o ajuste para a temperatura de 50 °C dado na Figura 5.13. O valor da função objetivo nesse caso é de 1,38 sendo um valor menor do que os obtidos nos outros dois modelos configurando assim um melhor ajuste. Analogamente ao segundo modelo, verifica-se, pela Figura 5.13, um bom ajuste em relação ao cicloexeno e benzeno, sendo o ajuste não satisfatório para o cicloexano.

Figura 5.13 – Ajuste do 3° modelo aos dados experimentais em 50 °C. (a) benzeno e cicloexano, (b) cicloexeno



O ajuste para a temperatura de 100 °C é apresentado na Figura 5.14. Nesse caso, o ajuste resultou em valor da função objetivo igual a 0,63 um menor valor comparando-se aos outros dois modelos usados. Pode-se verificar da Figura 5.14 que um excelente ajuste foi obtido para o cicloexeno sendo obtido um bom ajuste para o benzeno e um ajuste razoável para o cicloexano.

A Figura 5.15 apresenta o ajuste obtido para a temperatura de 150 °C. O valor da função objetivo, nesse caso, é de 0,5. Comparando-se com o valor da função objetivo do modelo de primeira ordem, tem-se que a qualidade do ajuste é praticamente a mesma já que nesse último o valor obtido foi de 0,51. Verifica-se, de forma geral, que o ajuste obtido descreve razoavelmente bem a variação da concentração dos três componentes.

Figura 5.14 – Ajuste do 3º modelo aos dados experimentais em 100 °C. (a) benzeno e cicloexano, (b) cicloexeno

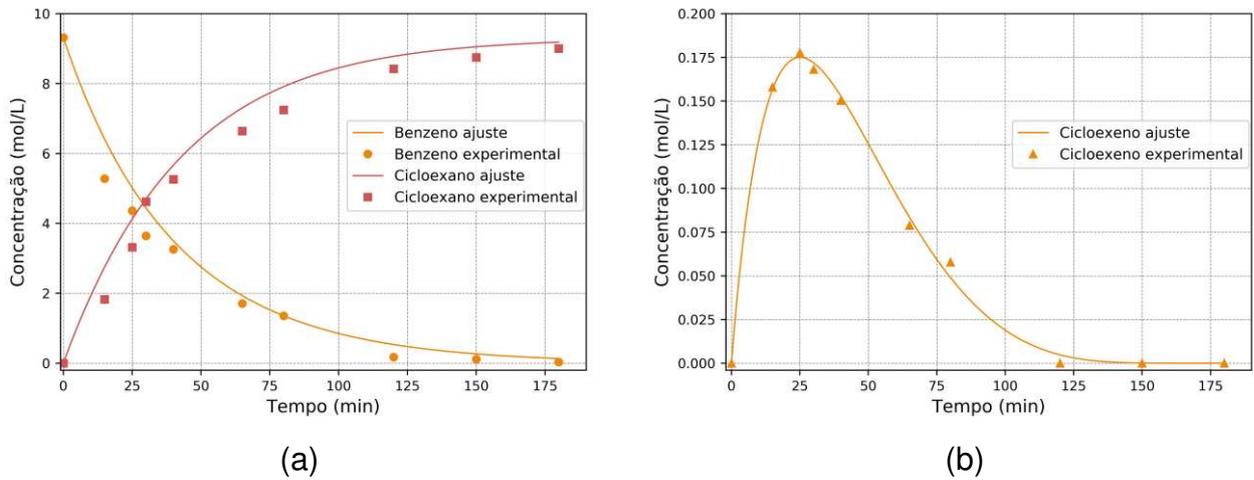
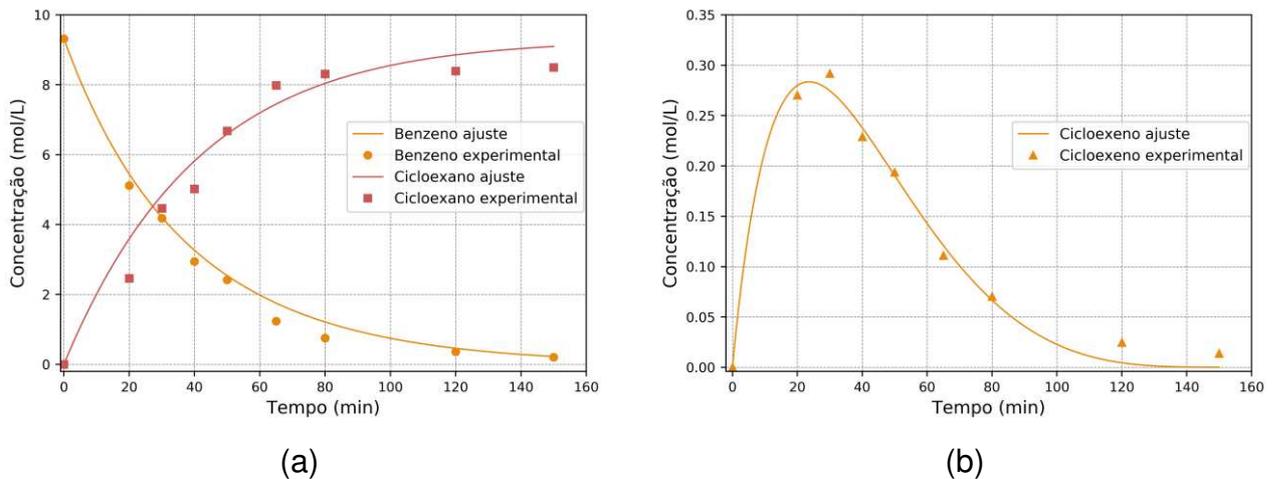


Figura 5.15 – Ajuste do 3º modelo aos dados experimentais em 150 °C. (a) benzeno e cicloexano, (b) cicloexeno



A Tabela 5.8 apresenta as constantes aparentes de taxa e a função objetivo para o modelo proposto nesse trabalho. Esses valores são ajustados à Equação de Arrhenius parametrizada de modo a se obter as energias de ativação e constantes pré-exponenciais aparentes. Os resultados são apresentados na Figura 5.16. Verifica-se que o ajuste da dependência com a temperatura para a reação 1 é satisfatório e igual ao ajuste obtido com o modelo de primeira ordem ($R^2 = 0,989$). É possível verificar também que um ótimo ajuste é obtido para a dependência com a temperatura da reação 2, cujo coeficiente de determinação de 0,996. Esse valor, superior ao

coeficiente de determinação obtido com o modelo de primeira ordem ($R^2 = 0,988$), indica um melhor ajuste com o modelo proposto.

A reação 3, por sua vez, apresentou uma melhora significativa, em relação ao obtido com o modelo de primeira ordem. O coeficiente de determinação obtido de 0,918 é muito mais próximo do valor ideal, em relação ao valor de 0,734 obtido com o modelo anterior. Adicionalmente, todas as constantes aparentes de taxa aumentam com o aumento da temperatura, ao contrário do modelo anterior cuja constante aparente k_{3a} diminui com o aumento de 100 a 150 °C.

