

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

**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

Estudo Cinético do Craqueamento Catalítico de  
Moléculas Modelo de Hidrocarbonetos em  
Catalisadores de FCC

ADRIANA SIVIERO PAGANI LOVÓN

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Nunhez

Co-Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de  
Engenharia Química como parte dos requisitos  
exigidos para a obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química

**Campinas – São Paulo**

**Abril / 2009**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

L395e Lovón, Adriana Siviero Pagani  
Estudo cinético do craqueamento catalítico de  
moléculas modelo de hidrocarbonetos em catalisadores  
de FCC / Adriana Siviero Pagani Lovón. --Campinas,  
SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: José Roberto Nunhez, Gustavo Paim  
Valença.  
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catálise heterogênea. 2. Craqueamento catalítico.  
3. Zeólitos. 4. Cinética. 5. Modelagem. I. Nunhez, José  
Roberto. II. Valença, Gustavo Paim. III. Universidade  
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
Química. IV. Título.

Título em Inglês: Kinetic study of the catalytic cracking of hydrocarbons  
model molecules on FCC catalysts

Palavras-chave em Inglês: Heterogeneous catalysis, Catalytic cracking,  
Zeolites, Kinetics, Modeling

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

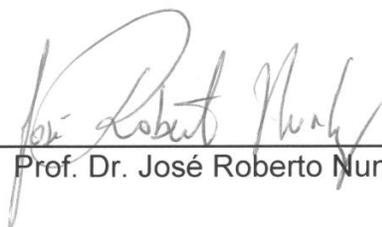
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Cláudio José de Araujo Mota, Waldir Pedro  
Martignoni, Elizabete Jordão, Antônio José Gomes  
Cobo

Data da defesa: 17/04/2009

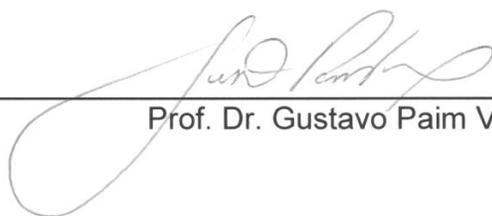
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

TESE DE DOUTORADO DEFENDIDA POR ADRIANA SIVIERO PAGANI LOVÓN  
E APROVADA EM 17 DE ABRIL DE 2009 PELA BANCA EXAMINADORA  
CONSTITUÍDA PELOS DOUTORES:



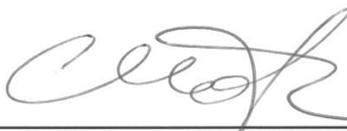
---

Prof. Dr. José Roberto Nunhez



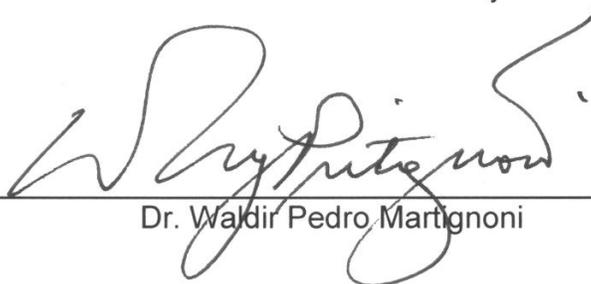
---

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença



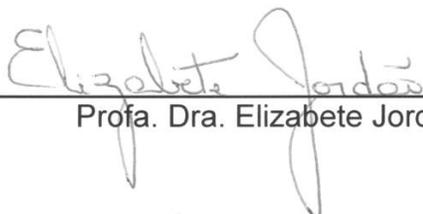
---

Prof. Dr. Cláudio José de Araujo Mota



---

Dr. Waldir Pedro Martignoni



---

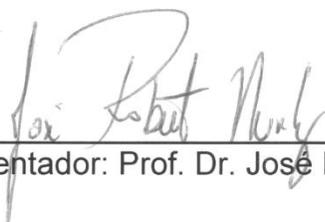
Profa. Dra. Elizabete Jordão



---

Prof. Dr. Antônio José Gomes Cobo

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DE  
DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "José Roberto Nunhez", is positioned above a horizontal line.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Nunhez

*Ao meu amado esposo Juan José*  
*Aos meus queridos pais Rosa e José*  
*Às minhas irmãs Luciana e Camila*

# AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Roberto Nunhez pela grande oportunidade de participar deste projeto da PETROBRAS e pela total confiança depositada em meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Gustavo Paim Valença por sua amizade, apoio, paciência e dedicação integral nas longas discussões cinéticas para a concretização deste trabalho.

Ao Dr. Pedro Waldir Martignoni e ao Msc. José Mozart Fusco pelas informações e materiais fornecidos para o desenvolvimento do trabalho e pelo empenho em manter a universidade em contato com a indústria através de temas relevantes e de importância acadêmica.

Aos amigos de laboratório Danieli, José, Sandra, Nathália, Andréa e Edson pela amizade e pelo apoio nos trabalhos realizados.

Aos meus pais Rosa Maria e José Francisco, às minhas irmãs e cunhados, Luciana e Rafael e Camila e Davi, pelo grande incentivo, apoio e compreensão durante estes anos. À minha nova família peruana, Estela, José, Sandra, Freddy, Verónica e Marcelo pelas palavras de incentivo e apoio.

Ao meu esposo Juan, pelo seu amor e dedicação, e por acreditar e me apoiar incondicionalmente ao longo deste trabalho.

Às funcionárias do Laboratório de Recursos Analítico e de Calibração – LRAC, Kelly e Andrea pelo apoio nas análises dos catalisadores.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Ao CNPQ e a CAPES pelo apoio financeiro para a realização deste projeto.

*“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”*

Charles Chaplin

## RESUMO

O 1-octeno, 2,2,4-trimetil-pentano e n-octano foram utilizados como moléculas modelo para o estudo experimental e de modelagem do craqueamento catalítico na superfície de dois catalisadores comerciais (PETROBRAS), compostos por zeólita USY e matriz ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) com impregnação de terras raras (CTR) e sem a impregnação de terras raras (STR), ambos desativados pelo método vapor. Os testes de craqueamento catalítico foram realizados em fase gasosa em reator tubular de leito fixo, construído em quartzo, na faixa de temperatura de 325 a 685 K para o 1-octeno, 725 a 950 K para o 2,2,4-trimetil-pentano e 815 a 975 K para o n-octano à pressão atmosférica. O catalisador STR apresentou valores de taxa de giro ( $\text{s}^{-1}$ ) maiores que os encontrados para o CTR. As energias de ativação aparente apresentaram a seguinte ordem decrescente: n-octano (STR:  $180 \text{ kJ mol}^{-1}$  e CTR:  $192 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) > 2,2,4-trimetil-pentano (STR:  $121 \text{ kJ mol}^{-1}$  / CTR:  $127 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) > 1-octeno (STR:  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$  / CTR:  $23 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Os mecanismos de reações foram determinados para as três moléculas modelo através dos produtos de reação determinados experimentalmente e considerando as famílias de reações de iniciação, isomerização, transferência de hidrogênio, adsorção/dessorção e cisão- $\beta$ /oligomerização. A modelagem do craqueamento catalítico foi desenvolvida segundo a teoria da colisão, a teoria do estado de transição e as propriedades termodinâmicas das espécies envolvidas nos mecanismos. As taxas de giro da modelagem cinética apresentaram uma diferença com as taxas de giro experimentais de aproximadamente 20%.

# ABSTRACT

The 1-octene, 2,2,4-trimethylpentane and n-octane were used as model molecules in an experimental and modeling study for the catalytic cracking on the surface of commercial catalysts (PETROBRAS) that are composed of USY zeolite and matrix with rare earth impregnation (CTR) and without rare earth impregnation (STR), both deactivated by steam method. The experimental tests were carried out in the gas phase, in a fixed bed tubular reactor made of quartz in the temperature range of 325 to 685 K for the 1-octene, 725 to 950 K for the 2,2,4-trimethylpentane and 815 to 975 K for the n-octane at atmospheric pressure. The catalyst STR showed higher values of turnover rate ( $s^{-1}$ ) than the catalyst CTR. The apparent activation energies showed the following decreasing order: n-octane (STR: 180  $\text{kJ mol}^{-1}$  and CTR: 192  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) > 2,2,4-trimethylpentane (STR: 121  $\text{kJ mol}^{-1}$  / CTR: 127  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) > 1-octene (STR: 18  $\text{kJ mol}^{-1}$  / CTR: 23  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

The reactions mechanisms were determined for the three model molecules with the reaction products obtained experimentally and considering the families of reactions of initiation, isomerization, hydride transfer, adsorption/desorption and  $\beta$ -scission/oligomerization. The modeling of the catalytic cracking was developed according to the collision theory, the transition state theory and the thermodynamics properties of the adsorbed species involved in the mechanisms. The model turnover rates showed a difference between the experimental turnover rates near 20 %.

# SUMÁRIO

RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
LISTA DE FIGURAS	xxi
LISTA DE TABELAS	xxix
NOMENCLATURA	xxxiii

## CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Introdução	1
1.2. Objetivo	1
1.3. Petróleo	2
1.4. Craqueamento Catalítico	3
1.5. Catalisadores FCC	8
1.6. Reações de Craqueamento	14
1.6.1. Catalítico	14
1.6.2. Térmico	23
1.7. Modelagem das Reações de Craqueamento Catalítico	24
1.8. Reatores para o Estudo do Craqueamento Catalítico em Laboratório	28
1.8.1. Reatores de Leito Fixo (Fluxo e Pulso de Reagente)	29
1.8.2. Reatores de Leito Fixo Fluído	30
1.8.3. Reatores de Leito Fixo Fluidizado com Recirculação	30
1.8.4. <i>Microriser</i>	31
1.8.5. Downer	32
1.8.6. Reatores de Leito Fluidizado com Circulação (Planta Piloto)	33

## CAPÍTULO II: EXPERIMENTAL

2.1. Hidrocarbonetos Utilizados Como Moléculas Modelo	35
2.1.1. n-Octano	35
2.1.2. 2,2,4-trimetil-pentano	36
2.1.3. 1-Octeno	37
2.2. Catalisadores	37
2.2.1. Fisissorção	38
2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41

2.2.3. Fluorescência de Raios-X (XRF)	44
2.2.4. Dessorção à Temperatura Programada (TPD)	44
2.3. Unidade Experimental	45
2.3.1. Pressão de Vapor das Moléculas Modelo	47
2.4. Condições Reacionais	48
2.4.1. Pré-tratamento dos Catalisadores	49
2.5. Identificação dos Produtos	49
2.5.1. Análise Cromatográfica	49
2.5.2. Cromatografia em Fase Gasosa / Espectrometria de Massa (GC/MS)	50
2.5.3. Resultado da Identificação dos Produtos	52
2.6. Cinética do Craqueamento Catalítico	55
2.7. Resultados dos Testes Experimentais de Craqueamento	57
2.7.1. Conversões e Taxas de Reação	57
2.7.1.1. Conversões e Taxas de Reação: 1-OCTENO	57
2.7.1.2. Conversões e Taxas de Reação: 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO	59
2.7.1.3. Conversões e Taxas de Reação: N-OCTANO	63
2.7.2. Seletividades	67
2.7.2.1. Seletividades: 1-OCTENO	67
2.7.2.2. Seletividades: 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO	69
2.7.2.3. Seletividades: N-OCTANO	72
2.7.3. Energias de Ativação	74
2.7.4. Testes de Desativação	78
2.7.4.1. Testes de Desativação: 1-OCTENO	78
2.7.4.2. Testes de Desativação: 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO	81
2.7.4.3. Testes de Desativação: N-OCTANO	84
2.8. Discussão dos Resultados	86

## **CAPÍTULO III: MODELAGEM**

3.1. Modelo Micro-cinético de Craqueamento	95
3.1.1. Produtos do Craqueamento e Reações Consideradas	95
3.1.2. Determinação das Constantes Cinéticas de Reação	98
3.1.2.1. Propriedades Termodinâmicas	99
3.1.2.2. Teoria da Colisão	103
3.1.2.3. Teoria do Estado de Transição	104
3.2. Resultados do Modelo Micro-cinético	107

3.2.1. Parâmetros Gerais da Modelagem Micro-Cinética	107
3.2.1.1. Variação da Entalpia ( $\Delta H_3$ ) e Coeficiente Angular ( $\alpha_H$ )	107
3.2.1.2. Área Molecular da Seção Transversal	109
3.2.1.3. Energias de Ativação das Etapas de Reação	110
3.2.2. 1-OCTENO	111
3.2.2.1. Etapas de Reação: 1-OCTENO	111
3.2.2.2. Balanço de Massa: 1-OCTENO	113
3.2.2.3. Propriedades Termodinâmicas: 1-OCTENO	115
3.2.2.4. Constantes de Equilíbrio e Constantes Cinéticas: 1-OCTENO	118
3.2.2.5. Grupos de Reações: 1-OCTENO	120
3.2.3. 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO	124
3.2.3.1. Etapas de Reação: 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO	124
3.2.3.2. Balanço de Massa: 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO	126
3.2.3.3. Propriedades Termodinâmicas: 2,2,4-TRIMETIL- PENTANO	128
3.2.3.4. Constantes de Equilíbrio e Constantes Cinéticas: 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO	131
3.2.3.5. Grupos de Reações: 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO	132
3.2.4. N-OCTANO	137
3.2.4.1. Etapas de Reação: N-OCTANO	137
3.2.4.2. Balanço de Massa: N-OCTANO	139
3.2.4.3. Propriedades Termodinâmicas: N-OCTANO	140
3.2.4.4. Constantes de Equilíbrio e Constantes Cinéticas: N-OCTANO	143
3.2.4.5. Grupos de Reações: N-OCTANO	144
3.3. Discussão dos Resultados	149
CONCLUSÕES	153
SUGESTÕES	157
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
ANEXO I	169

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> – Exemplo de um FCC: PAC <sup>RC</sup> – PETROBRAS ( <i>PETROBRAS Advanced Converter for Resid Cracking</i> )	4
<b>Figura 1.2</b> – Estrutura química da montmorilonita (BRECK, 1974)	8
<b>Figura 1.3</b> – Estrutura cristalina da sílica-alumina (DECROOCQ, 1984)	9
<b>Figura 1.4</b> – Estrutura cristalina da zeólita (DECROOCQ, 1984). <b>(a)</b> Sodalita: os ápices do octaedro cúbico truncado são os sítios ocupados por átomos de silício ou átomos de alumínio; os átomos de oxigênio situados nas extremidades não estão representados na Figura. <b>(b)</b> Estrutura tridimensional da zeólita natural faujasita	10
<b>Figura 1.5</b> – Estrutura da zeólita ZSM-5	13
<b>Figura 1.6</b> – <i>Riser Simulator</i> (SEDRAN, 1994)	31
<b>Figura 1.7</b> – <i>Microriser</i> (HELMSING et al., 1996)	32
<b>Figura 2.1</b> - Representação da estrutura do n-octano	35
<b>Figura 2.2</b> - Representação da estrutura do 2,2,4-trimetil-pentano	36
<b>Figura 2.3</b> - Representação da estrutura do 1-octeno	37
<b>Figura 2.4</b> – Fotomicrografia MEV-100×, catalisador sem terras raras (STR)	42
<b>Figura 2.5</b> – Fotomicrografia MEV-500×, catalisador sem terras raras (STR)	42
<b>Figura 2.6</b> – Fotomicrografia MEV-100×, catalisador com terras raras (CTR)	43
<b>Figura 2.7</b> – Fotomicrografia MEV-500×, catalisador com terras raras (CTR)	43
<b>Figura 2.8</b> – Unidade experimental	46
<b>Figura 2.9</b> – Identificação dos produtos de craqueamento do 1-octeno a 625 K	52

- Figura 2.10** – Identificação dos produtos de craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano a 825 K 53
- Figura 2.11** – Identificação dos produtos de craqueamento do n-octano a 825 K 53
- Figura 2.12** – Perfil de conversão do 1-octeno no catalisador STR nas massas de  $\blacklozenge$  25 mg,  $\blacksquare$  50 mg e  $\blacktriangle$  100 mg; no catalisador CTR nas massas de  $\diamond$  25 mg,  $\square$  50 mg e  $\triangle$  100 mg; e  $\times$  craqueamento térmico 58
- Figura 2.13** – Taxa de giro – TOR ( $s^{-1}$ ) do 1-octeno nos catalisadores STR ( $\blacklozenge$ ) e CTR ( $\diamond$ ) com massa de catalisador de 25 mg 59
- Figura 2.14** – Perfil de conversão do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador STR nas massas de  $\blacklozenge$  25 mg,  $\blacksquare$  50 mg e  $\blacktriangle$  100 mg, no catalisador CTR nas massas de  $\diamond$  25 mg,  $\square$  50 mg e  $\triangle$  100 mg e  $\times$  craqueamento térmico 60
- Figura 2.15** – Taxa de giro – TOR ( $s^{-1}$ ) do 2,2,4-trimetil-pentano nos catalisadores STR ( $\blacklozenge$ ) e CTR ( $\diamond$ ) com massa de catalisador de 25 mg 61
- Figura 2.16** – Taxas de reação ( $mol\ s^{-1}\ kg^{-1}$ ) do 2,2,4-trimetil-pentano nos catalisadores STR e CTR com massa de 25 mg. Taxa térmica ( $\times$ ), taxa térmica e catalítica nos catalisadores STR ( $\blacklozenge$ ) e CTR ( $\blacktriangle$ ) e taxa catalítica nos catalisadores STR ( $\diamond$ ) e CTR ( $\triangle$ ) 62
- Figura 2.17** – Contribuição da taxa de craqueamento catalítico (%) nas massas de  $\blacklozenge$  25 mg,  $\blacksquare$  50 mg e  $\blacktriangle$  100 mg e contribuição da taxa de craqueamento térmico (%) nas massas de  $\diamond$  25 mg,  $\square$  50 mg e  $\triangle$  100 mg do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador STR 63
- Figura 2.18** – Perfil de conversão do n-octano no catalisador STR nas massas de  $\blacklozenge$  25 mg,  $\blacksquare$  50 mg e  $\blacktriangle$  100 mg, no catalisador CTR nas massas de  $\diamond$  25 mg,  $\square$  50 mg e  $\triangle$  100 mg e  $\times$  craqueamento térmico 64

- Figura 2.19** – Taxa de giro – TOR ( $s^{-1}$ ) do n-octano nos catalisadores STR (◆) e CTR (◇) com massa de catalisador de 25 mg 65
- Figura 2.20** – Taxas de reação ( $mol\ s^{-1}\ kg^{-1}$ ) do n-octano nos catalisadores STR e CTR com massa de 25 mg. Taxa térmica (✕), taxa térmica e catalítica nos catalisadores STR (◆) e CTR (▲) e taxa catalítica nos catalisadores STR (◇) e CTR (△) 66
- Figura 2.21** – Contribuição da taxa de craqueamento catalítico (%) nas massas de ◆ 25 mg, ■ 50 mg e ▲ 100 mg e contribuição da taxa de craqueamento térmico (%) nas massas de ◇ 25 mg, □ 50 mg e △ 100 mg do n-octano no catalisador STR 66
- Figura 2.22** – Seletividade aos principais produtos de craqueamento do 1-octeno em função da temperatura no catalisador STR com a massa de 25 mg. Produtos: 2,3-dimetil-2-hexeno (△), (z)-3-octeno (□), (e)-4-octeno (▲), (e)-2-octeno (■), cis-1,3-dimetil-ciclo-hexano (◆) e cis-1-etil-2-metil-ciclo-pentano (●) 68
- Figura 2.23** – Seletividade aos principais produtos de craqueamento do 1-octeno em função da temperatura no catalisador CTR com a massa de 25 mg. Produtos: 2,3-dimetil-2-hexeno (△), (z)-3-octeno (□), (e)-4-octeno (▲), (e)-2-octeno (■), cis-1,3-dimetil-ciclo-hexano (◆) e cis-1-etil-2-metil-ciclo-pentano (●) 69
- Figura 2.24** – Seletividade aos principais produtos de craqueamento em função da temperatura: 2,2,4-trimetil-pentano, catalisador STR e  $m = 25\ mg$ . Produtos: 2-metil-2-buteno (△), isobuteno (▲), 3-etil-2-penteno (◆), tolueno (+), 2,2-dimetil-pentano (✕) e (z)-4,4-dimetil-2-penteno (✕) 71

- Figura 2.25** – Seletividade aos principais produtos de craqueamento em função da temperatura: 2,2,4-trimetil-pentano, catalisador CTR e m = 25 mg. Produtos: 2-metil-2-buteno (—▲—), isobuteno (—▲—), 3-etil-2-penteno (—◆—), tolueno (—+—), 2,2-dimetil-pentano (—✖—) e (z)-4,4-dimetil-2-penteno (—✖—) 71
- Figura 2.26** – Seletividade aos principais produtos de craqueamento do n-octano em função da temperatura no catalisador STR e massa de 25 mg. Produtos: 2-metil-1-hepteno (—▲—), nonano (—+—), heptano (—△—), decano (—◇—) e 2-metil-1-penteno (—□—) 73
- Figura 2.27** – Seletividade aos principais produtos de craqueamento do n-octano em função da temperatura no catalisador CTR e massa de 25 mg. Produtos: 2-metil-1-hepteno (—▲—), nonano (—+—), heptano (—△—), decano (—◇—) e 2-metil-1-penteno (—□—) 73
- Figura 2.28** – Energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) do craqueamento do 1-octeno no catalisador STR e massa de 25 mg em toda faixa de temperatura do craqueamento catalítico 75
- Figura 2.29** – Energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) do craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador STR e massa de 25 mg em toda faixa de temperatura do craqueamento catalítico + térmico 75
- Figura 2.30** – Energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) do craqueamento do n-octano no catalisador STR e massa de 25 mg em toda faixa de temperatura do craqueamento catalítico + térmico 76
- Figura 2.31** – Energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) do craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador STR e massa de 25 mg na faixa de temperatura do craqueamento catalítico 77

- Figura 2.32** – Testes de conversão do 1-octeno no catalisador fresco com massa de 25 mg. Catalisador STR nas temperaturas de  $\blacklozenge$  420 K,  $\blacksquare$  500 K e  $\blacktriangle$  580 K e catalisador CTR nas temperaturas de  $\diamond$  420 K,  $\square$  500 K e  $\triangle$  580 K 78
- Figura 2.33** – Perfil de temperatura *versus* conversão do 1-octeno no catalisador STR e massa de 100 mg. Ensaio 1: rampa de resfriamento ( $\blacksquare$ ) e rampa de aquecimento ( $\square$ ). Ensaio 2: rampa de aquecimento ( $\bullet$ ) e rampa de resfriamento ( $\circ$ ) 80
- Figura 2.34** – Perfil de temperatura *versus* conversão do 1-octeno no catalisador CTR e massa de 100 mg. Ensaio 1: rampa de resfriamento ( $\blacksquare$ ) e rampa de aquecimento ( $\square$ ). Ensaio 2: rampa de aquecimento ( $\bullet$ ) e rampa de resfriamento ( $\circ$ ) 80
- Figura 2.35** – Testes de conversão do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador fresco com massa de 25 mg. Catalisador STR nas temperaturas de  $\blacklozenge$  750 K,  $\blacksquare$  800 K e  $\blacktriangle$  850 K e catalisador CTR nas temperaturas de  $\diamond$  750 K,  $\square$  800 K e  $\triangle$  850 K 82
- Figura 2.36** – Perfil de temperatura *versus* conversão do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador STR e massa de 100 mg. Ensaio 1: rampa de aquecimento ( $\blacksquare$ ) e rampa de resfriamento ( $\square$ ). Ensaio 2: rampa de resfriamento ( $\bullet$ ) e rampa de aquecimento ( $\circ$ ) 83
- Figura 2.37** – Perfil de temperatura *versus* conversão do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador CTR e massa de 100 mg. Ensaio 1: rampa de resfriamento ( $\blacksquare$ ) e rampa de aquecimento ( $\square$ ). Ensaio 2: rampa de aquecimento ( $\bullet$ ) e rampa de resfriamento ( $\circ$ ) 83

- Figura 2.38** – Testes de conversão do n-octano no catalisador fresco com massa de 25 mg. Catalisador STR nas temperaturas de  $\blacklozenge$  815 K,  $\blacksquare$  875 K e  $\blacktriangle$  935 K e catalisador CTR nas temperaturas de  $\diamond$  815 K,  $\square$  875 K e  $\triangle$  935 K 84
- Figura 2.39** – Perfil de temperatura *versus* conversão do n-octano no catalisador STR e massa de 100 mg. Ensaio 1: rampa de aquecimento ( $\blacksquare$ ) e rampa de resfriamento ( $\square$ ). Ensaio 2: rampa de resfriamento ( $\bullet$ ) e rampa de aquecimento ( $\circ$ ) 85
- Figura 2.40** – Perfil de temperatura *versus* conversão do n-octano no catalisador CTR e massa de 100 mg. Ensaio 1: rampa de aquecimento ( $\blacksquare$ ) e rampa de resfriamento ( $\square$ ). Ensaio 2: rampa de resfriamento ( $\bullet$ ) e rampa de aquecimento ( $\circ$ ) 86
- Figura 3.1** – Perfil do potencial de energia para as etapas elementares 105
- Figura 3.2** – Calores de adsorção de parafinas lineares e ramificadas na zeólita USY 109
- Figura 3.3** – Correlação log-log de  $a_m$  (área da seção transversal da molécula adsorvida) *versus*  $V_m$  (capacidade monomolecular) para diversas moléculas (KLOBES et al., 2006) 109
- Figura 3.4** – Taxas de giro ( $s^{-1}$ ) do craqueamento do 1-octeno no catalisador STR. Taxas experimentais ( $\blacksquare$ ) e taxas teóricas ( $\square$ ) 123
- Figura 3.5** – Taxas de giro ( $s^{-1}$ ) do craqueamento do 1-octeno no catalisador CTR. Taxas experimentais ( $\blacksquare$ ) e taxas teóricas ( $\square$ ) 123
- Figura 3.6** – Taxas de giro ( $s^{-1}$ ) do craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador STR. Taxas experimentais ( $\blacksquare$ ) e taxas teóricas ( $\square$ ) 136

- Figura 3.7** – Taxas de giro ( $s^{-1}$ ) do craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador CTR. Taxas experimentais (  ) e taxas teóricas (  ) 136
- Figura 3.8** – Taxas de giro ( $s^{-1}$ ) do craqueamento do n-octano no catalisador STR. Taxas experimentais (  ) e taxas teóricas (  ) 147
- Figura 3.9** – Taxas de giro ( $s^{-1}$ ) do craqueamento do n-octano no catalisador CTR. Taxas experimentais (  ) e taxas teóricas (  ) 148

# LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1</b> – Matriz energética brasileira	3
<b>Tabela 1.2</b> – Produção nacional de derivados de petróleo	3
<b>Tabela 1.3</b> – Caracterização da carga de FCC (URFCC da Recap)	5
<b>Tabela 1.4</b> – Rendimento de produtos no RFCC	6
<b>Tabela 1.5</b> – Composição dos gases de combustão	7
<b>Tabela 1.6</b> – Comparação da seletividade entre catalisadores	10
<b>Tabela 1.7</b> – Composição química das zeólitas	11
<b>Tabela 1.8</b> – Propriedades físicas das zeólitas	11
<b>Tabela 1.9</b> – Tipos de zeólita Y	12
<b>Tabela 1.10</b> – Principais características do craqueamento térmico e catalítico	24
<b>Tabela 1.11</b> – Características de três tipos de reatores de craqueamento	33
<b>Tabela 2.1</b> – Área superficial e microporosidade dos catalisadores	40
<b>Tabela 2.2</b> – Composição química dos catalisadores	44
<b>Tabela 2.3</b> – Número de sítios ácidos dos catalisadores	45
<b>Tabela 2.4</b> - Parâmetros da equação de Antoine	48
<b>Tabela 2.5</b> - Condições reacionais	49
<b>Tabela 2.6</b> – Relação dos principais produtos de craqueamento catalítico	54
<b>Tabela 2.7</b> – Produtos e seletividades do craqueamento do 1-octeno no STR na massa de 25 mg	67
<b>Tabela 2.8</b> – Produtos e seletividades do craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano no STR na massa de 25 mg	70
<b>Tabela 2.9</b> – Produtos e seletividades do craqueamento do n-octano no STR na massa de 25 mg	72

<b>Tabela 2.10</b> – Valores de energias de ativação e fatores pré-exponenciais na faixa de temperaturas do craqueamento catalítico para o 1-octeno e craqueamento catalítico + térmico para o 2,2,4-trimetil-pentano e o n-octano	76
<b>Tabela 2.11</b> – Valores de energias de ativação e fatores pré-exponenciais na faixa de temperatura do craqueamento catalítico	77
<b>Tabela 2.12</b> – Resumo dos principais resultados experimentais do craqueamento catalítico	87
<b>Tabela 3.1</b> – Calores de adsorção em baixas coberturas na zeólita USY	108
<b>Tabela 3.2</b> – Energias de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) para o isobutano	110
<b>Tabela 3.3</b> – Energias de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) para hidrocarbonetos $\text{C}_8$	111
<b>Tabela 3.4</b> – Etapas reacionais do craqueamento do 1-octeno	112
<b>Tabela 3.5</b> – Códigos dos compostos do mecanismo de reação do 1-octeno	113
<b>Tabela 3.6</b> – Balanço das espécies gasosas e superficiais: 1-octeno	114
<b>Tabela 3.7</b> – Balanço de massa: 1-octeno	115
<b>Tabela 3.8</b> – Propriedades termodinâmicas das espécies gasosas no craqueamento do 1-octeno	116
<b>Tabela 3.9</b> – Entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) das espécies superficiais: 1-octeno	117
<b>Tabela 3.10</b> – Velocidade molecular ( $\text{m s}^{-1}$ ) e entropias translacional e local ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ): 1-octeno	117
<b>Tabela 3.11</b> – Estereoquímica das espécies superficiais: 1-octeno	118
<b>Tabela 3.12</b> – Entropia das espécies superficiais ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ): 1-octeno	118
<b>Tabela 3.13</b> – Equações para determinação das constantes	119
<b>Tabela 3.14</b> – Constantes de equilíbrio e constantes cinéticas para as etapas de reação do 1-octeno para o catalisador STR na massa de 25 mg	119
<b>Tabela 3.15</b> – Grupos de reações do mecanismo do 1-octeno	120

<b>Tabela 3.16</b> – Grupos de reações utilizados para o cálculo teórico do catalisador STR na massa de 25 mg e conversão de 3,35 % do craqueamento do 1-octeno	122
<b>Tabela 3.17</b> – Taxas de giro ( $s^{-1}$ ) teóricas e experimentais: 1-octeno	122
<b>Tabela 3.18</b> – Etapas reacionais do craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano	125
<b>Tabela 3.19</b> – Códigos dos compostos do mecanismo de reação do 2,2,4-trimetil-pentano	126
<b>Tabela 3.20</b> – Balanço das espécies gasosas e superficiais: 2,2,4-trimetil-pentano	127
<b>Tabela 3.21</b> – Balanço de massa: 2,2,4-trimetil-pentano	128
<b>Tabela 3.22</b> – Propriedades termodinâmicas das espécies gasosas no craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano	129
<b>Tabela 3.23</b> – Entalpia ( $kJ mol^{-1}$ ) das espécies superficiais: 2,2,4-trimetil-pentano	130
<b>Tabela 3.24</b> – Velocidade molecular ( $m s^{-1}$ ) e entropias translacional e local ( $J K^{-1} mol^{-1}$ ): 2,2,4-trimetil-pentano	130
<b>Tabela 3.25</b> – Estereoquímica das espécies superficiais: 2,2,4-trimetil-pentano	131
<b>Tabela 3.26</b> – Entropia das espécies superficiais ( $J K^{-1} mol^{-1}$ ): 2,2,4-trimetil-pentano	131
<b>Tabela 3.27</b> – Constantes de equilíbrio e constantes cinéticas para as etapas de reação do 2,2,4-trimetil-pentano para o catalisador STR na massa de 25 mg	132
<b>Tabela 3.28</b> – Grupos de reações do mecanismo do 2,2,4-trimetil-pentano	133
<b>Tabela 3.29</b> – Grupos de reações utilizados para o cálculo teórico do catalisador STR na massa de 25 mg e conversão de 1,22 % do craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano	134
<b>Tabela 3.30</b> – Taxas de giro ( $s^{-1}$ ) teóricas e experimentais: 2,2,4-trimetil-pentano	135

<b>Tabela 3.31</b> – Etapas reacionais do craqueamento do n-octano	138
<b>Tabela 3.32</b> – Códigos dos compostos do mecanismo de reação do n-octano	139
<b>Tabela 3.33</b> – Balanço das espécies gasosas e superficiais: n-octano	139
<b>Tabela 3.34</b> – Balanço de massa: n-octano	140
<b>Tabela 3.35</b> – Propriedades termodinâmicas das espécies gasosas no craqueamento do n-octano	141
<b>Tabela 3.36</b> – Entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) das espécies superficiais: n-octano	142
<b>Tabela 3.37</b> – Velocidade molecular ( $\text{m s}^{-1}$ ) e entropias translacional e local ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ): n-octano	142
<b>Tabela 3.38</b> – Estereoquímica das espécies superficiais: n-octano	143
<b>Tabela 3.39</b> – Entropia das espécies superficiais ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ): n-octano	143
<b>Tabela 3.40</b> – Constantes de equilíbrio e constantes cinéticas para as etapas de reação do n-octano para o catalisador STR na massa de 25 mg	144
<b>Tabela 3.41</b> – Grupos de reações do mecanismo do n-octano	145
<b>Tabela 3.42</b> – Grupos de reações utilizados para o cálculo teórico do catalisador STR na massa de 25 mg e conversão de 0,65 % do craqueamento do n-octano	146
<b>Tabela 3.43</b> – Taxas de giro ( $\text{s}^{-1}$ ) teóricas e experimentais: n-octano	147
<b>Tabela 3.44</b> – Resumo dos principais resultados da modelagem do craqueamento catalítico	149

# NOMENCLATURA

## LETRAS LATINAS

A	Fator pré-exponencial
A, B e C	Parâmetros da equação de Antoine
$a_m$	Área da seção transversal da molécula adsorvida ( $\text{m}^2 \text{molécula}^{-1}$ )
C	Constante (área BET)
$\Delta C_{p,m,ij}$	Varição da capacidade calorífica da espécie na temperatura de reação ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
$E_{\beta,SS}$	Energia de ativação para cisão- $\beta$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$E_A$	Energia de ativação aparente ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$E_{ads}$	Energia de adsorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$E_{ads}$	Energia de ativação para adsorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$E_H$	Energia de ativação para a transferência de hidrogênio ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$E_{init,CH_4}$	Energia de ativação para iniciação com formação de metano ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$E_{init,H_2}$	Energia de ativação para iniciação com formação de hidrogênio ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$E_{iso,não-ramif.}$	Energia de ativação para isomerização sem ramificação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$E_{iso,ramif.}$	Energia de ativação para isomerização com ramificação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$F_{loc}$	Fração da entropia local
h	Constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ )
$H_{olefina}$	Entalpia de formação da olefina em fase gasosa ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$H_{superficial}$	Entalpia das espécies superficiais ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\Delta H_{f,ij}^\circ$	Entalpia de formação da espécie na temperatura de 298 K ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta H_3$	Varição de entalpia na adsorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\Delta H_j$	Varição de entalpia de cada etapa de reação ( $\text{J mol}^{-1}$ )
k	Constante da taxa de Arrhenius ( $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$ )
$K_A$	Constante da taxa de reação ( $\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ )
$k_B$	Constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )
$k_H$	Constante da taxa de reação da transferência de hidrogênio ( $\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ )
$k_{i,dir}$	Constante cinética direta ( $\text{Pa s}^{-1}$ )
$K_{j,eq}$	Constante de equilíbrio termodinâmico

$k_{j,rev}$	Constante cinética reversa ( $\text{Pa s}^{-1}$ )
$L_{ij}$	Espécies superficiais encontradas para cada grupo de reações
$[L]$	Número de sítios ativos totais
$m_A$	Massa molecular ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$m_{cat}$	Massa de catalisador (kg)
$n$	Número de mols
$N_a$	Número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$ moléculas $\text{mol}^{-1}$ )
$N_c$	Número de átomos de carbono na molécula
$N_q$	Número de átomos de carbono quirais
$P$	Pressão de vapor (bar)
$p/p_0$	Pressão relativa
$P_{reagente}^0$	Pressão parcial do reagente (Pa)
$r_{reagente}$	Taxa de reação do reagente ( $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$ )
$r_{T_n}$	Taxa de reação de um grupo de reações
$R$	Constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$S$	Entropia de uma molécula ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
$S_{gás}$	Entropia padrão correspondente à espécie gasosa ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
$S_{loc}$	Entropia local ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
$S_{produto}$	Seletividade ao produto (%)
$S_{superfície}$	Entropia das espécies superficiais ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
$S_{trans,3D}$	Entropia translacional 3D da espécie gasosa ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
$S_{total}$	Entropia total ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
$\Delta S^\ddagger$	Varição de entropia relacionada à formação do complexo ativo ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
$\Delta S_{ij}^\circ$	Entropia da espécie na temperatura de 298 K ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
$\Delta S_j$	Varição de entropia ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
$t$	Espessura da multicamada (angstroms)
$T$	Temperatura (K)
$T_{amb}$	temperatura ambiente (K)
$V_a$	Quantidade de gás adsorvida ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ )
$V_m$	Capacidade da monocamada ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ )
$V_{NCPT}$	Volume molar de um gás ideal em condições normais de temperatura e pressão ( $2,2414 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$X_{reagente}$	Conversão de reagente

## LETRAS GREGAS

$\alpha_H$	Inclinação do ajuste linear
$\Omega$	Número de configurações distintas de um composto
$\sigma_s$	Número de simetria da molécula
$\bar{v}$	Velocidade molecular média ( $\text{m s}^{-1}$ )
$v_{\text{total}}^0$	Fluxo volumétrico total na entrada do reator ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )

## SÍMBOLOS

*	Sítios ácidos de Lewis
[*]	Número de sítios ativos vazios
H*	Sítios ácidos de Brønsted

## ABREVIATURAS LATINAS

ca.	<i>Circa</i> (aproximadamente)
e.g.	<i>Exemplia gratia</i> (por exemplo)
i.e.	<i>Id est</i> (isto é)

## SIGLAS

AMDIS	<i>Automated Mass Spectral Deconvolution Mass &amp; Identification System</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BAS	<i>Brønsted acid site</i> / Sítios ácidos de Brønsted
BET	Metodologia de área superficial de Brunauer-Emmett-Teller
CAS	<i>Chemical Abstract Service</i>
CTO	<i>Catalyst-to-oil ratio</i> / Razão catalisador-óleo
CTR	Com terras raras
CTR-E	Valores experimentais para o catalisador CTR
CTR-T	Valores teóricos para o catalisador CTR
DCR	<i>Davison Circulating Riser</i> / <i>Riser</i> de Recirculação Davison
DFT	<i>Density Functional Theory</i>

FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking / Craqueamento Catalítico Fluído</i>
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy / Espectroscopia de Infravermelho
GC/MS	Cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrômetro de massa
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HCO	Gás pesado de craqueamento
HY	Zeólita Y após substituição de íons Na <sup>+</sup> com NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
LCO	Gás leve de craqueamento
MAT	<i>Microactivity Test / Teste de Microatividade</i>
MD	<i>Micro Downer</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PAC <sup>RC</sup>	<i>PETROBRAS Advanced Converter for Resid Cracking</i>
REUSY	Zeólita Y ultra-estável con terras raras
REY	Zeólita Y con terras raras
STR	Sem terras raras
STR-E	Valores experimentais para o catalisador STR
STR-T	Valores teóricos para o catalisador STR
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector / Detector de Condutividade Térmica</i>
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis / Análise Termogravimétrica</i>
THC	<i>Total Hydrocarbon Content</i>
TOR	<i>Turnover rate (s<sup>-1</sup>) / Taxa de giro (s<sup>-1</sup>)</i>
TPD	Dessorção à Temperatura Programada
USY	Zeólita Y ultra-estável
WHSV	<i>Weight hourly space velocity (s<sup>-1</sup>)</i>
XRD	<i>X-ray Diffraction / Difração de Raios-X</i>
XRF	<i>X-ray Fluorescence / Fluorescência de Raios-X</i>
ZSM-5	Zeólita <i>Soconi Mobil</i>

# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **1.1. Introdução**

No processo de refino do petróleo, o craqueamento catalítico fluído (FCC – *Fluid Catalytic Cracking*) é utilizado para adequar a produção à demanda de produtos, ou seja, aumentar a produção de gasolina com alta octanagem e GLP (olefínico), através da utilização do resíduo pesado (carga) proveniente das colunas de destilação de petróleo cru à pressão atmosférica e a vácuo (RAWET, 1998). O processo de craqueamento catalítico ocorre na presença de um catalisador que promove a quebra das moléculas de cadeias carbônicas longas para moléculas menores e aumenta a seletividade aos produtos desejados. O catalisador possui na sua formulação dois componentes principais, a zeólita e a matriz. Estes componentes abrangem uma ampla variedade de materiais que são utilizados de acordo com as necessidades de cada refinaria.

### **1.2. Objetivo**

Dada a importância do processo de craqueamento catalítico, a PETROBRAS está desenvolvendo projetos para o estudo das reações na superfície dos catalisadores utilizados na empresa. O projeto inclui o estudo de craqueamento de hidrocarbonetos pesados através de métodos estatísticos, modelagem e simulação da carga utilizada na refinaria e o estudo do craqueamento de moléculas modelo <sup>[1]</sup> em laboratório e modelagem através de teorias cinéticas.

Este trabalho faz parte deste projeto e o principal objetivo é desenvolver o estudo experimental em laboratório e a modelagem micro-cinética de moléculas modelo com oito átomos de carbono, previamente selecionadas pela equipe de

---

<sup>[1]</sup> Uma “molécula modelo” geralmente é um composto isolado, intimamente ligado ao assunto em estudo, cujas propriedades estruturais e químicas são conhecidas.

trabalho, sendo: n-octano, 1-octeno e 2,2,4-trimetil-pentano (hidrocarbonetos C<sub>8</sub>). O estudo experimental do craqueamento catalítico com o uso de moléculas modelo de hidrocarbonetos na superfície dos dois catalisadores comerciais será feito em reator de leito fixo em escala laboratorial para a determinação das conversões de reagente, seletividades aos produtos de reação, taxas de giro e energias de ativação aparente.

A modelagem micro-cinética será desenvolvida através da determinação de mecanismos de reações baseados nos dados experimentais e no desenvolvimento de equações cinéticas através das teorias da colisão e do estado de transição e também nas propriedades termodinâmicas dos compostos. Os valores de taxas de giro obtidos experimentalmente serão comparados com os valores de taxas de giro obtidos através da modelagem micro-cinética. Ao final, por este trabalho estar baseado em estudos experimentais e a modelagem ser fundamentada em teorias cinéticas, ele servirá como base de comparação e de validação de dados obtidos em outros trabalhos envolvidos no projeto da PETROBRAS.

### **1.3. Petróleo**

O petróleo é um combustível fóssil não renovável que corresponde a 42% do total do consumo energético brasileiro, Tabela 1.1 (Balanço Energético Nacional / Ministério de Minas e Energia – MME – 2007), utilizado como fonte de energia e como matéria-prima para a indústria petroquímica. O petróleo é constituído principalmente por hidrocarbonetos (83 a 87% em carbono e 11 a 15% em hidrogênio), tendo também produtos como o nitrogênio (0 a 0,5), enxofre (0 a 6%) e oxigênio (0 a 3,5%) (SHEREVE e BRINK, 1997). Os hidrocarbonetos estão presentes no petróleo na forma de parafinas, naftênicos e aromáticos; incluindo também as olefinas obtidas como produto da desidrogenação de parafinas e naftênicos (GARY e HANDWERK, 1994). Na mistura, a proporção destes hidrocarbonetos e das impurezas é variável, dependendo da região de extração do petróleo cru.