Tabela 5.8 – Parâmetros de ajuste e função objetivo para o 3° modelo

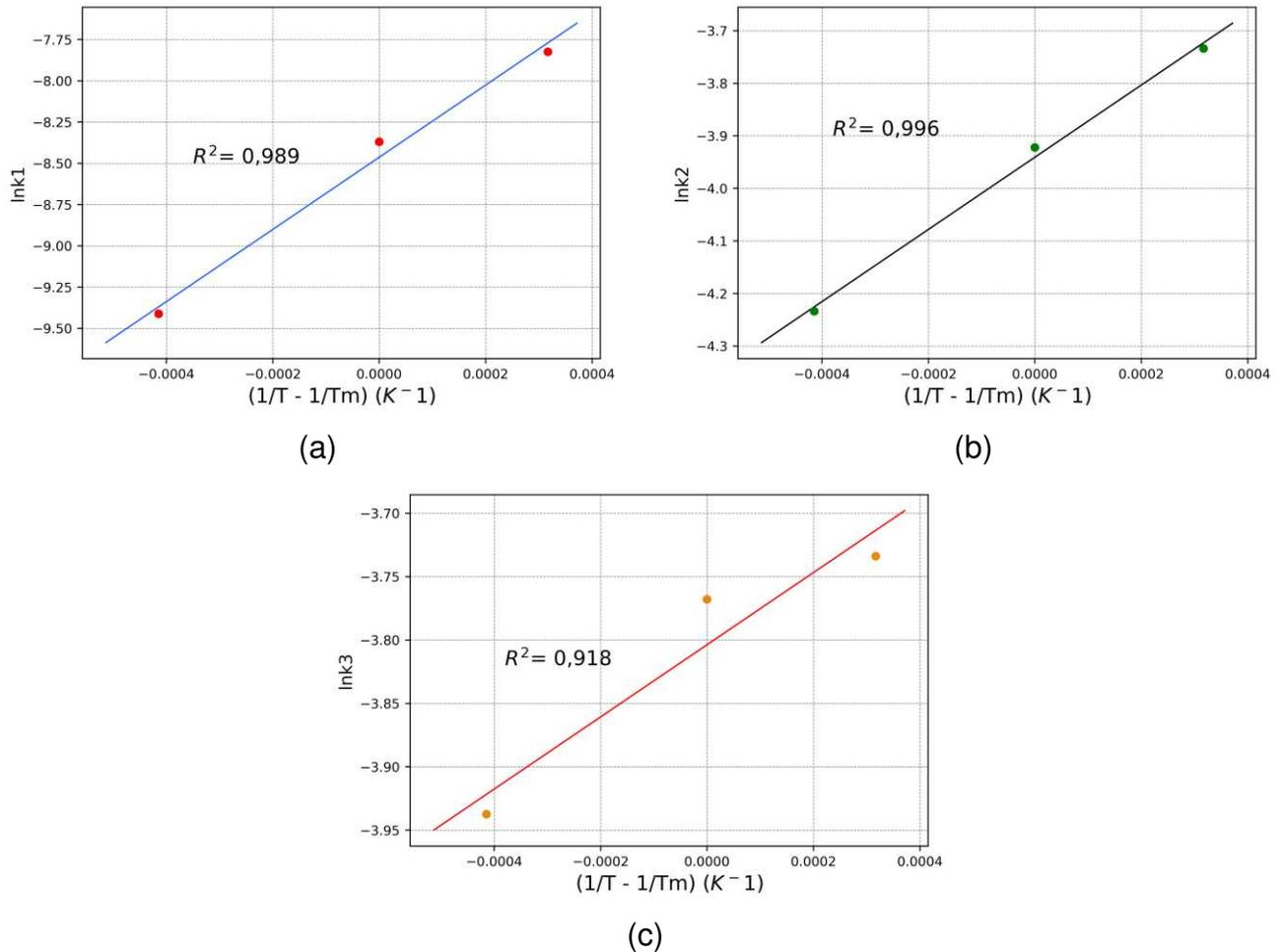
T (°C)	k_{1a} (L.mol ⁻¹ .min ⁻¹)	k_{2a} (mol ^{0,3} .L ^{-0,3} .min ⁻¹)	k_{3a} (min ⁻¹)	WRSS
50	$8,18 \times 10^{-5}$	$1,45 \times 10^{-2}$	$1,95 \times 10^{-2}$	1,38
100	$2,32 \times 10^{-4}$	$1,98 \times 10^{-2}$	$2,31 \times 10^{-2}$	0,63
150	4×10^{-4}	$2,39 \times 10^{-2}$	$2,39 \times 10^{-2}$	0,50

Utilizando-se os parâmetros da Tabela 5.8 em conjunto com a Equação de Arrhenius parametrizada, pode-se obter as energias de ativação e constantes pré-exponenciais aparentes, para as três reações, através da Equação 4.10. Os valores são apresentados na Tabela 5.9. Os resultados obtidos com o presente modelo apresentam uma energia de ativação aparente de $E_{ap1} = 18,19$ kJ/mol para a reação 1, similar ao valor obtido com o modelo de primeira ordem. Para a reação 2, obteve-se um valor de energia de ativação aparente significativamente maior, $E_{ap2} = 5,71$ kJ/mol, comparando-se com o modelo de primeira ordem, $E_{ap2} = 1,33$ kJ/mol. Analogamente para a reação 3, um maior valor de energia de ativação aparente foi obtido, $E_{ap3} = 2,37$ kJ/mol, comparando-se com o valor obtido de 1,32 kJ/mol obtido com o modelo de primeira ordem.

Através dos resultados apresentados, verifica-se que melhores ajustes aos pontos experimentais, nas três temperaturas foram obtidos com o 3° modelo em relação aos outros dois modelos usados. Isso pode ser verificado comparando-se os valores das funções objetivo obtidas. Adicionalmente, acredita-se que a obtenção das ordens de reação com relação às espécies nas três reações, em especial para as reações 1 e 3, gerou um modelo mais adequado ao sistema estudado nesse trabalho, de modo que todas as constantes aparentes de taxa do sistema de reações,

aumentaram com o aumento da temperatura. Dessa forma, foi possível obter também uma melhor dependência das constantes aparentes com essa variável de processo.

Figura 5.16 – Ajuste das constantes de taxa obtidas com a temperatura para o 3° modelo. (a) k_{1a} , (b) k_{2a} , (c) k_{3a}



Em relação às energias de ativação aparentes das reações obtidas com esse modelo (Tabela 5.9), pode-se concluir que a formação do cicloexeno (reação 1) possui a energia de ativação aparente mais alta do sistema, enquanto que a energia de ativação aparente da reação 2 (que consome o intermediário) é significativamente menor do que a da reação 1. Adicionalmente, a energia de ativação aparente associada à formação direta do cicloexano (reação 3), é a menor do sistema, sendo muito menor do que a da reação 1. Esses resultados indicam que a formação do cicloexeno é dificultada no sistema, o que leva a uma concentração significativamente menor desse composto.

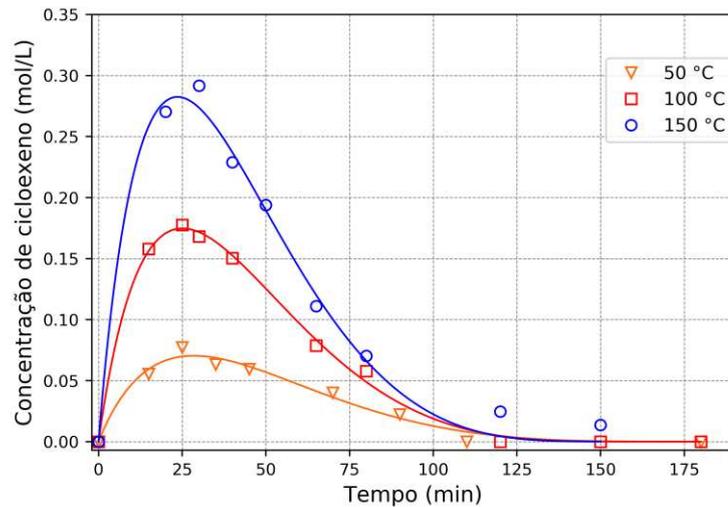
Tabela 5.9 – Energias de ativação e constantes pré-exponenciais aparentes para o 3° modelo

Parâmetro	Valor
E_{ap1} (kJ/mol)	18,19
E_{ap2} (kJ/mol)	5,71
E_{ap3} (kJ/mol)	2,37
k_{m1} (L.mol ⁻¹ .min ⁻¹)	$2,11 \times 10^{-4}$
k_{m2} (mol ^{0,3} .L ^{-0,3} .min ⁻¹)	$1,94 \times 10^{-2}$
k_{m3} (min ⁻¹)	$2,22 \times 10^{-2}$

De modo geral, pode-se concluir dessa Seção que o 1° modelo (modelo de Johnson e Nowack) não foi satisfatório para o sistema estudado nesse trabalho. O 2° modelo (modelo de primeira ordem), embora tenha ajustado relativamente bem os dados experimentais, especialmente em 100 e 150°C, não é satisfatório para prever o comportamento do sistema em relação à temperatura para a reação 3 por meio da Equação de Arrhenius parametrizada. O 3° modelo (modelo proposto nesse trabalho), apresentou melhores ajustes nas três temperaturas usadas em relação aos outros dois modelos. Adicionalmente obteve-se com o 3° um melhor ajuste à Equação de Arrhenius parametrizada com a temperatura de modo geral, comparando-se com o ajuste obtido com o 2° modelo.

A Figura 5.17, apresenta o ajuste do cicloexeno, obtido com o 3° modelo, em função da temperatura da reação. É possível verificar que os ajustes obtidos nas três diferentes temperaturas são satisfatórios. Esse resultado aliado aos coeficientes de determinação obtidos, indicam que a predição descrita pelo modelo é condizente com os resultados experimentais obtidos para o sistema reacional na faixa de temperaturas estudada.

Figura 5.17 – Análise do ajuste do cicloexeno com a temperatura obtido com o 3° modelo



Vale ressaltar, contudo, que os ajustes obtidos com a temperatura de 50°C, apresentaram uma função objetivo muito maior do que os obtidos com as temperaturas de 100 e 150°C para todos os modelos usados. De forma qualitativa pode-se verificar através dos ajustes obtidos nessa temperatura que desvios significativos dos dados experimentais foram obtidos, principalmente em relação ao cicloexano. Pode-se atribuir esse ajuste inferior à baixa capacidade do modelo em prever o comportamento da reação em baixas temperaturas, ou a possíveis erros experimentais significativos que poderiam ter sido cometidos durante a condução dos experimentos nessas condições. Nesse último caso, é necessário realizar mais experimentos nessa temperatura para elucidar essa hipótese.

Uma avaliação estatística preliminar para determinação dos intervalos de confiança das constantes aparentes de taxa dos modelos discutidos nessa seção foi realizada e encontra-se no Apêndice B. Pode-se verificar que o 3° modelo também fornece parâmetros com melhor significância estatística, dentro das considerações feitas. Contudo, um estudo mais detalhado e a obtenção de mais dados experimentais são necessários para se obter uma maior confiabilidade da análise realizada.

O modelo proposto nesse trabalho para a reação de hidrogenação parcial do benzeno nesse trabalho, dentro das condições operacionais e meio reacional usado, é dado pelas equações a seguir. Nesse modelo as energias de ativação aparentes são dadas em J/mol e as constantes pré-exponenciais possuem unidades dadas na Tabela 5.9.

$$r_1 = 2,11 \times 10^{-4} e^{\left(\frac{18190}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right)} C_B^2 \quad (5.5)$$

$$r_2 = 1,94 \times 10^{-2} e^{\left(\frac{5710}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right)} C_{ce}^{0,7} \quad (5.6)$$

$$r_3 = 2,22 \times 10^{-2} e^{\left(\frac{2370}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right)} C_B \quad (5.7)$$

5.4. Efeito do monoetilenoglicol (MEG) no meio reacional

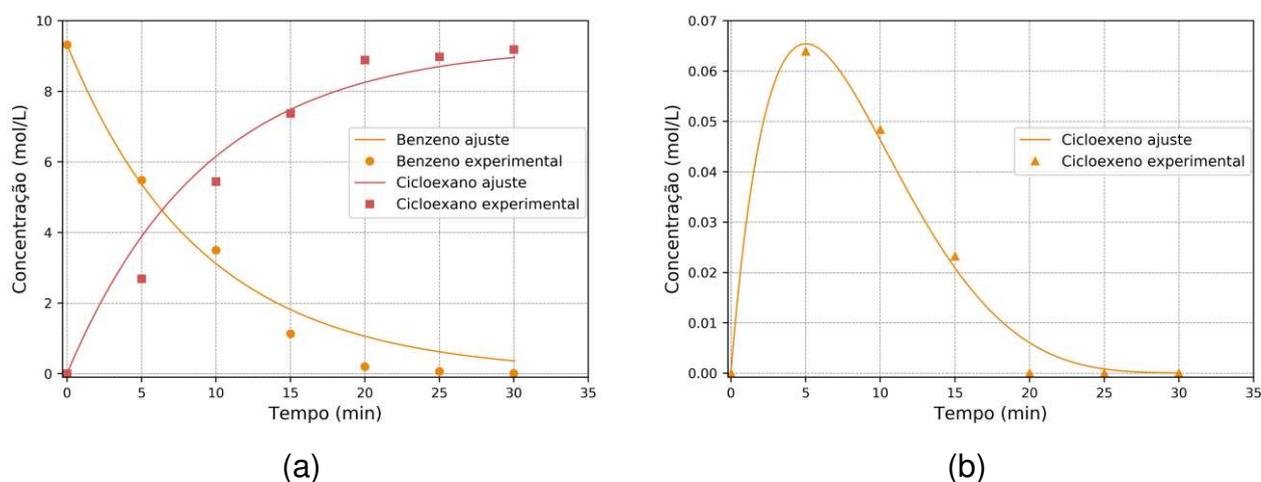
Com o intuito de averiguar o efeito do aditivo orgânico monoetilenoglicol na reação de hidrogenação parcial do benzeno, realizou-se uma reação sem a presença desse composto na temperatura de 100 °C. Para quantificação do efeito, foi feito um ajuste dos pontos experimentais usando-se o modelo proposto neste trabalho, obtido na Seção anterior.

A Figura 5.18 apresenta o ajuste obtido. É possível verificar que o modelo prediz com boa acurácia a variação da concentração do cicloexeno. Entretanto, o ajuste para o benzeno e cicloexano divergem dos pontos experimentais. A função objetivo obtida nesse caso é de 0,399.

Analogamente à explicação dada ao ajuste dos pontos experimentais conduzidos na temperatura de 50°C para o sistema com a presença do MEG, seria necessária a realização de mais corridas experimentais nessas condições para determinar se é o modelo, ou a qualidade dos dados experimentais, o responsável pelas discrepâncias observadas nos ajustes do benzeno e cicloexano.