**Tabela 1.1 – Matriz energética brasileira**

<b>Fonte</b>	<b>Porcentagem (%)</b>
Petróleo e derivados	37,7
Biomassa	30,2
Hidráulica e eletricidade	14,8
Gás natural	9,6
Carvão mineral	6,0
Urânio	1,6

Fonte: Balanço Energético Nacional / Ministério de Minas e Energia – MME – 2007 (Ano base 2006)

Para obtenção dos derivados do petróleo (Tabela 1.2), os processos de refino geralmente utilizados são destilação primária, destilação a vácuo, visco-redução, craqueamento térmico, craqueamento catalítico, reforma catalítica, craqueamento retardado, hidrocrackeamento, desasfaltação a solvente, tratamento de derivados, hidrogenação catalítica e fundo de barril.

**Tabela 1.2 – Produção nacional de derivados de petróleo**

<b>Derivado</b>	<b>Porcentagem (%)</b>
Diesel	38,5
Gasolina	17,0
GLP	8,4
Nafta	8,6
Óleo combustível	8,5
Outros	19,0

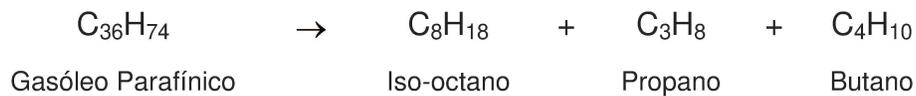
Fonte: Balanço Energético Nacional / Ministério de Minas e Energia – MME – 2007 (Ano base 2006)

#### **1.4. Craqueamento Catalítico**

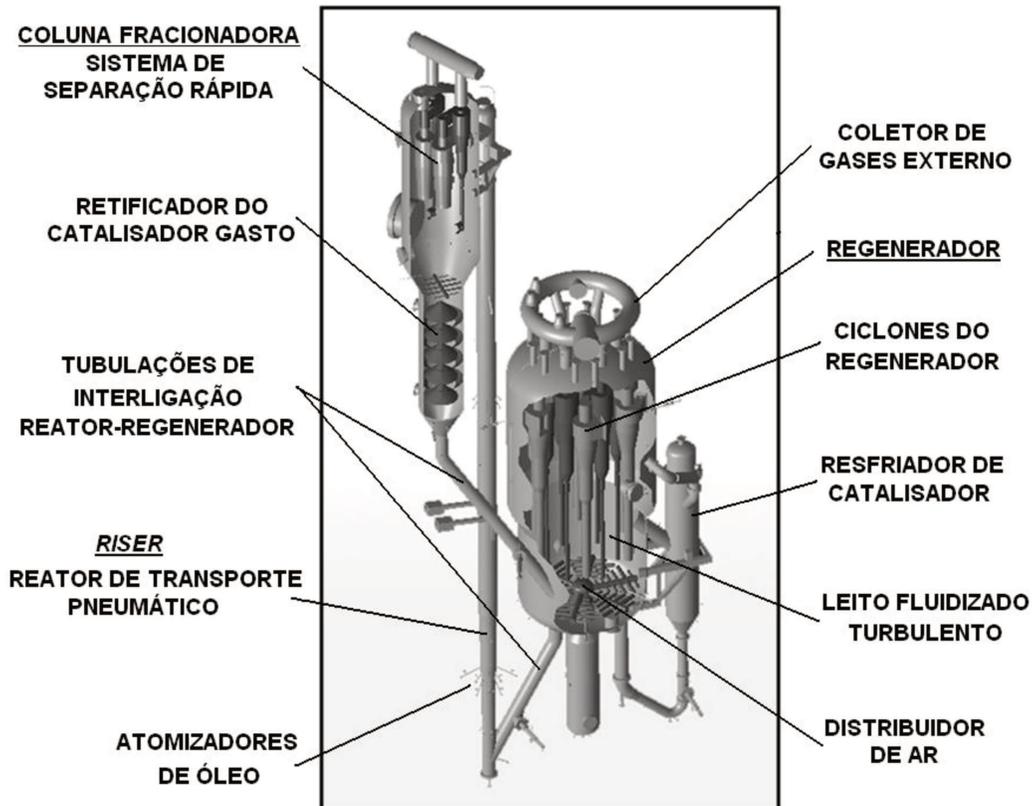
O início do processamento do petróleo acontece através de destilações à pressão atmosférica e a vácuo que fornecem produtos como gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, querosene, óleo diesel e óleo combustível. No entanto, a produção proveniente dos processos de destilação não possui uma distribuição de produtos adequada à demanda do mercado. Há um excesso de produtos pesados,

como o óleo combustível e falta de produtos como a gasolina, GLP, óleo diesel; tendo um agravante, a octanagem da gasolina obtida por destilação direta é baixa (RAWET, 1998). Outro aspecto do processo é a geração de resíduo de compostos pesados no fundo das torres de destilação que não possuem valor comercial.

Uma alternativa para a adequação dos produtos é a utilização do craqueamento catalítico fluído. Este processo é utilizado nas refinarias modernas para a conversão de produtos pesados em produtos mais leves, de maior valor agregado. Por exemplo, a produção de gasolina (iso-octano) e gás de cozinha (propano + butano) a partir do craqueamento catalítico dos gasóleos.



Os principais equipamentos que compõem a Unidade de Craqueamento Catalítico Fluído são o reator (tipo *riser*), a coluna fracionadora e o regenerador (Figura 1.1).



**Figura 1.1** – Exemplo de um FCC: PAC<sup>RC</sup> – PETROBRAS  
(PETROBRAS Advanced Converter for Resid Cracking)

*(i) Riser*

É o reator onde acontece a reação de craqueamento da carga de hidrocarbonetos pesados (resíduo) proveniente do processo de destilação fracionada do petróleo cru na presença do catalisador pré-aquecido, em leito fluidizado, tal que as partículas e os produtos sejam conduzidos de modo ascendente para o topo. Durante a operação da unidade, a carga (resíduo de gasóleo pesado com pontos de ebulição entre 545 – 845 K) é inicialmente aquecida (475 – 625 K) e injetada na base do riser em fase líquida, Tabela 1.3 (RAWET, 1998). A carga é atomizada (*nozzles*) e entra em contato com o catalisador previamente aquecido (945 – 995 K) vindo do regenerador.

**Tabela 1.3 – Caracterização da carga de FCC (URFCC da Recap)**

Propriedade	Método	Valor
D20/4	ASTM D4052	0,9533
°API		16,3
Enxofre (%p)	ASTM D2622	0,52
<b>Destilação Simulada (K)</b>	ASTM D2887	
PIE		494
5%		593
10%		642
30%		729
50%		805
70%		895
RCR	ASTM 524	280
Pt° Anilina (K)	ASTM D611	366,6
N total (ppm)	ANTEK	5653
N básico (ppm)	UOP-269	1753
<b>NMRC13</b>		
Carbono – Aromático		22,3
Carbono – Saturado		77,7
Relação C/H		0,56
Fator de aromaticidade		0,23

Fonte: BAPTISTA et al., 2002

A temperatura do catalisador promove a vaporização da carga e a reação de craqueamento é iniciada. O craqueamento da carga ocorre ao longo do *riser*,

onde acontece uma expansão da corrente de gases devido ao aumento do número de mols, o que gera um aumento na velocidade, que pode chegar a  $7,5 \text{ m s}^{-1}$  (COSTA et al., 2004). O tempo de contato entre o catalisador e a carga é de 1 a 3 segundos (WILSON, 1997). A distribuição do catalisador dentro do *riser* apresenta duas fases; a densa que fica localizada na parte inferior do *riser* na forma de uma camada em movimento turbulento (como um líquido em ebulição) contendo alta concentração de partículas sólidas com uma densidade da ordem de  $0,3 \text{ g cm}^{-3}$ ; e a fase diluída onde a concentração de catalisador diminui gradualmente com o aumento da altura do *riser*. A maior conversão no craqueamento catalítico ocorre na fase densa (DECROOCCQ, 1984).

(ii) *Coluna Fracionadora*

A coluna fracionadora recebe os vapores dos produtos que são separados por ponto de ebulição. Quando atingem o topo, os vapores dos produtos entram na coluna fracionadora, os gasóleos craqueados mais pesados são retirados pelas saídas laterais e os vapores de gasolina craqueada e hidrocarbonetos gasosos são retirados pela parte superior. No fundo da coluna permanecem as frações mais pesadas para serem recicladas. Por exemplo, na Tabela 1.4 é mostrado o perfil dos produtos obtidos no craqueamento catalítico da Refinaria de Capuava (Recap).

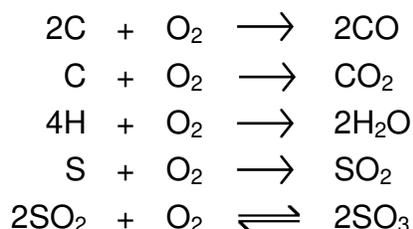
**Tabela 1.4 – Rendimento de produtos no RFCC**

	<b>Rendimento (%p)</b>
CONVERSÃO	69
G. C.	4
GLP	15
NAFTA	40
LCO	16
HCO	15
COQUE	10

Fonte: BAPTISTA et al., 2002

*(iii) Regenerador*

O regenerador recebe o catalisador utilizado no riser e separado nos ciclones para queimar o coque formado em sua superfície e deixá-lo em condições adequadas para entrar novamente no processo. O regenerador também fornece energia (da combustão do coque) para a vaporização da carga no momento da injeção e recebe uma quantidade de catalisador novo para manter a atividade catalítica no processo. O catalisador usado passa para o regenerador onde sofre a combustão do coque formado na superfície. As reações básicas de combustão que ocorrem no regenerador são (WILSON, 1997):



Além das reações de combustão no regenerador, acontece outra reação que não envolve oxigênio livre:



O gás efluente de combustão geralmente é conduzido para caldeiras de geração de vapor de água sob alta pressão (SHREVE e BRINK, 1997). Na Tabela 1.5 é mostrada a composição dos gases de combustão (percentagem molar em base seca).

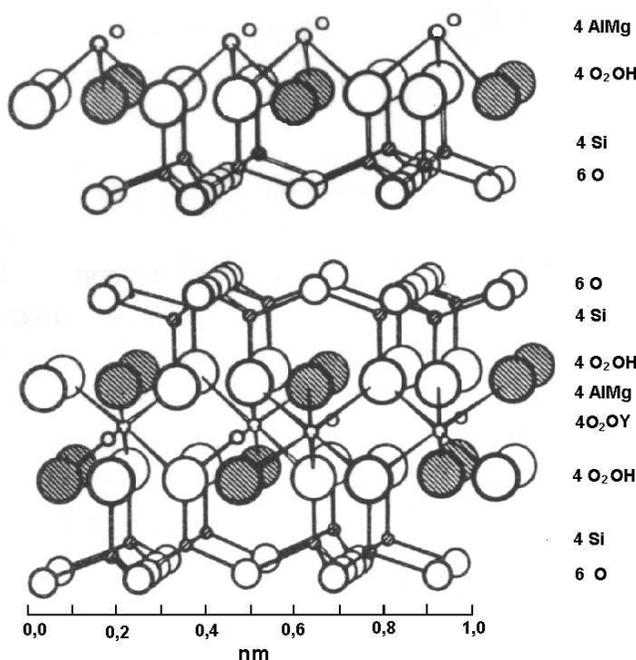
**Tabela 1.5 – Composição dos gases de combustão**

<b>Compostos</b>	<b>Combustão Completa (%)</b>	<b>Combustão Parcial (%)</b>
Oxigênio	2	-
Monóxido de Carbono	0,05	6
Dióxido de Carbono	16	12
Nitrogênio	82	82

Fonte: WILSON, 1997.

## 1.5. Catalisadores FCC

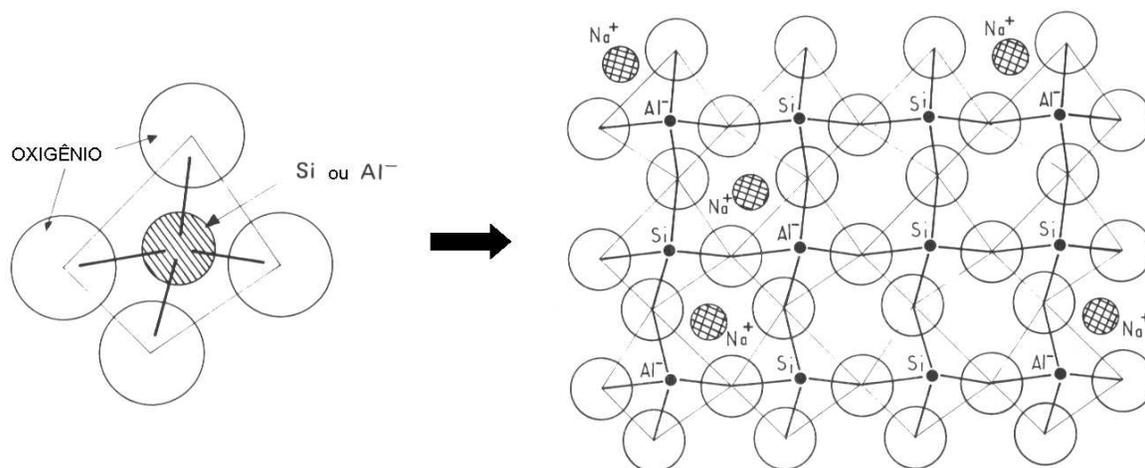
O primeiro catalisador utilizado no craqueamento catalítico foi a argila natural do tipo bentonita, cujo componente principal é a montmorilonita  $[\text{Na}_{0.66}[\text{Al}_{3.34}\text{Mg}_{0.66}\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4]$  (DECROOCQ, 1984). O material caracteriza-se por apresentar uma camada de molécula de água com um espaçamento de 1,25 nm sob condições normais e quando desidratado tem um espaçamento de 0,96 nm (BRECK, 1974). A desvantagem do uso das argilas naturais são suas impurezas (e.g., ferro) que causam uma desativação acelerada do catalisador através do envenenamento da superfície por derivados de enxofre (Figura 1.2).



**Figura 1.2** – Estrutura química da montmorilonita (BRECK, 1974)

As argilas naturais foram substituídas por catalisadores sintéticos. O primeiro foi o catalisador constituído por sílica-alumina ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), desenvolvido em 1940 nos laboratórios da *Houdry Process Corporation*. A estrutura cristalina da sílica-alumina é tetraédrica, com os átomos de oxigênio dispostos em cada vértice e o átomo tetravalente de sílica ou trivalente de alumínio localizado no centro do tetraedro. Os tetraedros unem-se para formar uma estrutura tridimensional

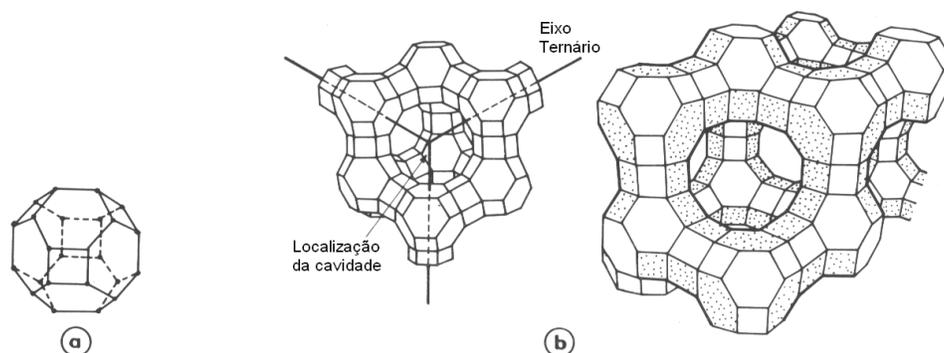
complexa, agrupados através dos átomos de oxigênio (Figura 1.3). Este material possui uma alta estabilidade nas condições de operação contínua, regeneração e reciclo, apresentando também estabilidade térmica e mecânica. Além disso, contém poucas impurezas e um caráter ácido acentuado que promove a produção de gasolina com maior octanagem.



**Figura 1.3** – Estrutura cristalina da sílica-alumina (DECROOCCQ, 1984)

A terceira fase do desenvolvimento de catalisadores para FCC ocorreu em 1962, com a descoberta das zeólitas <sup>[2]</sup> que possuem uma estrutura cristalina de sílica-alumina com uma função ácida que a torna um catalisador sólido específico. O que diferencia a zeólita dos outros tipos de sílica (e.g., sílica amorfa) é a sua estrutura aberta, altamente porosa, constituída por uma rede de blocos tetraédricos arranjados tridimensionalmente, repleta de canais hexagonais interligados por túneis. Algumas zeólitas ocorrem naturalmente (e.g., faujasita e mordenita), mas as sintéticas são as que apresentam maior atividade para o craqueamento catalítico (e.g., zeólitas X e Y). A estrutura base dessas zeólitas é chamada de sodalita (Figura 1.4).

<sup>[2]</sup> O nome zeólita significa “pedra fervente” e foi dado pelo mineralogista Barão Axel Cronstedt, que observou que certas pedras espumavam e borbulhavam pelo aquecimento (ATKINS e LORETTA, 2001).



**Figura 1.4** – Estrutura cristalina da zeólita (DECROOCCQ, 1984). **(a)** Sodalita: os ápices do octaedro cúbico truncado são os sítios ocupados por átomos de silício ou átomos de alumínio; os átomos de oxigênio situados nas extremidades não estão representados na Figura. **(b)** Estrutura tridimensional da zeólita natural faujasita

As vantagens dos catalisadores a base de zeólitas em relação aos catalisadores de sílica-alumina são a alta atividade, maior rendimento de gasolina contendo grande percentagem de hidrocarbonetos parafínicos e aromáticos, menor rendimento de coque, maior produção de isobutano e capacidade de altas conversões sem ocorrer o craqueamento. A diferença do craqueamento catalítico utilizando zeólitas em relação ao catalisador sílica-alumina pode ser observada na Tabela 1.6 (GARY e HANDWERK, 1994).

**Tabela 1.6** – Comparação da seletividade entre catalisadores

	Sílica-alumina	Zeólita
Coque (%p)	4	4
Conversão (%vol)	55	65
C5+ gasolina (%vol)	38	51
C3- gás (%p)	7	6
C4's (%vol)	17	16

Fonte: GARY e HANDWERK, 1994

As zeólitas apresentam uma estrutura estável, rígida e se diferenciam em sua composição química (Tabela 1.7) e propriedades físico-químicas (Tabela 1.8)

devido aos métodos de síntese; ao tipo e distribuição de cátions utilizados para manter a neutralidade elétrica da superfície; e a razão e ordenação da Si-Al na estrutura cristalina dos sólidos (BRECK, 1974).

**Tabela 1.7 – Composição química das zeólitas**

COMPOSIÇÃO QUÍMICA			
Material	Fórmula Típica do Óxido	Composição Típica da Cella Unitária	Razão Si/Al
Faujasita	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}[(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}] \cdot 235\text{H}_2\text{O}$	2,1 – 2,3
Zeólita X	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	1,0 – 1,5
Zeólita Y	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$	1,5 – 3,0

Fonte: BRECK, 1974 e DECROOQ, 1984

**Tabela 1.8 – Propriedades físicas das zeólitas**

Material	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Volume de Poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diâmetro (nm) de Abertura de Acesso à Cavidade
Faujasita	1,31	0,35	
Zeólita X	1,31	0,36	0,8 – 1,0
Zeólita Y	1,30	0,35	

Fonte: DECROOQ, 1984

O cátion sódio ( $\text{Na}^+$ ) é comumente utilizado para a compensação de carga das superfícies de zeólitas. No entanto, o sódio promove a diminuição da atividade catalítica. Desta forma, após a estabilização da superfície das zeólitas, o sódio geralmente é retirado por substituição com amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) dando lugar a formação das zeólitas do tipo HY ou na sequência o hidrogênio é substituído por íons cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ), lantânio ( $\text{La}^{+3}$ ) ou outras terras raras. No craqueamento catalítico, outras propriedades também são importantes, tais como, a alta densidade específica de sítios ativos, a estabilidade térmica, estabilidade hidrotérmica, tamanho dos poros, distribuição de sítios ácidos de Lewis e sítios ácidos de Brønsted (ARRIBAS et al., 1987).

Um dos processos mais utilizados para aumentar a estabilidade térmica da zeólita Y é a desaluminização, que consiste em um tratamento térmico com vapor de água a 1060 K por cinco horas em leito fixo, após o tratamento a vapor a

zeólita Y é chamada de zeólita Y ultra-estável (USY) (COSTA et al., 2004). Neste processo as ligações alumínio-oxigênio são quebradas pelo vapor e os átomos de alumínio são expelidos da estrutura da zeólita formando mesoporos. O vazio resultante da saída do alumínio é preenchido pela inserção de  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , caso o espaço não seja preenchido a estabilidade estrutural da zeólita fica limitada (TONETTO et al., 2004).

De acordo com ARRIBAS et al. (1987), a desaluminização da zeólita Y também pode ser obtida através dos métodos de lixiviação ácida, do tratamento com  $\text{SiCl}_4$  e da calcinação da zeólita em leito profundo. Porém, em todos os casos o controle da razão Si/Al da estrutura é o fator mais importante para o controle da atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores, porque é a razão Si/Al que determina a densidade dos sítios ácidos. Segundo KEUHNE et al. (1998) a taxa de giro (TOR – *turnover rate*) do craqueamento do 2-metil-pentano em zeólita USY desaluminizada quimicamente foi cinco vezes maior que na zeólita HY, mas a taxa de craqueamento para a zeólita desaluminizada pelo método vapor apresentou uma taxa 80 vezes maior do que na zeólita HY. Algumas variações da zeólita Y são mostradas na Tabela 1.9 com seus atributos mais relevantes no craqueamento catalítico.

**Tabela 1.9 – Tipos de zeólita Y**

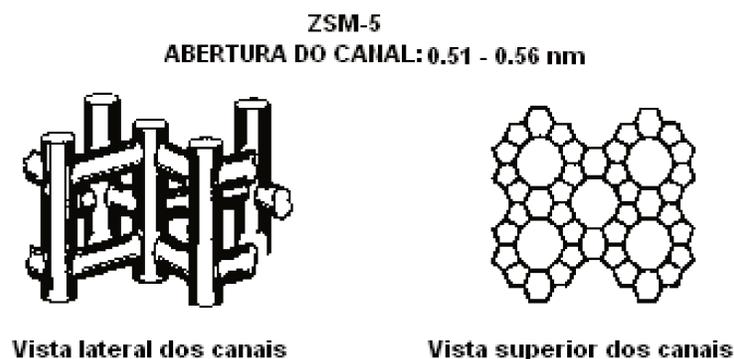
<b>Tipo de zeólita Y</b>	<b>Atributos</b>
Zeólita Y com terras raras (REY)	Maior rendimento de gasolina
Zeólita Y ultra estável (USY)	Maior octano, baixa transferência de H, melhor seletividade ao coque (resíduo)
Zeólita USY com terras raras (RE USY)	Balanco gasolina-octano, melhor seletividade ao coque

Fonte: GARY e HANDWERK, 1994

Outra zeólita muito utilizada como catalisador no craqueamento de hidrocarbonetos é a ZSM-5: *Zeolite Socony Mobil*, também conhecida como pentasil (Figura 1.5), material desenvolvido em 1965 pelos cientistas da *Mobil Oil Corporation* foi colocado em operação em uma unidade industrial de craqueamento em 1983. Naquela época, os incentivos encontrados no mercado

para o uso desta zeólita eram a eliminação do chumbo utilizado para aumentar a octanagem da gasolina, produção de gasolina com baixos teores de enxofre, olefinas e aromáticos e aumento da demanda de produção de propileno (ADEWUYI et al., 1995 e DEGNAN et al., 2000).

A zeólita ZSM-5 caracteriza-se pela estrutura tri-dimensional de poros com uma topologia MFI que consiste em anéis de 10 componentes que formam canais retilíneos de  $0,53 \times 0,56$  nm que interceptam em ângulos bem definidos com canais senoidais de  $0,51 \times 0,55$  nm. Esta zeólita geralmente possui uma quantidade maior de silício quando comparada com a zeólita Y, a razão Si/Al varia de 10 a  $\infty$  o que requer o uso de um agente direcionador de estrutura (e.g., íons tetrapropilamônio, TPA) durante a síntese (KOKOTAILO, 1978; ISMAIL et al., 2006 e *DATABASE OF ZEOLITE STRUCTURES*: <http://www.iza-structure.org/databases/>).



**Figura 1.5 – Estrutura da zeólita ZSM-5**

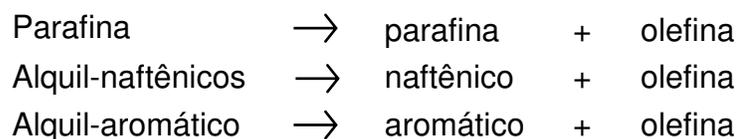
As aplicações mais relevantes da zeólita ZSM-5 estão nas reações de craqueamento, hidrocraqueamento, isomerização, alquilação e reforma (ISMAIL et al., 2006). A função da ZSM-5 é aumentar a octanagem da gasolina e a produção de olefinas leves porque possui uma abertura de poro bem inferior a zeólita Y o que restringe a difusão de moléculas com diâmetro molecular crítico superior a 0,6 nm (BASF Catalysts: <http://www.refiningonline.com/engelhardkb>). Além de controlar o acesso dos hidrocarbonetos aos poros, a zeólita ZSM-5 apresenta

sítios ácidos de Brønsted necessários para o craqueamento dos hidrocarbonetos e não catalisa a formação de coque com a mesma taxa observada para a zeólita Y.

## 1.6. Reações de Craqueamento

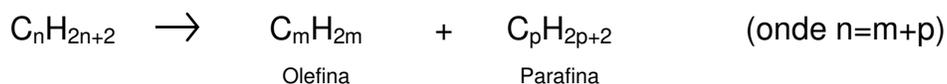
### 1.6.1. Catalítico

As reações de craqueamento (ruptura de ligações C-C) geralmente acontecem sobre os sítios ativos ácidos de superfícies sólidas (e.g., zeólitas HY, REY, USY, REUSY, ZSM-5) a partir da formação de carbocátions que apresentam um caráter de estabilidade descendente em função das ligações C-H, e.g. terciário > secundário > primário > etil > metil (VENUTO e HABIB, 1979). Os produtos formados pelo craqueamento catalítico são o resultado de reações primárias e secundárias. As reações primárias envolvem a quebra inicial de ligações C-C e a imediata neutralização do carbocátion (GARY e HANDWERK, 1994). As reações primárias podem ser representadas da seguinte forma:

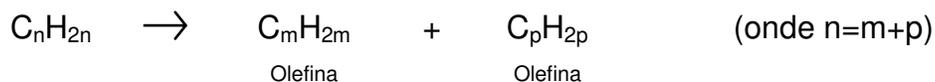


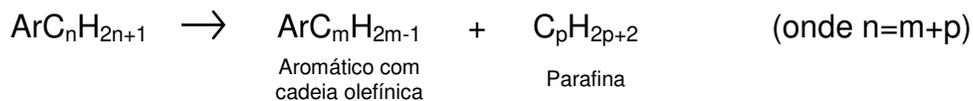
Segundo GATES et al. (1979), as reações de craqueamento são endotérmicas e favorecidas termodinamicamente por altas temperaturas. Mais especificamente, as possíveis reações envolvidas no craqueamento são:

#### 1. Quebra de parafinas para produzir olefinas e parafinas menores:

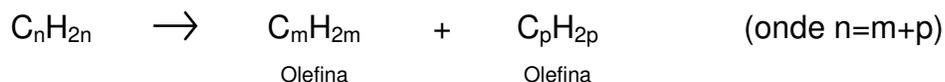


#### 2. Quebra de olefinas para produzir olefinas menores:

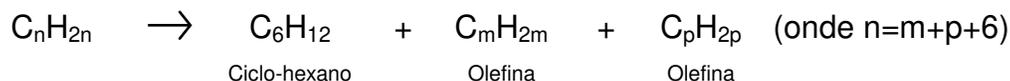


**3. Desalquilação de alquil-aromáticos:****4. Quebra da ramificação do composto aromático:**

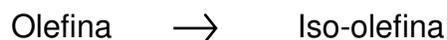
Aromáticos não substituídos (aromáticos sem grupos alquila) podem sofrer uma quebra lenta nas condições operacionais de um processo industrial de craqueamento devido à estabilidade do anel aromático.

**5. Quebra de naftênicos (ciclo-parafinas) para produzir olefinas:**

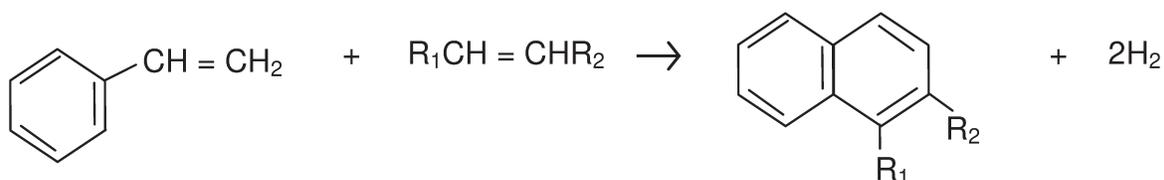
Se a ciclo-parafina contém um anel ciclo-hexano, o anel não sofre abertura:



No processo de craqueamento catalítico, as reações secundárias que ocorrem após as etapas de quebra inicial das ligações C-C são importantes na determinação da composição do produto final. Essas reações incluem:

**6. Transferência de hidrogênio:****7. Isomerização:****8. Transferência do grupo alquila:**

## 9. Reações de condensação:



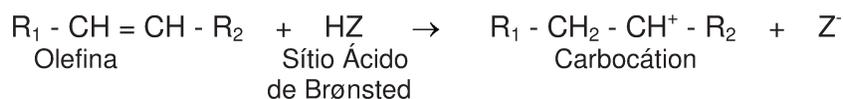
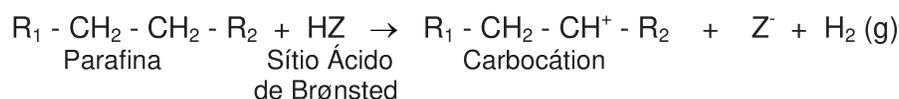
## 10. Desproporcionamento a olefinas de baixo peso molecular:



Apesar do mecanismo básico de reações, a forma e a resposta de craqueamento catalítico diferem muito em relação aos vários tipos de hidrocarbonetos presentes na carga e à formação de coque na superfície do catalisador. Visando o entendimento desses processos, vários estudos foram realizados, utilizando moléculas modelo (e.g., parafinas, olefinas, aromáticos) sobre zeólitas em diversas condições experimentais o que permite destacar algumas conclusões, como descritas a seguir.

As parafinas lineares caracterizam-se por apresentar alta produção de hidrocarbonetos C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub>. A taxa de reação e os produtos são determinados pelo tamanho e estrutura das parafinas e a isomerização para hidrocarbonetos ramificados e aromáticos são resultantes de reações secundárias envolvendo olefinas (GARY e HANDWERK, 1994). A reação de craqueamento de parafinas lineares na faixa de temperaturas de 675 a 775 K sobre a zeólita HY ocorre preferencialmente nos sítios ácidos de Brønsted <sup>[3]</sup>, que são capazes de craquear

<sup>[3]</sup> A acidez de Brønsted é marcante nos mecanismos envolvendo craqueamento ou hidrocrackeamento de hidrocarbonetos, dois dos processos mais importantes da indústria de refino de petróleo. O grupo doador de prótons é usualmente representado de forma simplificada como um H<sup>+</sup> ligado a um átomo de oxigênio (-OH) em superfícies de óxidos, e é chamada de sítios ácidos de Brønsted ou BAS (*Brønsted acid site*). Nestes materiais os grupos básicos são os íons oxigenados (O<sup>-</sup>) resultantes da dissociação do próton ou gerados por desidratação de duas hidroxilas terminais (X-OH + X-OH → X-O<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O) (MORENO e RAJAGOPAL, 2009). A seguir é mostrado um exemplo da formação de um carbocátion por protonação de uma parafina e uma olefina em sítios ácidos de Brønsted:



a parafina e isomerizar o produto inicial da parafina através da formação de carbocátions. A quebra inicial do carbocátion produz uma parafina em fase gasosa e a dessorção do carbocátion produz uma olefina em fase gasosa. Os sítios ácidos de Lewis <sup>[4]</sup> também são capazes de realizar os dois processos, mas foi observado que os sítios ácidos de Brønsted são mais importantes para o craqueamento de parafinas lineares (ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1989). A formação de hidrogênio molecular geralmente não ocorre nas reações de craqueamento de parafinas lineares (ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1988b; CORMA et al., 1985a e 1985b).

A influência do tamanho da cadeia carbônica foi estudada através do craqueamento de parafinas lineares (C<sub>8</sub> – C<sub>16</sub>) sobre a zeólita HY e foi observado que a razão parafina/olefina foi próxima da unidade para o craqueamento do n-octano e excedeu a unidade para as parafinas menores. Com o aumento da cadeia carbônica da parafina ocorre um decréscimo da razão parafina/olefina. As olefinas são mais fortemente adsorvidas que as parafinas. Isto é, as parafinas lineares de cadeias longas são inibidas pela adsorção competitiva das olefinas (ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1987a e 1987b).

A influência da temperatura na formação dos produtos foi estudada considerando a parafina n-hexadecano (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) sobre a zeólita HY a 575 e 675 K. Nas duas temperaturas foi observada a formação de produtos na faixa de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>. Na temperatura de 575 K predominou a formação de parafinas e na temperatura de 675 K predominou a formação de olefinas. A diferença na formação de produtos em temperaturas diferentes pode ser explicada pelo fato de acontecer uma maior transferência de hidrogênio em baixas temperaturas (575 K) que resulta na formação de aromáticos insaturados e coque e parafinas saturadas.

<sup>[4]</sup> A acidez de Lewis comumente está associada aos sistemas não próticos resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição através de seus orbitais *d* incompletos, capazes de receber elétrons. Frequentemente estes metais formam catalisadores, homogêneos ou heterogêneos, com a habilidade de processar com eficiência diversas reações químicas (MORENO e RAJAGOPAL, 2009). A seguir é mostrado um exemplo da formação de um carbocátion por protonação de uma parafina em um sítio ácido de Lewis:



Portanto, em baixas temperaturas, o catalisador sofre uma maior perda da atividade catalítica devido à maior desidrogenação do coque formado e não à quantidade absoluta de coque formado na superfície do catalisador, que é a mesma para ambas as temperaturas (ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1988a).

As parafinas ramificadas contêm átomos de hidrogênio nos carbonos terciários e podem reagir na superfície da zeólita HY via processos de cadeia em dois tipos de sítios. O primeiro tipo é o sítio ácido de Brønsted que inicia o craqueamento da parafina ramificada através da formação de carbocátions e a produção de hidrogênio molecular <sup>[5]</sup>, relacionada com a facilidade de retirada do hidrogênio do carbono terciário. O segundo tipo surge pela presença dos carbocátions nos sítios ácidos de Brønsted que agem como sítios ácidos de Lewis na presença do reagente. No caso das parafinas ramificadas, os carbocátions que ocupam os sítios de Brønsted promovem o craqueamento catalítico e no caso das parafinas lineares inibem o craqueamento catalítico (BASSIR e WOJCIECHOWSKI, 1994; ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1989).

Segundo CORMA et al. (1994) o craqueamento catalítico do isobutano (parafina ramificada) sobre os sítios ácidos Brønsted das zeólitas USY, na faixa de temperaturas de 673 a 773 K, acontecem inicialmente através de reações monomoleculares pelo mecanismo de protonação, produzindo carbocátions, metano e hidrogênio molecular. Em seguida, os carbocátions reagem através de reações de propagação de cadeia, via mecanismos de transferência de hidrogênio e outros como alquilação e cisão- $\beta$ . A razão do craqueamento bimolecular/monomolecular diminui com aumento da temperatura. Isto é, a baixas temperaturas a etapa determinante são as reações bimoleculares e a altas temperaturas a etapa determinante são as reações monomoleculares.

As olefinas apresentam taxas de craqueamento mais elevadas que as taxas das parafinas correspondentes e as reações envolvidas compreendem a quebra da ligação carbono-carbono, isomerização, polimerização, saturação,

---

<sup>[5]</sup> Segundo, ABBOT e WOJCIECHOWSKI (1989), durante os processos de craqueamento catalítico, hidrogênio molecular pode ser produzido devido a: reações térmicas; produção de hidrogênio associado à formação de coque e aromáticos; e, desidrogenação resultante da interação de um carbocátion no sítio de Brønsted com um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de carbono terciário de uma parafina ramificada.

aromatização e formação de carbono (GARY e HANDWERK, 1994). É de amplo conhecimento que a adsorção de reagentes sobre a superfície do catalisador é a primeira etapa numa reação química, sendo a responsável pela pré-ativação dos reagentes, resultando no decréscimo da energia de ativação aparente do reagente. Segundo CORMA e ORTEGA (2005), o calor de adsorção das n-parafinas é aproximadamente  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  menor que das olefinas com o mesmo número de átomos de carbono. Portanto, a maior capacidade de adsorção das olefinas (e.g., 1-octeno) em comparação as n-parafinas (e.g., n-octano) favorece a alta atividade das olefinas, que pode ser explicada pela presença da dupla ligação, a qual pode ser facilmente protonada pelos sítios ácidos de Brønsted dando lugar a formação de alcóxidos <sup>[6]</sup> na superfície dos catalisadores. Por exemplo, o 1-octeno é um reagente que é geralmente transformado em olefinas de cadeia curta ( $C_3 - C_5$ ) e que pode ser transformado em outros produtos através de mecanismos de isomerização, transferência de hidrogênio, oligomerização e ciclização. O 1-octeno também se caracteriza por produzir baixa quantidade de aromático e hidrocarbonetos pesados. No entanto, reagentes aromáticos com altas constantes de adsorção ( $\sim 60 \text{ kJ mol}^{-1}$  maior que as n-parafinas e  $\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$  maior que as olefinas) podem adsorver competitivamente na superfície dos catalisadores reduzindo a taxa de reação.

ABBOT e WOJCIECHOWSKI (1987c) estudaram a diferença entre olefinas lineares e olefinas ramificadas através do craqueamento catalítico do 1-octeno e do 2,4,4-trimetilpenteno na superfície da zeólita HY a 575 K. A reação predominante para o 1-octeno foi a isomerização, com uma seletividade inicial de 0,98 e a reação predominante para o 2,4,4-trimetilpenteno foi o craqueamento com uma seletividade inicial de 0,80. Neste último caso, a taxa de craqueamento para a olefina ramificada foi aproximadamente 160 vezes maior que a taxa de isomerização da olefina linear. Também foi observado que a adsorção das olefinas decresce com o aumento das ramificações. O que os levou a concluir que, as olefinas lineares são mais fortemente adsorvidas e formam uma quantidade maior

---

<sup>[6]</sup> Um alcóxido é um grupo orgânico ligado diretamente a um átomo de oxigênio da superfície do catalisador. Segundo SANCHEZ-CASTILLO *et al.* (2002) nos processos de craqueamento catalítico, a estrutura das espécies intermediárias de reação no estado de transição são constituídas por carbocátions e quando são adsorvidas sobre os sítios ácidos formam espécies superficiais alcóxidas eletricamente neutras.

de coque, promovendo a desativação do catalisador. Em ambas as reações, hidrogênio molecular, metano e etano não foram detectados como produtos iniciais, mesmo quando a conversão das olefinas atingiu 50%.

Os naftênicos ou ciclo-parafinas sofrem principalmente a desidrogenação para formar aromáticos e também a quebra da ligação carbono-carbono tanto no anel como nas ramificações (GARY e HANDWERK, 1994). No craqueamento catalítico de ciclo-parafinas existe uma grande formação de hidrogênio molecular. No entanto, não é claro se o hidrogênio é um produto primário ou secundário. Geralmente, as ciclo-parafinas pequenas, em todas as temperaturas, sofrem a abertura do anel para formar olefinas e seus isômeros. Nas reações de ciclo-parafinas, também foi observado que nos sítios de Brønsted são formadas estruturas ponte e nos sítios de Lewis são formados carbocátions (WOJCIECHOWSKI, 1987).

O craqueamento catalítico de alquil-aromáticos tem como reação predominante a ruptura das ramificações (cadeias longas do grupo alquila) sem a quebra do anel benzênico (GARY e HANDWERK, 1994). Podemos citar como exemplo, as reações de craqueamento do tolueno, m-xileno e 1,2,4-trimetilbenzeno sobre catalisadores USY na faixa de temperaturas de 673 até 773 K. A reatividade dos metil-benzenos aumenta com o número e posição dos grupos metila: tolueno < m-xileno < 1,2,4-trimetilbenzeno. O tolueno não foi reativo nas condições experimentais utilizadas pelos autores daquele trabalho (AL-KHATTAF et al., 2006). Segundo CORMA et al. (1992), os alquil-aromáticos, com grupos alquila de cadeia curta (e.g., metilbenzeno), sofrem craqueamento do anel benzênico. No entanto, em alquil-aromáticos com grupos alquila de cadeia longa (e.g., heptilbenzeno) o craqueamento das moléculas pode acontecer ao longo da cadeia alquila. Esses processos de craqueamento catalítico podem acontecer por dois mecanismos: monomolecular, que envolve o ataque do próton da zeólita fornecido pelos sítios ácidos de Brønsted sobre o anel benzênico ou sobre a ligação C-C do grupo alquila; e bimolecular, que envolve a formação de carbocátions e mecanismos de transferência de cadeia, via transferência de hidrogênio e cisão- $\beta$ . Os mesmos autores sugerem que os sítios ácidos fortes das zeólitas Y altamente desaluminizados são os responsáveis pela ruptura dos

grupos alquila e os sítios ácidos fracos de Brønsted favorecem os processos de desalquilação.

O processo de desativação de catalisadores está intimamente ligado a formação de coque na superfície dos catalisadores. Por algum tempo, considerou-se que somente nos catalisadores que continham sítios ácidos de Brønsted ocorria formação de coque. Atualmente, sabe-se que os sítios ácidos de Lewis também catalisam a formação deste resíduo. O depósito de coque pode ser minimizado alterando-se as condições operacionais, como ocorre nos processos em presença de vapor d'água ou sob alta pressão de gás oxidante ou hidrogênio, que favorecem a reação de consumo do coque à medida que ele é formado. Alterações das características ácido-básicas dos catalisadores também são utilizadas. A acidez do catalisador, por exemplo, pode ser controlada de modo a apresentar sítios mais fracos ou incluindo algum constituinte com características básicas, que limite a formação ou polimerização dos compostos carbonáceos (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Dentre as zeólitas utilizadas nos processos catalíticos de hidrocarbonetos, a ZSM-5 destaca-se por ser relativamente resistente à formação do coque. Segundo ABBOT e WOJCIECHOWSKI (1985) no craqueamento catalítico do 1-hexeno, observaram que o coque formado sobre zeólitas ZSM-5 é constituído na maior parte por olefinas, devido provavelmente a limitações estéricas ocasionadas pelos pequenos poros das zeólitas ZSM-5 que inibem os processos de ciclização, desidrogenação ou dimerização para formar estruturas aromáticas estendidas.

As zeólitas de poros maiores, como as X ou Y, são mais suscetíveis à desativação por coqueificação. De forma geral, a geometria do poro é determinante na taxa de formação de coque nas zeólitas, enquanto a razão Si/Al e o tamanho cristalino são secundários (MORENO e RAJAGOPAL, 2009). No entanto, ARRIBAS et al. (1987) observaram que, no processo de craqueamento de gásóleo, o aumento da razão Si/Al aumenta a acidez do catalisador favorecendo a formação de hidrocarbonetos leves através de processos de re-craqueamento, diminuindo a seletividade para produção de gasolina.

Segundo GROTEN et al. (1990), a formação de coque sobre a superfície dos sólidos acontece em uma escala de tempo de minutos e que a composição do coque consiste de espécies desidrogenadas e adsorvidas irreversivelmente constituídas por estrutura aromáticas e alifáticas. Mais especificamente, a desativação do catalisador acontece pela adsorção de 4 ou 5 átomos de carbono por estrutura ativa de alumínio. Segundo CORMA et al. (1987), o coque é formado principalmente pela transferência de hidrogênio de ciclo-alcanos e poliaromáticos para as olefinas. GROTEN et al. (1992) também observaram que com aumento da temperatura existe uma mudança significativa da superfície de reação, diminuindo significativamente a seletividade para formação de coque. Isto é, em altas temperaturas, espécies desidrogenadas podem apresentar maior probabilidade de não adsorver. No entanto, com a diminuição da temperatura, para que a probabilidade de adsorção seja pequena, é necessário que as espécies apresentem alto grau de hidrogenação. Isto é, o grau de desidrogenação da estrutura do coque exerce uma importante função na desativação dos catalisadores.

Com o propósito de estudar os mecanismos de formação de coque, QUINTANA-SOLÓRZANO et al. (2006) através do craqueamento catalítico de hidrocarbonetos puros (n-decano, n-butil-ciclo-hexano e 1-octeno) e das suas misturas n-decano/1-octeno (alcano/alceno) e n-butil-ciclo-hexano/1-octeno (ciclo-alcano/alceno) sobre catalisadores comerciais REUSY, na faixa de temperaturas de 693-753 K e pressões parciais entre 13,3 e 26,6 kPa, observaram que os catalisadores apresentaram severa desativação nos primeiros minutos de reação até atingir o estado pseudo-estacionário. Também observaram que a seletividade para o coque diminui com o aumento da temperatura independente da composição de alimentação no reator. No craqueamento catalítico dos compostos puros a reatividade do n-butil-ciclo-hexano foi maior que a do n-decano, enquanto que a reatividade do 1-octeno foi praticamente completa devido à fácil formação de carbocátions por protonação na superfície ácida dos sólidos REUSY. No craqueamento da mistura n-decano/1-octeno foram identificados alcenos, alcanos e quantidades insignificantes de ciclo-alcanos e aromáticos. No craqueamento de n-butil-ciclo-hexano/1-octeno, as quantidades de alcenos produzidos foram

semelhantes às observadas para n-decano/1-octeno, porém, a produção de alcanos, ciclo-alcanos e aromáticos foi significativamente superior às obtidas para n-decano/1-octeno.

As quantidades de aromáticos, ciclo-alcanos e alcenos são geralmente associadas à formação de coque. No entanto, nesta experiência a seletividade de coque foi maior para n-decano/1-octeno do que para n-butil-ciclo-hexano/1-octeno. O que levou os autores sugerir que a formação de coque na superfície dos sólidos foi realizada por mecanismos diferentes. No caso do n-decano/1-octeno a formação de coque foi associada à formação de oligômeros via alquilação de alquil-carbocátions ( $C_8^*$  ramificados). E para o n-butil-ciclo-hexano/1-octeno a formação de coque apresentou um mecanismo mais complexo, envolvendo a transformação lenta de carbocátions formados a partir de alcenos e aromáticos.

### 1.6.2. Térmico

As reações de craqueamento catalítico podem vir acompanhadas de craqueamento térmico em temperaturas altas (825 – 975 K). As reações de craqueamento térmico, geralmente ocorrem na entrada do *riser* através do mecanismo de radical livre para produzir uma distribuição de produtos distinta do craqueamento catalítico. A grande diferença entre o craqueamento catalítico e o térmico é que o catalítico induz a ruptura da ligação de forma seletiva enquanto o térmico promove a ruptura de forma aleatória (VENUTO e HABIB, 1979). Uma comparação entre as principais características do craqueamento térmico e catalítico encontra-se na Tabela 1.10.

**Tabela 1.10** – Principais características do craqueamento térmico e catalítico

<b>Hidrocarboneto</b>	<b>Craqueamento Térmico</b>	<b>Craqueamento Catalítico</b>
n-Parafinas (i.e., n-C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> )	C <sub>2</sub> é o produto principal seguido por C <sub>1</sub> e C <sub>3</sub> e $\alpha$ -olefinas de C <sub>4</sub> a C <sub>16</sub> ; poucas ramificações	C <sub>3</sub> a C <sub>6</sub> são os principais produtos; poucas $\alpha$ -olefinas acima de C <sub>4</sub> ; muitas ramificações
Olefinas	Troca lenta de duplas ligações e pouca isomerização estrutural; a transferência de hidrogênio é inferior e não-seletiva para olefinas terciárias; pequena quantidade de aromáticos formados a partir de alifáticos a 775 K	Troca rápida de duplas ligações, extensa isomerização estrutural; a transferência de hidrogênio é principal e seletiva para olefinas terciárias; grande quantidade de aromáticos formados a partir de alifáticos a 775 K
Naftênicos	Craqueia com taxas menores que as parafinas	Se os grupos estruturais são equivalentes, craqueia com aproximadamente a mesma taxa das parafinas
Alquil-aromáticos	Craqueia nas ramificações	O craqueamento próximo do anel é provável

Fonte: VENUTO e HABIB, 1979.

### 1.7. Modelagem das Reações de Craqueamento Catalítico

O craqueamento catalítico de hidrocarbonetos sobre catalisadores sólidos ácidos, como descritos acima, envolve uma grande quantidade de parâmetros e variáveis de processos que vão desde as propriedades físico-químicas dos catalisadores e das moléculas de hidrocarbonetos processadas até as condições reacionais utilizadas. As dificuldades surgem quando se pretende ajustar e/ou otimizar os processos de craqueamento catalítico para obtenção de produtos específicos devido principalmente a: (i) desativação dos catalisadores com o tempo de residência, via formação de coque; e (ii) a presença de um grande número de etapas reacionais e produtos, sendo que essas etapas reacionais dão lugar a formação de múltiplos ciclos catalíticos interligados (SANCHEZ-CASTILLO et al., 2002).

Como consequência destas observações, surge a necessidade do estudo da natureza superficial dos catalisadores (e.g., volume e distribuição de poros, composição química, fases cristalinas, sítios ácidos, etc.) através de técnicas de caracterização de sólidos (e.g., Adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K, XRF, XRD,

TPD-NH<sub>3</sub>, etc.) e do estudo das taxas, seletividades e energias de ativação das etapas de reação de hidrocarbonetos, preferencialmente das etapas elementares através de moléculas modelo. O estudo do craqueamento catalítico com moléculas modelo é uma técnica bastante utilizada para determinação de parâmetros cinéticos, desenvolvimento de mecanismos reacionais, projetos de catalisadores e validação, ajuste e/ou otimização de unidades de craqueamento catalítico. Cada autor utiliza um tipo de molécula modelo de acordo com seus objetivos de estudo e condições de trabalho.

Contudo, o entendimento da natureza dos sítios ácidos e a sua interação com as moléculas de hidrocarbonetos são essenciais. A reatividade das superfícies dos catalisadores pode ser influenciada por cátions mono ou multivalentes, tais como a presença de terras raras (e.g., La<sup>+3</sup>). Assim como a razão H/C e tipo de hidrocarboneto (e.g., parafinas, olefinas, aromáticos, etc.) podem apresentar mecanismos específicos de adsorção/dessorção e afinidade química preferencial pelos sítios ácidos (e.g., Brønsted, Lewis) expostos ou disponíveis na superfície dos catalisadores sólidos utilizados nos processos de craqueamento catalítico. Portanto, um modelo quantitativo, mas geral é importante para o domínio dos processos de craqueamento catalítico de hidrocarbonetos.

Existem diversas técnicas, para a modelagem de processos de craqueamento catalítico sobre catalisadores sólidos ácidos. Todas elas usam como base uma molécula ou uma mistura de moléculas modelo. Por exemplo, os componentes de uma reação (reagentes e produtos) podem ser agrupados em função de suas propriedades físico-químicas em uma rede de reações, definida em termos das interações químicas existente entre os grupos ou *lumps* (QUANN e JAFFE, et al., 1996 e 1992; LIGURAS e ALLEN et al., 1989a e 1989b). Outros estudos têm gerado redes de etapas elementares de reações complexas usando algoritmos computacionais, na qual os componentes de reação são relacionados através de uma matriz booleana. Esta aproximação permite a obtenção dos coeficientes da taxa de reação para cada etapa elementar e podem ser determinadas experimentalmente, para cada catalisador, em função das moléculas modelo selecionadas (FROMENT, 1999).

CORMA e ORCHILLÉS (2000) e ASPREY e WOJCIECHOWSKI (1996), com base em estudos de adsorção e dessorção de moléculas sobre as superfícies de catalisadores sólidos, desenvolveram modelagens cinéticas de craqueamento de hidrocarbonetos através do mecanismo de reações em cadeia. Conceitualmente, uma reação em cadeia é uma sequência de reações provocadas por um elemento ou grupo de elementos que geram novas reações entre elementos possivelmente distintos. Mais especificamente esses autores propuseram que os mecanismos de reação em cadeia apresentam as seguintes etapas: (i) reações de iniciação, onde os hidrocarbonetos por protonação formam carbocátions sobre os sítios ácidos de Brønsted; (ii) reações de propagação, onde acontecem reações bi-moleculares entre os carbocátions adsorvidos na superfície dos catalisadores e as moléculas em fase gasosa; (iii) reações de transferência de cadeia, onde acontecem reações de craqueamento tipo cisão- $\beta$  produzindo novas moléculas de hidrocarbonetos; (iv) reações de terminação de cadeia, onde os processos de craqueamento catalítico terminam quando os carbocátions dessorvem liberando os sítios ácidos de Brønsted; e (v) processos de isomerização e formação de coque, onde os carbocátions podem levar a formação de produtos isômeros e/ou a formação de coque sobre a superfície dos catalisadores.

Seguindo uma linha de pensamento próximo ao proposto por ASPREY e WOJCIECHOWSKI (1996), outros autores como PINTO et al. (2004), SANCHEZ-CASTILLO et al. (2002) e YALURIS et al. (1999, 1997, 1995a e 1995b, 1994) desenvolveram modelos cinéticos, sobre uma ampla faixa de temperaturas, tendo como base as famílias de reações: adsorção/dessorção, oligomerização/cisão- $\beta$ , isomerização, transferência de hidrogênio e etapas de iniciação. A importância desta abordagem, em relação às anteriores, está na ampla possibilidade de combinação das famílias de reações resultando em um modelo cinético descrito através de um limitado número de parâmetros cinéticos que descrevem as tendências de reatividade de uma distribuição complexa de produtos. Esse conjunto inicial de parâmetros cinéticos pode ser escalado para um sistema mais complexo de processos reacionais fornecendo dados cinéticos para uma

comparação quantitativa do desempenho de diferentes catalisadores sólidos ácidos.

Na literatura, existem algumas divergências a respeito da estrutura das espécies intermediárias de reação. Segundo YALURIS et al. (1997), a estrutura das espécies intermediárias de reação, tanto no estado de transição como quando estão adsorvidas sobre os sítios ácidos são formadas por carbocátions. No entanto, SANCHEZ-CASTILLO et al. (2002) sugerem que a estrutura das espécies intermediárias de reação no estado de transição são constituídas por carbocátions e quando são adsorvidas sobre os sítios ácidos formam espécies superficiais alcóxidas eletricamente neutras. Porém, estes últimos autores observaram que ambas as aproximações são cineticamente equivalentes e que o modelo cinético resultante apresenta o mesmo conjunto de reações propostas. A diferença está na interpretação dos resultados. Se for considerado que a estrutura das espécies intermediárias de reação adsorvidas sobre os sítios ácidos é formada por carbocátions, então os calores de reação das etapas elementares dependerão da força dos sítios ácidos dos catalisadores e se, no estado de transição, a estrutura das espécies intermediárias de reação também for formada por carbocátions, as energias de ativação permanecerão constantes. Em contraste, se a estrutura das espécies intermediárias de reação, adsorvidas sobre a superfície ácida dos catalisadores, for formada por espécies superficiais alcóxidas eletricamente neutras, então os calores de reação das etapas elementares permanecerão constantes. Mas, no estado de transição, se a estrutura das espécies intermediárias de reação for formada por carbocátions, as energias de ativação mudarão com a força dos sítios ácidos dos catalisadores. Portanto, segundo SANCHEZ-CASTILLO et al. (2002) as espécies superficiais alcóxidas eletricamente neutras são formadas a partir de carbocátions no estado de transição, o que pode explicar a relativa estabilidade de íons de carbono primários, secundários e terciários durante os processos de craqueamento catalítico de hidrocarbonetos sobre a superfície de catalisadores sólidos ácidos.

Também é importante mencionar que durante o desenvolvimento dos modelos cinéticos são utilizados um grande número de teorias, que entre muitas têm-se: (i) a teoria do *time on stream*, utilizada no estudo de desativação de

catalisadores em função do tempo de residência do catalisador no sistema reacional; (iii) Isotermas de adsorção de Langmuir, para o estudo dos calores de adsorção; (ii) Teorias de estado de transição e de colisão, para determinação das constantes cinéticas; (iv) Correlações de Evans-Polanyi, para estimação das energias de ativação das etapas elementares; (v) determinação de parâmetros termodinâmicos para o estudo dos calores, entropias e energias livres de reação. No entanto, é importante destacar que a necessidade de uso dessas teorias depende dos objetivos do trabalho no desenvolvimento dos modelos cinéticos.

### **1.8. Reatores para o Estudo do Craqueamento Catalítico em Laboratório**

O processo de craqueamento catalítico industrial consiste no fluxo ascendente de catalisador com a carga e a regeneração constante deste catalisador por queima do coque, transferindo continuamente o calor gerado para a reação de craqueamento. Desta forma o balanço energético da reação fica completo com o fornecimento de calor na entrada do *riser* suprimindo a endotermicidade do craqueamento catalítico. O processo define-se pelo ciclo *riser*-regenerador.

Como este processo industrial apresenta dimensões grandiosas, oscilações na composição das cargas utilizadas e objetivos diferentes em cada refinaria, é necessário um sistema em escala laboratorial ou escala piloto para o estudo desses processos. A finalidade dos testes em menor escala é avaliar a eficiência dos diversos tipos de catalisadores, definir o perfil dos produtos obtidos em uma determinada condição, determinar os parâmetros cinéticos e mecanismos de reação, verificar a influência da restrição difusional, constatar as modificações dos catalisadores durante o equilíbrio, etc.

Para tanto, foram desenvolvidos alguns tipos de reatores para simular o processo de craqueamento catalítico em laboratório, os reatores são classificados como reatores de leito fixo (fluxo e pulso de reagente), reatores de leito fixo fluído (recirculação interna de gás e passagem única) e leitos fluidizados com circulação (planta piloto) (SEDRAN, 1995). Os testes em laboratório podem ser realizados tanto com a carga da refinaria como com moléculas modelo (compostos puros).

### 1.8.1. Reatores de Leito Fixo (Fluxo e Pulso de Reagente)

#### *Reatores de Leito Fixo com Fluxo de Reagente*

Os reatores de leito fixo com fluxo de reagente são uma das ferramentas mais utilizadas para o estudo de FCC em laboratório (FROMENT e BISCHOFF, 1990). O uso deste tipo de reator, que geralmente possui o formato tubular ou anelar, apresenta algumas vantagens como a simplicidade de projeto, os baixos custos de construção e a facilidade de operação. No entanto, algumas desvantagens também são relatadas; como o alto tempo de contato entre catalisador e óleo, os perfis de temperatura e coque não descrevem os perfis industriais, a pressão parcial do reagente (especialmente quando é utilizado um gás de arraste) é muito inferior à pressão de vapor da planta industrial, falta de uma padronização do procedimento de envelhecimento e o resultado obtido é uma média do tempo de reação já que a tendência de formação de coque não é determinada (BISWAS e MAXWELL, 1990 e SEDRAN, 1994).

O melhor exemplo de uso deste reator está vinculado ao uso da técnica chamada MAT (*Microactivity Test*), conforme ASTM D-3907-87. O teste é realizado com massa fixa de catalisador e com a injeção contínua de uma carga vaporizada em períodos não superiores a 75 s, o que fornece uma proporção cumulativa de catalisador/óleo. O MAT é utilizado para determinar seletividades e tendências globais. As características desta técnica foram amplamente discutidas em estudos anteriores (MOTT, 1987; BISWAS e MAXWELL, 1990; SEDRAN, 1994 e RAWET, 1998).

Nos experimentos com leito fixo com fluxo de reagente (MAT) é possível obter informações detalhadas da seletividade catalítica. As curvas de rendimento de produtos por conversão podem ser obtidas através da variação da severidade da reação (variações da razão catalisador/óleo), variação da atividade intrínseca do catalisador (alteração da concentração de zeólita) ou através da variação do pré-tratamento de equilíbrio do catalisador (McELHINEY, 1988).

#### *Reatores de Leito Fixo com Pulso de Reagente*

Os reatores de leito fixo com pulso de reagente foram utilizados para superar algumas limitações do reator com fluxo de reagente. Neste caso alguns

efeitos térmicos podem ser controlados e pode-se assumir atividade constante durante o contato entre uma massa fixa de catalisador e um volume de carga que é injetada vaporizada em pequena quantidade com o auxílio de um gás de arraste.

Existem duas variações mais complexas de reator leito fixo com pulso de reagente. O primeiro é a adaptação de uma unidade de análise termogravimétrica (TGA) a um micro-reator de leito fixo com pulso para que seja possível diferenciar entre os comportamentos de atividade e formação de coque da matriz e da zeólita que compõem o catalisador (DEAN e DADYBURJOR, 1989). O outro reator é um dispositivo desenvolvido pela Exxon chamado reator de pulso com micro-balança que é uma micro-balança carregada com uma fração de catalisador ( $\approx 10$  mg), que fornece uma resposta imediata permitindo o estudo do complexo mecanismo do craqueamento catalítico (HERSHKOWITZ, 1993).

### **1.8.2. Reatores de Leito Fixo Fluído**

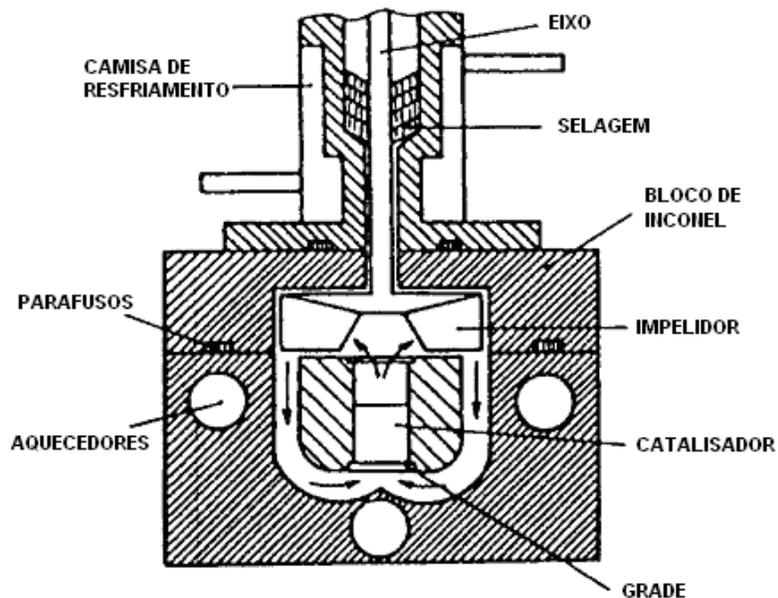
A fluidização do leito fixo é feita com o auxílio do gás de arraste introduzido na parte inferior do reator por onde a carga também é introduzida por um período entre 10 e 300 s. Esta técnica permite o consumo de quantidades mínimas de catalisador e carga e possui a vantagem de controle de temperatura (regime isotérmico) devido à fluidização. Mas a dispersão axial e o longo tempo de contato ainda são fatores que podem mascarar resultados quando comparado com unidades industriais (SEDRAN, 1994).

### **1.8.3. Reatores de Leito Fixo Fluidizado com Recirculação**

Reatores de reciclo interno (BERTY, 1979) são amplamente utilizados em laboratórios de catálise para avaliação de catalisadores e modelagem cinética. Para a finalidade de FCC este tipo de reator foi chamado de *riser simulator* (Figura 1.6), onde o catalisador fica retido em um recipiente que possui placas porosas acima e abaixo do leito.

A carga é injetada, vaporizada e entra em contato com o catalisador. A fase gasosa é então succionada pela parte superior do reator, com o auxílio de um

impelidor, saindo pela parte lateral do reator e recirculando pela parte inferior. Após um intervalo de tempo (3 – 9 s) a fase gasosa é retirada do reator e imediatamente analisada. Segundo PRUSKI et al. (1996), este equipamento permite a realização de testes com baixo tempo de contato catalisador-carga e pode ser utilizado para determinar as constantes de equilíbrio de adsorção sem a interferência das constantes cinéticas, pois a pressão do sistema é medida continuamente.

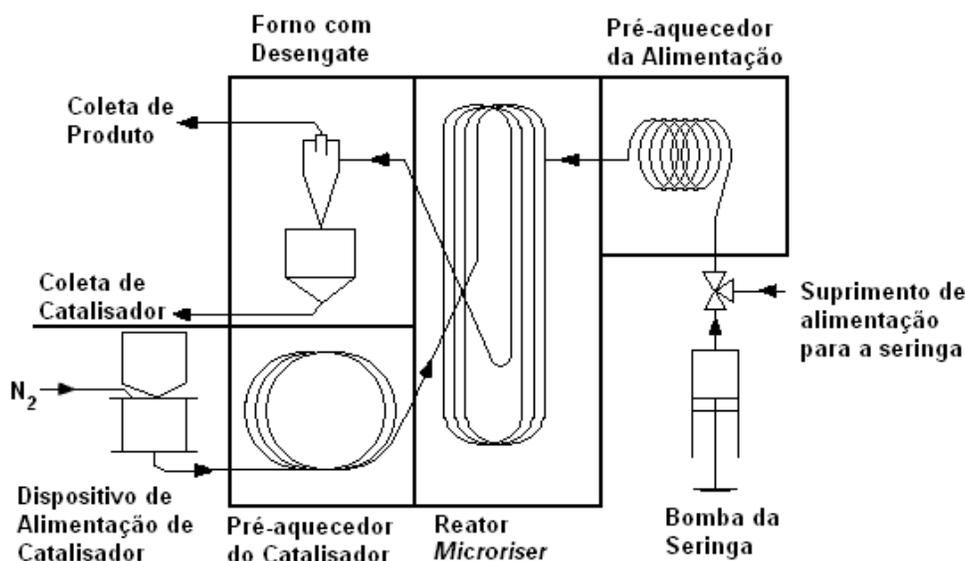


**Figura 1.6 – Riser Simulator** (SEDRAN, 1994)

#### 1.8.4. *Microriser*

O *microriser* (Figura 1.7) é um reator em escala laboratorial que opera isotermicamente com fluxo de arraste contínuo de partículas. Este equipamento pode ser usado como uma ferramenta para o estudo de reações que ocorrem no regime de fluxo com arraste (HOLLANDER et al., 1998). De acordo com o trabalho de HELMSING et al. (1996), a utilização do *microriser* possibilita a obtenção de dados cinéticos intrincados, pois este equipamento permite tempos de residência pequenos entre 0,1 a 5 s (variando o comprimento do reator e o fluxo de gás).

Nesta unidade, o fluxo de catalisador pode variar de 2 a 20 g min<sup>-1</sup>, utilizando-se o nitrogênio como gás de arraste, com vazões de 600 a 1000 ml min<sup>-1</sup>, que tem como função arrastar o catalisador do pré-aquecedor até o reator (tubo de 4 mm de diâmetro com comprimento máximo de 20,6 m) onde será misturado com a carga pré-aquecida injetada através de uma seringa (2 – 5 g min<sup>-1</sup>). DUPAIN et al. (2006) também utilizou o *microriser* para a otimização de processos de craqueamento catalítico.



**Figura 1.7 – Microriser** (HELMSING et al., 1996)

### 1.8.5. Downer

A operação do *downer* é oposta à operação do *riser*. Neste equipamento as partículas de catalisador e a carga estão na parte superior do reator e por gravidade, com o uso de um gás de arraste, a mistura desce toda a extensão do reator. Isto promove algumas vantagens, como a obtenção de uma distribuição de tempos de residência muito pequena entre as partículas de catalisador e perfis radiais nivelados de concentração de sólidos e velocidade de gás (TALMAN et al., 1999). Segundo RAWET (1998), este tipo de reator apresenta menores limitações de circulação de catalisador, pode operar em pressões mais baixas, não possui retorno de catalisador pela parede o que facilita a transferência de calor do catalisador para a carga.

### 1.8.6. Reatores de Leito Fluidizado com Circulação (Planta Piloto)

Este é o tipo de reator que mais se aproxima da realidade da unidade de FCC industrial. Existem vários tipos de piloto, o mais comum é o sistema de reator em linha (dobrada ou reta) com passagem única de reagentes e catalisador através do reator ou com recirculação acoplada a um sistema de regeneração de catalisador com coque (SEDRAN, 1994). A operação deste tipo de unidade requer o uso de um inventário maior de catalisador e necessita de um sistema de controle mais complexo, o que torna estas unidades mais caras, ficando seu uso restrito a algumas refinarias.

A unidade piloto trabalha com um inventário de catalisador de aproximadamente 2 a 0,72 kg h<sup>-1</sup> e por possuir dimensões menores que a UFCC, não permite o balanço térmico na unidade. Porém, tanto o *riser* como o regenerador da unidade piloto necessitam de aquecimento, geralmente feito através de resistências elétricas (RAWET, 1998). No entanto, os dados experimentais podem ser simulados adequadamente e permite ajuste de modelos cinéticos. O *riser* com circulação Davison (DCR – *Davison Circulating Riser*) é um exemplo deste tipo de reator, a unidade possui um reator que pode ser operado tanto de forma adiabática como isotérmica e possui um regenerador para o catalisador usado o que se aproxima mais da realidade da unidade industrial. As características dos reatores de craqueamento tipo MAT – *Microactivity Test*, MD – *Micro Downer* e DCR - *Davison Circulating Riser* são descritas na Tabela 1.11.

**Tabela 1.11 – Características de três tipos de reatores de craqueamento**

DESCRIÇÃO	MAT	MD	DCR
Tipo de reator	Leito fixo	<i>Downer</i>	<i>Riser</i>
Operação	Transiente	Estado estacionário	Estado estacionário
Proporção de diluição	0	2,5	3
Tempo de Residência do Catalisador (s)	30	0,3 – 2	2 – 3
Faixa de CTO	2 – 6	4 – 30	3 – 10
Temperatura do catalisador regenerado (K)	823	914 – 1034	1008
Temperatura de saída (K)	823	733	773
Fluxo de Alimentação (ml min <sup>-1</sup> )	1 – 2,5	1,3 – 10	22,5

Fonte: CORMA et al. (2002)

# CAPÍTULO II

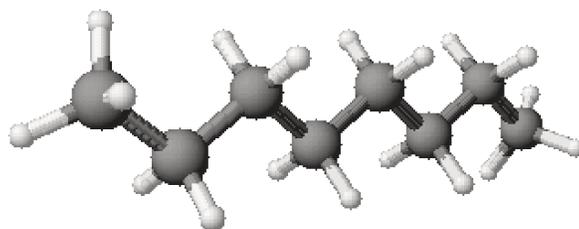
## EXPERIMENTAL

### 2.1. Hidrocarbonetos Utilizados Como Moléculas Modelo

Foram selecionados três tipos de hidrocarbonetos como moléculas modelo (n-octano, 2,2,4-trimetil-pentano e 1-octeno) com o mesmo número de átomos de carbono, mas com propriedades, arranjos estruturais e reatividades distintas. Nos itens a seguir serão descritas as características de cada composto.

#### 2.1.1. n-Octano

O n-octano é um hidrocarboneto saturado de fórmula geral  $C_nH_{2n+2}$ , que pertence ao grupo dos alcanos de cadeia linear ou normal (Figura 2.1). É conhecido também como parafina, derivado do latim *parum* (escasso) + *affinis* (afinidade), que significa “falta de afinidade” ou “falta de reatividade”, ou como alifático, derivado da palavra grega *aleiphas* que significa “gordura”.



**Figura 2.1** - Representação da estrutura do n-octano

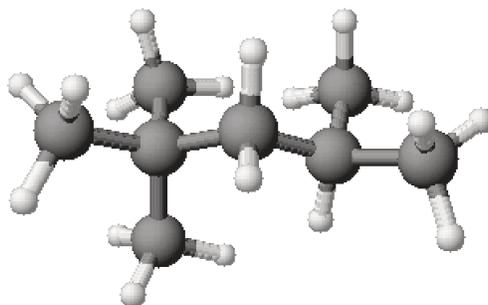
As características e propriedades do n-octano estão relacionadas abaixo:

- Fórmula:  $C_8H_{18}$
- Massa molar:  $114,23 \text{ g mol}^{-1}$
- Temperatura de ebulição:  $398,7 \pm 0,5 \text{ K}$
- Temperatura de fusão:  $216,6 \pm 0,3 \text{ K}$

- Densidade: 0,703 g cm<sup>-3</sup>
- Marca: Aldrich
- Pureza: 98 %
- Número de registo CAS: 111-65-9

### 2.1.2. 2,2,4-trimetil-pentano

O 2,2,4-trimetil-pentano (iso-octano) pertence ao grupo dos alcanos de cadeia ramificada (Figura 2.2). A fórmula geral e as definições são iguais as dos alcanos lineares (item 2.1.1).



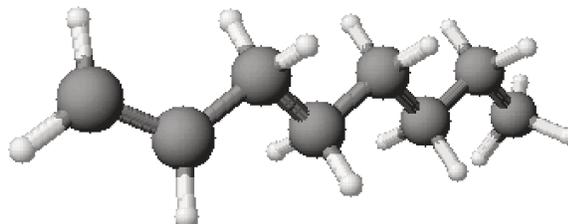
**Figura 2.2** - Representação da estrutura do 2,2,4-trimetil-pentano

As características e propriedades do 2,2,4-trimetil-pentano estão relacionadas abaixo:

- Fórmula: C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>
- Massa molar: 114,23 g mol<sup>-1</sup>
- Temperatura de ebulição: 372,4 ± 0,2 K
- Temperatura de fusão: 165,77 ± 0,06 K
- Densidade: 0,692 g cm<sup>-3</sup>
- Marca: Aldrich
- Pureza: 99 %
- Número de registo CAS: 540-84-1

### 2.1.3. 1-Octeno

O 1-octeno é um hidrocarboneto insaturado de fórmula geral  $C_nH_{2n}$  que pertence ao grupo dos alcenos de cadeia linear, também conhecidos como olefinas (Figura 2.3).



**Figura 2.3** - Representação da estrutura do 1-octeno

As características e propriedades do 1-octeno estão relacionadas abaixo:

- Fórmula:  $C_8H_{16}$
- Massa molar:  $112,21 \text{ g mol}^{-1}$
- Temperatura de ebulição:  $395 \pm 2 \text{ K}$
- Temperatura de fusão:  $171 \pm 2 \text{ K}$
- Densidade:  $0,715 \text{ g cm}^{-3}$
- Marca: Aldrich
- Pureza: 98 %
- Número de registo CAS: 111-66-0

## 2.2. Catalisadores

Os catalisadores foram fornecidos pela PETROBRAS na composição utilizada comercialmente na refinaria. O catalisador denominado sem terras raras (STR) é constituído por uma mistura de zeólita HY e matriz ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) e desativado a 1060 K por 5 h em fluxo de vapor (100 %) e o outro catalisador denominado com terras raras (CTR) é constituído por uma mistura de zeólita HY e matriz ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) e impregnado com terras raras ( $\text{Re}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) e

também desativado a 1060 K por 5 h em fluxo de vapor (100 %). Antes do processo de desativação ambos catalisadores apresentaram o mesmo teor de zeólita HY. A seguir são apresentadas as técnicas de caracterização e as propriedades dos catalisadores.

### 2.2.1. Fisissorção

A adsorção física, mais comumente chamada de fisissorção, é uma técnica de caracterização da superfície de materiais porosos que envolve a adsorção de um adsorvato, geralmente um gás (e.g., nitrogênio), na região interfacial do sólido poroso para a determinação da área superficial, área de microporos e volume de microporos. A fisissorção apresenta forças intermoleculares fracas provenientes das interações de van der Waals ou ligações com hidrogênio sem que existam mudanças nos orbitais eletrônicos das espécies envolvidas (BRUNAUER et al., 1938, GREGG e SING, 1982, SING e ROUQUEROL, 1997 e KLOBES et al., 2006).

A análise de fisissorção dos catalisadores da PETROBRAS foi realizada no laboratório do CENPES - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento. O equipamento de adsorção volumétrica utilizado foi o *Micromeritics*, modelo Tristar 3000. Foram utilizados 0,3 g por amostra de catalisador que foram pré-tratadas termicamente, antes do início da análise de adsorção, a 675 K sob vácuo por 120 min. A adsorção física de nitrogênio ocorreu na temperatura de 77 K em pressões relativas ( $p/p_0$ ) que variaram de 0,06 a 0,35.

#### **Área Superficial (BET)**

A área superficial ( $m^2 \text{ kg}^{-1}$ ) foi calculada com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), conforme equação 1.

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

onde,  $V_a$  é a quantidade de gás adsorvida ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ),  $p/p_0$  é a pressão relativa,  $V_m$  é a capacidade monomolecular ou a quantidade de gás adsorvido quando a superfície inteira é completamente coberta com uma camada monomolecular ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ) e  $C$  é uma constante (WEBB e ORR, 1997). A equação 1 apresenta uma relação linear quando feito o gráfico  $p/V_a(p_0 - p)$  versus  $p/p_0$  obtendo, desta forma, o valor de  $V_m$ . A área BET foi então calculada de acordo com a equação 2.

$$A_{BET} = \frac{V_m N_a a_m}{V_{NCPT}} \quad (2)$$

onde,  $N_a$  é o número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  moléculas  $\text{mol}^{-1}$ ),  $a_m$  é a área da seção transversal da molécula adsorvida ( $\text{m}^2 \text{molécula}^{-1}$ ) e  $V_{NCPT}$  é o volume molar de um gás ideal em condições normais de temperatura e pressão ( $2,24 \times 10^{-2} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ). O valor da área da seção transversal ( $a_m$ ) da monocamada, tendo como adsorvato a molécula de nitrogênio a 77 K é de  $1,62 \times 10^{-19} \text{m}^2 \text{molécula}^{-1}$ .

### ***Microporos (t-plot)***

A área de microporos ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), a área superficial externa ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) e o volume de microporos ( $\text{m}^3 \text{g}^{-1}$ ) foram obtidos através do método t-plot. Este método considera a fase adsorvida como um filme líquido aderido à superfície do sólido, constituído por multicamadas de adsorvato de espessura uniforme “t”, dada em angstroms, com uma densidade igual ao adsorvato líquido. Quando o nitrogênio é utilizado como adsorvato, a espessura da multicamada pode ser estimada através da equação 3.

$$t = 3,54 \left( \frac{V_a}{V_m} \right) \quad (3)$$

onde,  $t$  é a espessura da multicamada (angstroms). O valor de  $t$  também pode ser estimado através da equação de Harkins e Jura (equação 4).

$$t = \left[ \frac{13,99}{0,034 - \log_{10} \left( \frac{P}{P_0} \right)} \right]^{1/2} \quad (4)$$

Em seguida, a partir dos dados experimentais de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K ( $V_a$  vs.  $p/p_0$ ) os valores de  $t$  podem ser estimados através das equações 3 ou 4. Finalmente, o volume e área dos microporos podem ser estimados através da correlação de  $t$  versus  $V_a$  e a área superficial externa através da equação 5.

$$\text{Área Superficial Externa} = \text{Área BET} - \text{Área de Microporos} \quad (5)$$

Os resultados da análise de adsorção de nitrogênio (fisissorção) para os catalisadores STR e CTR, obtidos através dos métodos BET e t-plot, estão relacionados na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1 – Área superficial e microporosidade dos catalisadores**

Catalisador	Área Superficial	Área de Microporos	Área Superficial Externa	VOLUME de Microporos	Cristalinidade
	BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	t-plot (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	t-plot (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	t-plot (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	
STR	166	122	45	0,057	19*
CTR	137	102	36	0,048	28*

\* Valores obtidos através da técnica de difração de raios-X realizada no CENPES (Phillips, modelo PW1830).

A princípio, a área superficial BET corresponde à área superficial total exposta dos catalisadores, a área e volume dos microporos foram atribuídos à fração dos sólidos constituídos pela zeólita USY e a área superficial externa foi atribuída à fração dos sólidos constituídos pela matriz (SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Os valores de adsorção obtidos para o catalisador CTR correspondem à aproximadamente 83 % dos valores obtidos para o catalisador STR. Isto é, os resultados de adsorção de nitrogênio obtidos para o catalisador STR levam à conclusão de que neste

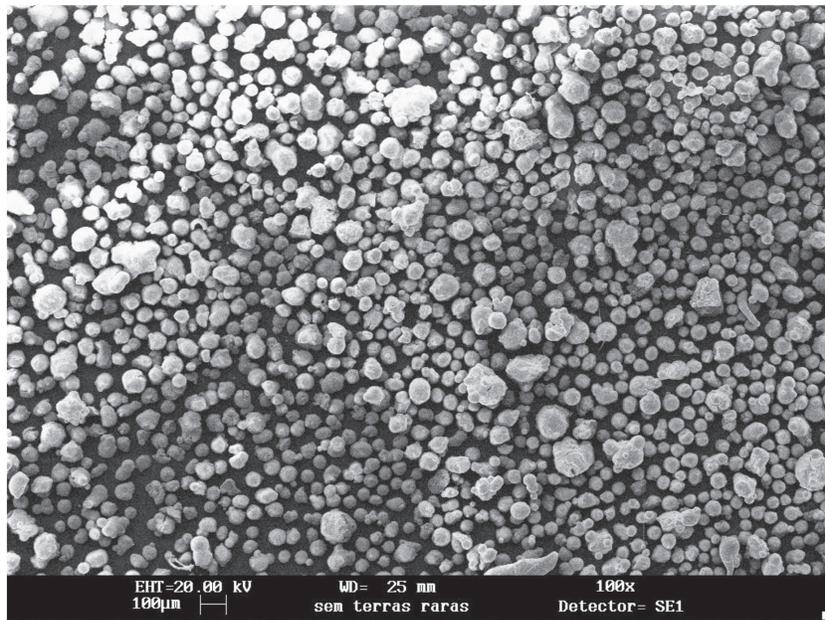
catalisador existe uma maior quantidade de zeólita devido à maior área superficial e área e volume de microporos.

Quando o valor de cristalinidade (% peso) é comparado, pode ser observado que o resultado é oposto aos valores de adsorção, ou seja, o catalisador CTR possui uma cristalinidade maior que o catalisador STR em aproximadamente 47 % (maior teor de zeólita). Como os dois catalisadores antes do tratamento de desativação apresentavam o mesmo teor de zeólita inicial, com o tratamento de desativação a 1060 K por 5 h em fluxo de vapor (100 %), o catalisador STR sofreu uma maior desaluminização que o catalisador CTR. As terras raras estabilizam a estrutura da zeólita e a taxa de desaluminização é menor. A desaluminização causa a remoção do alumínio estrutural causando a formação de fragmentos de zeólitas, não detectados pela difração de raios-X, mas que ainda possuem atividade catalítica, contribuindo também para o acréscimo dos valores de área superficial e área e volume de microporos do catalisador STR.

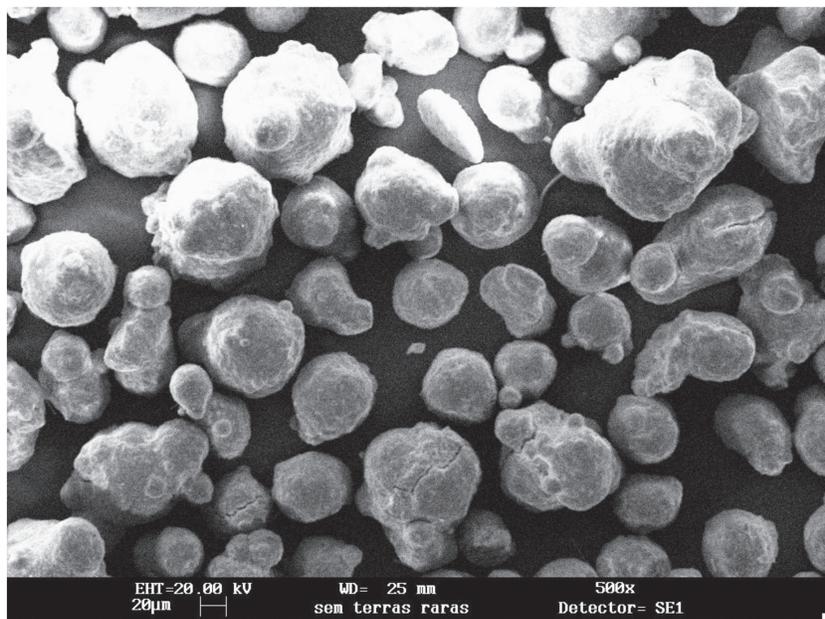
### **2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As caracterizações da superfície dos catalisadores STR e CTR foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP. As análises foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura Leica Leo440i. A análise MEV permite a avaliação da topografia da superfície das amostras e foi realizada para ambas amostras em ampliações de 100× e 500×.

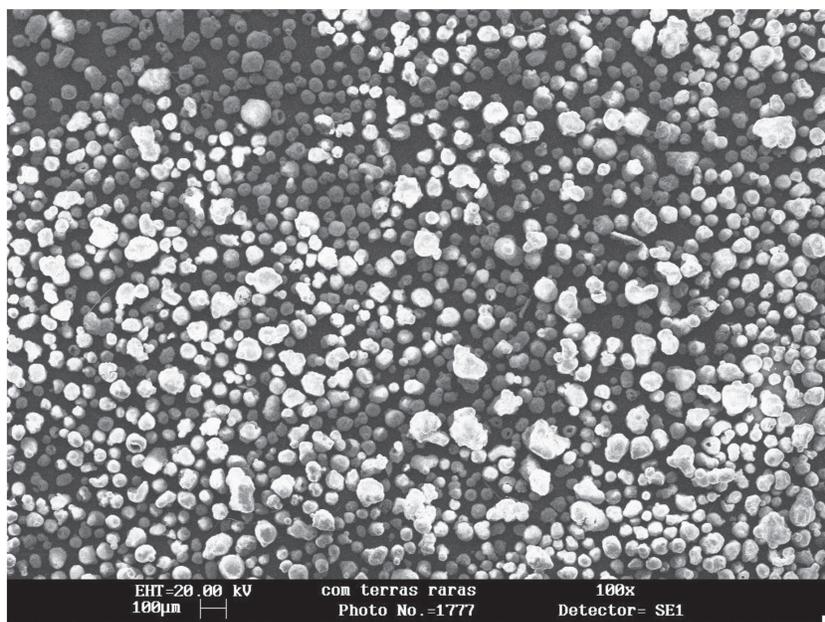
As análises MEV confirmaram que os catalisadores possuem o aspecto de partículas esféricas, típico de catalisadores de craqueamento catalítico fluído COSTA et. al (2004). Nas Figuras 2.4 a 2.7 são mostradas as fotomicrografias dos catalisadores STR e CTR. A faixa de tamanhos de partículas estimada através das fotomicrografias, para os catalisadores STR e CTR, foi de 40 a 150  $\mu\text{m}$ .