Pode-se observar ainda da Figura 5.18, comparando com os dados obtidos das corridas experimentais realizadas com o monoetilenoglicol, que a reação na ausência desse último é significativamente mais rápida. Como apresentado nas figuras de ajustes da seção anterior, para a reação na temperatura de 100 °C, com a presença de MEG, são necessárias cerca de 3 horas para que o consumo do benzeno se aproxime da totalidade. Na ausência do aditivo, a reação praticamente é finalizada em torno de 30 minutos.

Figura 5.18 – Ajuste do 3º modelo aos dados experimentais obtidos em 100 °C e pressão de 5 MPa sem a presença do monoetilenoglicol



Um dos efeitos causados pela presença do aditivo, como comentado na seção 3.2.2, é que o mesmo torna a superfície catalítica hidrofílica, favorecendo a formação da camada de água, o que reduz significativamente a taxa da reação, já que forma uma barreira que deve ser atravessada pelos reagentes do sistema. Esse efeito explica o aumento significativo na taxa global de consumo do benzeno na ausência do MEG, o que leva a reação a ser finalizada em um tempo muito menor.

Há ainda uma correlação entre a velocidade da reação e o rendimento do cicloexeno no sistema conforme apresentado na Figura 5.19, onde pode ser visto que a concentração máxima de cicloexeno obtida com a presença do MEG é quase 3 vezes maior do que a obtida na ausência desse composto. Esse efeito é também observado em conjunto com a variação da taxa da reação devido à presença de água em torno da partícula catalítica, comentado na seção 3.2.1.

Considerando-se o ajuste realizado, pode-se avaliar qualitativamente o efeito do MEG na taxa da reação através da comparação das constantes de taxa obtidas dos ajustes realizados com, e sem a presença desse composto, nas mesmas condições. A Tabela 5.10 apresenta os parâmetros de ajustes nas duas condições, bem como as razões de taxa k_{1a}/k_{2a} e k_{1a}/k_{3a} .

Figura 5.19 – Efeito da presença do MEG na concentração do cicloexeno

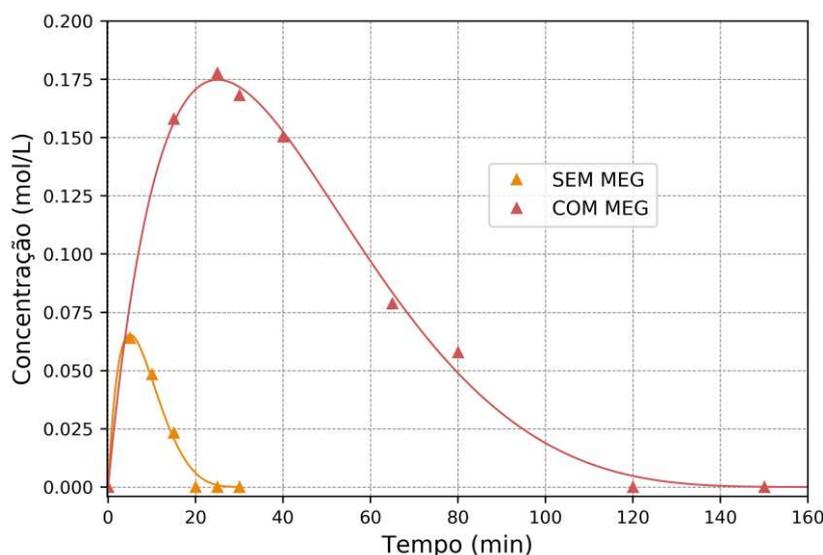


Tabela 5.10 – Efeito da presença do MEG nas constantes aparentes de taxa em 100 °C

Parâmetros	Com MEG	Sem MEG
k_{1a} (L.mol ⁻¹ .min ⁻¹)	$2,32 \times 10^{-4}$	$4,32 \times 10^{-4}$
k_{2a} (mol ^{0,3} .L ^{-0,3} .min ⁻¹)	$1,98 \times 10^{-2}$	$8,37 \times 10^{-2}$
k_{3a} (min ⁻¹)	$2,31 \times 10^{-2}$	$1,07 \times 10^{-1}$
k_{1a}/k_{2a} (L ^{1,3} .mol ^{-1,3})	$1,17 \times 10^{-2}$	$5,16 \times 10^{-3}$
k_{1a}/k_{3a} (L.mol ⁻¹)	1×10^{-2}	$4,04 \times 10^{-3}$

Pode-se verificar dessa tabela que a presença do monoetilenoglicol reduz as três constantes aparentes de taxa do modelo configurando assim uma menor taxa global de reação. Adicionalmente, comparando-se as razões de constantes aparentes de taxa k_{1a}/k_{2a} e k_{1a}/k_{3a} , para as duas reações, pode-se concluir que a taxa de reação 1, responsável pela formação do cicloexeno, é favorecida com a presença do MEG. Em ordem de grandeza, a razão de constantes aparentes k_{1a}/k_{2a} é aumentada cerca de 2,27 vezes, enquanto que a razão k_{1a}/k_{3a} também é aumentada cerca de 2,48 vezes quando se usa o MEG no meio reacional. Dessa forma, pode-se explicar um aumento no rendimento de cicloexeno no meio reacional, sendo nesse caso, constatado por uma maior concentração da olefina na presença do aditivo. Conclusões similares também foram obtidas no trabalho de Suppino (2010), onde o

autor utilizou uma abordagem similar obtendo, contudo, as constantes de taxa com o modelo de Johnson e Nowack.

Depreende-se, portanto, que a presença do aditivo MEG no meio reacional é fundamental para, junto com a água, favorecer a obtenção de quantidades apreciáveis de cicloexeno.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir apresentam-se as principais conclusões formuladas com base na caracterização do catalisador empregado nesse estudo e nos ajustes dos modelos matemáticos avaliados aos resultados experimentais.

As análises texturais a que o catalisador e o suporte foram submetidos indicaram baixa porosidade, o que permitiu formular a hipótese de que a transferência de massa intrapartícula pudesse ser considerada desprezível no sistema utilizado.

De acordo com os resultados da análise espectrométrica de raios-X (EDX), não se verificou indícios de cloro ou sódio residuais oriundos do processo de preparação do catalisador. Este resultado foi corroborado pela análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Adicionalmente, o teor mássico de rutênio obtido por EDX foi muito próximo do valor nominal. A técnica de XPS indicou ainda possíveis espécies de Ru^0 e $\text{Ru}^{\delta+}$, sendo esta última espécie relacionada à presença de rutênio nas formas de óxido e hidróxido.

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) corroborou os resultados obtidos por meio de XPS, apresentando um consumo de hidrogênio associado à redução de uma possível espécie de rutênio catiônico. Desse modo, tanto o rutênio metálico quanto o rutênio catiônico são sugeridos como existentes na partícula catalítica. Ademais, o consumo de hidrogênio obtido na análise de TPR foi baixo, sugerindo que apesar da ativação do catalisador com formaldeído ter sido eficiente, não foi completa.

A avaliação dos efeitos de transferência de massa através do número de Carberry indicou que o transporte de matéria das espécies reagentes benzeno e cicloexeno é pouco significativa no sistema para a faixa de temperaturas considerada. Por outro lado, efeitos de transferência de massa não podem ser completamente desprezados e são, de fato, contabilizados nos parâmetros aparentes de taxa da reação, conforme os modelos matemáticos testados.