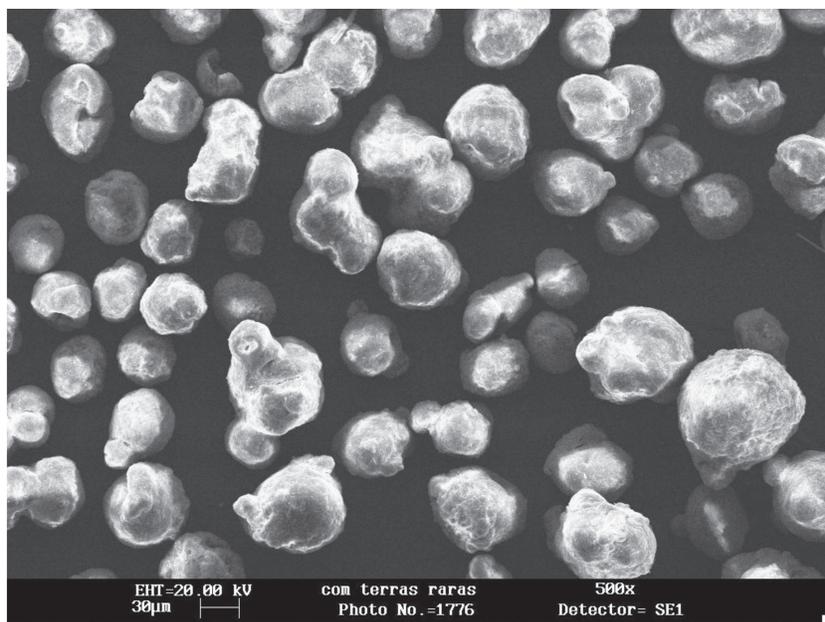
**Figura 2.4** – Fotomicrografia MEV-100x, catalisador sem terras raras (STR)



**Figura 2.5** – Fotomicrografia MEV-500x, catalisador sem terras raras (STR)



**Figura 2.6** – Fotomicrografia MEV-100×, catalisador com terras raras (CTR)



**Figura 2.7** – Fotomicrografia MEV-500×, catalisador com terras raras (CTR)

### 2.2.3. Fluorescência de Raios-X (XRF)

A fluorescência de raios-X é um dos métodos analíticos mais utilizados na identificação qualitativa e análise elementar semiquantitativa ou quantitativa de elementos químicos com número atômico maior que o oxigênio (> 8) (SKOOG et al., 2002). As análises de fluorescência de raios-X foram realizadas no laboratório do CENPES - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, utilizando um equipamento da Phillips, modelo PW 2400. Na Tabela 2.2 é mostrada a composição química dos catalisadores STR e CTR.

**Tabela 2.2 – Composição química dos catalisadores**

Elemento	Catalisador	
	STR	CTR
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%b.s.)	44	36
SiO <sub>2</sub> (%b.s.)	53	60
Na (%b.s.)	0,47	0,35
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%b.s.)	-	2,2
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	-	1,6
CeO <sub>2</sub> (%)	-	0,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%b.s.)	1,4	0,52
TiO <sub>2</sub> (%b.s.)	0,21	0,31
MgO (%b.s.)	0,01	0,03
K <sub>2</sub> O (%)	0,02	0,07
Fe (%b.s.)	0,27	0,40
Ni (ppm)	-	429
V (ppm)	-	626

### 2.2.4. Dessorção à Temperatura Programada (TPD)

A técnica de dessorção à temperatura programada é muito utilizada na quantificação de sítios ácidos em catalisadores sólidos. Pode-se utilizar amônia para a quantificação de sítios ácidos totais na superfície do catalisador e também utilizar n-propil-amina para a quantificação dos sítios ácidos de Brønsted que tem uma função fundamental no craqueamento de hidrocarbonetos.

Os catalisadores do presente estudo possuem as mesmas características dos catalisadores utilizados por GALIANO e SEDRAN (1997), uma com terras

raras (CTR) e outra sem terras raras (STR), do tipo REUSY e USY desativados pelo método vapor fornecidos pela Fábrica Carioca de Catalisadores (Rio de Janeiro, Brasil). O número de sítios ácidos para os catalisadores CTR e STR consideradas para os cálculos neste trabalho são mostradas na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3** – Número de sítios ácidos dos catalisadores

Catalisador	Número de sítios ácidos (molécula m <sup>-2</sup> )
STR	$1,58 \times 10^{17}$
CTR	$1,59 \times 10^{17}$

### 2.3. Unidade Experimental

A unidade experimental proposta para os testes de craqueamento catalítico teve a sua estrutura feita em borossilicato com anéis de vedação de silicone e válvulas de restrição de fluxo de teflon (Figura 2.8). Os gases utilizados no pré-tratamento e reação foram instalados no laboratório em linha de cobre de ¼” com válvulas de ajuste de pressão de saída. O nitrogênio (N<sub>2</sub>) utilizado como gás de arraste foi da White Martins, 5,0 analítico (pureza: 99,999 %; e impurezas [ppm]: THC < 0,5, O<sub>2</sub> < 1, H<sub>2</sub>O < 2, CO<sub>2</sub> < 1, CO < 1) e o oxigênio utilizado para o pré-tratamento dos catalisadores e regeneração foi da White Martins, 4,0 analítico (pureza: 99,99 %; e impurezas [ppm]: H<sub>2</sub>O < 3, N<sub>2</sub> < 20, Ar < 20).

O controle da entrada dos gases na linha reacional foi feito da seguinte forma: **(i)** para o gás nitrogênio foi utilizado, uma válvula esfera para restrição de fluxo, uma válvula diafragma para manter a pressão de entrada constante e uma válvula agulha para ajustar a vazão do gás em 150 ml min<sup>-1</sup>; e **(ii)** para o gás oxigênio foi utilizado um controlador de fluxo mássico da MKS (modelo 1179A) para ajustar a vazão do gás em 20 ml min<sup>-1</sup>. A verificação das vazões foi feita através de um cronômetro e um medidor de bolhas.

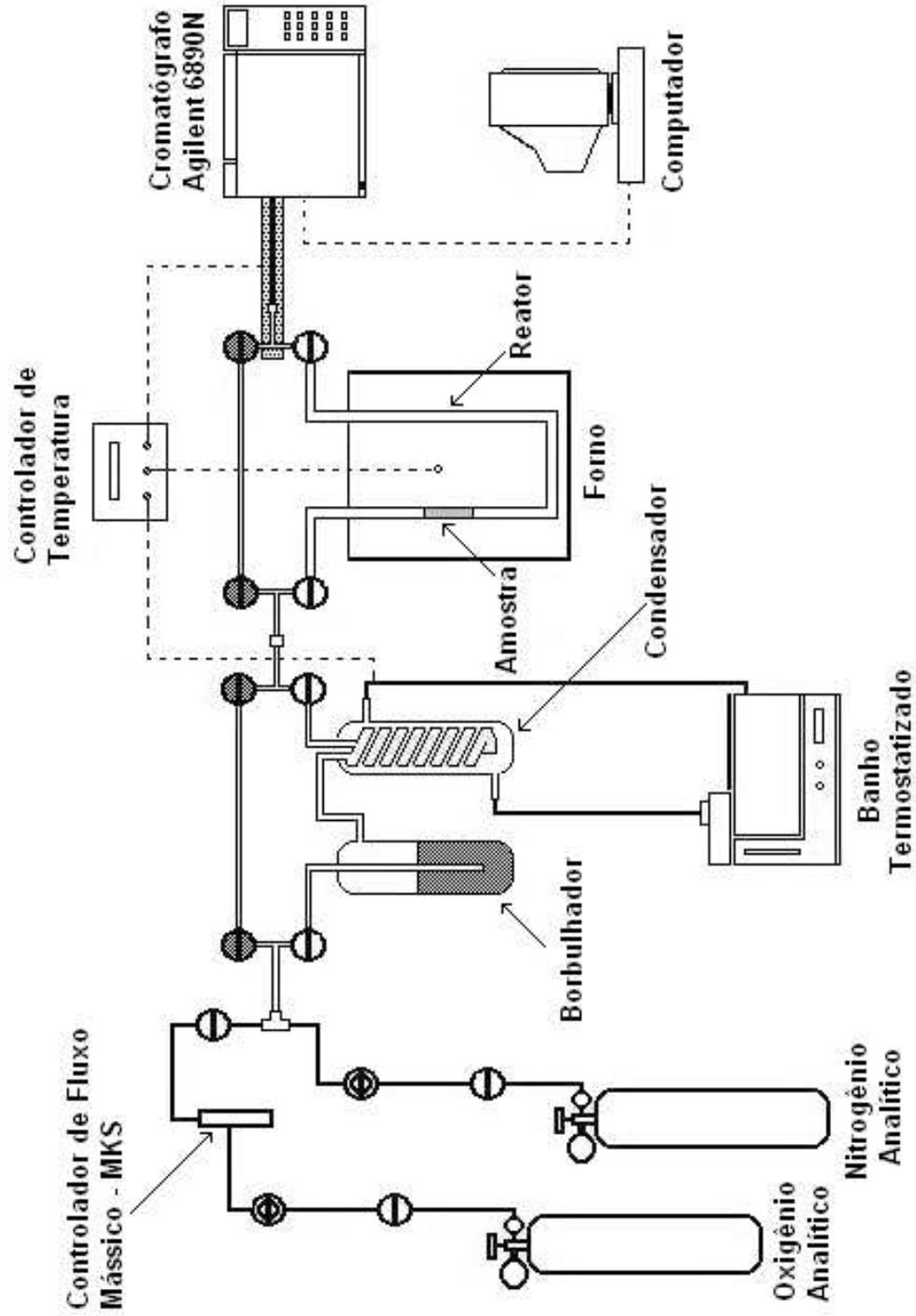


Figura 2.8 – Unidade experimental

Para cada teste de craqueamento catalítico, o reagente (molécula modelo - C<sub>8</sub>) foi alimentado no reator através de um sistema constituído por borbulhador e condensador. O reagente foi colocado no borbulhador e aquecido a 305 K. O gás nitrogênio, alimentado continuamente através do borbulhador, foi saturado com o reagente e conduzido até o condensador. Com o propósito de utilizar a equação de Antoine, no condensador, a temperatura do fluxo de gás saturada foi ajustada a 300 K com auxílio de um banho termostatizado. Em seguida, o fluxo de gás saturado com o reagente entrou no reator.

O reator de leito fixo em forma de U foi construído em quartzo e empacotado com o catalisador com o auxílio de lã de quartzo. O aquecimento do reator foi realizado através do forno da marca EDG modelo túnel. A linha de saída do reator foi isolada com uma manta de lã cerâmica e aquecida a uma temperatura de 375 K, através de uma resistência elétrica com controlador de temperatura para evitar a condensação dos produtos de saída do reator, e então, foi conectada à válvula pneumática do cromatógrafo a gás para a análise dos produtos de craqueamento.

### 2.3.1. Pressão de Vapor das Moléculas Modelo

A composição da mistura de reagente vaporizado foi determinada através da equação de Antoine (equação 6). Na Tabela 2.4 são listados os parâmetros da equação de Antoine para cada uma das moléculas modelo utilizadas no presente trabalho.

$$\log_{10}(P) = A - \left[ \frac{B}{(T + C)} \right] \quad (6)$$

onde, P é a pressão de vapor (bar) e T é a temperatura (Kelvin).

**Tabela 2.4** - Parâmetros da equação de Antoine

Composto	Temperatura (K)	A	B	C
n-octano	216,59 - 297,10	5,20120	1936,281	-20,143
	326,08 - 399,72	4,04867	1355,126	-63,633
2,2,4-trimetil-pentano	194,64 - 298,44	3,94736	1282,332	-48,444
	297,51 - 373,28	3,93679	1257,840	-52,415
1-octeno	318,04 - 395,37	4,05752	1353,486	-60,386

Fonte: NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

## 2.4. Condições Reacionais

Para a determinação das condições reacionais no craqueamento catalítico com moléculas modelo foi feito um estudo prévio do comportamento do sistema somente com o reagente, sem o uso do catalisador, para a determinação do craqueamento térmico. Os testes ocorreram com a injeção de cada reagente no reator vazio em uma faixa de temperatura de 325 - 975 K. Desta forma pôde-se determinar a faixa de temperatura onde o craqueamento térmico acontece para cada composto.

Após a determinação da faixa de temperatura do craqueamento térmico, a faixa de temperatura para o craqueamento catalítico foi estabelecida para cada molécula modelo. Para a realização do estudo do craqueamento na superfície dos catalisadores comerciais da PETROBRAS foram feitos testes preliminares onde as variáveis, pressão parcial de reagente (Pa), massa de catalisador (kg) e gás de arraste ( $\text{ml min}^{-1}$ ) foram variadas até que a conversão inicial do reagente fosse pequena o suficiente para que o reator tubular de leito fixo fosse considerado um reator diferencial <sup>[7]</sup>. Após os testes preliminares, optou-se em fixar a variável pressão de vapor (concentração de reagente) na temperatura de 300 K (condensador) e variar a massa dos catalisadores nos valores de 25, 50 e 100 mg, o que forneceu valores de *WHSV* – *Weight Hourly Space Velocity* de  $1,97 \times 10^{-3}$  a

<sup>[7]</sup> Um reator diferencial é tipicamente utilizado para determinar a cinética de uma reação catalítica em ausência de transferência de massa e calor. O critério para o reator ser considerado diferencial é que, operando em condições isotérmicas, a conversão dos reagentes através do leito catalítico seja significativamente pequena. Isto é, a concentração dos reagentes através do reator deve ser constante e próxima à concentração da alimentação dos reagentes (FOGLER, 1999).

$2,97 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  considerando o fluxo de gás nitrogênio igual a  $150 \text{ ml min}^{-1}$  (Tabela 2.5).

**Tabela 2.5 - Condições reacionais**

Reagente	Pressão de vapor (Pa) a 300 K	Catalisador	Massa de catalisador (mg)	WHSV ( $\text{s}^{-1}$ )	Faixa de temperatura (K)
n-octano	1708	STR	100	$1,97 \times 10^{-3}$	815 – 975
			50	$3,94 \times 10^{-3}$	
		CTR	25	$7,88 \times 10^{-3}$	
2,2,4-trimetilpentano	6440	STR	100	$7,42 \times 10^{-3}$	725 - 950
			50	$1,48 \times 10^{-2}$	
		CTR	25	$2,97 \times 10^{-2}$	
1-octeno	2298	STR	100	$2,60 \times 10^{-3}$	325 - 685
			50	$5,20 \times 10^{-3}$	
		CTR	25	$1,04 \times 10^{-2}$	

#### 2.4.1. Pré-tratamento dos Catalisadores

Após o empacotamento do catalisador no leito fixo do reator foi realizado um pré-tratamento da superfície do sólido antes do início dos testes reacionais. O pré-tratamento consistiu na passagem de gás oxigênio ( $20 \text{ ml min}^{-1}$ ) diluído em gás nitrogênio ( $150 \text{ ml min}^{-1}$ ) na temperatura de 725 K por 60 min. Em seguida, o reator foi purgado por 30 min com gás nitrogênio ( $150 \text{ ml min}^{-1}$ ).

## 2.5. Identificação dos Produtos

### 2.5.1. Análise Cromatográfica

Os produtos de reação e o reagente não convertido que saem do sistema reacional foram analisados através de cromatografia em fase gasosa. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás da Agilent Technologies 6890N. As amostras foram injetadas no cromatógrafo através de uma válvula pneumática de seis vias e um injetor conectado à entrada da coluna responsável pela separação dos compostos, na temperatura de 395 K.

A coluna utilizada foi a *megabore* DB-1 (105 m × Ø 530 µm) com uma vazão de gás nitrogênio analítico de 6 ml min<sup>-1</sup> a uma temperatura de 375 K. A análise dos produtos foi realizada através do detector de condutividade térmica (TCD) à temperatura de 525 K com gás de referência (N<sub>2</sub>) em uma vazão de 5 ml min<sup>-1</sup> e o gás de *makeup* (N<sub>2</sub>) em uma vazão de 5 ml min<sup>-1</sup>. O tempo dos cromatogramas foi de 30 min e os picos obtidos foram integrados através do programa ChemStation da Agilent.

A calibração dos reagentes foi realizada através do preparo de três soluções padrões com diferentes concentrações para cada molécula modelo. O solvente utilizado nas soluções foi álcool etílico PA da marca Merck que possui um tempo de retenção cromatográfico muito diferente dos tempos dos reagentes. A área obtida para cada produto foi relacionada com o número de mols determinado no preparo das soluções de calibração gerando um ajuste linear que foi utilizado para estimar o número de mols dos reagentes convertidos durante a reação.

Devido à grande quantidade de produtos gerados na reação de craqueamento catalítico, o uso de padrões para a identificação cromatográfica dos produtos tornou-se inviável. A alternativa para a identificação dos produtos de reação foi utilizar a técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (GC/MS). Após a identificação dos produtos de reação foi realizada a quantificação destes produtos através da teoria de fator de resposta, MESSNER et al. (1959) e DIETZ (1967).

### **2.5.2. Cromatografia em Fase Gasosa / Espectrometria de Massa (GC/MS)**

As amostras das reações foram coletadas através de um *trap* contendo a molécula modelo que estava sendo estudada. O *trap* foi encamisado com recipiente de isopor contendo gelo e solução aquosa de cloreto de sódio para manter uma temperatura de 250 K e então acoplado à saída do reator.

Este sistema de coleta ficou conectado à linha reacional por vinte e quatro horas para a saturação do solvente com os produtos de reação. Em seguida, as válvulas de teflon do *trap* foram fechadas e foi feita a desconexão do sistema *trap*

e mantida a refrigeração térmica até o momento da análise por espectrometria de massa (CA – Central Analítica, UNICAMP).

O equipamento utilizado foi o CG/EM-IT modelo Saturn 2100D da marca Varian, equipado com uma coluna cromatográfica capilar HP-1 de 100 m que operou na temperatura de 325 K por 10 min e foi aquecida até 425 K com uma rampa de aquecimento de 4 K min<sup>-1</sup> e novamente aquecida até 525 K com uma rampa de aquecimento de 10 K min<sup>-1</sup> onde permaneceu por 2 min. O gás de arraste utilizado foi o hélio analítico (99,9999 %) com uma vazão de 1 ml min<sup>-1</sup>. O detector do espectrômetro de massa molecular era do tipo aprisionamento de íons operando no modo scan, 0,8 s scan<sup>-1</sup>, 29 - 300 daltons. O injetor foi utilizado na temperatura de 535 K, a linha de transferência em uma temperatura de 555 K e o *trap* a uma temperatura de 425 K.

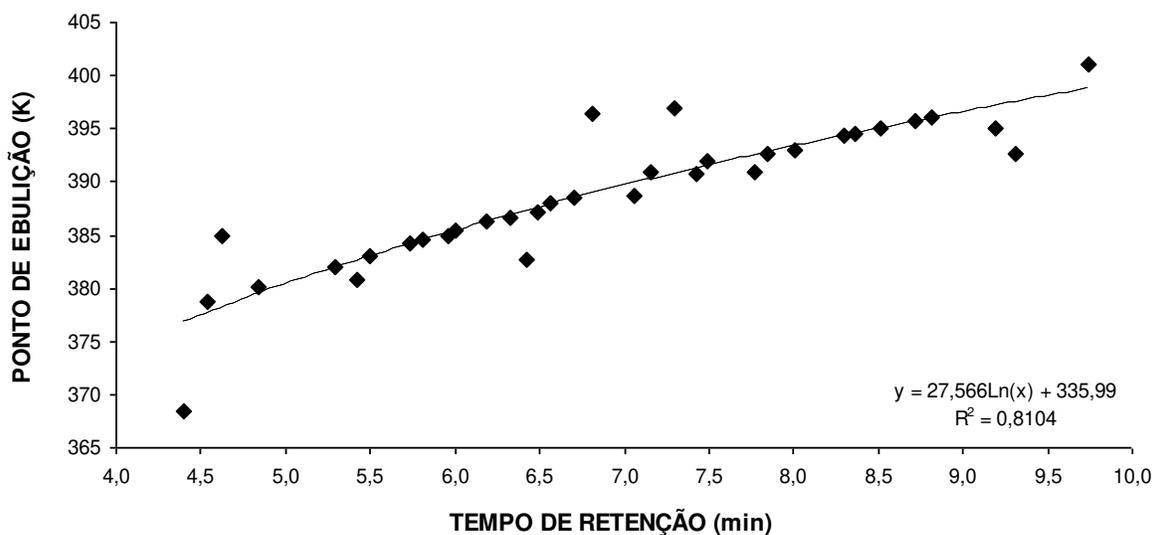
As amostras foram separadas por cromatografia em fase gasosa na coluna capilar e transferidas para o detector de massa, na ordem de separação cromatográfica. Os relatórios, com os resultados das análises, apresentaram a separação dos produtos através de um cromatograma e os espectros de massa molar destes produtos foram apresentados na mesma ordem de eluição cromatográfica. Utilizou-se a base de dados de espectros de massas NIST2005 (> 163.136 espectros de massas) e o programa AMDIS (*Automated Mass Spectral Deconvolution Mass & Identification System*) para a identificação dos produtos de reação, mas nem todos puderam ser encontrados. A solução para a identificação dos produtos ainda desconhecidos foi utilizar a relação do ponto de ebulição com o tempo de retenção cromatográfico para os produtos conhecidos.

Com a obtenção de um ajuste logarítmico para a relação ponto de ebulição (K) × tempo de retenção (min), para os produtos conhecidos, foi possível estimar os pontos de ebulição dos produtos desconhecidos. A seguir, com a temperatura de ebulição e o espectro de massa molar dos produtos desconhecidos, foi realizada a pesquisa no banco de dados do NIST - *National Institute of Standards and Technology* (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>) para identificação de produtos que apresentem pontos de ebulição e espectros de massa molecular mais próximos aos obtidos neste trabalho. Os produtos foram considerados como identificados após a comparação e verificação da semelhança

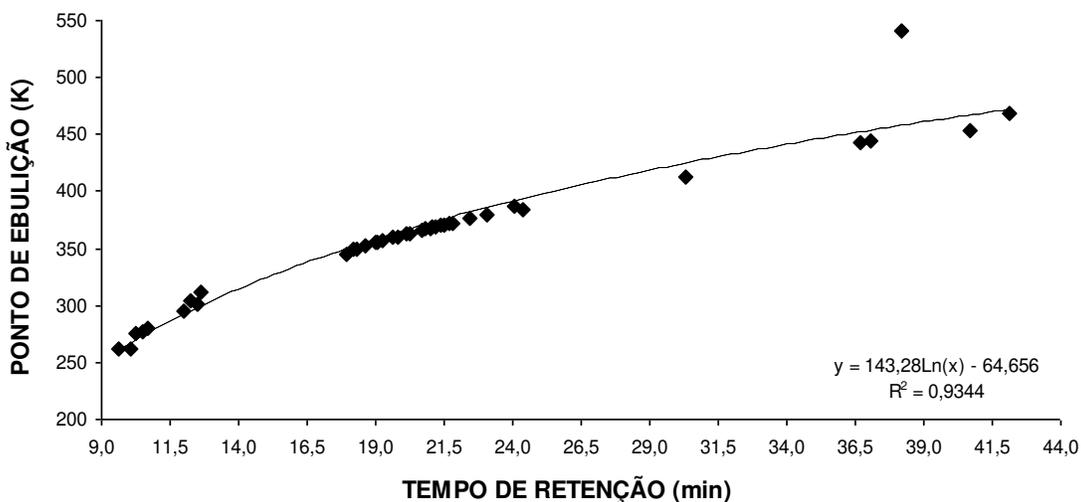
dos dados entre o espectro obtido na análise de espectrometria de massa e o espectro encontrado no banco de dados.

### 2.5.3. Resultado da Identificação dos Produtos

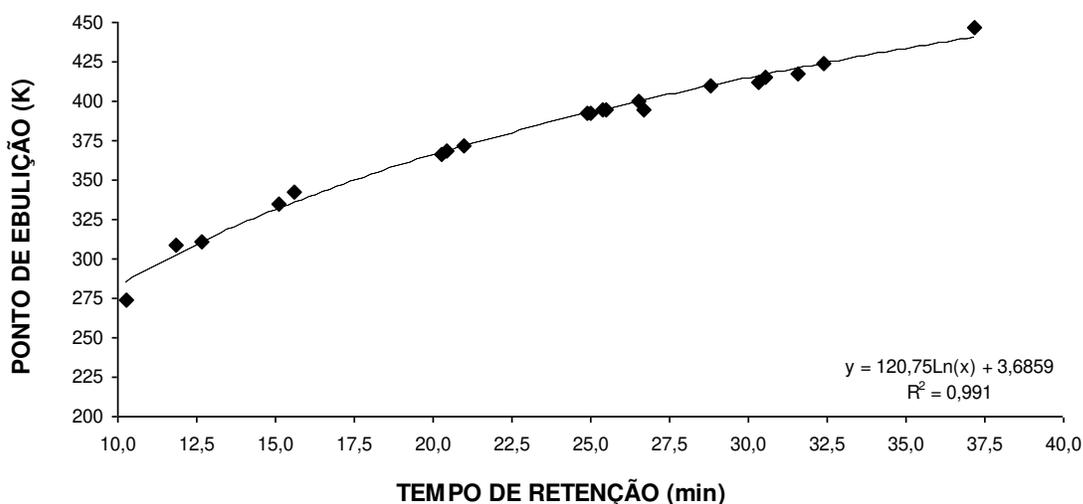
As correlações de ponto de ebulição *versus* tempo de retenção encontradas para os produtos de reação dos três reagentes encontram-se nas Figuras 2.9, 2.10 e 2.11. O método aplicado foi efetivo para a estimativa dos pontos de ebulição dos produtos desconhecidos em função dos produtos previamente identificados pela análise de espectrometria de massa.



**Figura 2.9** – Identificação dos produtos de craqueamento do 1-octeno a 625 K



**Figura 2.10** – Identificação dos produtos de craqueamento do 2,2,4-trimetilpentano a 825 K



**Figura 2.11** – Identificação dos produtos de craqueamento do n-octano a 825 K

O menor coeficiente de correlação encontrado entre os dados de ponto de ebulição *versus* tempo de retenção foi de 0,81 para o 1-octeno (Figura 2.9), devido ao grande número de produtos encontrados na mistura analisada, o que provavelmente dificultou a separação cromatográfica dos produtos e aumentou o erro experimental, mas mesmo assim a comparação com os espectros de massa foi possível. Os produtos identificados através do método descrito acima foram relacionados na Tabela 2.6. A reação de craqueamento do 1-octeno gerou 34

produtos, a do 2,2,4-trimetil-pentano gerou 15 produtos e a do n-octano gerou 10 produtos.

**Tabela 2.6 – Relação dos principais produtos de craqueamento catalítico**

PRODUTOS DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO			
ITENS	REAGENTES		
	1-OCTENO	2,2,4 TRIMETILPENTANO	N-OCTANO
1	(e)-4-octeno	isobuteno	2-metil-1-hepteno
2	2,3-dimetil-2-hexeno	2-metil-2-buteno	nonano
3	(z)-3-octeno	3-etil-2-penteno	heptano
4	(e)-2-octeno	2,2-dimetil-pentano	decano
5	cis-1,3-dimetil-ciclo-hexano	tolueno	2-metil-1-penteno
6	cis-1-etil-2-metil-ciclo-pentano	(z)-4,4-dimetil-2-penteno	1,3-dimetil-benzeno
7	6-metil-2-hepteno	undecano	3-etil-pentano
8	trans-1-butil-2-metilciclopropano	2,4-dimetil-2-penteno	2,3-dimetil-2-penteno
9	2-metil-1-hepteno	1,1-dimetil-ciclo-propano	1,3,5,7-ciclo-octatetraeno
10	2,4-dimetil-hexano	2,3-dimetil-1-penteno	etilbenzeno
11	(z)-3,4-dimetil-3-hexeno	2-metilpropil-benzeno	
12	5-metil-3-hepteno	(z)-3-metil-2-hexeno	
13	3-etil-2-hexeno	butil-ciclo-propano	
14	4-etil-2-hexeno	3,3-dimetil-pentano	
15	1,2,3-trimetil-ciclo-pentano	(e)-4,4-dimetil-2-penteno	
16	3-metil-4-metileno-hexano		
17	(z)-5,5-dimetil-2-hexeno		
18	(z)-2,2-dimetil-3-hexeno		
19	(e)-3-octeno		
20	(e)-3-metil-2-hexeno		
21	(z)-2,4-dimetil-3-hexeno		
22	(c,t)3,4-dimetil-2-hexeno		
23	trans-3,4-dimetil-2-hexeno		
24	3-etil-2-metil-1-penteno		
25	3,4,4-trimetil-2-penteno		
26	2,3-dimetil-3-hexeno		
27	(e)-3,4-dimetil-3-hexeno		
28	3-metileno-heptano		
29	4-metil-2-hepteno		
30	cis-1-etil-3-metil-ciclo-pentano		
31	trans-1,4-dimetil-ciclo-hexano		
32	4-metil-3-hepteno		
33	(e)-2-metil-3-hepteno		
34	(z)-4-octeno		

OBS.: Produtos identificados através da técnica de cromatografia em fase gasosa com espectrometria de massa molecular (GC-MS).

Após a identificação dos produtos, foram correlacionadas as análises de cromatografia em fase gasosa utilizando espectrometria de massa (CA – Central Analítica, UNICAMP) com as análises de cromatografia em fase gasosa realizadas no LEPAC – Laboratório de Estudo de Processos de Adsorção e Catálise. Desta forma, a relação de quantidade foi estabelecida e então os novos tempos de retenção foram determinados para cada componente, de acordo com os cromatogramas obtidos no LEPAC.

## 2.6. Cinética do Craqueamento Catalítico

Os pontos experimentais obtidos nas condições reacionais descritas no item 2.4 foram processados para a obtenção dos parâmetros cinéticos experimentais, como conversão, taxa de reação, taxa de giro e energia de ativação. Os cálculos foram realizados de acordo com as equações abaixo.

A **conversão** foi expressa em percentagem (%) considerando o número de mols inicial de reagente ( $n_0$ ) em relação ao número de mols de reagente em um determinado tempo ( $n_t$ ), conforme equação 7.

$$X_{reagente} = \frac{n_0 - n_t}{n_0} \times 100 \quad (7)$$

A **seletividade** também foi expressa em percentagem (%) através do número de mols de um produto ( $n_i$ ) em relação ao número de mols do somatório de todos os produtos ( $\sum_n n_n$ ), conforme equação 8.

$$S_{produto} = \frac{n_i}{\sum_n n_n} \times 100 \quad (8)$$

A **taxa de reação** do reagente foi expressa pelo número de mols consumido pela unidade de tempo e massa de catalisador ( $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$ ), conforme equação 9.

$$r_{\text{reagente}} = \frac{P_{\text{reagente}}^0 v_{\text{total}}^0}{R T_{\text{amb}} m_{\text{cat}}} \times X_{\text{reagente}} \quad (9)$$

onde,  $P_{\text{reagente}}^0$  é a pressão parcial na entrada do reator (Pa);  $v_{\text{total}}^0$  é o fluxo volumétrico total na entrada do reator ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ );  $X_{\text{reagente}}$  é a conversão de reagente;  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ );  $T_{\text{amb}}$  é a temperatura ambiente (K) e  $m_{\text{cat}}$  é a massa de catalisador (kg).

A **taxa de giro** ( $\text{s}^{-1}$ ), ou *turnover rate* (TOR), foi determinada através da razão entre a taxa de reação ( $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$ ) e a área BET ( $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ ) e o número total de sítios ácidos do catalisador ( $\text{moléculas m}^{-2}$ ), conforme equação 10.

$$TOR = \frac{r_{\text{reagente}} \cdot n^{\circ} \text{ de Avogadro}}{\text{área BET} \cdot n^{\circ} \text{ sítios ácidos}} \quad (10)$$

A **energia de ativação** foi determinada conforme a equação de Arrhenius (Equação 11).

$$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{R T}\right) \quad (11)$$

onde,  $k$  é a constante da taxa de Arrhenius ( $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$ );  $A$  é o fator pré-exponencial;  $E_A$  é a energia de ativação aparente ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura de reação (K).

## 2.7. Resultados dos Testes Experimentais de Craqueamento

Os testes de craqueamento foram realizados conforme as condições reacionais mostradas na Tabela 2.5.

### 2.7.1. Conversões e Taxas de Reação

Antes de realizar os testes de craqueamento catalítico do 1-octeno, 2,2,4-trimetilpentano e n-octano foi determinada a faixa de temperaturas em que acontece o craqueamento térmico. Para isto, foram realizados testes de conversão dos reagentes em função da temperatura com o reator vazio (sem catalisador) na faixa de temperatura de 725 a 925 K.

Os perfis de craqueamento térmico em função da conversão e temperatura para as moléculas em estudo são mostrados nas Figuras 2.12, 2.14 e 2.18. Para todas as moléculas, foi observado que o início do craqueamento térmico aconteceu entre 775 e 825 K com uma conversão de reagente de 1 a 3 %, que aumentou significativamente com o incremento da temperatura até atingir valores de conversão entre 86 e 99 % a 925 K.

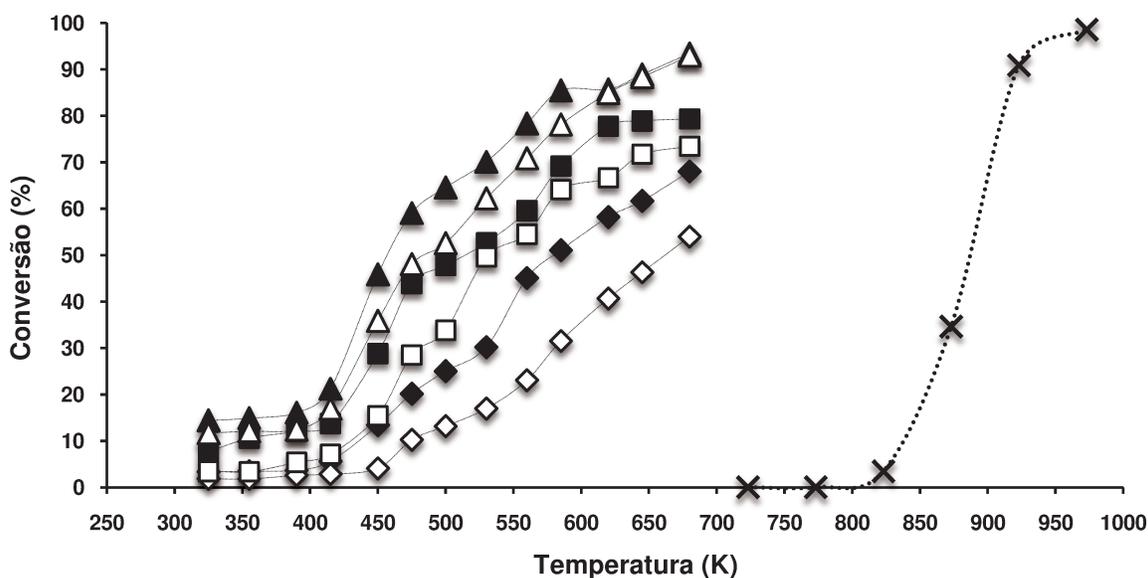
Em seguida, os testes de craqueamento catalítico foram realizados e os parâmetros de reação como conversão (equação 7), taxa de reação (equação 9) e taxa de giro (equação 10), foram determinados para todas as moléculas modelo, como descritos abaixo.

#### 2.7.1.1. Conversões e Taxas de Reação: 1-OCTENO

Os testes de craqueamento catalítico para o 1-octeno foram feitos tendo como temperatura inicial 325 K, que para o catalisador CTR na massa de 25 mg (condição que apresentaria a menor conversão) correspondeu a uma conversão de 1,85 %. Desta forma, a temperatura de 325 K foi utilizada em todos os testes do 1-octeno como temperatura inicial de craqueamento catalítico. A temperatura final dos testes de craqueamento catalítico foi de 685 K que correspondeu a uma conversão de 93,43 % para o catalisador STR na massa de 100 mg (condição que apresentaria a maior conversão). A faixa de temperatura de trabalho para o

1-octeno, nas três massas de catalisador (25, 50 e 100 mg), ficou estabelecida entre 325 e 685 K.

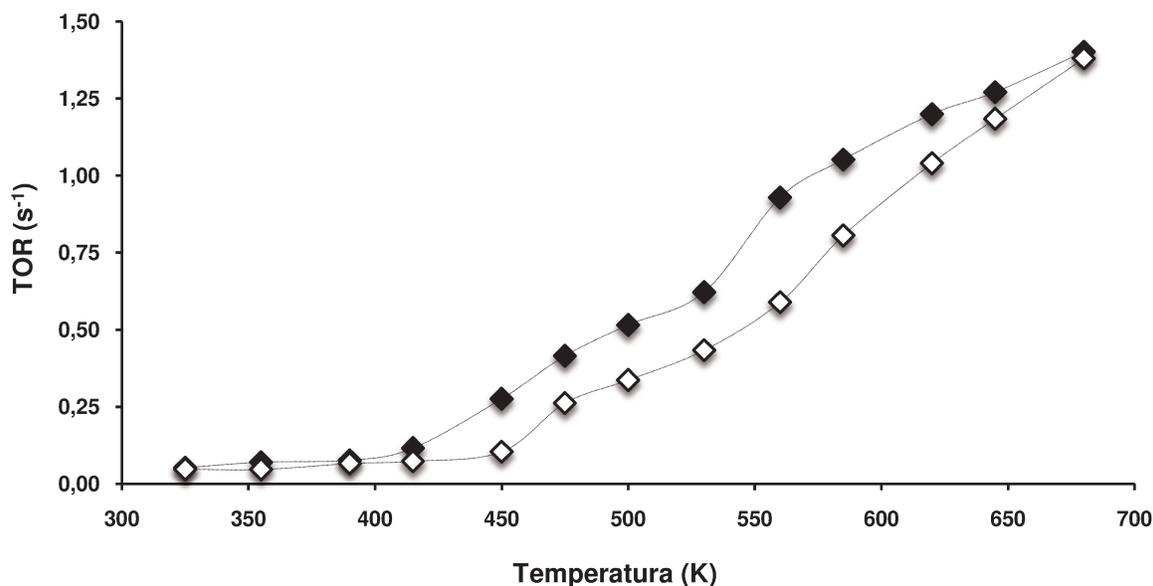
O perfil de conversão em relação à temperatura (Figura 2.12) para o reagente 1-octeno demonstra que a contribuição do craqueamento térmico, iniciado acima de 820 K, foi nula na faixa de temperatura utilizada para o estudo do composto, de 325 até 685 K. No craqueamento catalítico do 1-octeno nas temperaturas de 325 até 415 K apresentou um leve aumento das conversões de reagente até ca. 20 % e a partir de 415 K até a temperatura de 685 K o aumento da conversão foi significativo, podendo chegar próximo de 90 %. O composto 1-octeno mostrou-se bastante reativo na superfície dos catalisadores STR e CTR, o que pode ser atribuído ao fato do catalisador, em baixas temperaturas, apresentar uma alta capacidade de adsorção de olefinas em sua superfície.



**Figura 2.12** – Perfil de conversão do 1-octeno no catalisador STR nas massas de  $\blacklozenge$  25 mg,  $\blacksquare$  50 mg e  $\blacktriangle$  100 mg; no catalisador CTR nas massas de  $\diamond$  25 mg,  $\square$  50 mg e  $\triangle$  100 mg; e  $\times$  craqueamento térmico

Os valores da taxa de giro ( $s^{-1}$ ) obtidos para o catalisador STR foram em média 28 % maiores que os obtidos para o catalisador CTR (Figura 2.13). Na temperatura de 325 K (utilizada no desenvolvimento do modelo micro-cinético) e

massa de 25 mg, o TOR para o catalisador STR foi de  $5,20 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  e para o catalisador CTR foi de  $4,73 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  uma diferença de aproximadamente 9 % o que demonstra que o catalisador STR foi o mais ativo na reação de craqueamento do 1-octeno.



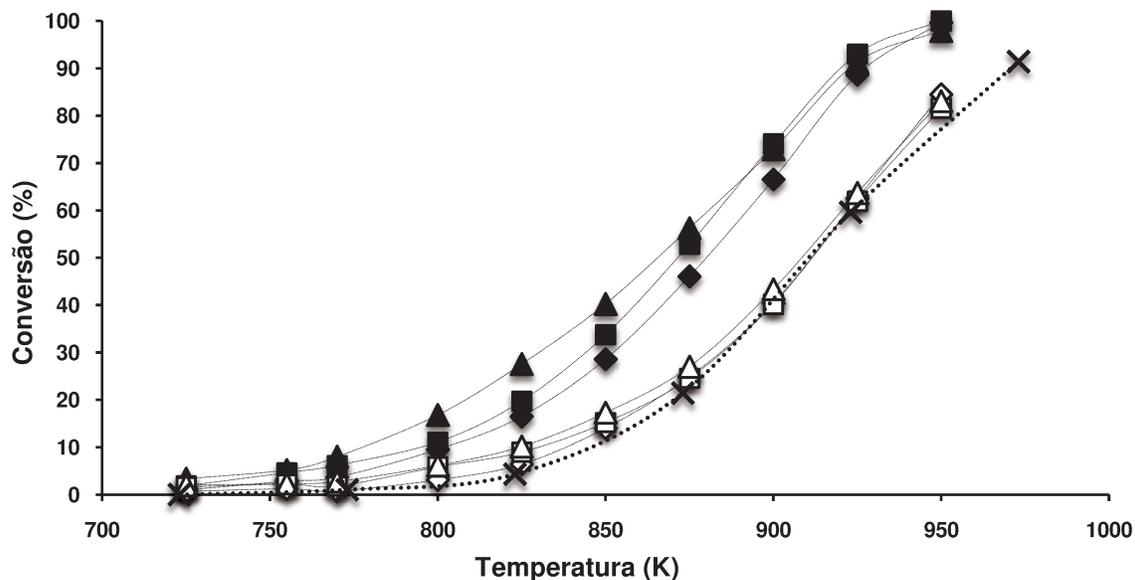
**Figura 2.13** – Taxa de giro – TOR ( $\text{s}^{-1}$ ) do 1-octeno nos catalisadores STR (◆) e CTR (◇) com massa de catalisador de 25 mg

### 2.7.1.2. Conversões e Taxas de Reação: 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO

Os testes de craqueamento catalítico foram iniciados com o catalisador CTR na massa de 25 mg na temperatura de 325 K, mas a primeira temperatura que promoveu o craqueamento da molécula 2,2,4-trimetil-pentano foi 725 K com uma conversão de 0,69 %. Para este caso, a temperatura inicial considerada para todos os testes foi de 725 K e a temperatura final foi de 950 K com uma conversão do catalisador CTR de 84,51 %. Para o composto 2,2,4-trimetil-pentano a faixa de temperatura de trabalho ficou estabelecida entre 725 e 950 K para as três massas dos catalisadores (25, 50 e 100 mg).

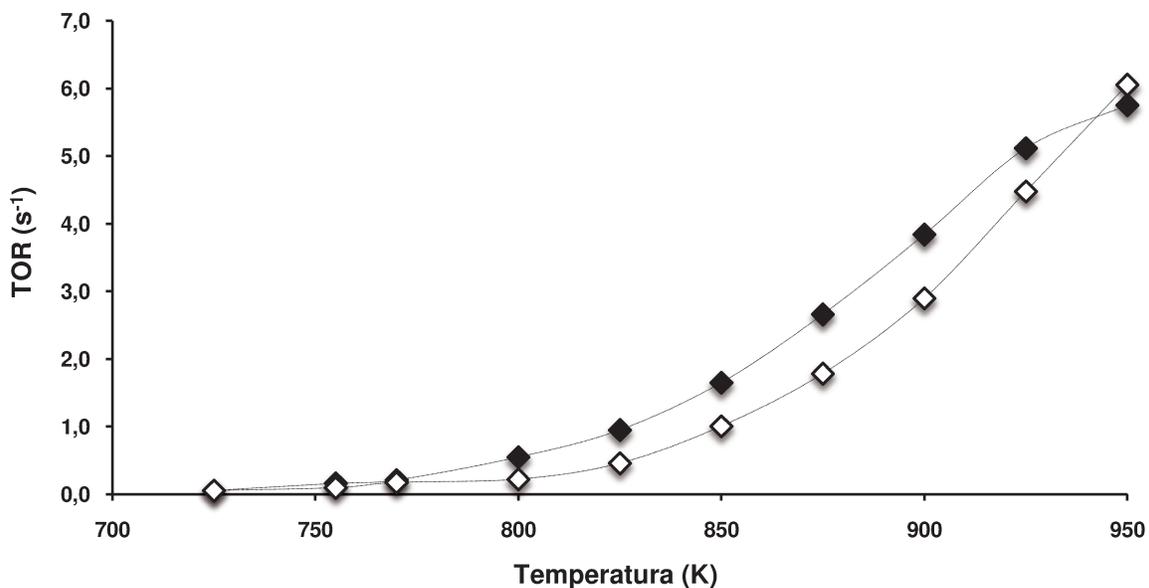
Na reação com o 2,2,4-trimetil-pentano não foi possível realizar o craqueamento catalítico em toda a faixa de temperatura sem a presença do

craqueamento térmico (Figura 2.14). O craqueamento térmico ocorreu acima de 770 K sendo o craqueamento catalítico restrito à faixa de temperatura de 725 a 765 K. Os perfis de conversão *versus* temperatura foram semelhantes para todos os catalisadores e massas utilizadas, seguindo a mesma tendência do craqueamento térmico.



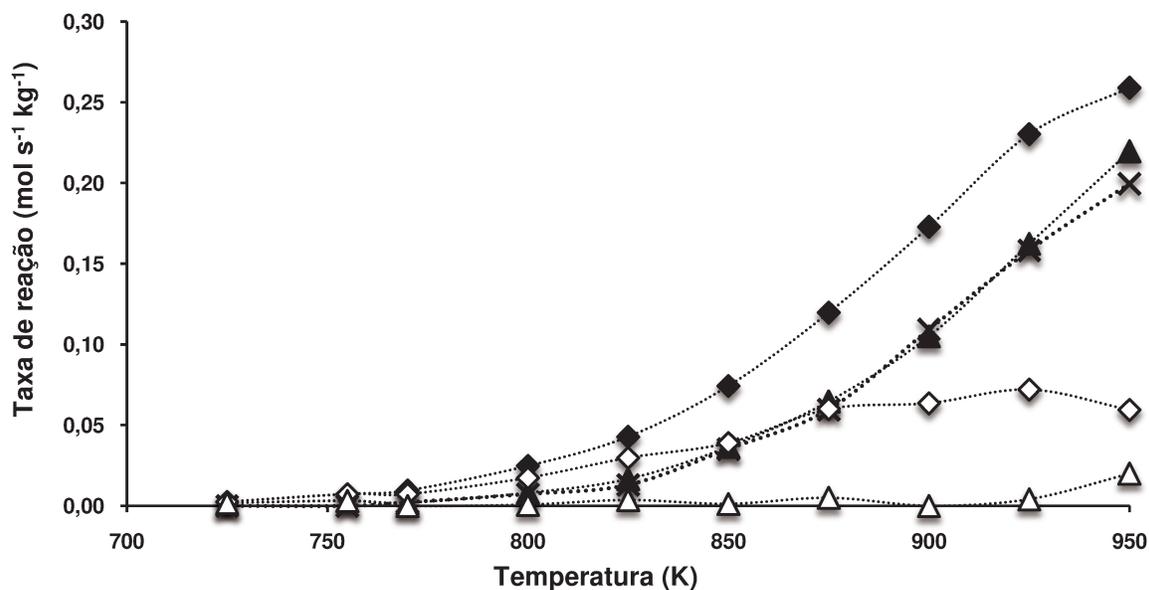
**Figura 2.14** – Perfil de conversão do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador STR nas massas de  $\blacklozenge$  25 mg,  $\blacksquare$  50 mg e  $\blacktriangle$  100 mg, no catalisador CTR nas massas de  $\diamond$  25 mg,  $\square$  50 mg e  $\triangle$  100 mg e  $\times$  craqueamento térmico

Os valores da taxa de giro ( $s^{-1}$ ) obtidos para o catalisador STR foram em média 28 % maiores que os obtidos para o catalisador CTR (Figura 2.15). Considerando a temperatura de 730 K (utilizada no desenvolvimento do modelo micro-cinético) e massa de 25 mg, o valor do TOR para o catalisador STR foi de  $7,05 \times 10^{-2} s^{-1}$  e para o catalisador CTR foi de  $5,80 \times 10^{-2} s^{-1}$  uma diferença de aproximadamente 18 % o que demonstra que o catalisador STR também foi mais ativo no craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano.



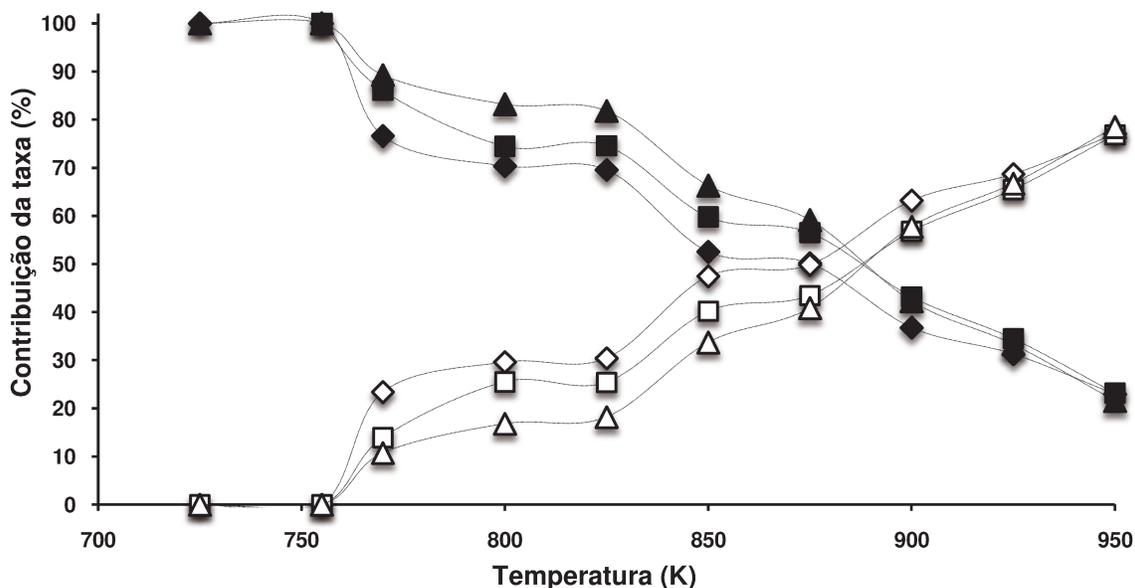
**Figura 2.15** – Taxa de giro – TOR (s<sup>-1</sup>) do 2,2,4-trimetil-pentano nos catalisadores STR (◆) e CTR (◇) com massa de catalisador de 25 mg

Devido ao fato do craqueamento catalítico do composto 2,2,4-trimetil-pentano ter ocorrido na presença do craqueamento térmico em quase toda a faixa de temperatura foram realizados cálculos para a determinação da contribuição catalítica nestes experimentos. A diferença entre a taxa total (térmica e catalítica) e a taxa térmica obtida na mesma temperatura foi colocada em um gráfico de taxa de reação *versus* temperatura de reação, gerando a curva da taxa catalítica (Figura 2.16).



**Figura 2.16** – Taxas de reação ( $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$ ) do 2,2,4-trimetil-pentano nos catalisadores STR e CTR com massa de 25 mg. Taxa térmica ( $\cdots \times \cdots$ ), taxa térmica e catalítica nos catalisadores STR ( $\cdots \blacklozenge \cdots$ ) e CTR ( $\cdots \blacktriangle \cdots$ ) e taxa catalítica nos catalisadores STR ( $\cdots \blacklozenge \cdots$ ) e CTR ( $\cdots \blacktriangle \cdots$ )

As contribuições das taxas de craqueamento térmico e craqueamento catalítico em função da temperatura de craqueamento, para os catalisadores STR, estão representadas na Figura 2.17. A taxa de craqueamento catalítico no catalisador STR foi superior à taxa de craqueamento térmico até a temperatura de 875 K, onde apresentou uma contribuição de 50,16 % em relação à taxa total. Após esta temperatura a taxa de craqueamento térmico foi predominante para o catalisador STR. Para o catalisador CTR a taxa de craqueamento catalítico foi superior à taxa de craqueamento térmico até a temperatura de 825 K, onde apresentou uma contribuição de 50,61 % em relação à taxa total. Comparando as temperaturas de contribuição catalítica dos dois catalisadores foi observado que o catalisador STR apresentou uma contribuição catalítica maior que o catalisador CTR mesmo em altas temperaturas.



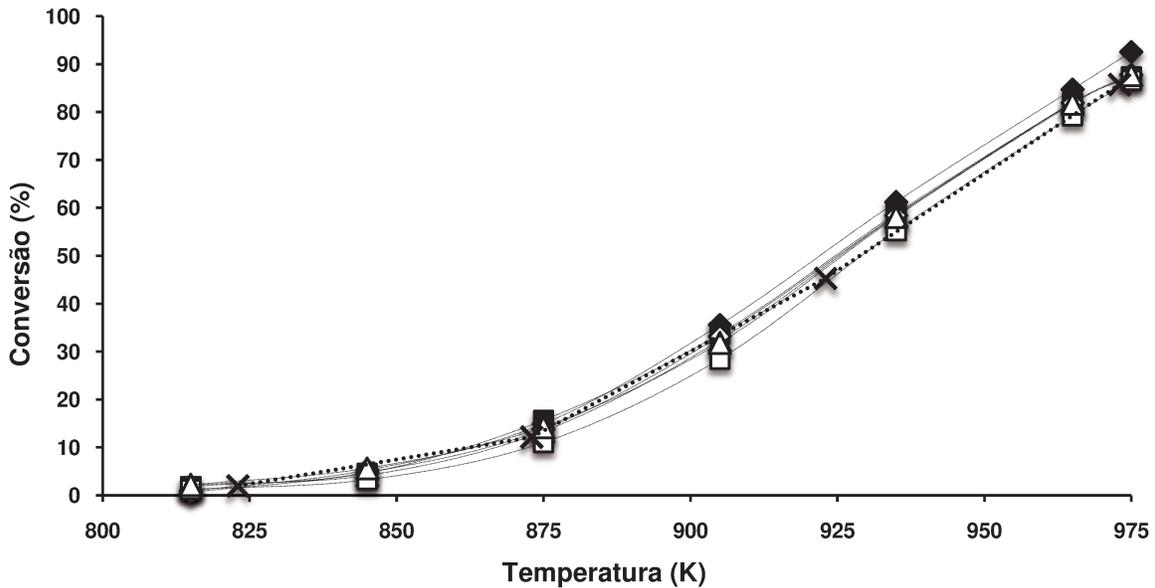
**Figura 2.17** – Contribuição da taxa de craqueamento catalítico (%) nas massas de 25 mg, 50 mg e 100 mg e contribuição da taxa de craqueamento térmico (%) nas massas de 25 mg, 50 mg e 100 mg do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador STR

### 2.7.1.3. Conversões e Taxas de Reação: N-OCTANO

Os testes de craqueamento catalítico foram iniciados com o catalisador CTR na massa de 25 mg na temperatura de 325 K e a primeira temperatura onde ocorreu o craqueamento catalítico da molécula n-octano foi de 815 K com uma conversão de 0,65 %. A temperatura inicial considerada para o estudo do n-octano foi de 815 K e a temperatura final foi de 975 K com uma conversão do catalisador CTR de 87,80 %. Portanto, para o composto n-octano a faixa de temperatura de trabalho ficou estabelecida entre 815 e 975 K para as três massas dos catalisadores (25, 50 e 100 mg).

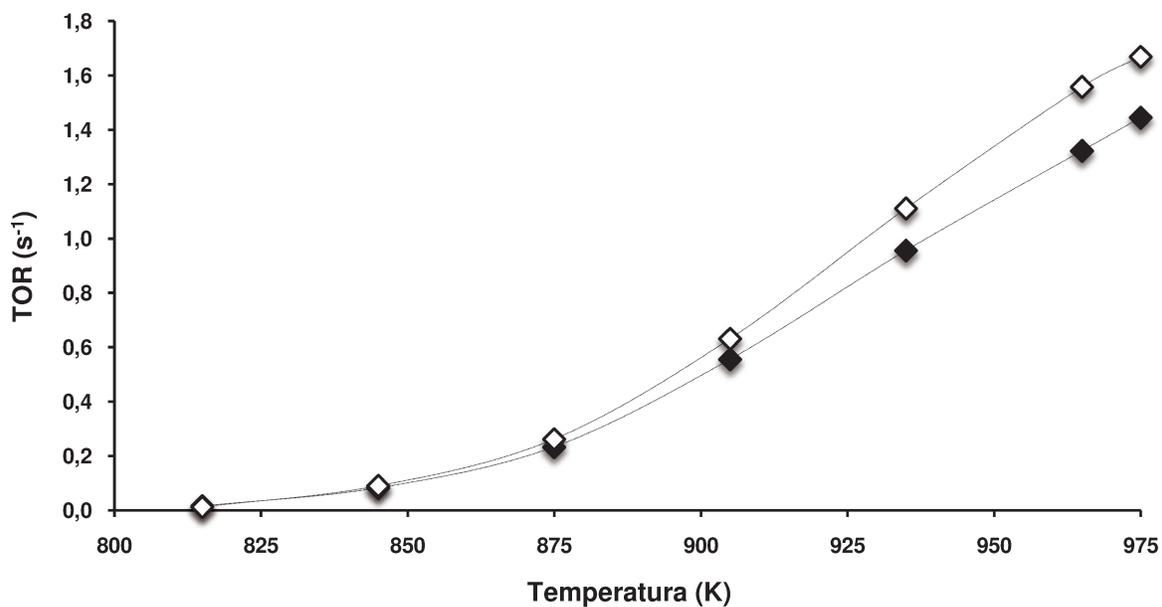
Assim como ocorreu com o composto 2,2,4-trimetil-pentano, o craqueamento catalítico do n-octano não ocorreu em toda a faixa de temperatura sem a presença do craqueamento térmico, que foi detectada a partir de 825 K, valor muito próximo à temperatura de início de craqueamento catalítico, 815 K (Figura 2.18). Neste caso a contribuição catalítica foi significativamente inferior à contribuição obtida com o 2,2,4-trimetil-pentano. Os perfis de conversão *versus*

temperatura foram semelhantes para todos os catalisadores e massas utilizadas, seguindo a mesma tendência do craqueamento térmico.



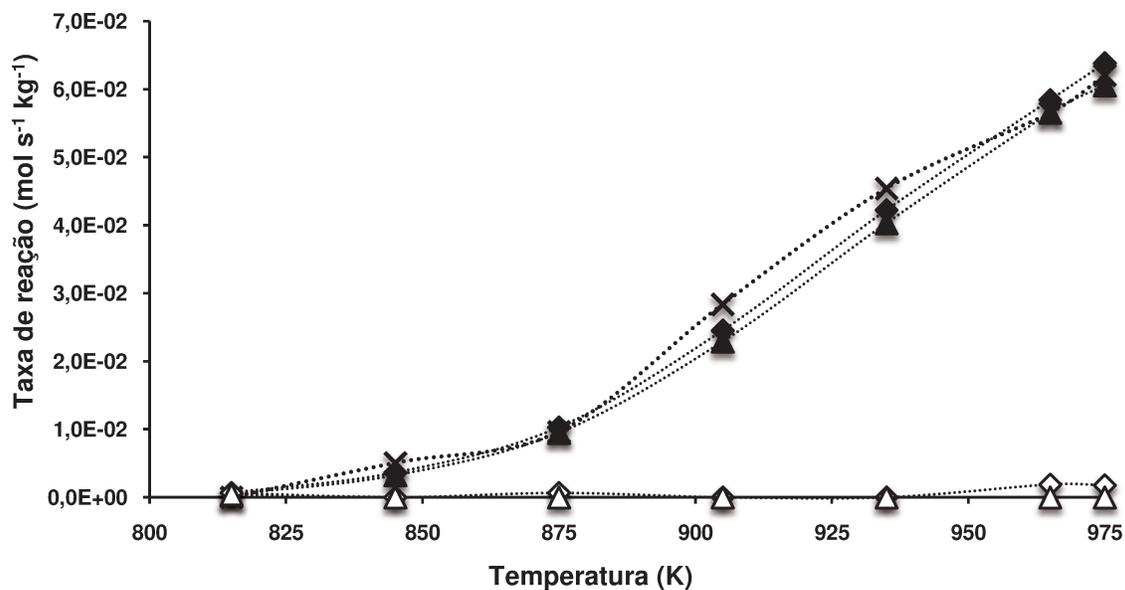
**Figura 2.18** – Perfil de conversão do n-octano no catalisador STR nas massas de  $\blacklozenge$  25 mg,  $\blacksquare$  50 mg e  $\blacktriangle$  100 mg, no catalisador CTR nas massas de  $\lozenge$  25 mg,  $\square$  50 mg e  $\triangle$  100 mg e  $\times$  craqueamento térmico

Os valores da taxa de giro ( $s^{-1}$ ) obtidos para o catalisador CTR foram em média 9 % maiores que os obtidos para o catalisador STR (Figura 2.19). Considerando a temperatura de 815 K (utilizada no desenvolvimento do modelo micro-cinético) e massa de 25 mg, o valor de TOR para o catalisador STR foi de  $1,55 \times 10^{-2} s^{-1}$ ; e para o catalisador CTR foi de  $1,23 \times 10^{-2}$ . A diferença entre os valores, nesta temperatura, foi de aproximadamente 20 %, o que demonstra que o catalisador STR também foi mais ativo para o craqueamento do n-octano na temperatura de craqueamento catalítico.

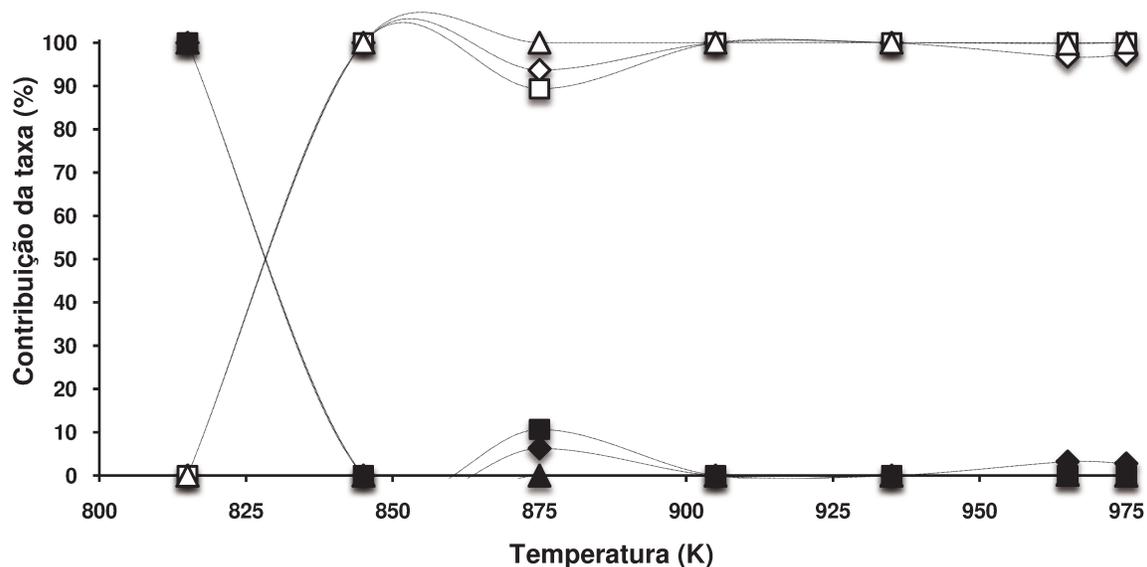


**Figura 2.19** – Taxa de giro – TOR (s<sup>-1</sup>) do n-octano nos catalisadores STR (◆) e CTR (◇) com massa de catalisador de 25 mg

Para a determinação da contribuição catalítica do n-octano os cálculos foram realizados da mesma forma como feito para o 2,2,4-trimetil-pentano. Na Figura 2.20, determinou-se a diferença entre a taxa total (térmica e catalítica) e a taxa térmica, gerando a curva da taxa catalítica. Na temperatura de 815 K, tanto para o catalisador STR como para o CTR, houve uma contribuição catalítica de 100 % (Figura 2.21). Após esta temperatura a contribuição catalítica permaneceu em valores próximos de zero.



**Figura 2.20** – Taxas de reação ( $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$ ) do n-octano nos catalisadores STR e CTR com massa de 25 mg. Taxa térmica ( $\dots \times \dots$ ), taxa térmica e catalítica nos catalisadores STR ( $\dots \blacklozenge \dots$ ) e CTR ( $\dots \blacktriangle \dots$ ) e taxa catalítica nos catalisadores STR ( $\dots \blacklozenge \dots$ ) e CTR ( $\dots \blacktriangle \dots$ )



**Figura 2.21** – Contribuição da taxa de craqueamento catalítico (%) nas massas de  $\dots \blacklozenge \dots$  25 mg,  $\dots \blacksquare \dots$  50 mg e  $\dots \blacktriangle \dots$  100 mg e contribuição da taxa de craqueamento térmico (%) nas massas de  $\dots \blacklozenge \dots$  25 mg,  $\dots \square \dots$  50 mg e  $\dots \triangle \dots$  100 mg do n-octano no catalisador STR

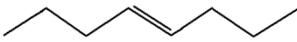
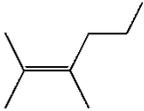
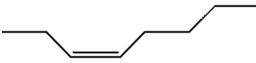
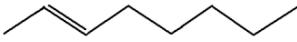
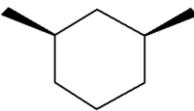
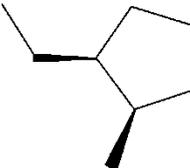
## 2.7.2. Seletividades

As seletividades aos produtos obtidos no craqueamento das três moléculas modelo foram determinadas através da equação 8. O cálculo foi realizado considerando todos os produtos encontrados na reação, mas para facilitar a interpretação dos dados experimentais e posteriormente facilitar o desenvolvimento do modelo micro-cinético foram considerados somente os produtos mais significativos.

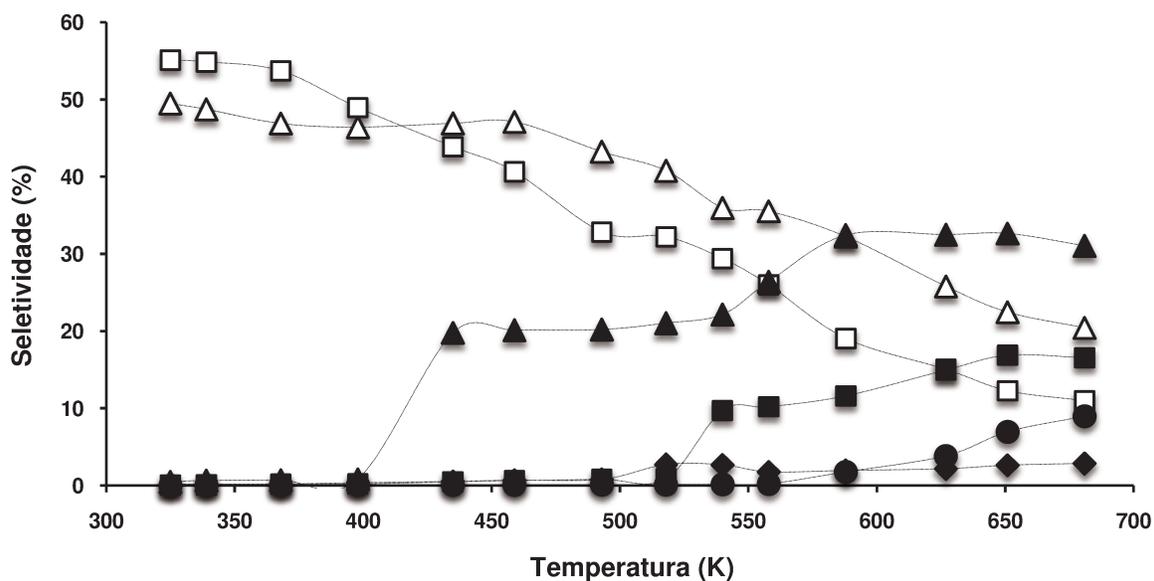
### 2.7.2.1. Seletividades: 1-OCTENO

Os principais produtos de craqueamento do 1-octeno foram o (e)-4-octeno, 2,3-dimetil-2-hexeno, (z)-3-octeno, (e)-2-octeno, cis-1,3-dimetil-ciclo-hexano e cis-1-etil-2-metil-ciclo-pentano. As seletividades aos produtos de reação variaram em função da temperatura. Na Tabela 2.7 estão relacionadas três temperaturas com tendências diferentes de seletividade.

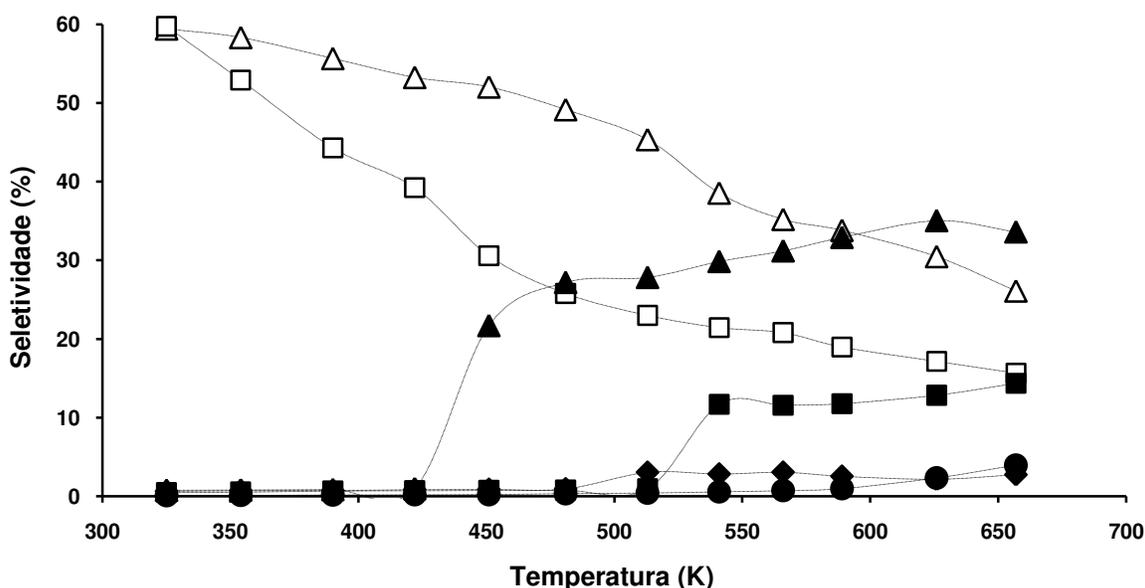
**Tabela 2.7** – Produtos e seletividades do craqueamento do 1-octeno no STR na massa de 25 mg

PRODUTO	FÓRMULA ESTRUTURAL	SELETIVIDADES (%)		
		325 K	585 K	650 K
(e)-4-octeno		0,5	32,5	34,5
2,3-dimetil-2-hexeno		46,8	32,3	23,9
(z)-3-octeno		52,2	19,1	13,1
(e)-2-octeno		0,09	11,6	17,8
cis-1,3-dimetil-ciclo-hexano		0,17	2,0	2,8
cis-1-etil-2-metil-ciclo-pentano		0,05	1,8	7,3

Para o catalisador STR (Figura 2.22), os produtos 2,3-dimetil-2-hexeno e (z)-3-octeno foram favorecidos abaixo de 500 K. Já a seletividade ao produto (e)-4-octeno foi favorecida acima de 500 K. Os produtos (e)-2-octeno, cis-1,3-dimetil-ciclo-hexano, e cis-1-etil-2-metil-ciclo-pentano foram obtidos significativamente em temperaturas superiores a 500 K. A mesma tendência foi observada para o catalisador CTR (Figura 2.23).



**Figura 2.22** – Seletividade aos principais produtos de craqueamento do 1-octeno em função da temperatura no catalisador STR com a massa de 25 mg. Produtos: 2,3-dimetil-2-hexeno (  $\triangle$  ), (z)-3-octeno (  $\square$  ), (e)-4-octeno (  $\blacktriangle$  ), (e)-2-octeno (  $\blacksquare$  ), cis-1,3-dimetil-ciclo-hexano (  $\blacklozenge$  ) e cis-1-etil-2-metil-ciclo-pentano (  $\bullet$  )

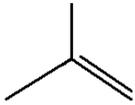
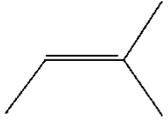
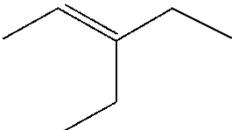
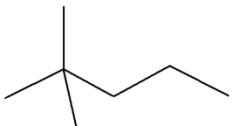
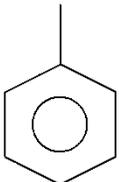
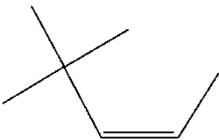


**Figura 2.23** – Seletividade aos principais produtos de craqueamento do 1-octeno em função da temperatura no catalisador CTR com a massa de 25 mg. Produtos: 2,3-dimetil-2-hexeno (—△—), (z)-3-octeno (—□—), (e)-4-octeno (—▲—), (e)-2-octeno (—■—), cis-1,3-dimetil-ciclo-hexano (—◆—) e cis-1-etil-2-metil-ciclo-pentano (—●—)

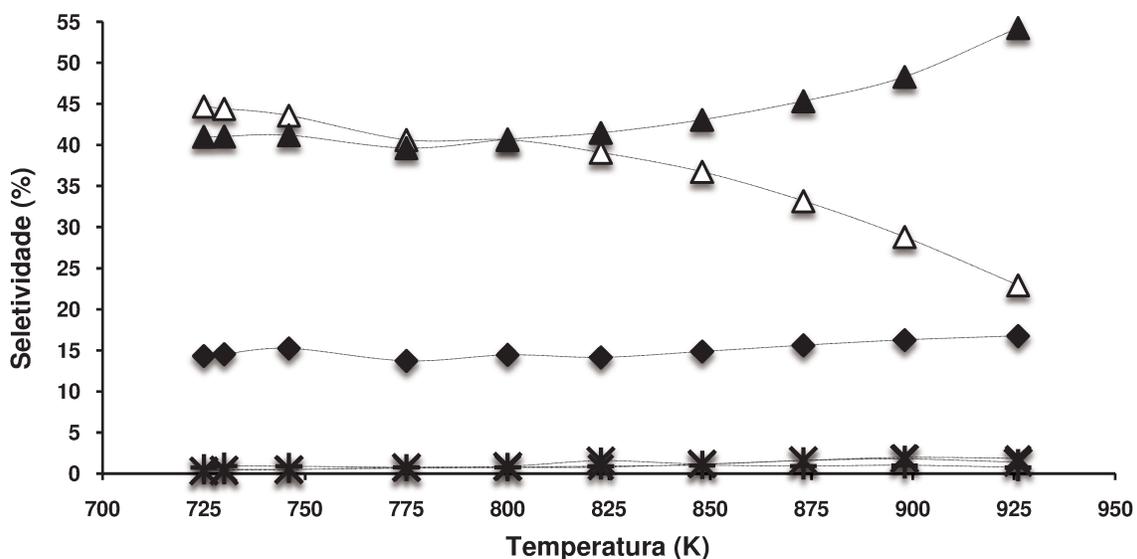
### 2.7.2.2. Seletividades: 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO

Os principais produtos de craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano foram o isobuteno, tolueno, 3-etil-2-penteno, 2,2-dimetil-pentano, 2-metil-2-buteno e (z)-4,4-dimetil-2-penteno. As seletividades aos produtos de reação variaram em função da temperatura. Na Tabela 2.8 estão relacionadas três temperaturas com tendências diferentes de seletividade.

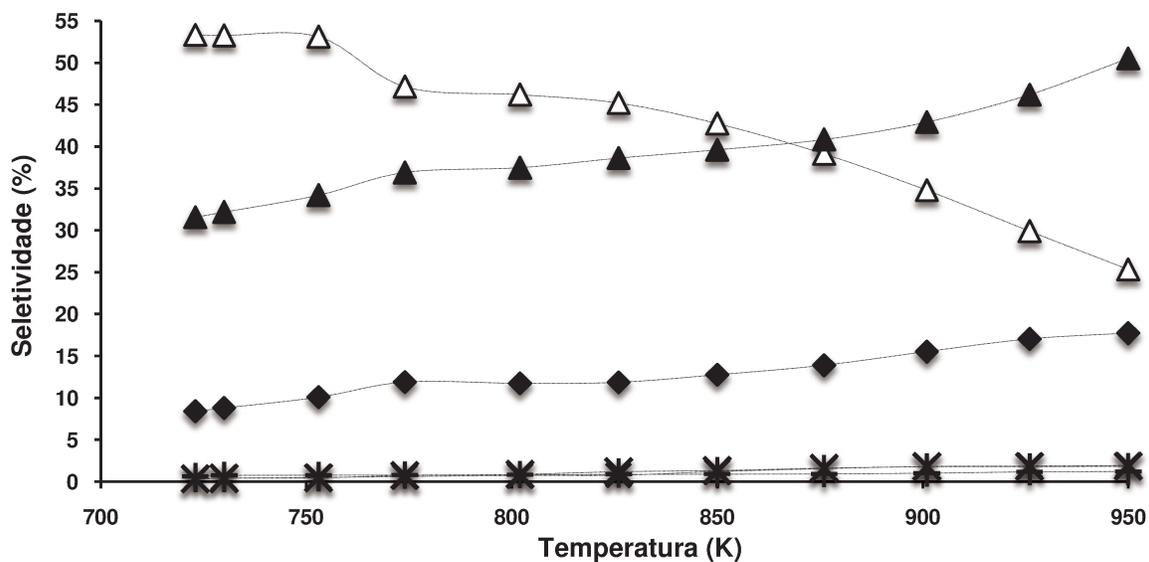
**Tabela 2.8** – Produtos e seletividades do craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano no STR na massa de 25 mg

PRODUTO	FÓRMULA ESTRUTURAL	SELETIVIDADE (%)		
		730 K	850 K	900 K
isobuteno		40,3	43,1	48,3
2-metil-2-buteno		43,6	36,7	28,8
3-etil-2-penteno		14,3	14,9	16,3
2,2-dimetil-pentano		0,41	1,2	1,8
tolueno		0,9	1,2	1,0
(z)-4,4-dimetil-2-penteno		0,49	1,0	2,0

Para o catalisador STR (Figura 2.24), o produto 2-metil-2-buteno foi favorecido por temperaturas inferiores a 800 K. Já para os produtos isobuteno e 3-etil-2-penteno não houve uma mudança significativa da seletividade com o aumento da temperatura. E os produtos 2,2-dimetil-pentano, tolueno e (z)-4,4-dimetil-2-penteno foram obtidos significativamente em temperaturas superiores a 825 K e as seletividades se mantiveram constantes em todas as temperaturas posteriores. A mesma tendência foi observada para o catalisador CTR (Figura 2.25).



**Figura 2.24** – Seletividade aos principais produtos de craqueamento em função da temperatura: 2,2,4-trimetil-pentano, catalisador STR e  $m = 25$  mg. Produtos: 2-metil-2-buteno ( $\triangle$ ), isobuteno ( $\blacktriangle$ ), 3-etil-2-penteno ( $\blacklozenge$ ), tolueno ( $\blackplus$ ), 2,2-dimetil-pentano ( $\blackstar$ ) e (z)-4,4-dimetil-2-penteno ( $\blackcross$ )

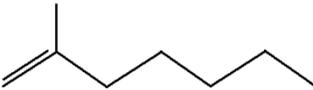
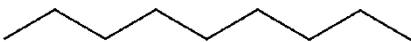
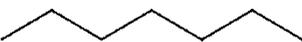
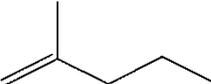


**Figura 2.25** – Seletividade aos principais produtos de craqueamento em função da temperatura: 2,2,4-trimetil-pentano, catalisador CTR e  $m = 25$  mg. Produtos: 2-metil-2-buteno ( $\triangle$ ), isobuteno ( $\blacktriangle$ ), 3-etil-2-penteno ( $\blacklozenge$ ), tolueno ( $\blackplus$ ), 2,2-dimetil-pentano ( $\blackstar$ ) e (z)-4,4-dimetil-2-penteno ( $\blackcross$ )

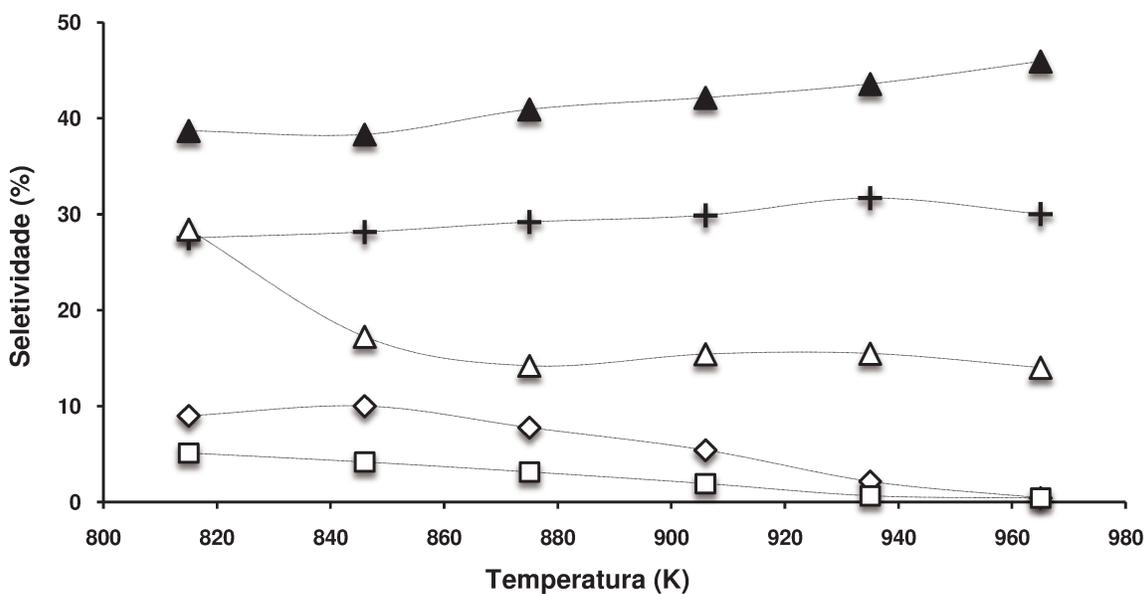
### 2.7.2.3. Seletividades: N-OCTANO

Os principais produtos de craqueamento do n-octano foram o 2-metil-1-hepteno, nonano, heptano, decano e 2-metil-1-penteno. As seletividades aos produtos de reação variaram em função da temperatura. Na Tabela 2.9 estão relacionadas três temperaturas com tendências diferentes de seletividade.

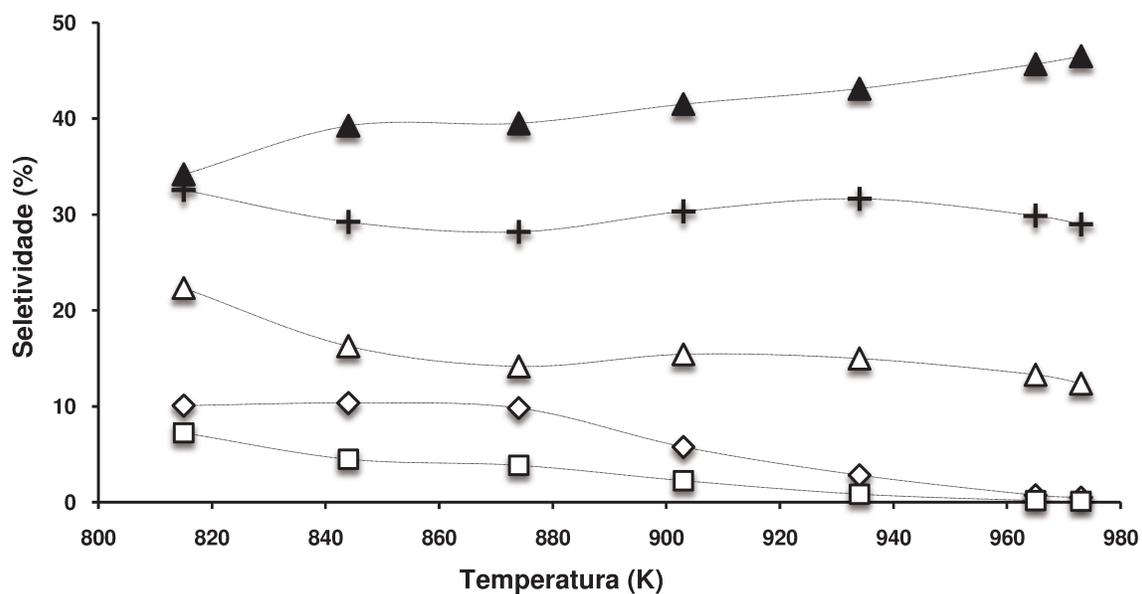
**Tabela 2.9** – Produtos e seletividades do craqueamento do n-octano no STR na massa de 25 mg

PRODUTO	FÓRMULA ESTRUTURAL	SELETIVIDADE (%)		
		815 K	845 K	905 K
2-metil-1-hepteno		35,5	38,3	43,7
nonano		25,3	28,2	31,3
heptano		26,1	17,2	15,6
decano		8,2	10,1	5,5
2-metil-1-penteno		4,7	4,2	2,1
<b>Razão Parafina/Olefina:</b>		1,48	1,31	1,14

Para o catalisador STR (Figura 2.26), os produtos heptano, decano e 2-metil-1-penteno, foram favorecidos por temperaturas inferiores a 845 K. Para o produto 2-metil-1-hepteno ocorreu o favorecimento por altas temperaturas. E o produto nonano não apresentou uma variação significativa da seletividade em relação à temperatura, o que sugere que a pequena variação dos dados deve-se somente a oscilação das medidas experimentais e não demonstra nenhuma tendência do produto em relação à temperatura. A mesma tendência foi observada para o catalisador CTR (Figura 2.27).