O ajuste matemático aos resultados experimentais obtidos indicou que o modelo proposto por Johnson e Nowack (1975) (1º modelo) não se ajustou bem aos resultados do presente trabalho. Adicionalmente, a diminuição das constantes

aparentes de taxa k_{2a} e k_{3a} com a temperatura inviabilizou a obtenção da dependência da taxa com a temperatura do sistema para esse modelo.

Para o modelo de primeira ordem (2° modelo) um ajuste significativamente melhor foi obtido. Em relação à dependência com a temperatura, o ajuste das constantes aparentes de taxa para as reações de hidrogenação parcial do benzeno e hidrogenação do cicloexeno (reações 1 e 2) foi significativo. Por sua vez, para a reação de hidrogenação direta do benzeno (reação 3), o ajuste não foi satisfatório, sugerindo que outro modelo considerando as ordens de reação (além das constantes aparentes de taxa) como parâmetro de ajuste poderia fornecer uma melhor predição aos resultados obtidos nesse trabalho.

Os resultados obtidos com o terceiro modelo proposto nesse trabalho, e com seis parâmetros de ajuste, apresentaram maior concordância para todas as temperaturas testadas. Em relação à dependência da temperatura, o modelo proposto forneceu um melhor ajuste em relação ao segundo modelo.

As energias de ativação aparente obtidas com o 3° modelo indicam que, em termos energéticos, a reação de formação do cicloexeno é a mais difícil de ocorrer no sistema de reações proposto uma vez que apresenta um valor significativamente maior do que as energias de ativação das outras duas reações. Como decorrência o cicloalceno desejado tem concentração no meio significativamente menor do que benzeno e o cicloexano.

Dessa forma, pode-se concluir que o 3° modelo foi o que apresentou o melhor ajuste aos resultados experimentais obtidos para este sistema reacional, sendo aqui proposto para predizer a concentração dos reagentes e produtos, na faixa de temperatura e nas demais condições operacionais e meio reacional estudados.

O modelo proposto neste trabalho foi ainda empregado para ajustar resultados de testes catalíticos obtidos em uma reação sem a presença do aditivo monoetilenoglicol (MEG). A comparação entre as constantes aparentes de taxa destes sistemas permitiu concluir que a presença do aditivo reduz significativamente todas as taxas de reação do sistema, levando a um aumento da seletividade a cicloexeno, em concordância com a literatura especializada.

Vale ressaltar, contudo, que muito ainda pode ser feito, em termos de modelagem com o intuito de se obter modelos de expressão de taxa mais robustos

para prever o comportamento da reação de hidrogenação parcial do benzeno. Dessa forma, algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser feitas. A primeira é a realização de mais experimentos (triplicatas) em cada temperatura, com o intuito de se obter um modelo mais representativo e que seja estatisticamente mais confiável.

Sugere-se ainda que modelos mais completos, que incluam os efeitos da reação em superfície, adsorção e dessorção sejam considerados em conjunto com o modelo de cinética química. Por fim, com o intuito de se obter as informações dos regimes de forma separada e com maior nível de detalhamento, sugere-se que um modelo de transferência de massa das espécies da fase aquosa para a superfície catalítica seja usado em conjunto com um modelo de mecanismo de reação. Para tanto, pode-se como primeira abordagem usar modelos de transferência de massa mais simples, como a lei de Fick e a teoria dos dois filmes. O modelo resultante é, contudo, complexo, exigindo o conhecimento de propriedades de transporte e a resolução de sistemas de equações algébrico-diferenciais em conjunto com um método de otimização que ajuste os parâmetros do modelo cinético proposto.

Por fim, a realização de uma expansão de escala do modelo obtido em laboratório para um reator de bancada ou industrial pode ser feito através de uma análise adimensional do sistema. Nesse caso, deve-se manter os mesmos grupos adimensionais relevantes no sistema reacional para que condições de similaridade sejam obtidas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, J. R. The catalytic hydrogenation of benzene and toluene over evaporated films of nickel and tungsten. **Australian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 409–416, 1957.
- BADILLA-OHLBAUM, R. et al. Kinetic Study of the Hydrogenation of Benzene over a Singly Promoted Iron Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 47, p. 273–279, 1977.
- BARD, Y. **Nonlinear Parameter Estimation**. 4th edition. Academic Press Inc, 1974.
- BELLUSSI, G.; PEREGO, C. Industrial Catalytic Aspects of the Synthesis of Monomers for Nylon Production. **Cattech**, v. 4, n. 1, p. 4–16, 2000.
- BETANCOURT, P. et al. A study of the ruthenium–alumina system. **Applied Catalysis A: General**, v. 170, n. 2, p. 307–314, 1992.
- BIARDI, G.; BALDI, G. Three-phase catalytic reactors. **Catalysis Today**, v. 52, 1999.
- BOUDART, M. **Kinetics of Chemical Processes**. 1st edition. Butterworth-Heinemann, 1991.
- BU, J. et al. Selective hydrogenation of benzene over Ru/SBA-15 catalyst prepared by the “double solvents” impregnation method. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 165, p. 769–772, 2007.
- CANALE, R. P.; CHAPRA, S. C. **Numerical methods for engineers**. 6th edition. McGraw-Hill, 2010.
- CARVALHO, C. M. DE. **Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/Al₂O₃ : Influência do Promotor Zinco**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1996.
- CHAUDHARI, R. V; RAMACHANDRAN, P. A. Three Phase Slurry Reactors. **AIChE Journal**, v. 26, n. 2, 1980.
- CHOU, P.; VANNICE, M. A. Benzene hydrogenation over supported and unsupported palladium. I. Kinetic behavior. **Journal of Catalysis**, v. 107, n. 1, p. 140–153, 1987.
- COOPER, B. H.; DONNIS, B. B. L. Aromatic saturation of distillates: An overview. **Applied Catalysis A: General**, v. 137, n. 2, p. 203–223, 1996.

DA-SILVA, J. W.; COBO, A. J. G. The role of the titania and silica supports in Ru-Fe catalysts to partial hydrogenation of benzene. **Applied Catalysis A: General**, v. 252, n. 1, p. 9–16, 2003.

DEDAVID, B. A.; ISSE, G. C.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e Preparações de Amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIETZSCH, E.; CLAUS, P.; HÖNICKE, D. The partial gas-phase hydrogenation of benzene to cyclohexene on supported and coated ruthenium catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 10, n. 1, p. 99–106, 2000.

DRINKARD JR, W. C. **FR Pat. 2.134.697 to Dupont de Nemours**. Paris, France, 1972.

FAN, G. et al. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over RuCoB / γ -Al₂O₃ without additive. v. 10, p. 98–102, 2008a.

FAN, G. Y. et al. Effect of organic additives on partial hydrogenation of benzene. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 6, p. 1394–1397, 2008b.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 4th edition. Prentice Hall, 2005.

FOPPA, L.; DUPONT, J. Benzene partial hydrogenation: advances and perspectives. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 7, p. 1886–1897, 2015.

FRANCO, H. A.; PHILLIPS, M. J. Gas Phase Hydrogenation of Benzene on Supported Nickel Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 63, p. 346–354, 1980.

FURUSAWA, T.; SMITH, J. M. Intraparticle mass transport in slurries by dynamic adsorption studies. **AIChE Journal**, v. 20, n. 1, p. 88–93, 1974.