**Figura 2.26** – Seletividade aos principais produtos de craqueamento do n-octano em função da temperatura no catalisador STR e massa de 25 mg. Produtos: 2-metil-1-hepteno (▲), nonano (+), heptano (△), decano (◇) e 2-metil-1-penteno (□)



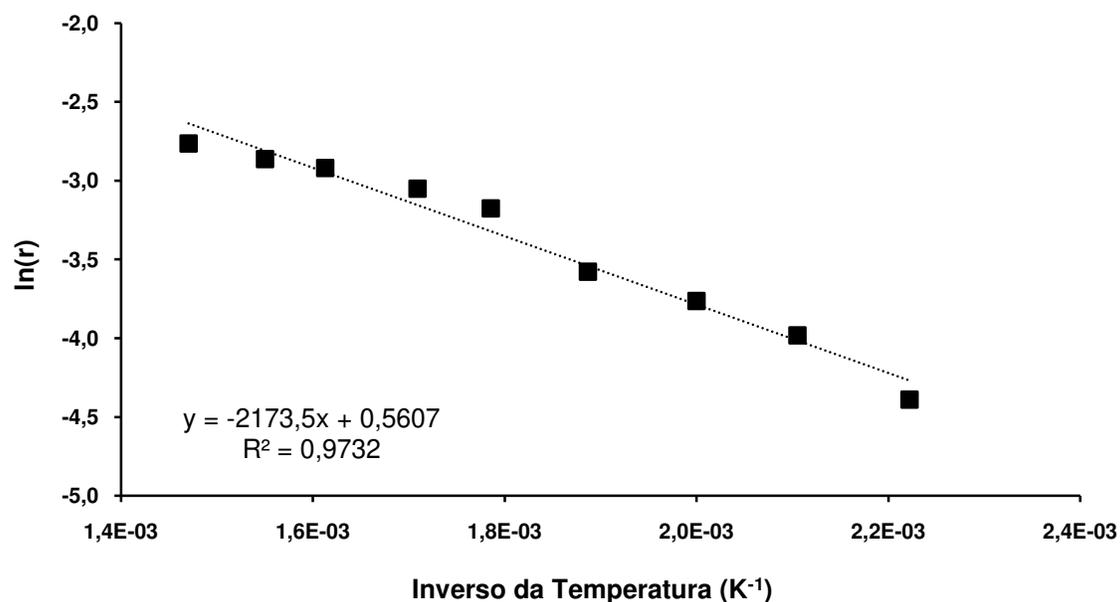
**Figura 2.27** – Seletividade aos principais produtos de craqueamento do n-octano em função da temperatura no catalisador CTR e massa de 25 mg. Produtos: 2-metil-1-hepteno (▲), nonano (+), heptano (△), decano (◇) e 2-metil-1-penteno (□)

### 2.7.3. Energias de Ativação

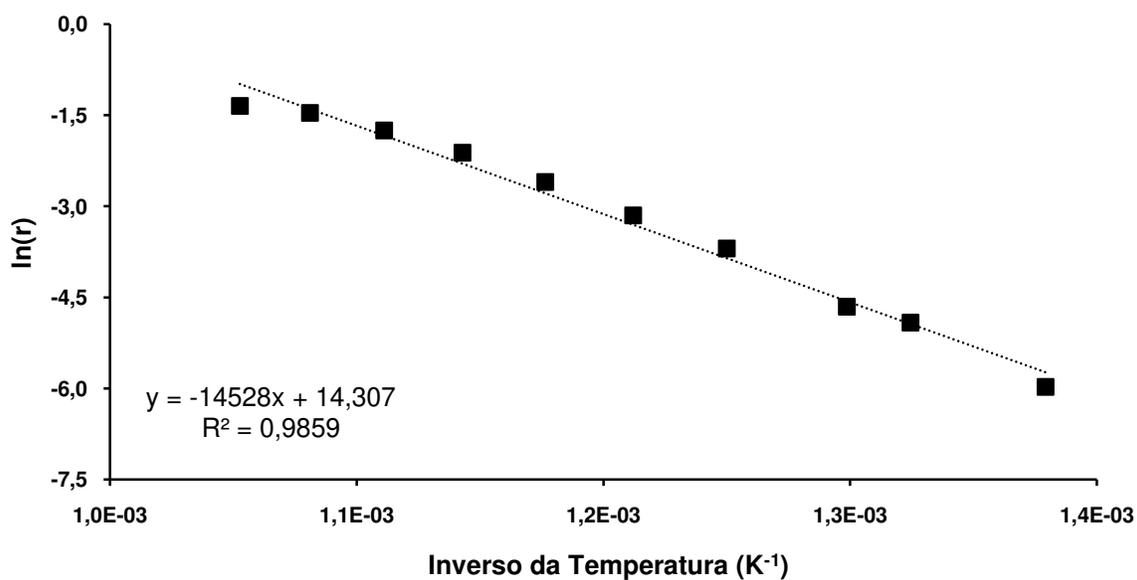
Os valores das energias de ativação para as três moléculas modelo na superfície dos catalisadores STR e CTR foram determinados através da equação de Arrhenius (equação 11). Para o cálculo do fator pré-exponencial ( $A / s^{-1}$ ) e energia de ativação aparente ( $E_A / kJ mol^{-1}$ ) foi feito o gráfico  $\ln(r) \times 1/T$  e o ajuste linear dos pontos experimentais. Da equação da reta foram obtidos os valores do fator pré-exponencial, que corresponde ao exponencial do coeficiente linear da equação da reta, e o valor da energia de ativação aparente que corresponde ao coeficiente angular da equação da reta multiplicado pela constante universal dos gases ( $R$ ).

As energias de ativação aparente foram determinadas em toda a faixa de temperatura de reação correspondente a cada composto. Para o composto 1-octeno, não houve influência do craqueamento térmico na faixa de temperatura de reação (325 a 685 K) utilizada para o cálculo das energias de ativação aparente (Figura 2.28). Para os compostos 2,2,4-trimetil-pentano (725 a 950 K) e n-octano (815 a 975 K), as energias de ativação aparente foram calculadas considerando a influência do craqueamento térmico (Figuras 2.29 e 2.30) e posteriormente, também foi calculada a energia de ativação aparente para o 2,2,4-trimetilpentano na faixa de 725 a 770 K que corresponde ao craqueamento catalítico (Figura 2.31). No entanto, a determinação das energias de ativação correspondentes somente ao craqueamento catalítico do n-octano não foi possível porque a faixa de temperatura foi muito limitada (815 a 820 K). Portanto, os valores considerados para o n-octano foram os obtidos com o craqueamento catalítico e térmico em toda a faixa de temperatura.

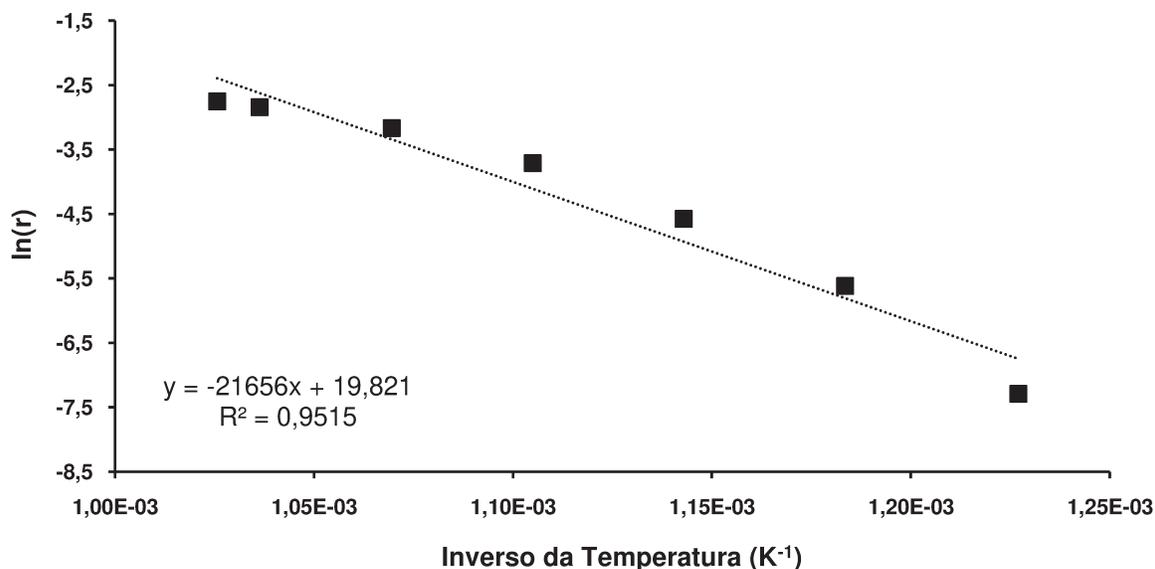
Os valores de energia de ativação aparente calculados para os compostos encontram-se relacionados na Tabela 2.10. Quando as energias de ativação aparente foram comparadas, observou-se que o n-octano apresentou valores maiores de energia de ativação para os dois catalisadores, portanto o n-octano foi o composto menos reativo na superfície dos catalisadores de FCC. A ordem de reatividade, de acordo com os valores de energias de ativação aparente foi: 1-octeno > 2,2,4-trimetil-pentano > n-octano.



**Figura 2.28** – Energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) do craqueamento do 1-octeno no catalisador STR e massa de 25 mg em toda faixa de temperatura do craqueamento catalítico



**Figura 2.29** – Energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) do craqueamento do 2,2,4-trimetilpentano no catalisador STR e massa de 25 mg em toda faixa de temperatura do craqueamento catalítico + térmico



**Figura 2.30** – Energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) do craqueamento do n-octano no catalisador STR e massa de 25 mg em toda faixa de temperatura do craqueamento catalítico + térmico

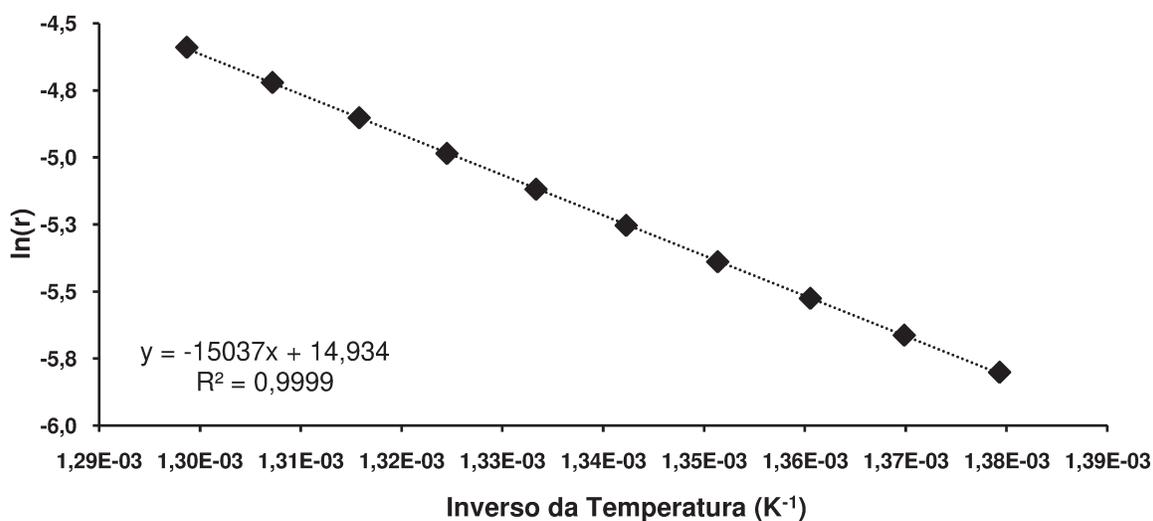
**Tabela 2.10** – Valores de energias de ativação e fatores pré-exponenciais na faixa de temperaturas do craqueamento catalítico para o 1-octeno e craqueamento catalítico + térmico para o 2,2,4-trimetil-pentano e o n-octano

CATALISADORES	COMPOSTOS					
	1-octeno		2,2,4-trimetil-pentano		n-octano	
	A ( $\text{s}^{-1}$ )	$E_A$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	A ( $\text{s}^{-1}$ )	$E_A$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	A ( $\text{s}^{-1}$ )	$E_A$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
STR	1,75	18	$1,63 \times 10^6$	121	$4,06 \times 10^8$	180
CTR	3,01	23	$2,32 \times 10^6$	127	$1,74 \times 10^9$	192

O catalisador STR apresentou valores de energias de ativação aparente menores para os três compostos quando comparado com o catalisador CTR. Sendo que para o 1-octeno, o catalisador STR apresentou um valor de  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$  que foi 22 % menor que o valor de  $23 \text{ kJ mol}^{-1}$  obtido para o catalisador CTR. Para o composto 2,2,4-trimetil-pentano, o catalisador STR apresentou um valor de energia de ativação aparente de  $121 \text{ kJ mol}^{-1}$  que foi 5 % menor que o valor de  $127 \text{ kJ mol}^{-1}$  obtido para o catalisador CTR. Para o composto n-octano, o

catalisador STR apresentou um valor de energia de ativação aparente de  $180 \text{ kJ mol}^{-1}$  que foi 6 % menor que o valor de  $192 \text{ kJ mol}^{-1}$  obtido para o catalisador CTR.

As energias de ativação aparente também foram calculadas na faixa de temperatura de reação equivalente somente ao craqueamento catalítico para o composto 2,2,4-trimetil-pentano (Figura 2.31). Os valores obtidos para o composto 2,2,4-trimetil-pentano (725 a 770 K) foram de  $125 \text{ kJ mol}^{-1}$  para os dois catalisadores (Tabela 2.11), que foi semelhante aos valores obtidos nos cálculos em toda a faixa de temperatura.



**Figura 2.31** – Energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) do craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador STR e massa de 25 mg na faixa de temperatura do craqueamento catalítico

**Tabela 2.11** – Valores de energias de ativação e fatores pré-exponenciais na faixa de temperatura do craqueamento catalítico

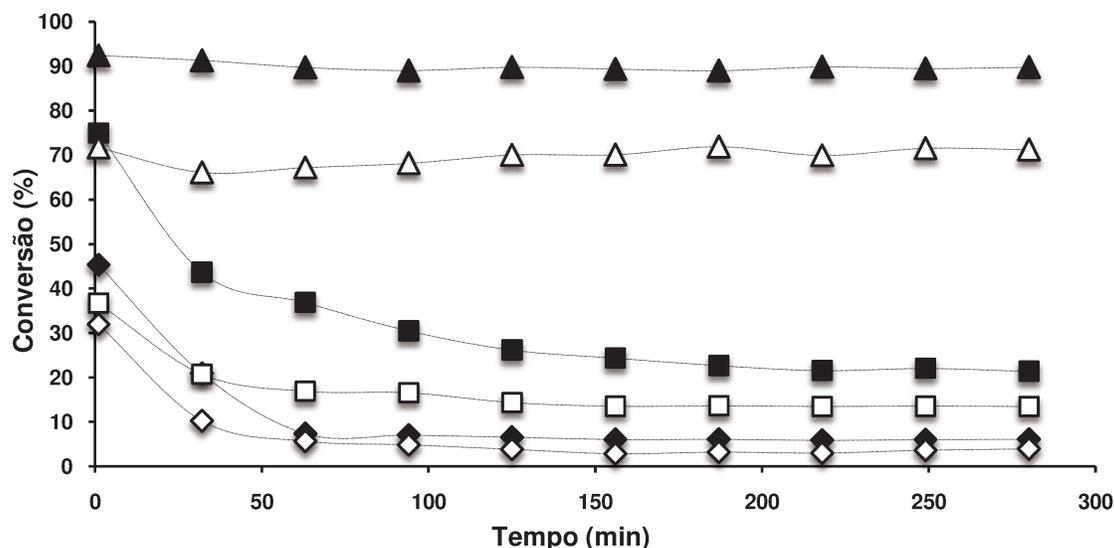
CATALISADORES	COMPOSTOS	
	2,2,4-trimetil-pentano	
	A ( $\text{s}^{-1}$ )	$E_A$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
STR	$3,06 \times 10^6$	125
CTR	$1,87 \times 10^6$	125

## 2.7.4. Testes de Desativação

Os experimentos de desativação foram feitos em duplicata e os valores apresentados para cada temperatura foram valores médios dos experimentos. A reprodutibilidade do sistema reacional foi de  $\pm 4,92\%$ .

### 2.7.4.1. Testes de Desativação: 1-OCTENO

Os testes de desativação foram realizados nas temperaturas de 420, 500 e 580 K para as três massas de catalisadores STR e CTR. Na Figura 2.32 são mostrados os valores de conversão (%) em função do tempo (min) para os catalisadores STR e CTR na massa de 25 mg em uma faixa de tempo de 1 a 280 minutos.



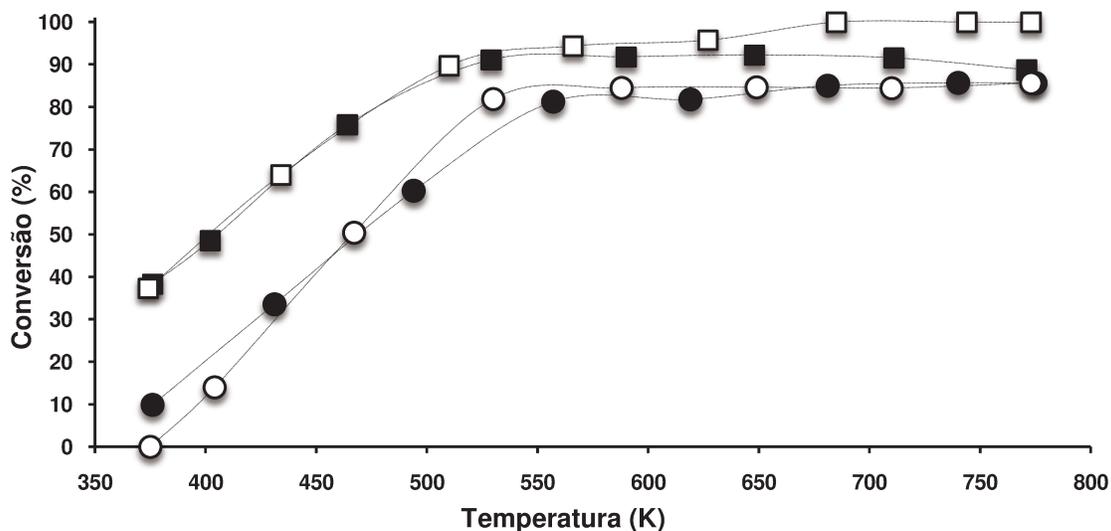
**Figura 2.32** – Testes de conversão do 1-octeno no catalisador fresco com massa de 25 mg. Catalisador STR nas temperaturas de ◆ 420 K, ■ 500 K e ▲ 580 K e catalisador CTR nas temperaturas de ◇ 420 K, □ 500 K e △ 580 K

Durante os testes de craqueamento catalítico do 1-octeno foi observado que para as temperaturas inferiores a 580 K houve uma queda acentuada da

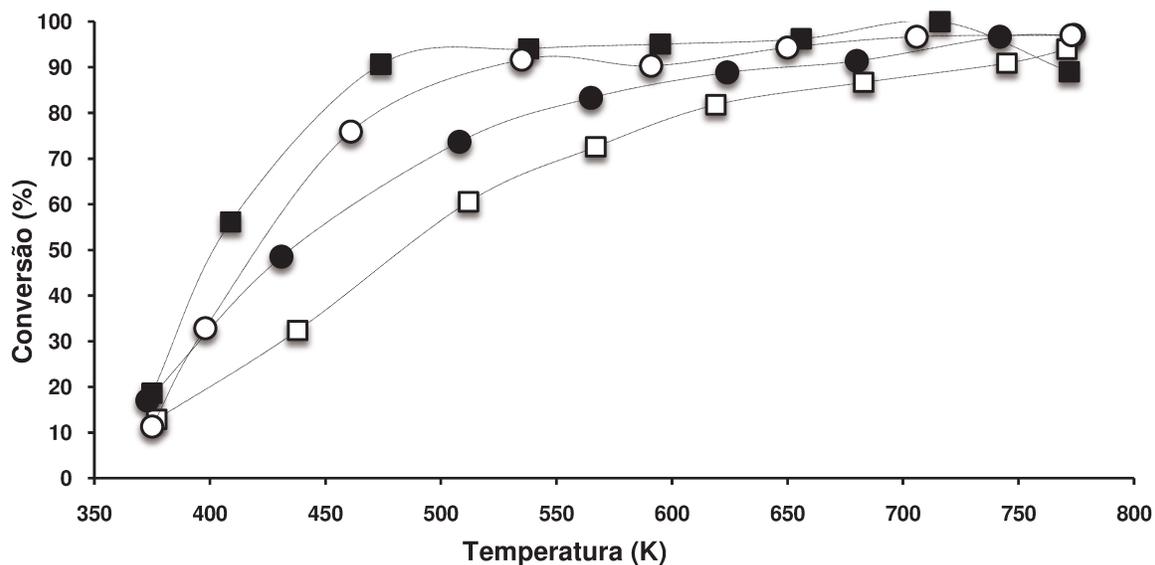
conversão de reagente entre os tempos de 1 a 150 minutos. Para a temperatura de 420 K, o catalisador STR apresentou uma desativação de 86,63 % até 150 minutos e após este tempo atingiu um valor estacionário de conversão de aproximadamente 6 %; o catalisador CTR apresentou uma desativação de 91,11 % até 150 minutos e após este tempo atingiu um valor estacionário de conversão de aproximadamente 3 %. Para a temperatura de 500 K, o catalisador STR apresentou uma desativação de 67,50 % até 150 minutos e após este tempo atingiu um valor estacionário de conversão de aproximadamente 24 %; o catalisador CTR apresentou uma desativação de 63,14 % até 150 minutos e após este tempo atingiu um valor estacionário de conversão de aproximadamente 13 %. Comparando os catalisadores STR e CTR, ambos apresentaram tendências semelhantes de conversão e desativação no craqueamento catalítico do 1-octeno.

Outros testes de desativação foram realizados com a finalidade de verificar se as altas e baixas temperaturas influenciam na atividade catalítica e se realmente não ocorre desativação total do catalisador. Os testes foram realizados com rampas de aquecimento e resfriamento com taxas de  $2 \text{ K min}^{-1}$  na faixa de temperaturas de 375 até 775 K, utilizando 100 mg de catalisador. Primeiro foi testada a sequência, rampa de resfriamento e rampa de aquecimento (com a mesma amostra de catalisador), para depois com um novo catalisador testar a sequência inversa. Desta forma pôde-se verificar se os catalisadores possuem um comportamento reversível nas condições reacionais testadas ou se eles sofrem uma desativação através da formação de coque ou até mesmo através da adsorção de reagente de forma irreversível em temperaturas mais baixas.

O teste foi iniciado na temperatura de 775 K com uma conversão de aproximadamente 89 % para os catalisadores STR e CTR e após este ponto deu-se início a rampa de resfriamento (Figuras 2.33 e 2.34). Ao término da rampa de resfriamento e mantendo a mesma amostra de catalisador foi iniciada a rampa de aquecimento. Para o catalisador STR a rampa de aquecimento apresentou os mesmos valores de conversão quando comparado com a rampa de resfriamento da temperatura inicial até a temperatura de 510 K. A partir desta temperatura houve um aumento de conversão chegando a 100 % na temperatura de 685 K permanecendo neste valor até o final do teste.



**Figura 2.33** – Perfil de temperatura *versus* conversão do 1-octeno no catalisador STR e massa de 100 mg. Ensaio 1: rampa de resfriamento (■) e rampa de aquecimento (□). Ensaio 2: rampa de aquecimento (●) e rampa de resfriamento (○)



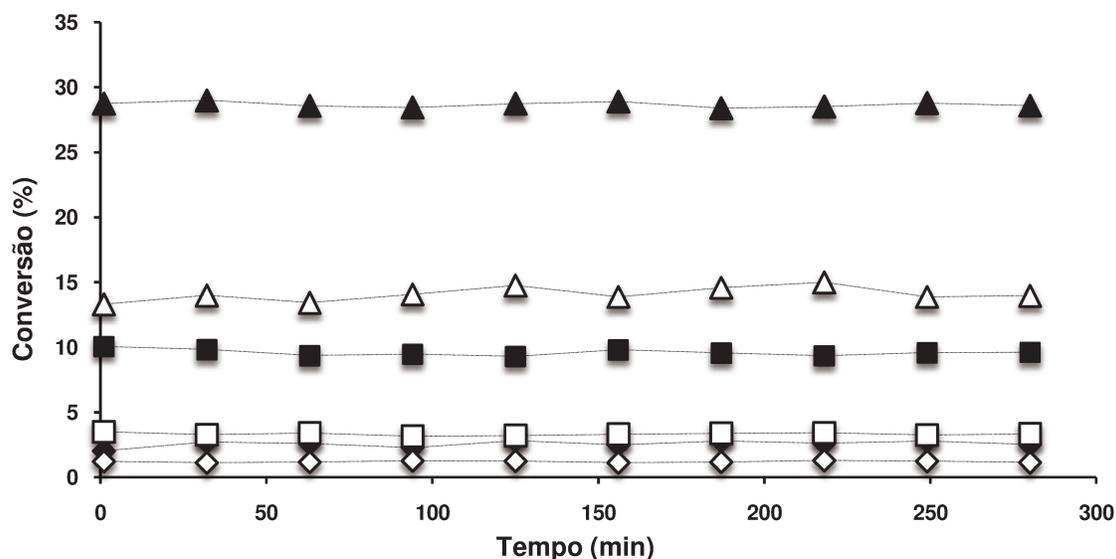
**Figura 2.34** – Perfil de temperatura *versus* conversão do 1-octeno no catalisador CTR e massa de 100 mg. Ensaio 1: rampa de resfriamento (■) e rampa de aquecimento (□). Ensaio 2: rampa de aquecimento (●) e rampa de resfriamento (○)

Portanto, o catalisador manteve a sua atividade inalterada ao longo do teste e atingiu conversões maiores às obtidas no início do teste para altas temperaturas. Mas para o catalisador CTR ocorreu uma grande histerese na rampa de aquecimento. Os valores de conversão mantiveram-se bem abaixo do esperado e somente na temperatura de 775 K o catalisador CTR apresentou uma conversão superior à da rampa de resfriamento com o valor de 94 %.

Quando a sequência do teste foi invertida, primeiro a rampa de aquecimento e em seguida a rampa de resfriamento, os resultados de forma geral foram semelhantes ao teste anterior. Para o catalisador STR os valores foram próximos tanto no aquecimento como no resfriamento. O que demonstra que iniciar a reação com baixas temperaturas não gera nenhum tipo de desativação na superfície do catalisador STR. Para o catalisador CTR o comportamento do teste anterior também se repetiu, com uma histerese menor que o teste anterior. Portanto, a desativação do catalisador quando o experimento foi iniciado em baixas temperaturas foi menor para o catalisador CTR.

#### **2.7.4.2. Testes de Desativação: 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO**

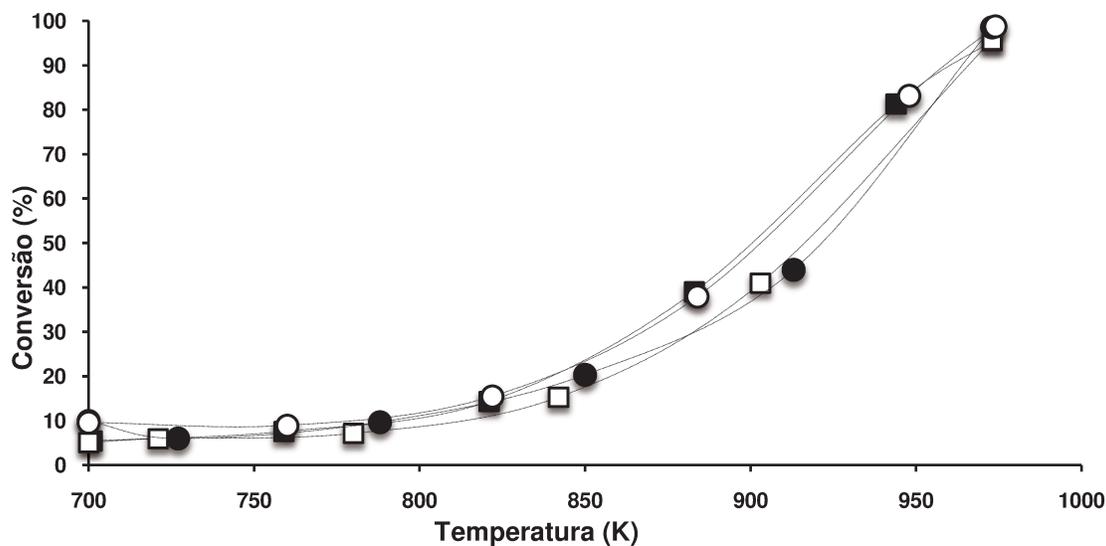
Os testes de desativação foram realizados nas temperaturas de 750, 800 e 850 K para as três massas de catalisadores STR e CTR. Na Figura 2.35 são mostrados os valores de conversão (%) em função do tempo (min) para os catalisadores STR e CTR na massa de 25 mg em uma faixa de tempo de 1 a 280 minutos.



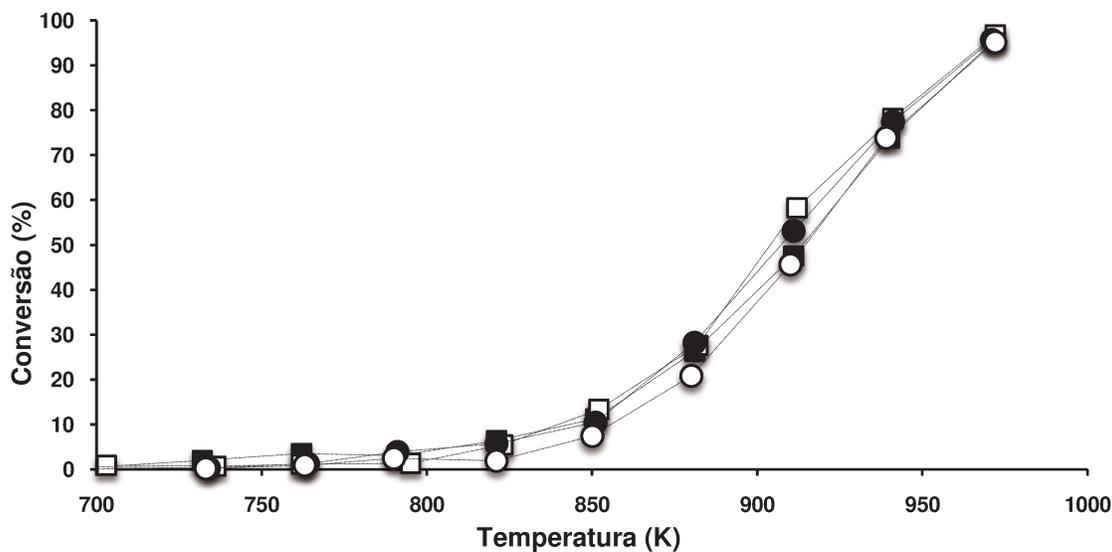
**Figura 2.35** – Testes de conversão do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador fresco com massa de 25 mg. Catalisador STR nas temperaturas de  $\blacklozenge$  750 K,  $\blacksquare$  800 K e  $\blacktriangle$  850 K e catalisador CTR nas temperaturas de  $\diamond$  750 K,  $\square$  800 K e  $\triangle$  850 K

Neste caso, foi observado que para todas as temperaturas houve uma conversão constante do reagente ao longo do tempo de reação. Para a temperatura de 750 K o catalisador STR apresentou uma conversão de  $\sim 2,5\%$  e o catalisador CTR de  $\sim 1,2\%$ ; para a temperatura de 800 K o catalisador STR apresentou uma conversão de  $\sim 9,5\%$  e o catalisador CTR de  $\sim 3,3\%$  e para a temperatura de 850 K o catalisador STR apresentou uma conversão de  $\sim 28,7\%$  e o catalisador CTR de  $\sim 14,1\%$ ; de modo geral as conversões do 2,2,4-trimetil-pentano nos catalisadores STR e CTR foram duas vezes maiores para o catalisador STR ( $X_{STR} \sim 2 X_{CTR}$ ).

O outro teste de desativação, conforme descrito para o produto 1-octeno, também foi realizado para o 2,2,4-trimetil-pentano na faixa de temperatura de 700 até 975 K, utilizando 100 mg de catalisador (Figuras 2.36 e 2.37). A tendência de conversão mostrou-se semelhante para todos os catalisadores e não houve nenhum tipo de desativação quando a reação foi iniciada com a rampa de resfriamento e nem quando foi iniciada com a rampa de aquecimento.



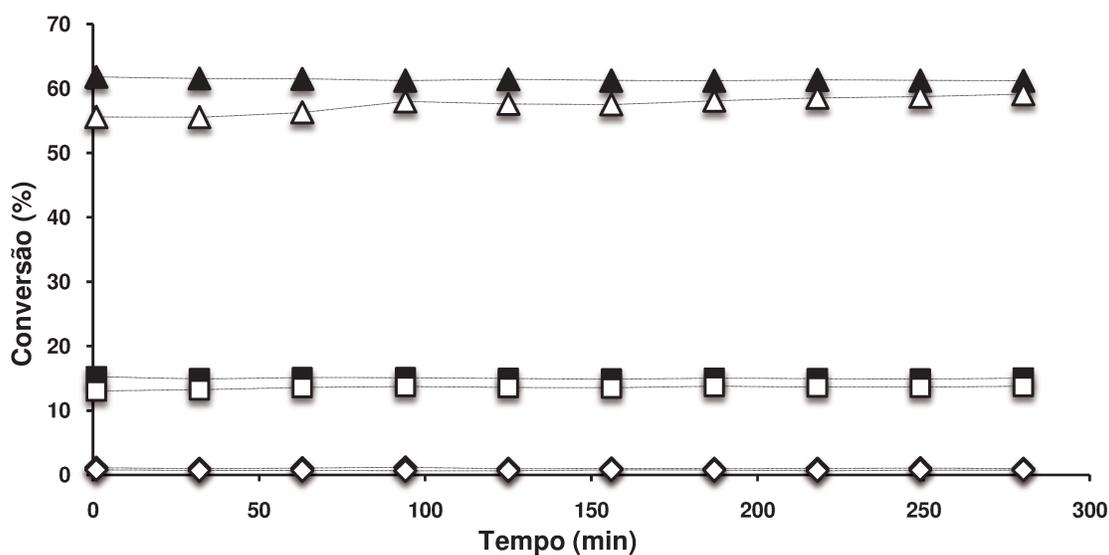
**Figura 2.36** – Perfil de temperatura *versus* conversão do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador STR e massa de 100 mg. Ensaio 1: rampa de aquecimento (■) e rampa de resfriamento (□). Ensaio 2: rampa de resfriamento (●) e rampa de aquecimento (○)



**Figura 2.37** – Perfil de temperatura *versus* conversão do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador CTR e massa de 100 mg. Ensaio 1: rampa de resfriamento (■) e rampa de aquecimento (□). Ensaio 2: rampa de aquecimento (●) e rampa de resfriamento (○)

### 2.7.4.3. Testes de Desativação: N-OCTANO

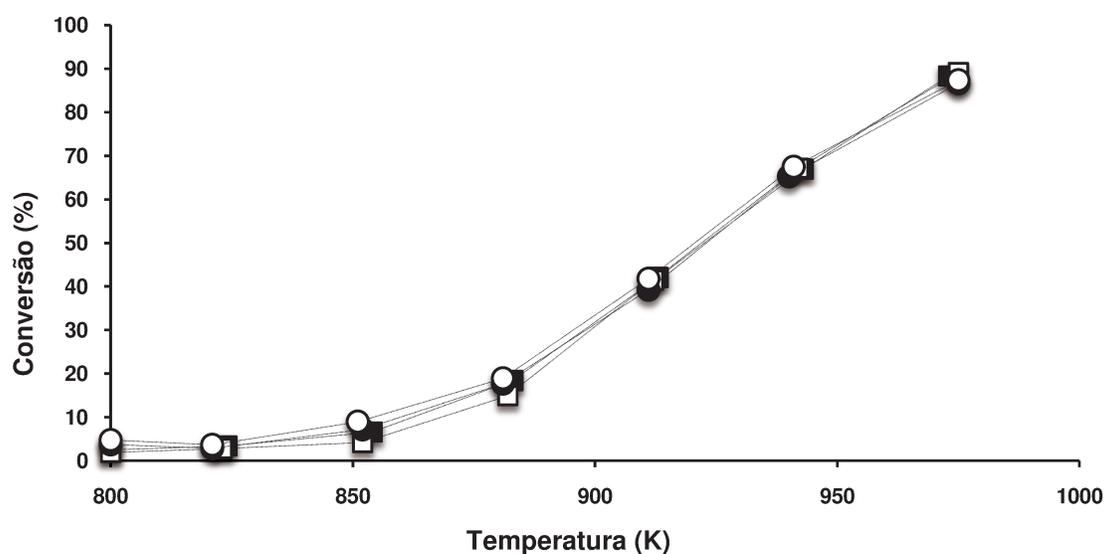
Os testes de desativação foram realizados nas temperaturas de 815, 875 e 935 K para as três massas de catalisadores STR e CTR. Na Figura 2.38 são mostrados os valores de conversão (%) em função do tempo (min) para os catalisadores STR e CTR na massa de 25 mg em uma faixa de tempo de 1 a 280 minutos.



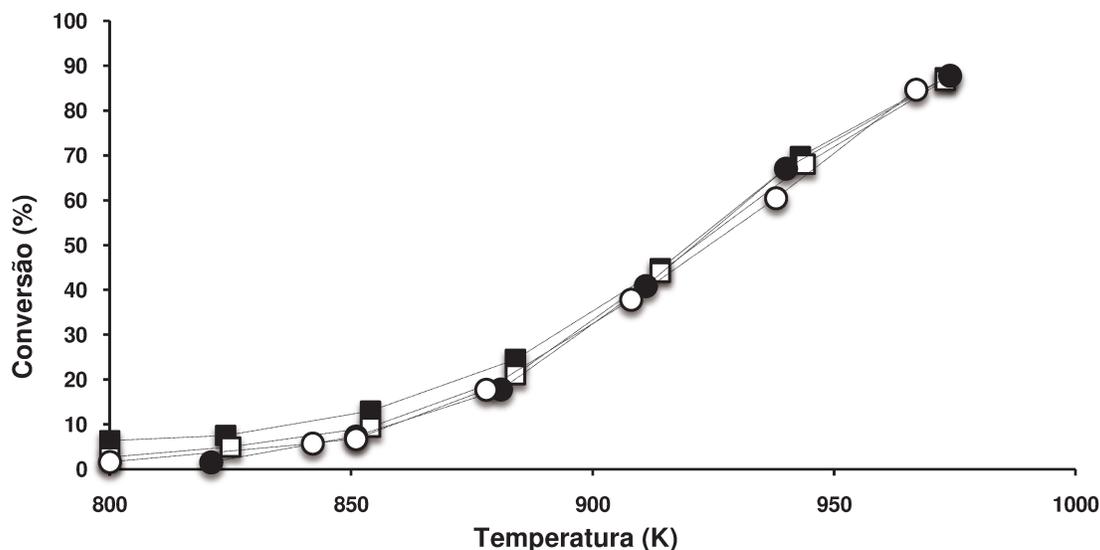
**Figura 2.38** – Testes de conversão do n-octano no catalisador fresco com massa de 25 mg. Catalisador STR nas temperaturas de  $\blacklozenge$  815 K,  $\blacksquare$  875 K e  $\blacktriangle$  935 K e catalisador CTR nas temperaturas de  $\diamond$  815 K,  $\square$  875 K e  $\triangle$  935 K

Na figura acima, pode-se observar que para todas as temperaturas houve uma conversão constante do reagente ao longo do tempo de reação. Para a temperatura de 815 K o catalisador STR apresentou uma conversão de ~ 1,0 % e o catalisador CTR de ~ 0,7 %; para a temperatura de 875 K o catalisador STR apresentou uma conversão de ~ 15,0 % e o catalisador CTR de ~ 13,5 % e para a temperatura de 935 K o catalisador STR apresentou uma conversão de ~ 61,4 % e o catalisador CTR de ~ 57,5 %; de modo geral as conversões de n-octano nos catalisadores STR e CTR foram semelhantes ( $X_{STR} \sim X_{CTR}$ ).

O outro teste de desativação também foi realizado para o n-octano na faixa de temperatura de 800 até 975 K, utilizando uma massa de 100 mg de catalisador (Figuras 2.39 e 2.40) onde foram realizadas rampas de aquecimento e resfriamento para verificar a estabilidade do catalisador. A tendência de conversão mostrou-se semelhante para todos os catalisadores e não houve nenhum tipo de desativação ou formação de histerese quando a reação foi iniciada com a rampa de resfriamento ou formação de histerese quando a reação foi iniciada com a rampa de aquecimento e nem quando foi iniciada com a rampa de aquecimento.



**Figura 2.39** – Perfil de temperatura *versus* conversão do n-octano no catalisador STR e massa de 100 mg. Ensaio 1: rampa de aquecimento (■) e rampa de resfriamento (□). Ensaio 2: rampa de resfriamento (●) e rampa de aquecimento (○)



**Figura 2.40** – Perfil de temperatura *versus* conversão do n-octano no catalisador CTR e massa de 100 mg. Ensaio 1: rampa de aquecimento (■) e rampa de resfriamento (□). Ensaio 2: rampa de resfriamento (●) e rampa de aquecimento (○)

## 2.8. Discussão dos Resultados

Na Tabela 2.12 são mostrados, comparativamente, as propriedades físicas e os resultados do craqueamento catalítico do 1-octeno, 2,2,4-trimetil-pentano e n-octano obtidos sobre os catalisadores STR e CTR.

Os catalisadores STR e CTR apresentaram distribuição de tamanho de partículas sólidas iguais (40 até 150  $\mu\text{m}$ ) e número de sítios ácidos similares ( $1,58 \times 10^{17}$  e  $1,59 \times 10^{17}$  moléculas  $\text{m}^{-2}$ , respectivamente). Apesar da semelhança entre estes valores, outros aspectos físicos foram diferentes, como a área superficial (BET) e a área de microporos, que foram maiores para o catalisador STR. A observação a ser feita é que os sólidos, antes da desativação térmica a vapor, continham o mesmo teor de zeólita, mas após o tratamento térmico sofreram alterações estruturais que causaram variações no teor de zeólita.

**Tabela 2.12** – Resumo dos principais resultados experimentais do craqueamento catalítico

ITEM	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
	STR	CTR
Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	166	137
Área de microporos (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	122	102
Cristalinidade (% peso)	19	28
Tamanho de partícula (µm)	40 a 150	40 a 150
Composição química (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%b.s.): 44 SiO <sub>2</sub> (%b.s.): 53 Na (%b.s.): 0,47	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%b.s.): 36 SiO <sub>2</sub> (%b.s.): 60 Na (%b.s.): 0,35 Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%b.s.): 2,2 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%): 1,6 CeO <sub>2</sub> (%): 0,20
Nº de sítios ácidos (molécula m <sup>-2</sup> )	1,58×10 <sup>17</sup>	1,59×10 <sup>17</sup>
Temperaturas de início do craqueamento catalítico (K)	1-octeno: 325 2,2,4-trimetil-pentano: 725 n-octano: 815	1-octeno: 325 2,2,4-trimetil-pentano: 725 n-octano: 815
Temperaturas de início do craqueamento térmico (K)	Testes realizados com o reator vazio (sem catalisador): 1-octeno: 820 2,2,4-trimetil-pentano: 770 n-octano: 825	
TOR (s <sup>-1</sup> ) 25 mg e temperatura do modelo	1-octeno: 5,20×10 <sup>-2</sup> 2,2,4-trimetil-pentano: 7,05×10 <sup>-2</sup> n-octano: 1,55×10 <sup>-2</sup>	1-octeno: 4,73×10 <sup>-2</sup> 2,2,4-trimetil-pentano: 5,80×10 <sup>-2</sup> n-octano: 1,23×10 <sup>-2</sup>
TOR (s <sup>-1</sup> ) 25 mg / 815 K	1-octeno (680 K): 1,40 2,2,4-trimetilpentano: 7,91×10 <sup>-1</sup> n-octano: 1,55×10 <sup>-2</sup>	1-octeno (680 K): 1,38 2,2,4-trimetilpentano: 3,65×10 <sup>-1</sup> n-octano: 1,23×10 <sup>-2</sup>
Seletividade (%) 25 mg / temperatura do modelo	<b>1-OCTENO (325 K)</b> (z)-3-octeno: 52,2 2,3-dimetil-2-hexeno: 46,8 (e)-4-octeno: 0,5 cis-1,3-dimetil-ciclo-hexano: 0,2 (e)-2-octeno: 0,1 cis-1-etil-2-metil-ciclo-pentano: 0,05	<b>1-OCTENO (325 K)</b> (z)-3-octeno: 49,3 2,3-dimetil-2-hexeno: 49,1 (e)-4-octeno: 0,62 cis-1,3 dimetil-ciclo-hexano: 0,5 (e)-2-octeno: 0,4 cis-1-etil-2-metil-ciclo-pentano: 0,1

continua...

ITEM	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
	STR	CTR
Seletividade (%) 25 mg / temperatura do modelo	<b><u>2,2,4-TRIMETIL-PENTANO (730 K)</u></b> 2-metil-2-buteno: 43,6 isobuteno: 40,3 3-etil-2-penteno: 14,3 tolueno: 0,9 (z)-4,4-dimetil-2-penteno: 0,5 2,2-dimetil-pentano: 0,4	<b><u>2,2,4-TRIMETIL-PENTANO (730 K)</u></b> 2-metil-2-buteno: 55,5 isobuteno: 33,6 3-etil-2-penteno: 9,2 tolueno: 0,8 (z)-4,4-dimetil-2-penteno: 0,5 2,2-dimetil-pentano: 0,5
	<b><u>N-OCTANO (815 K)</u></b> 2-metil-1-hepteno: 35,5 nonano: 25,3 heptano: 26,1 decano: 8,2 2-metil-1-penteno: 4,7	<b><u>N-OCTANO (815 K)</u></b> 2-metil-1-hepteno: 32,1 nonano: 30,6 heptano: 20,1 decano: 9,5 2-metil-1-penteno: 6,8
Energia de Ativação (kJ mol <sup>-1</sup> ) 25 mg	1-octeno: 18	1-octeno: 23
	2,2,4-trimetil-pentano: 121	2,2,4-trimetil-pentano: 127
	n-octano: 180	n-octano: 192

As alterações ocorreram devido à desaluminização que promove a retirada do alumínio estrutural da zeólita e à geração de fragmentos que ainda mantêm atividade catalítica. A desaluminização também pode ocasionar o afastamento de sítios ácidos, diminuindo a força ácida dos catalisadores, reduzindo as reações secundárias de craqueamento. O catalisador STR sofreu maior desaluminização causando o aumento da área superficial e de microporos (formação de fragmentos) e a diminuição da cristalinidade pela perda de zeólita. No entanto, o catalisador CTR que possui em sua composição terras raras (Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>) apresentou 47 % mais cristalinidade, mas somente 83 % do valor da área de microporos do STR. Com estes resultados, pode-se concluir que, partindo de catalisadores com mesmo teor de zeólita, a adição de terras raras causou estabilidade estrutural na zeólita, que sofreu menor desaluminização com o tratamento térmico e a falta de estabilidade do catalisador STR favoreceu o aumento da área superficial e de microporos (COSTA et al., 2004; TONETTO et al., 2004; ARRIBAS et al., 1987; KEUHNE et al., 1998 e BRECK, 1974).

Nos testes de craqueamento térmico, realizados em reator vazio (sem catalisador) na faixa de temperatura de 325 a 975 K, o início do processo de craqueamento térmico para o 1-octeno, 2,2,4-trimetil-pentano e n-octano deu-se

nas temperaturas de 820, 770 e 825 K, respectivamente, chegando para todos os casos a ca. 90% de conversão à temperatura de 975 K. Apesar dos processos de craqueamento térmico serem conhecidos por apresentarem rupturas de ligações e extensas reações de isomerização e transferência de hidrogênio, promovendo a formação aleatória de diversos produtos (VENUTO e HABIB, 1979); no presente estudo, a formação de produtos e as suas seletividades foram próximas às obtidas nos processos de craqueamento catalítico em altas temperaturas, com ca. 90% de conversão dos reagentes, como mostrados nas Tabelas 2.7, 2.8 e 2.9. Devido à ausência de catalisadores, a transformação dos reagentes ocorre por causa do efeito da temperatura nas propriedades estruturais das moléculas modelo. Como já fora observado por outros autores, a troca rápida das duplas ligações do 1-octeno e a presença de carbonos terciários no 2,2,4-trimetil-pentano favorecem a alta formação de olefinas, que por sua vez, tendem a formar aromáticos, alquil-aromáticos e ciclo-parafinas, como observado no presente trabalho (VENUTO e HABIB, 1979). No caso do n-octano foi observado menor reatividade para formação de olefinas (e.g., C<sub>7</sub> e C<sub>8</sub>), formando parafinas quase na mesma proporção (e.g., C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub> e C<sub>10</sub>).

Nas reações de craqueamento catalítico das moléculas modelo, realizados em condições livres de efeitos difusionais e de transferência de calor, foi observado que para o 1-octeno, 2,2,4-trimetilpentano e n-octano, a temperatura de início do craqueamento catalítico deu-se em 325, 725 e 815 K, respectivamente. Por outro lado, comparando as energias de ativação das três moléculas, mesmo calculadas na faixa de temperatura correspondente ao craqueamento catalítico e térmico (Tabela 2.12), apresentaram a seguinte ordem decrescente: 1-octeno > 2,2,4-trimetil-pentano > n-octano. Esses comportamentos foram atribuídos às diferenças estruturais dos catalisadores e às diferenças estruturais das moléculas modelo selecionadas.

Nos testes de craqueamento catalítico, o catalisador STR apresentou valores de taxas de giro (TOR) ~19 % maiores e energia de ativação ~10 % menores que os obtidos nos catalisadores CTR. Considerando que os catalisadores STR e CTR apresentam a mesma concentração de sítios ácidos por metro quadrado de superfície ( $\sim 1,6 \times 10^{17}$  moléculas m<sup>-2</sup>), a maior atividade dos

catalisadores STR foi relacionada às maiores áreas superficial e de microporos ( $166 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $122 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente) formadas durante o processo de desaluminização em relação aos catalisadores CTR ( $137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $102 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente) e a menor razão Si/Al dos sólidos STR ( $\sim 1,2$ ) em relação aos sólidos CTR ( $\sim 1,7$ ). Segundo MORENO e RAJAGOPAL (2009) e ARRIBAS et al. (1987), quanto maior é a razão Si/Al, maior é a concentração de sítios ácidos na superfície do catalisador. Sendo assim, espera-se que os sólidos com maior razão Si/Al apresentem maior atividade. No entanto, também é esperada a maior adsorção de coque sobre a superfície dos catalisadores podendo ocasionar a sua desativação. Portanto, a maior atividade dos sólidos STR em relação ao CTR, além da explicação dada em função da maior área superficial e de microporos, também poderia estar relacionada à menor razão Si/Al que favorece a formação de sítios com menor força ácida onde ocorre menor formação de coque.

Apesar dos sólidos STR apresentarem maior atividade que os sólidos CTR, os produtos de reação e as seletividades resultantes do craqueamento catalítico das moléculas modelo sobre ambos os catalisadores, não demonstram diferenças significativas, quando comparadas nas mesmas condições de massa de catalisador e temperatura de reação. Portanto, pode-se concluir que a seletividade aos produtos, nas condições de reação utilizadas neste trabalho, está relacionada ao mesmo tipo de sítios ativos, e.g., sítios ácidos de Brønsted (MORENO e RAJAGOPAL, 2009; BASSIR e WOJCIECHOWSKI, 1994; ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1989). Desta forma, a adição de terras raras contribuiu para a estabilidade da estrutura da zeólita, mas não interferiu na natureza dos sítios ácidos e conseqüentemente na seletividade para os produtos de reação.

Nos testes de craqueamento catalítico do 1-octeno, os produtos de reação obtidos foram em sua maioria isômeros do 1-octeno; sendo que na temperatura considerada para o modelo micro-cinético (325 K), os dois principais produtos foram o (z)-3-octeno e o 2,3-dimetil-2-hexeno que são formados via adsorção, isomerização e dessorção. Os dois produtos totalizaram 99 % da composição dos produtos obtidos a 325 K. Como produtos de reação, em menor percentagem ( $\sim 0,85$ ), também estiveram presentes o (e)-4-octeno e o (e)-2-octeno (adsorção / isomerização / dessorção), e o cis-1,3-dimetil-ciclo-hexano e cis-1-etil-2-metil-

ciclo-pentano (adsorção / isomerização / transferência de hidrogênio). Portanto, a família de reação que deu início à formação do carbocátion foi a adsorção (etapa determinante) e a reação predominante para o craqueamento do 1-octeno foi a isomerização (ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1987c).

Quando a taxa de giro experimental do 1-octeno (olefina) é comparada com o 2,2,4-trimetil-pentano (parafina ramificada) e n-octano (parafina linear) pode-se observar que a olefina foi mais reativa que as parafinas lineares e ramificadas. O TOR encontrado para o 1-octeno é da mesma ordem de grandeza do TOR das parafinas, só que determinada na temperatura inicial de craqueamento de 325 K, significativamente menor que as temperaturas utilizadas para o 2,2,4-trimetil-pentano (730 K) e n-octano (815 K). Segundo CORMA e ORTEGA (2005), o calor de adsorção das n-parafinas é aproximadamente  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  menor que das olefinas com mesmo número de átomos de carbono. Portanto, a maior atividade das olefinas deve-se a sua maior capacidade de adsorção em comparação com às n-parafinas, o que pode ser explicado pela presença de duplas ligações, que podem ser facilmente protonadas pelos sítios ácidos de Brønsted dando lugar a formação de grupos alcóxidos na superfície dos catalisadores e a alta capacidade de se transformar em outros produtos através de reações de isomerização estrutural e transferência de hidrogênio (CORMA e ORTEGA, 2005; GARY, 1994; VENUTO e HABIB, 1979).

Para o craqueamento do 2,2,4-trimetilpentano a 730 K, os principais produtos formados foram olefinas ramificadas ( $C_4$ ,  $C_5$  e  $C_7$ ), como o isobuteno (iniciação / cisão- $\beta$  / dessorção), o 2-metil-2-buteno (iniciação / cisão- $\beta$  / isomerização / dessorção) e o 3-etil-2-penteno (iniciação / isomerização / dessorção), que somados totalizam ~98 % dos produtos de reação. Os demais produtos foram o tolueno, o (z)-4,4-dimetil-2-penteno e o 2,2-dimetil-pentano. Para o 2,2,4-trimetilpentano, a reação teve início com a família de iniciação (protonação), passando pelas famílias de cisão- $\beta$  e isomerização, para finalmente dessorver como olefina, ou no caso da parafina através da reação de transferência de hidrogênio.

Esta sequência de reações é justificada pela presença de átomos de hidrogênio no carbono terciário presentes nas parafinas ramificadas que podem

reagir na superfície do catalisador via processos de cadeia (BASSIR e WOJCIECHOWSKI, 1994; ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1989). Por exemplo, no trabalho de CORMA et al. (1994), o craqueamento catalítico do isobutano sobre os sítios ácidos Brønsted das zeólitas USY, na faixa de temperaturas de 673 a 773 K, aconteceram inicialmente através de reações monomoleculares pelo mecanismo de protonação, produzindo carbocátions, metano e hidrogênio molecular. Em seguida, os carbocátions reagiram através de reações de propagação de cadeia, via mecanismos de transferência de hidrogênio e outros como alquilação e cisão- $\beta$ .

No caso do craqueamento do n-octano, houve a formação predominante de parafinas lineares ( $C_7$ ,  $C_9$  e  $C_{10}$ ), como o heptano (iniciação / transferência de hidrogênio) e os compostos nonano e decano (iniciação / oligomerização / transferência de hidrogênio) que totalizaram aproximadamente 60 % dos produtos. Ocorreu também a formação de duas olefinas ramificadas ( $C_6$  e  $C_8$ ) de forma significativa (~40 %), o 2-metil-1-hepteno (iniciação / isomerização / dessorção) e o 2-metil-1-penteno (iniciação / oligomerização / isomerização / cisão- $\beta$ ). A família de reação que iniciou o craqueamento do n-octano foi a iniciação (protonação) através da formação de carbocátions formados preferencialmente nos sítios ácidos de Brønsted da superfície dos catalisadores, que são os mais importantes para o craqueamento das parafinas lineares (ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1989). A menor reatividade das n-parafinas provavelmente deve-se à menor capacidade de adsorção, e também pode ser devido à formação parcial de olefinas (e.g, parafina/olefina (STR)  $\approx$  1.5, Tabela 2.9) que inibem o craqueamento catalítico das n-parafinas via adsorção competitiva das olefinas pelos sítios ácidos de Brønsted (GARY, 1994; ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1989, 1987a e 1987b).

Nos testes de desativação dos catalisadores para o 1-octeno foi observado que com a diminuição da temperatura, de 580 até 420 K, no início da reação acontece uma queda acentuada da reatividade do catalisador, tanto para os sólidos STR e CTR, chegando a atingir o estado estacionário após 2,5 horas de reação contínua. Também foi observado que os catalisadores mantiveram as suas atividades inalteradas, nos testes realizados com rampas de aquecimento/resfriamento e vice-versa, com taxas de  $2 \text{ K min}^{-1}$ , na faixa de

temperaturas de 375 até 775 K utilizando 100 mg de catalisador. Exceto para os catalisadores CTR nos testes de resfriamento/aquecimento, especificamente durante o processo de aquecimento foi observada a formação de uma grande histerese, apresentando baixa conversão no início que só voltou a ser significativa em alta temperatura (~775 K). O que indica que nas condições reacionais, descritas acima, a configuração das espécies adsorvidas na superfície dos catalisadores CTR é alterada. Isto é, as olefinas em baixas temperaturas (< 500 K) ou durante os testes com rampas de resfriamento/aquecimento, especificamente no processo de aquecimento, favorecem a adsorção forte de espécies alcóidas e/ou carbocátions provenientes do craqueamento catalítico do 1-octeno, sobre os sítios ácidos da superfície do catalisador CTR. Esse processo inibe a atividade do catalisador, que é restaurada somente em altas temperaturas quando acontece a dessorção das espécies adsorvidas.

Nos testes de desativação realizados para as outras moléculas modelo, 2,2,4-trimetilpentano e n-octano, as atividades dos catalisadores STR e CTR se mantiveram inalteradas, possivelmente porque a reatividade destas moléculas só acontece em altas temperaturas, na faixa de temperaturas de 700 até 975 K.

# ***CAPÍTULO III***

## **MODELAGEM**

### **3.1. Modelo Micro-cinético de Craqueamento**

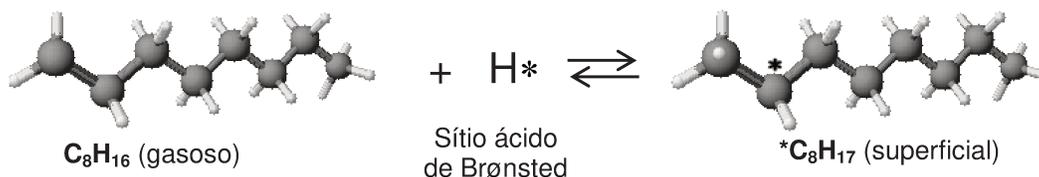
A modelagem micro-cinética para a reação de craqueamento catalítico das moléculas modelo (n-octano, 2,2,4-trimetil-pentano e 1-octeno) foi desenvolvida de acordo com os trabalhos de SANCHEZ-CASTILLO et al. (2003), AGARWAL et al. (2002), SANCHEZ-CASTILLO et al. (2002) e YALURIS et al. (1999, 1997, 1995a e 1995b). A seguir foram detalhadas as famílias de reações, as teorias e o equacionamento para a aplicação do modelo micro-cinético.

#### **3.1.1. Produtos do Craqueamento e Reações Consideradas**

Para facilitar o entendimento do mecanismo de reações, as etapas elementares foram classificadas em famílias de reações. Neste trabalho as famílias de reações consideradas foram adsorção/dessorção, iniciação, cisão- $\beta$ /oligomerização, isomerização e transferência de hidreto, de acordo com os trabalhos desenvolvidos por SANCHEZ-CASTILLO et al. (2003), SANCHEZ-CASTILLO et al. (2002), PINHEIRO et al. (1999), YALURIS et al. (1999), JOSHI et al. (1998), YALURIS et al. (1997), YALURIS et al. (1995a) e YALURIS et al. (1995b). Também é sabido que as reações de craqueamento catalítico podem acontecer sobre sítios ácidos de Brønsted ou de Lewis. Para efeitos de representação os sítios ácidos de Brønsted (superfícies protonadas) serão representados como "H\*" e os sítios ácidos de Lewis (superfícies não protonadas) serão representados por "\*" (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

## Adsorção/Dessorção

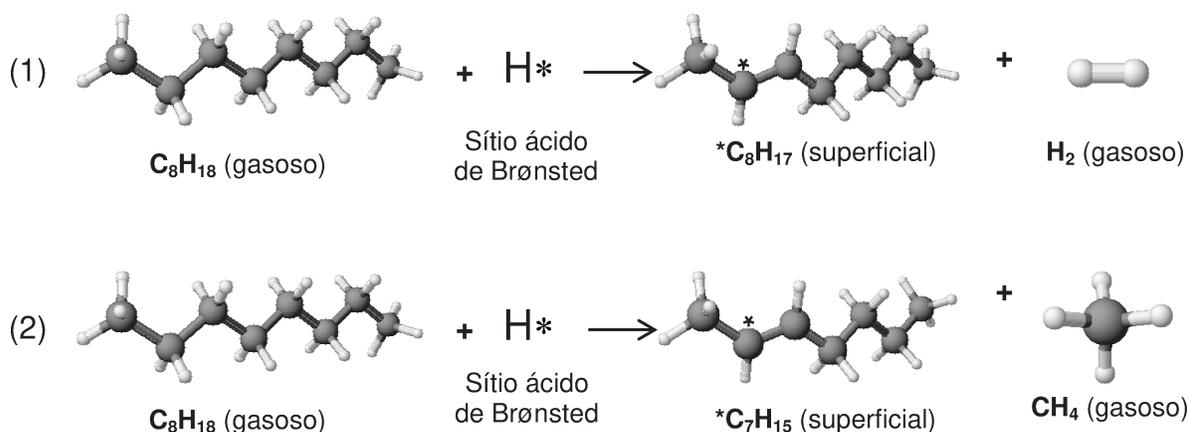
A adsorção/dessorção em uma superfície ocorre da seguinte forma:



A molécula na forma gasosa entra em contato com um sítio ativo superficial (e.g., sítios ácidos de Brønsted), ao interagir com o sítio a molécula pode sofrer uma quebra de ligação C-H ou C-C o que fornece inúmeras possibilidades de formação de complexos ativados que dessorvem da superfície. Os complexos formados no craqueamento de hidrocarbonetos geralmente são espécies superficiais alcóxidas (SANCHEZ-CASTILLO et al., 2002). Segundo DUMESIC et al. (1993), as espécies superficiais alcóxidas são a base para a formação dos carbocátions, sendo estes responsáveis pela etapa inicial das diversas famílias de reações. Diversos trabalhos consideram o carbocátion como a espécie inicial do craqueamento catalítico de hidrocarbonetos, dos quais se pode destacar o trabalho de QUINTANA-SOLÓRZANO et al. (2006), WANG et al. (2004), CARABINEIRO et al. (2004), FROMENT (1999), PINHEIRO et al. (1999), YALURIS et al. (1999), BRAIT et al. (1998), BUCHANAN et al. (1996), MOTA et al. (1996), FENG et al. (1993) e BARTLEY e EMMETT (1984).

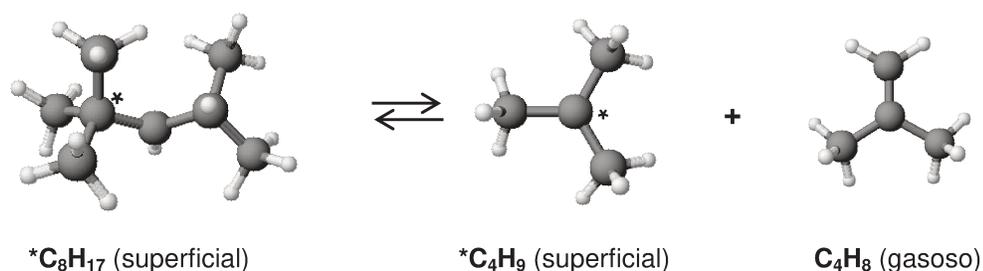
## Iniciação

As reações de iniciação são irreversíveis e podem ocorrer de duas formas; (i) formação de hidrogênio molecular através da protólise da ligação C-H<sup>(1)</sup> e (ii) formação de metano através da protólise da ligação C-C<sup>(2)</sup>. Geralmente estas reações são favorecidas por altas temperaturas (YALURIS et al., 1995a e SANCHEZ-CASTILLO et al., 2002). Nos exemplos a seguir são mostradas as duas formas das reações de iniciação sobre sítios ácidos de Brønsted.



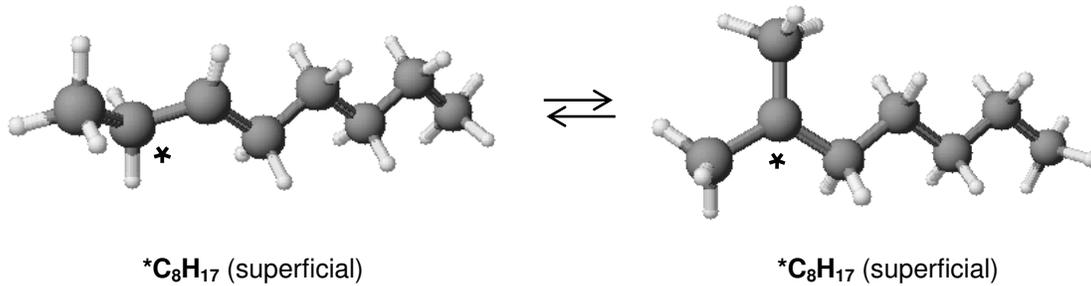
### Cisão- $\beta$ /Oligomerização

As reações de cisão- $\beta$ /oligomerização são reversíveis, uma das principais reações são as de redução/aumento no número de átomos de carbono de uma cadeia e ocorrem geralmente em compostos como iso-parafinas, naftalenos e aromáticos. Segundo YALURIS et al. (1995a, 1995b) as reações de cisão- $\beta$ /oligomerização dependem da cobertura superficial do carbocátion (força ácida superficial) e da pressão parcial da olefina na fase gasosa.



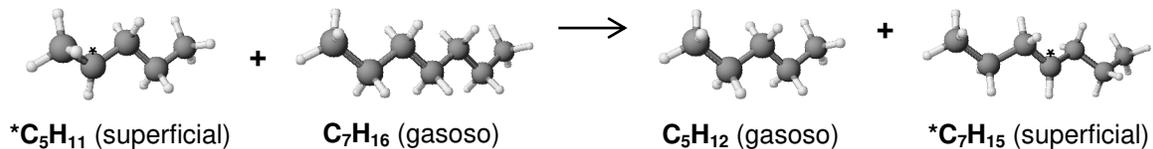
### Isomerização

As reações de isomerização ocorrem no estado de quase-equilíbrio termodinâmico e determinam a quantidade relativa dos diversos carbocátions isoméricos. A constante de equilíbrio da isomerização não é função da força ácida do sítio ativo, portanto não é afetada pelo tempo de reação (YALURIS et al., 1995a).



### Transferência de Hidrogênio

As reações de transferência de hidrogênio são irreversíveis e é nesta família de reações que ocorrem as trocas de carga entre espécies adsorvidas e moléculas em fase gasosa que geralmente envolvem a dessorção de um carbocátion e a adsorção de uma nova espécie (PINHEIRO et al., 1999). É o passo principal para a conversão de olefinas em parafinas e naftênicos em aromáticos (JOSHI et al., 1998).



#### 3.1.2. Determinação das Constantes Cinéticas de Reação

As constantes cinéticas de reação (diretas e reversas) são relacionadas com a constante de equilíbrio termodinâmico, conforme equação 12.

$$K_{j,eq} = \frac{k_{j,dir}}{k_{j,rev}} \quad (12)$$

onde,  $K_{j,eq}$  é a constante de equilíbrio termodinâmico,  $k_{j,dir}$  é a constante cinética direta ( $Pa \text{ s}^{-1}$ ) e  $k_{j,rev}$  é a constante cinética reversa ( $Pa \text{ s}^{-1}$ ).

Para encontrar os parâmetros da equação 12, os valores da constante de equilíbrio termodinâmico foram determinados através das propriedades termodinâmicas das espécies gasosas e superficiais envolvidas no mecanismo de reação e os valores da constante cinética direta foram determinados através das teorias da colisão e do estado de transição.

### 3.1.2.1. Propriedades Termodinâmicas

A constante de equilíbrio termodinâmico foi determinada na temperatura de reação, a partir da equação 13.

$$K_{j,eq} = \exp\left(\frac{\Delta S_j}{R} - \frac{\Delta H_j}{RT}\right) \quad (13)$$

onde,  $\Delta S_j$  é a variação de entropia ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $\Delta H_j$  é a variação de entalpia de cada etapa de reação ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura de reação (K).

Os valores de  $\Delta S_j$  e  $\Delta H_j$  foram obtidos através da diferença entre produtos e reagentes, considerando as espécies gasosas e superficiais, de cada etapa de reação. Os valores de cada espécie na temperatura de reação foram obtidos através da interpolação de valores tabelados na faixa de temperatura de reação ou através da equação 14.

$$\Delta H_{ij} = \Delta H_{f,ij}^0 + \Delta C_{Pm,ij}(T - T_0) \quad \Delta S_{ij} = \Delta S_{ij}^0 + \Delta C_{Pm,ij} \ln \frac{T}{T_0} \quad (14)$$

onde,  $\Delta H_{f,ij}^0$  é a entalpia de formação da espécie na temperatura de 298 K ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $\Delta S_{ij}^0$  é a entropia da espécie na temperatura de 298 K ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $\Delta C_{Pm,ij}$  é a variação da capacidade calorífica da espécie na temperatura de reação ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), calculado conforme a metodologia de BENSON (1976).

A obtenção dos valores de entalpia de formação ( $\Delta H_{f,ij}^0$ ), entropia ( $\Delta S_{ij}^0$ ) e capacidade calorífica ( $\Delta C_{Pm,ij}$ ) das espécies gasosas envolvidas no mecanismo pode ser feita de algumas maneiras, que dependem da disponibilidade de dados para cada espécie. Uma opção é através de valores tabelados, como os encontrados no Perry's Chemical Engineers' Handbook, no CRC Handbook of Chemistry and Physics, no NIST – *National Institute of Standards and Technology* (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>); a outra opção é o uso da equação de Shomate; e para compostos de cadeia carbônica superior a sete átomos de carbono, o uso da teoria da aditividade de grupo (BENSON, 1976). A seguir, são descritas as equações de Shomate e a teoria da aditividade para a determinação das propriedades termodinâmicas.

### **Equação de Shomate**

A equação de Shomate apresenta uma relação de capacidade calorífica, entalpia e entropia com a temperatura e com constantes predefinidas para cada composto (equações 15, 16 e 17).

$$C_{P,ij} = a + b T + c T^2 + d T^3 + \frac{e}{T^2} \quad (15)$$

$$H_{ij} - H_{ij}^0 = a T + b \frac{T^2}{2} + c \frac{T^3}{3} + d \frac{T^4}{4} - \frac{e}{T} + f - h \quad (16)$$

$$S_{ij} = a * \ln T + b T + c \frac{T^2}{2} + d \frac{T^3}{3} - \frac{e}{(2 * T^2)} + g \quad (17)$$

### **Teoria da Aditividade de Grupos**

A teoria da aditividade utilizada para estimar propriedades moleculares como a entalpia de formação a 298 K, entropia padrão a 298 K e capacidade calorífica em uma faixa de temperatura (300 a 1500 K) foi desenvolvida através de observações empíricas e tem como fundamento físico o fato das forças entre

átomos na mesma ou em outras moléculas só serem observadas em distâncias atômicas superiores a 0,1 – 0,3 nm (BENSON, 1976; BENSON et al., 1969 e BENSON e BUSS, 1958). As regras de aditividade podem ser utilizadas considerando as propriedades de ligação na molécula (primeira ordem) ou então considerando propriedades de um grupo na molécula (segunda ordem). Como neste trabalho existem moléculas de cadeia carbônica grande foi utilizada a teoria da aditividade de propriedades de grupos (segunda ordem).

A teoria da aditividade das propriedades de grupos desenvolvida consiste no tratamento das propriedades de uma molécula como sendo composta por contribuições de grupos que se caracterizam em átomos polivalentes (ligações  $\geq 2$ ) em uma molécula unida com todos os seus ligantes. Para a nomenclatura e determinação dos grupos deve-se primeiro localizar o átomo polivalente e então os seus ligantes. Os dados utilizados para os cálculos de contribuição em hidrocarbonetos estão relacionados nas tabelas A.1, A.2 e A.3 no ANEXO I. Os valores de contribuição de grupo utilizados para o cálculo da entalpia de formação e entropia padrão na temperatura de 298 K foram relacionados na Tabela A.1. Valores de correções para vizinhos não-próximos (Tabela A.2) e para compostos cíclicos (Tabela A.3) também foram utilizadas.

### ***Entropia das Espécies Superficiais***

Para a obtenção dos valores de entropia das espécies superficiais ( $S_{superficie}$ ) foi feita uma estimativa das entropias de cada espécie formada que está relacionada com a entropia local ( $S_{loc}$ ) da olefina gasosa e com as mudanças de simetria que ocorrem no processo de adsorção (equação 18). Portanto, para cada espécie superficial foi necessário estimar previamente os valores de entropia total ( $S_{total}$ ) da olefina gasosa correspondente à espécie superficial.

$$S_{loc} = S_{total} - S_{trans,3D} \quad (18)$$

Em seguida, a entropia translacional 3D da espécie gasosa pôde ser obtida através da equação 19 (BOUDART e DJÉGA-MARIADASSOU, 1984):

$$S_{trans,3D} = \frac{5}{2} + 3 \ln \frac{k_B T / h}{\bar{v} / 4} \quad (19)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $1,380662 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K),  $h$  é a constante de Planck ( $6,626068 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ) e  $\bar{v}$  é a velocidade molecular média ( $\text{m s}^{-1}$ ).

A velocidade molecular média ( $\text{m s}^{-1}$ ) é descrita pela equação (BOUDART e DJÉGA-MARIADASSOU, 1984):

$$\bar{v} = \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (20)$$

onde  $m$  é a massa molecular ( $\text{kg mol}^{-1}$ ).

A entropia ( $S$ ) de uma molécula é dada por:

$$S = R \ln \Omega \quad (21)$$

onde  $\Omega$  é o número de configurações distintas de um composto. Nesta expressão a contribuição da entropia rotacional deve ser corrigida para considerar as configurações indistintas da molécula devido à simetria, portanto subtrai-se o termo  $R \ln \sigma_S$  da expressão de entropia descrita acima, onde  $\sigma_S$  é o número de simetria da molécula. Quando a molécula possui isômeros óticos o número de orientações espaciais aumenta e a equação de entropia é aumentada do termo  $R \ln 2^{N_q}$ , onde  $N_q$  é o número de átomos de carbono quirais.

$$S = R \ln \Omega' + R \ln \left( \frac{2^{N_q}}{\sigma_S} \right) \quad (22)$$

onde  $\Omega'$  é o número de configurações de um composto sem considerar a simetria e  $N_q$  é o número de carbonos quirais. As equações acima são utilizadas para relacionar a entropia das espécies adsorvidas ( $S_{superfície}$ ) à entropia padrão correspondente à espécie gasosa ( $S_{gás}$ ). Finalmente, a entropia da espécie superficial é obtida através da equação 23.

$$S_{superfície} = F_{loc} \left[ (S_{gás} - S_{trans,3D}) + R \ln \left( \frac{2^{N_{q_{superfície}}}}{\sigma_{superfície}} \right) - R \ln \left( \frac{2^{N_{q_{gás}}}}{\sigma_{gás}} \right) \right] \quad (23)$$

onde o termo  $F_{loc}$  corresponde à fração da entropia local na molécula gasosa que é retida pelas espécies superficiais.

### **Entalpia das Espécies Superficiais**

Para concluir os cálculos das espécies superficiais, a entalpia de formação foi calculada através da seguinte equação:

$$H_{superficial} = H_{olefina} + \Delta H_3 + \alpha_H(N_C - 3) \quad (24)$$

onde,  $H_{olefina}$  é a entalpia de formação da olefina em fase gasosa ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta H_3$  é a variação de entalpia na adsorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\alpha_H$  é a inclinação do ajuste linear entre calor de adsorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e número de carbono e  $N_C$  é o número de átomos de carbono na molécula.

#### **3.1.2.2. Teoria da Colisão**

A teoria da colisão fornece uma visão simples dos processos cinéticos onde as moléculas são consideradas esferas rígidas. A teoria pode ser aplicada para reações bimoleculares em fase gasosa, bimoleculares na superfície de um sólido ou como processo de adsorção/dessorção unimolecular na superfície de um sólido. Para este estudo foram considerados os casos de adsorção/dessorção

unimolecular na superfície do sólido, reação de iniciação do craqueamento e transferência de hidrogênio como sendo etapas descritas pela teoria da colisão (SANCHEZ-CASTILLO et al., 2002; DUMESIC et al., 1993; BOUDART, 1968 e GUGGENHEIM, 1960).

Portanto, através da teoria da colisão (equação 25) foram determinadas as constantes cinéticas para as etapas de reação de adsorção/dessorção e iniciação (SANCHEZ-CASTILLO et al., 2002).

$$k_A = \frac{\exp\left(-\frac{E_{ads}}{RT}\right)}{\sqrt{2\pi m_A k_B T}} a_m \quad (25)$$

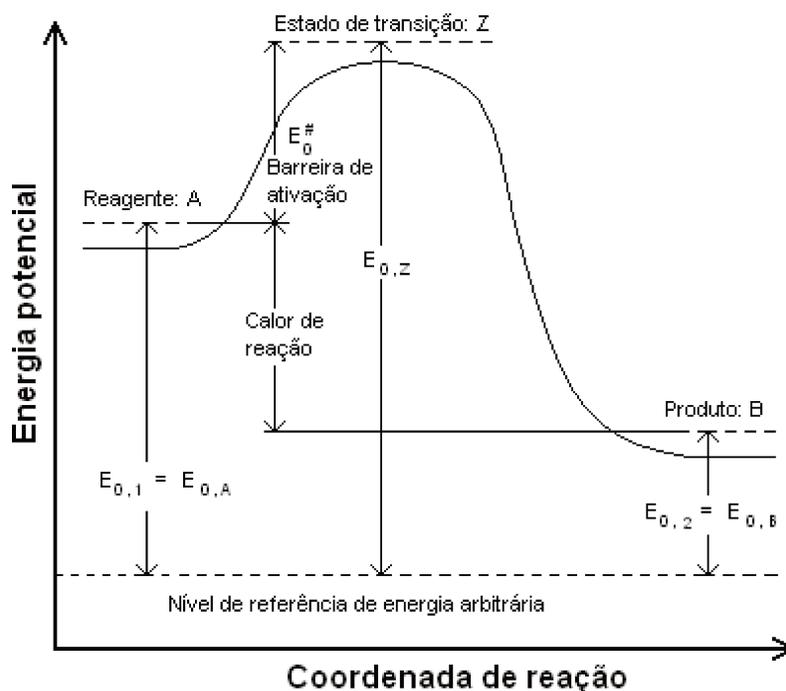
onde,  $k_A$  é a constante da taxa de reação ( $s^{-1} Pa^{-1}$ ),  $E_{ads}$  é a energia de adsorção ( $kJ mol^{-1}$ ),  $m_A$  é a massa molecular ( $kg mol^{-1}$ ) e  $a_m$  é a área da seção transversal da molécula adsorvida ( $m^2 molécula^{-1}$ ). Esta equação permite uma forma mais direta de se obter o valor da constante da taxa, pelo fato de na literatura existir valores da energia de adsorção para diversos tipos de reações em superfície, como encontrado nos trabalhos de SANCHEZ-CASTILLO et al. (2002), RIGBY et al. (1997), van de RUNSTRAAT et al. (1997) e KAZANSKY et al. (1996).

### 3.1.2.3. Teoria do Estado de Transição

A teoria do estado de transição é utilizada para a incorporação de detalhes na estimativa das constantes cinéticas (e.g., estrutura molecular) complementando a teoria da colisão que fornece bons resultados para as estimativas iniciais das constantes cinéticas (DUMESIC et al., 1993). As etapas reacionais que tiveram as constantes cinéticas determinadas pela teoria do estado de transição foram as de isomerização e cisão- $\beta$ /oligomerização.

Esta teoria foi desenvolvida originalmente por GLASSTONE et al. (1941), onde a molécula com energia e a conformação correspondentes a barreira energética da reação química foram consideradas em equilíbrio “virtual” com as espécies iniciais de reagente (BENSON, 1976). Segundo BOUDART (1968), o que

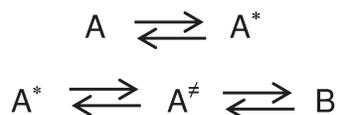
define o estado de transição é o maior valor energético em um caminho reacional mais curto. O estado de transição corresponde a uma configuração especial do sistema em trânsito de um estado para outro (Figura 3.1), mas o estado de transição não é um intermediário da reação.



Fonte: BOUDART, 1968

**Figura 3.1** – Perfil do potencial de energia para as etapas elementares

A taxa da reação fica sendo o produto da concentração das moléculas no estado de transição pela constante da taxa de sua passagem pela barreira energética. Um exemplo simples de reação unimolecular é a isomerização de  $A \rightarrow B$  que pode ser representada pelo esquema:



onde,  $A^*$  representa a molécula A com energia suficiente para isomerizar e  $A^\ddagger$  representa a mesma molécula  $A^*$  na conformação geométrica que corresponde ao topo da barreira energética da reação (BENSON, 1976).

A teoria do estado de transição será aplicada para as reações que não envolvem a etapa inicial do mecanismo (e.g., adsorção/dessorção e iniciação), as famílias de reações consideradas são cisão- $\beta$ /oligomerização, isomerização e transferência de hidrogênio. A equação utilizada para determinar a constante cinética é apresentada a seguir (SANCHEZ-CASTILLO et al., 2002):

$$k_j = 10^{13} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (26)$$

Na equação 26, o fator pré-exponencial corresponde ao fator de frequência ( $k_B T/h$ ) que tem uma ordem de grandeza estimada em  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  (BOUDART e DJÉGA-MARIADASSOU, 1984).

Para que a unidade da equação 26 (teoria do estado de transição) fosse igual a da equação 25 (teoria da colisão) a equação 26 foi dividida pela pressão atmosférica (Pa).

Para a família de reações de transferência de hidrogênio foi adicionado um termo na equação 25 referente à variação da entropia devido à formação do complexo ativo (SANCHEZ-CASTILLO et al., 2002), de acordo com a equação 27.

$$k_H = \frac{\exp\left(-\frac{E_H}{RT}\right)}{\sqrt{2\pi m_A k_B T}} a_m \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (27)$$

onde  $k_H$  é a constante da taxa de reação da transferência de hidrogênio ( $\text{s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ),  $E_H$  é a energia de ativação para a transferência de hidrogênio ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e  $\Delta S^\ddagger$  é a variação de entropia relacionada à formação do complexo ativo ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

## 3.2. Resultados do Modelo Micro-cinético

É importante ressaltar que como uma primeira aproximação para obtenção do modelo micro-cinético, e tendo como base as propriedades termodinâmicas e teorias de colisão e transição desenvolvidas individualmente para cada molécula em estudo, os cálculos foram realizadas a partir dos produtos de reação obtidos no craqueamento catalítico do 1-octeno, 2,2,4-trimetil-pentano e n-octano sobre os catalisadores STR e CTR, utilizando uma massa de 25 mg de catalisador, na temperatura de início do craqueamento catalítico, onde as conversões dos reagentes foram inferiores a 4%. Isto é, abaixo da temperatura de início do craqueamento térmico, em ausência de problemas de transferência de massa e calor, com o único objetivo de estudar exclusivamente a contribuição do catalisador no processo de craqueamento das moléculas modelo.

Como uma segunda aproximação, para cada molécula em estudo, os produtos de reação considerados para o desenvolvimento do modelo cinético somaram  $\geq 99,6\%$  da composição do fluxo de saída do reator. Finalmente, as etapas elementares propostas para a formação dos produtos de reação, previamente identificadas experimentalmente, foram classificadas em cinco tipos de famílias de reações, como listadas a seguir: adsorção/dessorção, iniciação, cisão- $\beta$ /oligomerização, isomerização e transferência de hidrogênio.

A primeira etapa para a resolução do modelo micro-cinético foi a determinação dos parâmetros utilizados no equacionamento, comuns às três moléculas modelo em estudo, e então, mostradas as etapas da modelagem para cada uma das moléculas, como descrito a seguir.

### 3.2.1. Parâmetros Gerais da Modelagem Micro-Cinética

#### 3.2.1.1. Variação da Entalpia ( $\Delta H_3$ ) e Coeficiente Angular ( $\alpha_H$ )

O valor para a variação de entalpia na adsorção,  $\Delta H_3$  (Equação 24), foi fixado em  $-90 \text{ kJ mol}^{-1}$ , de acordo com o trabalho de SANCHEZ-CASTILLO et al. (2002). Este valor faz com que o parâmetro  $\Delta H_3$  não tenha importância cinética porque a cobertura superficial de espécies adsorvidas neste valor é baixa.

Também foi necessária a determinação do coeficiente angular,  $\alpha_H$  (Equação 24), que foi obtido através da relação linear dos calores de adsorção de hidrocarbonetos em zeólitas *versus* número de carbono. Os dados utilizados para os cálculos foram obtidos dos autores DENAYER e BARON (1997) representados na Figura 3.2 e Tabela 3.1. O valor obtido para o coeficiente  $\alpha_H$  foi de -5,34.