GANZAROLI, D. R. **Hidrogenação do Tolueno em Fase Líquida com Catalisadores de Ni e Ru Suportados em Alumina: Efeitos do pH e da Natureza do Agente Redutor Empregados na Preparação dos Sólidos Por Impregnação Úmida**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2014.

GORAL, M. et al. IUPAC-NIST solubility data series. 81. Hydrocarbons with water and seawater - Revised and updated. Part 3. C₆H₈-C₆H₁₂ hydrocarbons with water

and heavy water. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 34, n. 2, p. 657–708, 2005.

HARTOG, F.; ZWIETERING, P. Olefins as intermediates in the hydrogenation of aromatic hydrocarbons. **Journal of Catalysis**, v. 2, p. 79–81, 1963.

HILL, C. G. J.; ROOT, T. W. **Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.

HU, S.-C.; CHEN, Y.-W. Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Ruthenium Catalysts Supported on La₂O₃-ZnO Binary Oxides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 12, p. 5153–5159, 1997.

HU, S.-C.; CHEN, Y.-W. Partial Hydrogenation of Benzene on Ru-Zn/SiO₂ Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. iii, p. 6099–6104, 2001.

JOHNSON, M. M.; NOWACK, G. P. Cyclic olefins by selective hydrogenation of aromatics. **Journal of Catalysis**, v. 38, n. 1–3, p. 518–521, 1975.

JOU, F. Y.; MATHER, A. E. Liquid-liquid equilibria for binary mixtures of water + benzene, water + toluene, and water + p-xylene from 273 K to 458 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 48, n. 3, p. 750–752, 2003.

KAWI S., LIU S. Y., SHEN S. -C. Catalytic decomposition and reduction of N₂O on Ru/MCM-41 catalyst. **Catalysis Today**, n. 68, p. 237, 2001.

KEHOE, J. P. G.; BUTT, J. B. Kinetics of Benzene Hydrogenation by Supported Nickel at Low Temperature. **Journal applied Chemistry and Biotechnology**, v. 22, p. 23–30, 1972.

KONUSPAYEV, S. R.; SCHAIMARDAN, M.; MURZIN, D. Y. Kinetics of liquid-phase benzene hydrogenation on Rh/C. **Research on Chemical Intermediates**, v. 35, n. 1, p. 1–11, 2009.

LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 4140–4143, 1999.

LINDFORS, L. P.; SALMI, T. Kinetics of Toluene Hydrogenation on a Supported Ni Catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 1, p. 34–42, 1992.

LIU, H. et al. The partial hydrogenation of benzene to cyclohexene over Ru-Cu catalyst supported on ZnO. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 341, n.

1–2, p. 35–41, 2011.

MARANGOZIS, J. K.; MANTZOURANLS, B. G.; SOPHOS, A. N. Intrinsic Kinetics of Hydrogenation of Benzene on Nickel Catalysts Supported on Kieselguhr. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 18, n. 1, p. 61–63, 1979.

MAZZIERI, V. A. et al. Effect of Chlorine on the Properties of Ru/Al₂O₃. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 2269–2272, 2003.

METAXAS, K. C.; PAPAYANNAKOS, N. G. Kinetics and mass transfer of benzene hydrogenation in a trickle-bed reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 21, p. 7110–7119, 2006.

MILONE, C. et al. Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Ru / γ -Al₂O₃. **Journa of Catalysis**, v. 159, n. 0086, p. 253–258, 1996.

MORGAN, D. J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. **Surface and Interface Analysis**, v. 47, n. 11, p. 1072–1079, 2015.

NAGAHARA, H. et al. Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene. **Applied Surface Science**, v. 121, p. 448–451, 1997.

ODENBRAND, C. U. I.; LUNDIN, S. T. Hydrogenation of benzene to cyclohexene on a ruthenium catalyst: Influence of some reaction parameters. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 30, n. 1, p. 677–687, 1980.

ODENBRAND, C. U. I.; LUNDIN, S. T. Hydrogenation of benzene to cyclohexene on an unsupported ruthenium catalyst: Effect of poisons. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 31, n. 1, p. 660–669, 1981.

PANGARKAR, V. G. **Design of Multiphase Reactors**. 1st edition. John Wiley & Sons, 2015.

PATZLAFF, J.; GAUBE, J. Partial Gas Phase Hydrogenation of Benzene on Sol-Gel Ruthenium Catalysts. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, p. 651–654, 1998.

POLING, B.; PRAUSNITZ, J.; O'CONNELL, J. **The Properties of Gases and Gas Mixtures**. 5th edition. McGraw-Hill Education, 2000.

PRASSAD, K. H. V. et al. Self-Poisoning and rate multiplicity in hydrogenation of

benzene. **Journal of Catalysis**, v. 84, n. February, p. 65–73, 1983.

RAWLINGS, J. B.; EKERDT, J. G. **Rawlings - Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals**. 1st edition. Madison: NOB HILL PUBLISHING, 2002.

ROININEN, J. et al. Modeling and simulation of an industrial trickle-bed reactor for benzene hydrogenation: Model validation against plant data. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 4, p. 1866–1872, 2009.

RONCHIN, L.; TONIOLO, L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a suspended Ru catalyst in a mechanically agitated tetraphase reactor. **Catalysis Today**, v. 48, 1999.

RONCHIN, L.; TONIOLO, L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a Ru catalyst suspended in an aqueous solution in a mechanically agitated tetraphase reactor: a study of the influence of the catalyst preparation on the hydrogenation kinetics of benzene and of cyclohexene. **Applied Catalysis A, General**, v. 5305, p. 1–13, 2000.

RONCHIN, L.; TONIOLO, L. Supported Ru Catalysts: A Study of the Influence of Supports, Promoters and Preparative Variables on the Catalytic Activity and Selectivity. **Reaction Kinetics and catalysis Letters**, v. 78, n. 2, p. 281–289, 2003.

ROY, D.; CHAUDHARI, R. V. Analysis of a Gas - Liquid - Liquid - Solid Catalytic Reaction : Kinetics and Modeling of a Semibatch Slurry Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, p. 9586–9593, 2005.

RYLANDER, P. N.; GREENFIELD, H. **Catalysis in Organic Syntheses**. 1st edition. Academic Press, Inc. (London) LTD., 1976.

SAEYS, M. et al. First-principles based kinetic model for the hydrogenation of toluene. **Journal of Catalysis**, v. 236, n. 1, p. 129–138, 2005.

SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous Catalysis**. M.I.T Press, 1970.

SCHWAB, F.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Simple selective hydrogenation of benzene to cyclohexene in the presence of sodium dicyanamide. **Green Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 646, 2013.

SLAUGH, L. H.; LEONARD, J. A. Hydrodimerization of Benzene to Phenylcyclohexane over Supported Transition Metal Catalysts. **Journal of**

Catalysis, v. 13, p. 385–396, 1969.

SPINACÉ, E. V.; VAZ, J. M. Liquid-phase hydrogenation of benzene to cyclohexene catalyzed by Ru/SiO₂ in the presence of water-organic mixtures. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 3, p. 91–96, 2003.

STEEN, V. DER P. J.; SCHOLTEN, J. J. . Selectivity to Cyclohexene in the Gas Phase Hydrogenation of Benzene over Ruthenium, as Influenced by Reaction Modifiers. **Applied Catalysis**, v. 58, p. 291–304, 1990.

STRUIJK, J. et al. J. Struijk, M. d'Angremond, W.J.M. Lucas-de Regt and J.J.F. Scholten. **Applied Catalysis A, General**, v. 83, p. 263–295, 1992a.

STRUIJK, J. et al. Partial liquid phase hydrogenation of benzene to cyclohexene over ruthenium catalysts in the presence of an aqueous salt solution. **Applied Catalysis A: General**, v. 89, n. 2, p. 77–102, 1992b.

SUPPINO, R. S. **Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/ceo₂: Efeitos do Método de Impregnação e da Adição de Solventes ao Meio Reacional em Fase Líquida**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010.

SUPPINO, R. S. **Hidrogenação de Compostos Aromáticos em Fase Líquida com Catalisadores à Base de Metais do grupo VIII Suportados em Alumina Via Impregnação Úmida**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2014.

SUPPINO, R. S.; COBO, A. J. G. Influence of solvent nature on extractive distillation of the benzene hydrogenation products. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 42, p. 16397–16405, 2014.

SUPPINO, R. S.; LANDERS, R.; COBO, A. J. G. Partial hydrogenation of benzene on Ru catalysts: Effects of additives in the reaction medium. **Applied Catalysis A: General**, v. 452, p. 9–16, 2013.

SUPPINO, R. S.; LANDERS, R.; COBO, A. J. G. Influence of noble metals (Pd,Pt) on the performance of Ru/Al₂O₃ based catalysts for toluene hydrogenation in liquid phase. **Applied Catalysis A: General**, v. 525, p. 41–49, 2016.

SURYAWANSHI, P. T.; MAHAJANI, V. Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene to

Cyclohexene Using Ruthenium-Based Heterogeneous Catalyst. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 50, p. 154–160, 1997.

TOPPINEN, S. et al. Kinetics of the Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene and Some Monosubstituted Alkylbenzenes over a Nickel Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 6, p. 1824–1833, 1996.

TOPPINEN, S. et al. Liquid-Phase Hydrogenation Kinetics of Aromatic Hydrocarbon Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 6, p. 2101–2109, 1997.

VAN MEERTEN, R. Z. C.; COENEN, J. W. E. Gas Phase Benzene Hydrogenation on a Nickel-Silica Catalyst IV. Rate Equations and Curve Fitting. **Journal of Catalysis of Catalysis**, v. 46, p. 13–24, 1977.

WANG, J. et al. Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene on a Ru-Zn/m-ZrO₂ nanocomposite catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, n. 1–2, p. 29–36, 2004.

WANG, T.; WANG, J.; JIN, Y. Slurry Reactors for Gas-to-Liquid Processes : A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 5824–5847, 2007.

WOLFFENBUTTEL, B. M. A. et al. Influence of Water on Fast Hydrogenation Reactions with Monolithic and Slurry Catalysts. **Catalysis Today**, v. 69, n. 1–4, p. 265–273, 2001.

WU, T. et al. Enhancing the selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over Ru/TiO₂ catalyst in the presence of a very small amount of ZnO. **Science China Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 93–100, 2015.

ZHOU, G. et al. Effect of Support Acidity on Liquid Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Ru – B/ZrO₂ Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 12205–12213, 2012.

APÊNDICE

A) Código de ajuste do modelo proposto nesse trabalho (3° modelo)

O código a seguir foi escrito no *software* Octave versão 4.2.1 e realiza o ajuste do modelo proposto nesse trabalho para a temperatura de 100 °C. Os símbolos “#” e “%” são utilizados na linguagem para inserir comentários. O código foi feito especificamente para o trabalho em questão.

Maiores informações sobre a linguagem podem ser encontradas no site <https://www.gnu.org/software/octave/> . Os autores não se responsabilizam pelo uso desse programa.

```

#--UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
#--FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
#--Laboratório de Processos Catalíticos e Biorrefinarias (LEPCarBior)
#--Programa de ajuste dos dados experimentais ao modelo proposto na dissertação para
## a reação de hidrogenação parcial do benzeno
#--Alcino Antunes da Silva Neto, Raphael Soeiro Suppino & Dirceu Noriler

clear all; clc all;

#Definição das variáveis globais

global t_exp x0 Data_x_exp a theta d gl Var_exp

#Função que define o sistema de equações diferenciais

function dxdt = edo(t,x,theta)

#Variáveis das equações diferenciais

cb=x(1);

```

```

cca=x(2);
cce=x(3);

#-----

#Parâmetros do modelo

k1=theta(1);
k2=theta(2);
k3=theta(3);

#-----

#Equações de taxa do modelo proposto

r1=k1*(cb^2);
r2=k2*(cce^0.7);
r3=k3*(cb);
rb=-(r1+r3);
rca=r2+r3;
rce=r1-r2;

#Atribuindo as funções de taxa para o sistema de edo's

dxdt(1)=rb;
dxdt(2)=rca;
dxdt(3)=rce;

#-----

endfunction

#####

####Resolução do sistema de equações diferenciais p/ concentração - Runge Kutta de 4ª Ordem

function [xc,tc]=RK_4(edo,x0,h,ti,itermax,theta)

```

```

global t_exp Data_x_exp a

nv=length(x0);

x(1,1:nv)=x0;

t(1)=ti(1);

tf=ti(2);

k=1;

s=1;

xs(1,1:nv)=x(1,1:nv);

while(t(k)<tf)

if a==1

if (abs(t_exp(s)-t(k))<=1.000000001*h)

    xs(s,:)=x(k,:);

    ts(s)=t(k)';

    s=s+1;

endif

endif

k1=edo(t(k),x(k,:),theta);

k2=edo(t(k)+0.5*h,x(k,.)+0.5*h*k1,theta);

k3=edo(t(k)+0.5*h,x(k,.)+0.5*k2*h,theta);

k4=edo(t(k)+h,x(k,.)+k3*h,theta);

x(k+1,:)=x(k,.)+h*(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4);

t(k+1)=t(k)+h;

k=k+1;

endwhile

if a==1

    xc=xs;

    tc=ts;

else

    xc=x;

```

```

        tc=t;
    endif

endfunction

####Função objetivo

function fobj=mq(theta)

global t_exp Data_x_exp Var_exp x0 d gl

ti=[0 t_exp(end)]; %-Intervalos de tempo
h=0.09; %-Passo de integração
itermax=100; %-Número máximo de iterações
[x,t]=RK_4(@edo,x0,h,ti,itermax,theta); %-Obtenção das concentrações experimentais
Data_x_Fitted=x;
resid= Data_x_exp - Data_x_Fitted; %-Cálculo da matriz de resíduos
fobj= sum(sumsq(resid)./Var_exp) %-Cálculo da função objetivo
endfunction

#Carregamento dos dados experimentais e cálculo da variância das concentrações
load Data_org_1003.txt; %-Arquivos salvos em .txt
t_exp=Data_org_1003(:,1); %-tempos de obtenção dos dados experimentais
cb=Data_org_1003(:,2);
cca=Data_org_1003(:,3);
cce=Data_org_1003(:,4);
Data_x_exp=[cb cca cce]; %-Dados experimentais de concentração

#Cálculo da média
cmce=mean(cce);
cmca=mean(cca);
cmb=mean(cb);

#Cálculo da variância amostral

```

```

vb=sumsq(cb-cmb)/(length(cb)-1);
vca=sumsq(cca-cmca)/(length(cca)-1);
vce=sumsq(cce-cmce)/(length(cce)-1);
Var_exp=[vb vca vce];

#Condições iniciais das concentrações e chute inicial dos parâmetros
x0=[Data_x_exp(1,1); Data_x_exp(1,2); Data_x_exp(1,3)];
theta=[3.6e-4 2.3e-2 2.3e-2];
miter=70;

#restrições associadas ao método SQP

#Limites superior e inferior
lb=[0 0 0];
ub=[2 2 2];

#Tolerância do critério
fop=1E-10;

#Graus de liberdade
gl=3*length(cb) - length(theta);

a=1; %- Variável auxiliar do programa. a = 1 permite obter as concentrações calculadas...
      %... nos tempos cuja amostra foi coletada, a = 2 permite obter todos os dados de...
      %...concentração da integração numérica para plotar os gráficos

#-Chamada da função SQP para realização do procedimento de otimização
tic()
[x,fo,INFO,ITER,NF,Lambda]=sqp(theta,@mq,[],[],lb,ub,miter,fop)
toc()

thetao=x; %Atribuição dos parâmetros otimizados

#Resolução da edo com parâmetros otimizados
a=2;
ti=[0 t_exp(end)];
h=0.09;
itermax=100;
[cc,t]=RK_4(@edo,x0,h,ti,itermax,thetao);

```

```

t=t';

cc1=cc;

#Plotando os gráficos

a=2;

[cc,t]=RK_4(@edo,x0,h,ti,itermax,thetao);

t=t';

## Benzeno e cicloexano

figure (1)

plot(t_exp,Data_x_exp(:,1),"ob;;","markersize",8,...
      t_exp,Data_x_exp(:,2),"vr;;","markersize",8,...
      t,cc(:,1),"-b;Cb;","linewidth",1,...
      t,cc(:,2),"-r;Cca;","linewidth",1);

xlabel("tempo [min]");
ylabel("Concentracao [mol/L]");
legend "boxoff"
set(gca, 'FontSize', 15)
grid on;
legend location northeastoutside;

## Cicloexeno

figure (2)

plot (t_exp,Data_x_exp(:,3),"or;;", "markersize",8,...
      t,cc(:,3),"-k;Cce;","linewidth",1);

xlabel("tempo [min]");
ylabel("Concentracao [mol/L]");
legend "boxoff"
set(gca, 'FontSize', 15)
grid on;
legend location northeastoutside;

```

B) Avaliação dos intervalos de confiança dos modelos

Uma análise estatística preliminar foi realizada nesse trabalho com o intuito de se obter os intervalos de confiança dos modelos propostos. Os resultados não foram discutidos no corpo do texto já que essa análise foi apenas uma avaliação inicial. Para se realizar uma análise mais robusta é necessário um maior conjunto de dados experimentais é necessário.

Considerando-se que os desvios experimentais entre o modelo e os dados experimentais podem ser modelados por uma distribuição normal, os intervalos de confiança, com nível de significância de 0,05, foram obtidos de acordo com a seguinte aproximação (RAWLINGS; EKERDT, 2002):

$$(\theta - \hat{\theta})^T H|_{\theta=\hat{\theta}} (\theta - \hat{\theta}) \leq 2s^2 n_p F(n_p, n_d - n_p, \alpha)$$

Onde $\hat{\theta}$ é o vetor de parâmetros otimizados, s^2 é a variância amostral associada a função objetivo calculada do ajuste, n_p é o número de parâmetros, F é a função estatística de distribuição F de Fisher, n_d é o número de pontos experimentais e α é o nível de significância adotado. H é a matriz Hessiana na região dos parâmetros otimizados e foi calculada através de derivação numérica centrada de 2ª ordem. Os parâmetros com os respectivos intervalos de confiança são dados nas Tabelas a seguir.

Tabela B.1 – Parâmetros e intervalos de confiança para o ajuste com o modelo de Johnson e Nowack

T (°C)	k_{1a} (min ⁻¹)	k_{2a} (min ⁻¹)	k_{3a} (mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	WRSS
50	$1,53 \times 10^{-2} \pm 1,72 \times 10^{-2}$	$1,40 \pm 1,413$	$1,51 \times 10^{-2} \pm 6,52 \times 10^{-2}$	2.430
100	$2,27 \times 10^{-2} \pm 1,3 \times 10^{-2}$	$0,75 \pm 0,377$	$1,20 \times 10^{-3} \pm 3,95 \times 10^{-2}$	1.48
150	$2,48 \times 10^{-2} \pm 5,9 \times 10^{-3}$	$0,45 \pm 9,91 \times 10^{-2}$	0	0.93

Tabela B.2 – Parâmetros e intervalos de confiança para o ajuste com o modelo de primeira ordem

T(°C)	k_{1a} (min ⁻¹)	k_{2a} (min ⁻¹)	k_{3a} (min ⁻¹)	WRSS
50	$8,85 \times 10^{-4} \pm 1,36 \times 10^{-3}$	$7,26 \times 10^{-2} \pm 1,33 \times 10^{-1}$	$1,97 \times 10^{-2} \pm 1,31 \times 10^{-2}$	1.65
100	$2,51 \times 10^{-3} \pm 2,61 \times 10^{-3}$	$7,84 \times 10^{-2} \pm 9,88 \times 10^{-2}$	$2,24 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-2}$	0.76
150	$4,34 \times 10^{-3} \pm 4,33 \times 10^{-3}$	$8,15 \times 10^{-2} \pm 8,81 \times 10^{-2}$	$2,21 \times 10^{-2} \pm 9,76 \times 10^{-3}$	0.51

Tabela B.3 – Parâmetros e intervalos de confiança para o ajuste com o modelo de ordem n

T (°C)	k_{1a} (L.mol ⁻¹ .min ⁻¹)	k_{2a} (mol ^{0,3} .L ^{-0,3} .min ⁻¹)	k_{3a} (min ⁻¹)	WRSS
50	$8,18 \times 10^{-5} \pm 7,45 \times 10^{-5}$	$1,45 \times 10^{-2} \pm 1,55 \times 10^{-2}$	$1,95 \times 10^{-2} \pm 1,15 \times 10^{-2}$	1.38
100	$2,32 \times 10^{-4} \pm 1,44 \times 10^{-4}$	$1,98 \times 10^{-2} \pm 1,49 \times 10^{-2}$	$2,31 \times 10^{-2} \pm 8,52 \times 10^{-3}$	0.63
150	$4 \times 10^{-4} \pm 3,13 \times 10^{-4}$	$2,39 \times 10^{-2} \pm 1,9 \times 10^{-2}$	$2,39 \times 10^{-2} \pm 7,78 \times 10^{-3}$	0.5

Pode-se verificar, através de uma comparação das Tabelas B.1, B.2 e B.3 que o modelo de ordem n apresenta apenas um parâmetro (k_{2a}) na temperatura de 50 °C, cujo intervalo de confiança leva o mesmo para uma região onde não possui significado físico, ou seja, assumindo valores negativos. Em contrapartida, os modelos de Johnson e Nowack e de primeira ordem apresentam mais parâmetros nessa situação fisicamente inexistente. Esse fato pode estar associado ao melhor ajuste obtido pelo modelo de ordem n, entretanto, a realização de mais experimentos e uma análise estatística mais completa pode fornecer melhores resultados possibilitando melhores conclusões acerca do modelo.