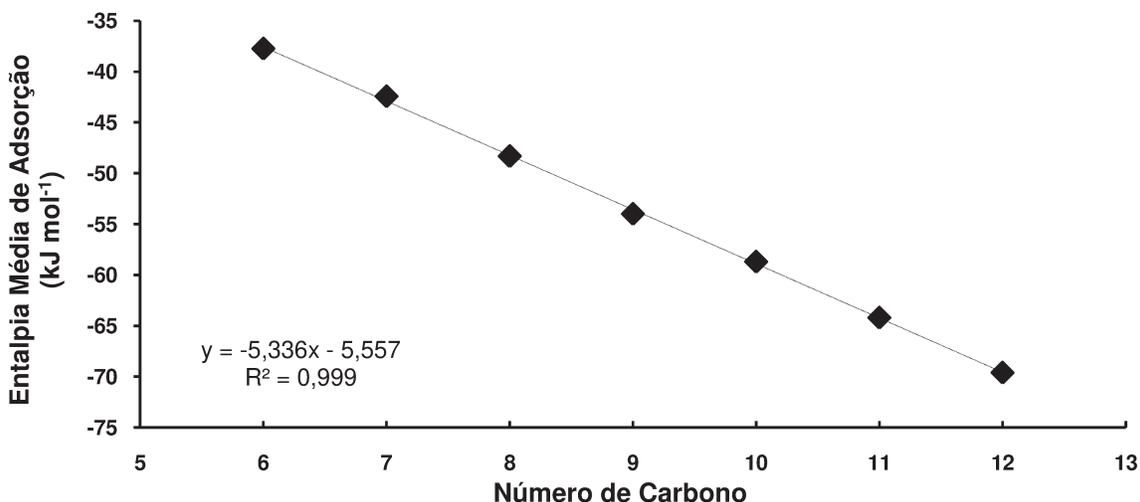
**Tabela 3.1** – Calores de adsorção em baixas coberturas na zeólita USY

Sorbato	Nº de Carbono	$-\Delta H_0$ <sup>[1]</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )	Nº de Carbono	$-\Delta H_0$ médio <sup>[2]</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )
2-metilbutano	5	-29,40	5	-29,40
n-hexano	6	-38,50	6	-37,76
2-metilpentano	6	-39,20	7	-42,45
3-metilpentano	6	-37,70	8	-48,33
2,3-dimetilbutano	6	-36,80	9	-54,00
2,2-dimetilbutano	6	-36,60	10	-58,70
n-heptano	7	-42,70	11	-64,20
2,3-dimetilpentano	7	-42,20	12	-69,60
n-octano	8	-49,90	-	-
2-metilheptano	8	-48,00	-	-
2,5-dimetilhexano	8	-47,80	-	-
2,2,4-trimetil-pentano	8	-47,60	-	-
n-nonano	9	-54,00	-	-
n-decano	10	-58,70	-	-
n-undecano	11	-64,20	-	-
n-dodecano	12	-69,60	-	-

[1] Valor de adsorção de cada composto.

[2] Valor de adsorção médio relativo ao número de carbono de um grupo de compostos.

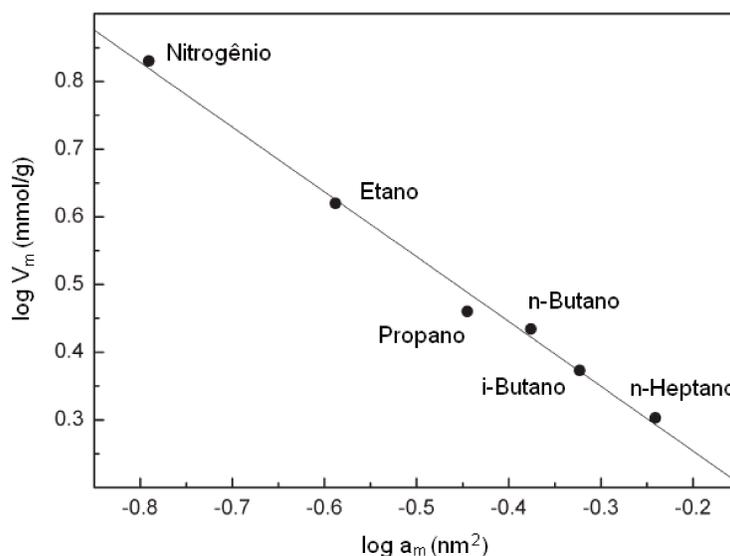
No entanto, nos trabalhos de SANCHEZ-CASTILLO et al., 2002, AGARWAL et al., 2002 e SANCHEZ-CASTILLO et al., 2003 o valor encontrado e utilizado para o coeficiente  $\alpha_H$  foi de -0,54, valor que também foi considerado neste trabalho para os cálculos de entalpias de espécies superficiais.



**Figura 3.2** – Calores de adsorção de parafinas lineares e ramificadas na zeólita USY

### 3.2.1.2. Área Molecular da Seção Transversal

Para uma melhor aproximação às condições testadas neste trabalho, o valor da área molecular da seção transversal da molécula adsorvida ( $a_m$ ) que foi utilizado no modelo é de  $5,75 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ molécula}^{-1}$ , correspondente à monocamada do n-heptano, de acordo com KLOBES et al., 2006 (Figura 3.3).



**Figura 3.3** – Correlação log-log de  $a_m$  (área da seção transversal da molécula adsorvida) versus  $V_m$  (capacidade monomolecular) para diversas moléculas (KLOBES et al., 2006)

### 3.2.1.3. Energias de Ativação das Etapas de Reação

Inicialmente, os valores das energias de ativação de cada etapa de reação foram extraídos do trabalho realizado por SANCHEZ-CASTILLO et al. (2002) e MARTENS et al. (2000) para o cálculo das constantes cinéticas das etapas de iniciação ( $E_{\text{init,H}_2}$  e  $E_{\text{init,CH}_4}$ ), isomerização ( $E_{\text{iso,ramif.}}$  e  $E_{\text{iso,não-ramif.}}$ ), transferência de hidrogênio ( $E_{\text{H}}$ ), adsorção/dessorção ( $E_{\text{ads}}$ ) e cisão- $\beta$ /oligomerização ( $E_{\beta,\text{SS}}$ ) (Tabela 3.2). Estes valores de energia de ativação foram obtidos para o isobutano na superfície da zeólita USY pura, de forma a conciliar o desenvolvimento do modelo cinético de reações em altas temperaturas (733 a 773 K) e baixas temperaturas (523 a 573 K).

**Tabela 3.2** – Energias de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) para o isobutano

$E_{\text{ads}}$	50
$E_{\text{init,H}_2}$	157
$E_{\text{init,CH}_4}$	154
$E_{\beta,\text{SS}}$	180*
$E_{\text{iso,ramif}}$	110
$E_{\text{iso,não-ramif}}$	80
$E_{\text{H}}$	62

SANCHEZ-CASTILLO et al. (2002)

\*MARTENS et al. (2000)

Após o desenvolvimento do modelo micro-cinético a partir dos valores de energias de ativação relacionados na Tabela 3.2, foi feito um ajuste dos valores das energias de ativação para as etapas de reação com o objetivo de atingir uma maior aproximação entre os valores teóricos e experimentais. As etapas de adsorção e iniciação foram etapas determinantes da taxa para o composto 1-octeno e para os compostos 2,2,4-trimetilpentano e n-octano, respectivamente. Estas etapas foram utilizadas no equacionamento do modelo micro-cinético e através da otimização do ajuste entre o valor teórico e experimental foram obtidos novos valores de energias de ativação para a iniciação e isomerização (Tabela 3.3).

**Tabela 3.3** – Energias de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) para hidrocarbonetos  $\text{C}_8$ 

$E_{\text{ads}}$	53
$E_{\text{init,H}_2}$	133
$E_{\text{init,CH}_4}$	131
$E_{\text{B,SS}}$	180
$E_{\text{iso,ramif}}$	110
$E_{\text{iso,não-ramif}}$	80
$E_{\text{H}}$	62

### 3.2.2. 1-OCTENO

#### 3.2.2.1. Etapas de Reação: 1-OCTENO

Para o estudo micro-cinético do 1-octeno foi utilizada a temperatura de reação de 325 K que foi a primeira temperatura testada para o craqueamento catalítico experimental do 1-octeno e que não apresentou craqueamento térmico em toda a sua faixa de temperatura de reação. O mecanismo de reação (Tabela 3.4) foi proposto de acordo com as famílias de reações: isomerização, transferência de hidrogênio e adsorção/dessorção. Foram consideradas somente as etapas mais relevantes para a formação dos produtos de reação, desta forma, nem todas as possíveis etapas elementares que poderia existir neste sistema de reações foram descritas.

Como a reação de craqueamento do 1-octeno ocorreu em temperaturas baixas, a etapa de iniciação não foi considerada para este mecanismo devido ao fato de ser favorecida somente em altas temperaturas. Portanto, o craqueamento do 1-octeno teve início com a etapa de adsorção, onde a molécula gasosa adsorve na superfície e forma uma espécie ativa adsorvida dando origem às diversas etapas de isomerização que neste caso foram as etapas predominantes na reação. Desta forma, a etapa de adsorção do reagente 1-octeno foi considerada para este caso como uma etapa irreversível e determinante da taxa de reação, pois a isomerização e transferência de hidrogênio dependem somente da velocidade de formação da espécie superficial através da adsorção de reagente.

A transferência de hidrogênio foi uma etapa irreversível importante considerada na determinação das taxas de reação, nela houve a formação de produtos de reação como os compostos cíclicos. Na etapa de adsorção/dessorção houve a formação de olefinas que foram identificadas como produtos de reação. As etapas de cisão- $\beta$ /oligomerização não foram consideradas neste mecanismo por não ter ocorrido quebra da molécula e nem aumento da cadeia carbônica.

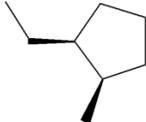
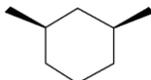
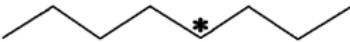
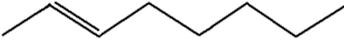
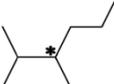
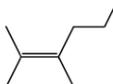
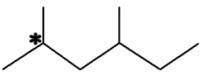
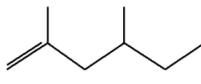
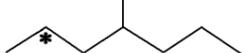
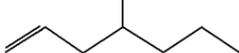
**Tabela 3.4 – Etapas reacionais do craqueamento do 1-octeno**

A) Reações de isomerização de carga e cadeia	
1.	
2.	
3.	
4.	
5.	
6.	
B) Reações de transferência de hidrogênio	
7.	
8.	
C) Reações de adsorção/dessorção	
9.	
10.	
11.	
12.	
13.	
14.	
15.	

### 3.2.2.2. Balanço de Massa: 1-OCTENO

Após propor o mecanismo de reação foi feito o balanço de massa de todas as espécies envolvidas no mecanismo. Para o desenvolvimento do balanço de massa foi criado um código para cada composto do mecanismo de craqueamento do 1-octeno, conforme Tabela 3.5.

**Tabela 3.5** – Códigos dos compostos do mecanismo de reação do 1-octeno

CÓDIGO	COMPOSTO	CÓDIGO	COMPOSTO
a		j	
b		k	
d		l	
e		m	
f		n	
g		o	
h		p	
i		q	

Com os códigos de cada composto foi determinada a estequiometria das etapas do mecanismo (Tabela 3.6). Os números nos códigos de compostos (e.g., a<sub>1</sub>) foram colocados para diferenciar as etapas de reação em que cada composto participou simultaneamente. Portanto, o balanço final de um composto foi considerado como a soma das etapas em que esteve envolvido.

Para o balanço de massa foram considerados: pressão parcial do reagente na entrada do reator, conversão do reagente na saída do reator e fração dos produtos obtidos na saída do reator. O cálculo foi realizado para todas as condições reacionais, como exemplo será mostrado o balanço para o catalisador

STR com uma massa de 25 mg na temperatura de 325 K em uma conversão de 3,35 %.

**Tabela 3.6** – Balanço das espécies gasosas e superficiais: 1-octeno

1.	1 b <sub>2</sub>	↔	1 d <sub>1</sub>			
2.	1 b <sub>3</sub>	↔	1 e <sub>1</sub>			
3.	1 b <sub>4</sub>	↔	1 f <sub>1</sub>			
4.	1 b <sub>5</sub>	↔	1 g <sub>1</sub>			
5.	2 b <sub>6</sub>	↔	2 h <sub>1</sub>			
6.	2 b <sub>7</sub>	↔	2 i <sub>1</sub>			
7.	1 h <sub>2</sub>	+	1 a <sub>2</sub>	→	1 j <sub>1</sub>	+ 1 b <sub>8</sub>
8.	1 i <sub>2</sub>	+	1 a <sub>3</sub>	→	1 k <sub>1</sub>	+ 1 b <sub>9</sub>
9.	6 a <sub>1</sub>	↔	6 b <sub>1</sub>			
10.	1 d <sub>2</sub>	→	1 l <sub>1</sub>			
11.	1 e <sub>2</sub>	↔	1 m <sub>1</sub>			
12.	1 f <sub>2</sub>	↔	1 n <sub>1</sub>			
13.	1 g <sub>2</sub>	↔	1 o <sub>1</sub>			
14.	1 h <sub>3</sub>	↔	1 p <sub>1</sub>			
15.	1 i <sub>3</sub>	↔	1 q <sub>1</sub>			

A pressão parcial do 1-octeno na entrada foi de 2298 Pa, considerando a conversão de 3,35 %, a pressão parcial de reagente convertido foi de 77 Pa. Os produtos de reação foram as espécies gasosas *j*, *k*, *l*, *m*, *n*, *o*, *p* e *q* (Tabela 3.7). Para a verificação do balanço de massa foi feita a soma do reagente não convertido com todos os produtos gasosos obtidos no balanço. A soma do reagente não convertido com os produtos gasosos foi de 2297,9 Pa, portanto o balanço de massa fechou em 99,9 %.

O balanço de massa ficou equilibrado para todas as espécies presentes na reação e o resultado final do balanço indicou que o mecanismo de reação proposto para o 1-octeno descreveu de forma coerente as reações envolvidas no craqueamento e que o desenvolvimento das próximas etapas da modelagem é viável.

**Tabela 3.7 – Balanço de massa: 1-octeno**

Espécies código	Pressão Parcial (Pa)		Espécies código	Pressão Parcial (Pa)	
	consumida	produzida		consumida	produzida
a	76,95	-	j	-	0,01
b	76,85	76,98	k	-	0,02
d	0,36	0,36	l	-	0,36
e	0,07	0,07	m	-	0,07
f	40,27	40,27	n	-	40,27
g	36,11	36,11	o	-	36,11
h	0,01	0,01	p	-	0,01
i	0,03	0,03	q	-	0,01

### 3.2.2.3. Propriedades Termodinâmicas: 1-OCTENO

As propriedades termodinâmicas de todas as espécies gasosas envolvidas no mecanismo de craqueamento do 1-octeno foram estabelecidas de acordo com a metodologia descrita no item 3.1.2.1 e encontram-se relacionadas na Tabela 3.8. Os métodos de obtenção destes valores termodinâmicos foram relacionados no rodapé da tabela e assinalados com número em cada valor. Os valores que não possuem indicação de método foram retirados das tabelas do *Perry's Chemical Engineers' Handbook* e do *CRC Handbook of Chemistry and Physics*.

Após a obtenção dos valores termodinâmicos para as espécies gasosas, iniciou-se com a etapa de determinação das entalpias das espécies superficiais. A Equação 24 foi utilizada para o cálculo das entalpias das espécies adsorvidas na superfície (Tabela 3.9). O cálculo da espécie superficial foi feito a partir da olefina gasosa correspondente a essa espécie superficial, o valor das olefinas foram relacionados na Tabela 3.8.

**Tabela 3.8 – Propriedades termodinâmicas das espécies gasosas no craqueamento do 1-octeno**

	$C_p^0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$			$\Delta C_p^0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$			$\Delta H_f^0 \text{ kJmol}^{-1}$			$S^0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$		
	298	325	400	298	325	325	298	325	325	298	325	325
<b>COMPOSTOS EM FASE GASOSA</b>												
<b>PARAFINAS</b>												
H+												
Cs (grafite)	20,92 <sup>(2)</sup>	20,78 <sup>(1)</sup>	-	-	-	-	217,99 <sup>(2)</sup>	218,54 <sup>(1)</sup>	114,64 <sup>(2)</sup>	116,50 <sup>(1)</sup>		
H <sub>2</sub> (hidrogênio)	8,36 <sup>(2)</sup>	9,30	12,13 <sup>(2)</sup>	-	-	-	0,00 <sup>(2)</sup>	-0,31 <sup>(4)</sup>	130,54 <sup>(2)</sup>	223,64 <sup>(4)</sup>		
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (1,3-dimetil-ciclohexano)	28,87 <sup>(2)</sup>	28,97	29,28 <sup>(2)</sup>	-12,97	-12,59	-134,35	-184,76	-184,77 <sup>(4)</sup>	370,46	900,76 <sup>(4)</sup>		
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (1-etil-2-metil-ciclopentano)	157,57	171,92	214,97	-140,33	-138,01	-138,01	-157,40	-157,40 <sup>(4)</sup>	407,11	926,81 <sup>(4)</sup>		
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (1-octeno)	154,64	168,26	209,12	-143,26	-138,01	-138,01	-157,40	-157,40 <sup>(4)</sup>	407,11	926,81 <sup>(4)</sup>		
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (1-octeno)	196,86	209,85	248,82 <sup>(2)</sup>	-101,04	-96,42	-96,42	-82,92	-82,93 <sup>(4)</sup>	462,80	479,08 <sup>(4)</sup>		
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (e-4-octeno)	195,81 <sup>(2)</sup>	209,52	250,66 <sup>(2)</sup>	-102,09	-96,74	-96,74	-136,98	-136,98 <sup>(4)</sup>	242,92	259,15 <sup>(4)</sup>		
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (e-2-octeno)	195,81 <sup>(3)</sup>	209,52	250,66 <sup>(3)</sup>	-102,09	-96,74	-96,74	-136,98	-136,98 <sup>(4)</sup>	242,92	259,15 <sup>(4)</sup>		
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (z-3-octeno)	195,81 <sup>(3)</sup>	209,52	250,66 <sup>(3)</sup>	-102,09	-96,74	-96,74	-136,98	-136,98 <sup>(4)</sup>	242,92	259,15 <sup>(4)</sup>		
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (4-metil-1-hepteno)	195,73 <sup>(3)</sup>	208,94	248,57 <sup>(3)</sup>	-102,17	-97,33	-97,33	-91,92	-91,92 <sup>(4)</sup>	317,44	333,64 <sup>(4)</sup>		
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (2,3-dimetil-2-hexeno)	183,47 <sup>(3)</sup>	196,08	233,93 <sup>(3)</sup>	-114,43	-110,18	-110,18	-161,67	-161,67 <sup>(4)</sup>	352,88	368,07 <sup>(4)</sup>		
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (2,4-dimetil-1-hexeno)	181,21 <sup>(3)</sup>	192,80	227,57 <sup>(3)</sup>	-116,69	-113,47	-113,47	-107,78	-107,78 <sup>(4)</sup>	445,06	460,03 <sup>(4)</sup>		

**FONTES:** (1) NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>) / (2) Valores tabelados (BENSON, 1976) / (3) Teoria da aditividade (BENSON, 1976) / (4) Cálculo termodinâmico (Equação 14)

**Tabela 3.9** – Entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) das espécies superficiais: 1-octeno

Espécies Superficiais	Entalpia de formação das espécies superficiais $H_{\text{superfície}}^0$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
* $\text{C}_8\text{H}_{17}$ (1-octeno)	-172,93
* $\text{C}_8\text{H}_{17}$ (e-4-octeno)	-226,99
* $\text{C}_8\text{H}_{17}$ (e-2-octeno)	-226,99
* $\text{C}_8\text{H}_{17}$ (z-3-octeno)	-226,99
* $\text{C}_8\text{H}_{17}$ (4-metil-1-hepteno)	-181,93
* $\text{C}_8\text{H}_{17}$ (2,3-dimetil-2-hexeno)	-251,68
* $\text{C}_8\text{H}_{17}$ (2,4-dimetil-1-hexeno)	-197,79

As entropias das espécies superficiais também foram obtidas através dos valores termodinâmicos das olefinas gasosas correspondentes e determinadas através das Equações 18 a 23. Os valores obtidos para todas as espécies superficiais de cada etapa do cálculo foram detalhados nas Tabelas 3.10 a 3.12.

**Tabela 3.10** – Velocidade molecular ( $\text{m s}^{-1}$ ) e entropias translacional e local ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ): 1-octeno

Espécies Superficiais	Massa molecular (kg)	Velocidade molecular média ( $\text{m s}^{-1}$ )	Entropia translacional 3D ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )	Entropia local ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
* $\text{C}_8\text{H}_{17}$ (1-octeno)	1,86E-25	2,48E+02	78,76	400,33
* $\text{C}_8\text{H}_{17}$ (e-4-octeno)	1,86E-25	2,48E+02	78,76	180,40
* $\text{C}_8\text{H}_{17}$ (e-2-octeno)	1,86E-25	2,48E+02	78,76	180,40
* $\text{C}_8\text{H}_{17}$ (z-3-octeno)	1,86E-25	2,48E+02	78,76	180,40
* $\text{C}_8\text{H}_{17}$ (4-metil-1-hepteno)	1,86E-25	2,48E+02	78,76	254,89
* $\text{C}_8\text{H}_{17}$ (2,3-dimetil-2-hexeno)	1,86E-25	2,48E+02	78,76	289,32
* $\text{C}_8\text{H}_{17}$ (2,4-dimetil-1-hexeno)	1,86E-25	2,48E+02	78,76	381,28

**Tabela 3.11 – Estereoquímica das espécies superficiais: 1-octeno**

Espécies Superficiais	Número de Simetria ( $\sigma_{\text{gás}}$ )	Número de carbonos quirais (gás)	Número de Simetria ( $\sigma_{\text{superfície}}$ )	Número de carbonos quirais (superfície)
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (1-octeno)	3	0	3	0
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (e-4-octeno)	18	0	18	1
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (e-2-octeno)	18	0	18	1
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (z-3-octeno)	9	0	9	1
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (4-metil-1-hepteno)	9	1	9	1
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (2,3-dimetil-2-hexeno)	81	0	81	1
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (2,4-dimetil-1-hexeno)	27	1	27	2

**Tabela 3.12 – Entropia das espécies superficiais (J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>): 1-octeno**

Espécies Superficiais	Entropia das Espécies Superficiais (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (1-octeno)	400,33
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (e-4-octeno)	186,16
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (e-2-octeno)	186,16
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (z-3-octeno)	186,16
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (4-metil-1-hepteno)	254,89
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (2,3-dimetil-2-hexeno)	295,09
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (2,4-dimetil-1-hexeno)	387,04

### 3.2.2.4. Constantes de Equilíbrio e Constantes Cinéticas: 1-OCTENO

As constantes de equilíbrio termodinâmico ( $K_{i,eq}$ ), as constantes cinéticas diretas,  $k_{i,dir}$  (s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>), e as constantes cinéticas reversas  $k_{i,rev}$  (s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>) foram determinadas para todas as famílias de reações, de acordo com a relação de equações abaixo (Tabela 3.13). Os valores das constantes calculados para o 1-octeno encontram-se na Tabela 3.14.

**Tabela 3.13** – Equações para determinação das constantes

Constantes de equilíbrio e cinéticas	Equações
$K_{i,eq}$ (todas as famílias)	13
$k_{i,dir}$	
Iniciação	25
Isomerização	26
Transferência de Hidrogênio	27
Adsorção/Dessorção	25
Cisão- $\beta$ /Oligomerização	26
$k_{i,rev}$ (todas as famílias)	12

**Tabela 3.14** – Constantes de equilíbrio e constantes cinéticas para as etapas de reação do 1-octeno para o catalisador STR na massa de 25 mg

ETAPAS DE REAÇÃO	A) Reações de isomerização de cadeia			
		$K_{i,eq}$	$k_{i,dir}$	$k_{i,rev}$
	1.	3,17E-03	2,06E-10	6,50E-08
	2.	3,17E-03	2,06E-10	6,50E-08
	3.	3,17E-03	2,06E-10	6,50E-08
	4.	1,44E+07	2,06E-10	1,43E-17
	5.	2,00E+03	2,06E-10	1,03E-13
	6.	7,06E-07	2,06E-10	2,92E-04
	B) Reações de transferência de hidrogênio			
		$K_{i,eq}$	$k_{i,dir}$	
	7.	1,14E+32	4,30E-08	
	8.	3,53E+44	4,30E-08	
	C) Reações de adsorção/dessorção			
		$K_{i,eq}$	$k_{i,dir}$	$k_{i,rev}$
	9.	2,25E+10	2,41E-05	1,07E-15
10.	2,22E-11	2,41E-05	1,08E+06	
11.	2,22E-11	2,41E-05	1,08E+06	
12.	2,22E-11	2,41E-05	1,08E+06	
13.	2,22E-11	2,41E-05	1,08E+06	
14.	2,22E-11	2,41E-05	1,08E+06	
15.	4,45E-11	2,41E-05	5,41E+05	

### 3.2.2.5. Grupos de Reações: 1-OCTENO

Com a obtenção das constantes cinéticas obteve-se as equações da taxa de reação através da determinação de grupos de reações no mecanismo do 1-octeno de forma que a soma final de cada grupo produzisse somente espécies gasosas e todos os intermediários e sítios ativos fossem cancelados (Tabela 3.15). A equação da taxa de reação total de cada grupo (n) foi simbolizada por  $r_{T_n}$ . A etapa irreversível de adsorção (etapa 9) foi considerada determinante da taxa de reação.

**Tabela 3.15 – Grupos de reações do mecanismo do 1-octeno**

	<b>Grupos de reações</b>	<b>Taxas de reação</b>	<b>Espécies superficiais</b>
<b>GRUPO 1</b>	$  \begin{array}{l}  a + * \xrightarrow{9} b \\  b \xrightleftharpoons{6} i \\  i \xrightleftharpoons{15} q + * \\  i + a \xrightleftharpoons{8} k + b \\  \hline  a \longrightarrow k + q  \end{array}  $	$  \begin{array}{l}  r_{T_1} = r_9 \\  r_{T_1} = k_9 [a] [*]  \end{array}  $	$  \begin{array}{l}  [L_1] = [*] + [b] + [i] \\  b = K_9[a][*] \\  i = K_6K_9[a][*]  \end{array}  $
<b>GRUPO 2</b>	$  \begin{array}{l}  a + * \xrightarrow{9} b \\  b \xrightleftharpoons{5} h \\  h \xrightleftharpoons{14} p + * \\  h + a \xrightarrow{7} j + b \\  \hline  a \longrightarrow j + p  \end{array}  $	$  \begin{array}{l}  r_{T_2} = r_9 \\  r_{T_2} = k_9 [a] [*]  \end{array}  $	$  \begin{array}{l}  [L_2] = [*] + [b] + [h] \\  b = K_9[a][*] \\  h = K_5K_9[a][*]  \end{array}  $
<b>GRUPO 3</b>	$  \begin{array}{l}  a + * \xrightarrow{9} b \\  b \xrightleftharpoons{4} g \\  g \xrightleftharpoons{13} o + * \\  \hline  a \longrightarrow o  \end{array}  $	$  \begin{array}{l}  r_{T_3} = r_9 \\  r_{T_3} = k_9 [a] [*]  \end{array}  $	$  \begin{array}{l}  [L_3] = [*] + [b] + [g] \\  b = K_9[a][*] \\  g = K_4K_9[a][*]  \end{array}  $
<b>GRUPO 4</b>	$  \begin{array}{l}  a + * \xrightarrow{9} b \\  b \xrightleftharpoons{3} f \\  f \xrightleftharpoons{12} n + * \\  \hline  a \longrightarrow n  \end{array}  $	$  \begin{array}{l}  r_{T_4} = r_9 \\  r_{T_4} = k_9 [a] [*]  \end{array}  $	$  \begin{array}{l}  [L_4] = [*] + [b] + [f] \\  b = K_9[a][*] \\  g = K_3K_9[a][*]  \end{array}  $

continua...

	Grupos de reações	Taxas de reação	Espécies superficiais
<b>GRUPO 5</b>	$  \begin{array}{l}  a + * \xrightarrow{9} b \\  b \xrightleftharpoons{2} e \\  e \xrightleftharpoons{11} m + * \\  \hline  a \longrightarrow m  \end{array}  $	$  \begin{array}{l}  r_{T_5} = r_9 \\  r_{T_5} = k_9 [a] [*]  \end{array}  $	$  \begin{array}{l}  [L_5] = [*] + [b] + [e] \\  b = K_9[a][*] \\  e = K_2K_9[a][*]  \end{array}  $
<b>GRUPO 6</b>	$  \begin{array}{l}  a + * \xrightarrow{9} b \\  b \xrightleftharpoons{1} d \\  d \xrightleftharpoons{10} l + * \\  \hline  a \longrightarrow l  \end{array}  $	$  \begin{array}{l}  r_{T_6} = r_9 \\  r_{T_6} = k_9 [a] [*]  \end{array}  $	$  \begin{array}{l}  [L_6] = [*] + [b] + [d] \\  b = K_9[a][*] \\  d = K_1K_9[a][*]  \end{array}  $

A partir dos valores das espécies superficiais encontradas para cada grupo de reações ( $L_{ij}$ ) foi feita a soma de todas as espécies e foi determinado o número de sítios ativos vazios [\*] (equação 28) que foi relacionado com o número de sítios ativos totais [L] existentes no catalisador ( $1,58 \times 10^{17}$  moléculas  $m^{-2}$ , valor obtido para o catalisador STR por TPD-NH<sub>3</sub>, conforme item 2.2.4). O valor encontrado para o número de sítios vazios [\*] foi de  $2,12 \times 10^{-4}$  para o catalisador STR na massa de 25 mg.

$$[*] = \left( \frac{[L]}{6 + 6K_9a + K_6K_9[a] + K_5K_9[a] + K_4K_9[a] + K_3K_9[a] + K_2K_9[a] + K_1K_9[a]} \right) \quad (28)$$

A equação da taxa de reação considerada para o cálculo das taxas de giro teóricas (TOR) foi a do grupo 1 (Tabela 3.16). O valor obtido através da multiplicação da constante cinética ( $s^{-1} Pa^{-1}$ ) pela concentração de reagente (Pa) fornece o valor da taxa de giro teórica ( $s^{-1}$ ); a taxa de giro experimental ( $s^{-1}$ ) foi obtida a partir da equação 10.

**Tabela 3.16** – Grupos de reações utilizados para o cálculo teórico do catalisador STR na massa de 25 mg e conversão de 3,35 % do craqueamento do 1-octeno

Grupo	Equação	TOR teórico (s <sup>-1</sup> )	TOR experimental (s <sup>-1</sup> )
1	$TOR_1 = k_9 [a]$	5,53E-02	6,90E-02

Na Tabela 3.17 foram mostrados todos os valores de taxas de giro teóricas e experimentais para o 1-octeno nos catalisadores STR e CTR nas três massas utilizadas nos testes. Nas figuras 3.4 e 3.5 estão representados os pontos teóricos e experimentais para os catalisadores STR e CTR, respectivamente.

**Tabela 3.17** – Taxas de giro (s<sup>-1</sup>) teóricas e experimentais: 1-octeno

Catalisador	Massa (mg)	Conversão de Reagente (%)	Taxa de Giro (s <sup>-1</sup> )	Erro (%) <sup>(1)</sup>
STR-E	25	3,35	6,90E-02	19,92
STR-T			5,53E-02	
STR-E	50	7,74	7,97E-02	30,64
STR-T			5,53E-02	
STR-E	100	14,39	7,41E-02	25,43
STR-T			5,53E-02	
CTR-E	25	1,85	4,73E-02	16,82
CTR-T			5,53E-02	
CTR-E	50	3,51	4,49E-02	23,14
CTR-T			5,53E-02	
CTR-E	100	11,66	4,75E-02	16,38
CTR-T			5,53E-02	

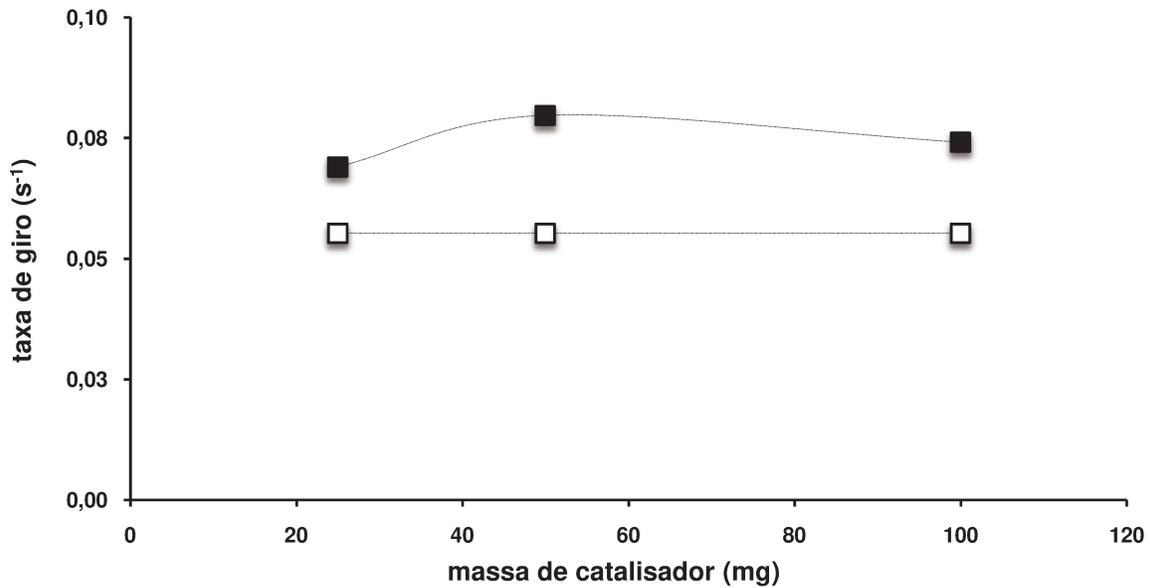
(1) Erro% =  $(TOR_{exp} - TOR_{teórico})/TOR_{exp}$ . O  $TOR_{exp}$  foi utilizado como base para o cálculo do erro, para avaliar a aproximação do TOR calculado através do modelo micro-cinético.

STR-E: Valores experimentais para o catalisador STR

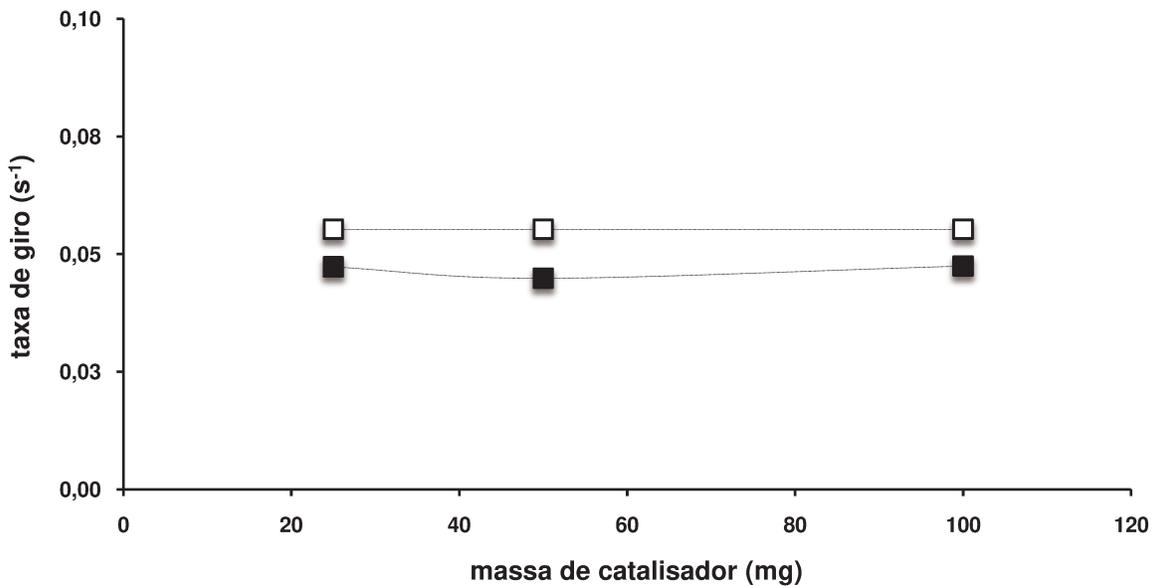
STR-T: Valores teóricos para o catalisador STR

CTR-E: Valores experimentais para o catalisador CTR

CTR-T: Valores teóricos para o catalisador CTR



**Figura 3.4** – Taxas de giro (s<sup>-1</sup>) do craqueamento do 1-octeno no catalisador STR. Taxas experimentais ( ■ ) e taxas teóricas ( □ )



**Figura 3.5** – Taxas de giro (s<sup>-1</sup>) do craqueamento do 1-octeno no catalisador CTR. Taxas experimentais ( ■ ) e taxas teóricas ( □ )

Quando os dados experimentais de taxa de giro (s<sup>-1</sup>) foram comparados com os dados obtidos através do modelo micro-cinético, o erro médio obtido para

o catalisador STR foi de aproximadamente 25 % e o erro médio para o catalisador CTR foi de aproximadamente 19 %. O valor da taxa de giro teórica ( $s^{-1}$ ) foi o mesmo para ambos catalisadores porque a taxa foi determinada em função da pressão de vapor total de reagente na entrada do reator (constante para todas as condições).

De forma geral, as taxas de giro teóricas determinadas através da etapa de adsorção do 1-octeno se aproximaram das taxas experimentais. O que permite afirmar que a metodologia desenvolvida através das teorias da colisão e do estado de transição juntamente com as propriedades termodinâmicas dos compostos envolvidos no mecanismo de craqueamento do 1-octeno em baixa temperatura descreve o comportamento da molécula na superfície dos catalisadores de FCC nas condições de reação estabelecidas neste trabalho.

### **3.2.3. 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO**

#### **3.2.3.1. Etapas de Reação: 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO**

Para o estudo micro-cinético do 2,2,4-trimetil-pentano foi utilizada a temperatura de reação de 730 K que apresentou conversão inferior a 4 % (reator diferencial) sem apresentar conversão térmica. O mecanismo de reação (Tabela 3.18) foi proposto de acordo com as famílias de reações: iniciação (reação em alta temperatura), isomerização, transferência de hidrogênio, adsorção/dessorção e cisão- $\beta$ /oligomerização.

Com a molécula modelo 2,2,4-trimetil-pentano, a reação teve início através da etapa de iniciação o que significa que a reação somente ocorreu em altas temperaturas ( $\geq 725$  K), esta etapa foi irreversível e entrou na determinação das taxas de reação. Na iniciação houve a formação de hidrogênio e metano, compostos que não foram identificados por cromatografia, mas que precisaram ser considerados no mecanismo.

A transferência de hidrogênio também foi uma etapa irreversível importante, nela houve a formação de produtos de reação como os alcanos ramificados. Na etapa de adsorção/dessorção houve a formação de compostos aromáticos e de olefinas que foram identificadas como produtos de reação e

também que continuaram reagindo na etapa de cisão- $\beta$ /oligomerização que não apresentou aumento da cadeia carbônica.

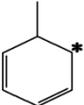
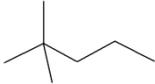
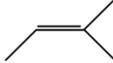
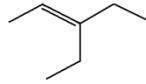
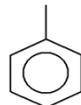
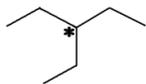
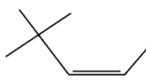
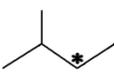
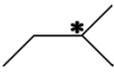
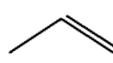
**Tabela 3.18** – Etapas reacionais do craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano

A) Reações de iniciação	
1.	
2.	
B) Reações de isomerização de carga e cadeia	
3.	
4.	
5.	
C) Reações de transferência de hidrogênio	
6.	
7.	
D) Reações de adsorção/dessorção	
8.	
9.	
10.	
11.	
12.	
13.	
E) Reações de cisão- $\beta$ e oligomerização	
14.	
15.	

### 3.2.3.2. Balanço de Massa: 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO

O balanço de massa das espécies do craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano foi desenvolvido como descrito anteriormente para o composto 1-octeno. Os resultados do 2,2,4-trimetil-pentano foram relacionados nas tabelas 3.19 a 3.21.

**Tabela 3.19** – Códigos dos compostos do mecanismo de reação do 2,2,4-trimetil-pentano

CÓDIGO	COMPOSTO	CÓDIGO	COMPOSTO
a		k	
b		l	
c	H <sub>2</sub>	m	
d		n	
e	CH <sub>4</sub>	o	
f		p	
g		q	
h		r	
i		s	
j			

**Tabela 3.20** – Balanço das espécies gasosas e superficiais: 2,2,4-trimetil-pentano

1.	2 a <sub>1</sub>	+	*	→	2 b <sub>1</sub>	+	2 c <sub>1</sub>
2.	4 a <sub>2</sub>	+	*	→	4 d <sub>1</sub>	+	4 e <sub>1</sub>
3.	1 d <sub>2</sub>	↔	1 f <sub>1</sub>				
4.	1 d <sub>3</sub>	↔	1 g <sub>1</sub>				
5.	1 h <sub>1</sub>	↔	1 i <sub>1</sub>				
6.	1 b <sub>2</sub>	+	1 j <sub>1</sub>	→	1 a <sub>3</sub>	+	1 k <sub>1</sub>
7.	1 d <sub>4</sub>	+	1 a <sub>4</sub>	→	1 l <sub>1</sub>	+	1 b <sub>3</sub>
8.	1 k <sub>2</sub>	↔	1 o <sub>1</sub>	+	*		
9.	1 f <sub>2</sub>	↔	1 n <sub>1</sub>	+	*		
10.	2 i <sub>2</sub>	↔	2 m <sub>1</sub>	+	*		
11.	1 g <sub>2</sub>	↔	1 p <sub>1</sub>	+	*		
12.	1 q <sub>1</sub>	↔	1 r <sub>1</sub>	+	*		
13.	1 d <sub>5</sub>	↔	1 j <sub>2</sub>	+	*		
14.	1 b <sub>4</sub>	↔	1 h <sub>2</sub>	+	1 s <sub>1</sub>		
15.	1 b <sub>5</sub>	↔	1 r <sub>2</sub>	+	1 q <sub>2</sub>		

Como exemplo será mostrado o balanço para o catalisador STR com uma massa de 25 mg na temperatura de 730 K em uma conversão de 1,22 %. A pressão parcial do 2,2,4-trimetil-pentano na entrada foi de 6440 Pa, considerando a conversão de 1,22 %, a pressão parcial de reagente convertido foi de 79 Pa. Os produtos de reação foram as espécies gasosas l, m, n, o, p e r. Para a verificação do balanço de massa foi feita a soma do reagente não convertido com todos os produtos gasosos obtidos, de acordo com os valores da Tabela 3.21. A soma do reagente não convertido com os produtos gasosos foi de 6416 Pa, portanto o balanço de massa fechou com 99,6 %.

**Tabela 3.21 – Balanço de massa: 2,2,4-trimetil-pentano**

Espécies código	Pressão Parcial (Pa)		Espécies código	Pressão Parcial (Pa)	
	consumida	produzida		consumida	produzida
a	78,57	-	k	23,85	23,85
b	35,37	22,27	l	-	0,22
c	-	22,05	m	-	23,85
d	32,17	32,17	n	-	7,82
e	-	32,17	o	-	0,49
f	7,82	7,82	p	-	0,27
g	0,27	0,27	q	11,02	11,02
h	0,49	0,49	r	-	22,05
i	0,49	0,49	s	-	0,49
j	23,85	23,85			

O balanço de massa ficou equilibrado para todas as espécies presentes na reação, com exceção da espécie adsorvida de 2,2,4-trimetil-pentano (b) que teve um consumo maior que a produção estabelecida. Mas o resultado final do balanço indicou que o mecanismo de reação proposto para o 2,24-trimetilpentano descreveu de forma coerente as reações envolvidas no craqueamento e que o desenvolvimento das próximas etapas da modelagem é viável.

### 3.2.3.3. Propriedades Termodinâmicas: 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO

As propriedades termodinâmicas de todas as espécies gasosas envolvidas no mecanismo de craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano foram estabelecidas de acordo com a metodologia descrita no item 3.1.2 e encontram-se relacionadas na Tabela 3.22.

Tabela 3.22 – Propriedades termodinâmicas das espécies gasosas no craqueamento do 2,2,4-trimetilpentano

Temperatura (K)	$C_p^0$ JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>				$\Delta C_p^0$ JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>				$\Delta H_f^0$ kJmol <sup>-1</sup>				$S^0$ JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>				
	298	600	730	800	298	730	800	298	730	800	298	730	800	298	600	730	800
H+	20,92 <sup>(2)</sup>	-	20,78 <sup>(1)</sup>	-	-	-	-	217,99 <sup>(2)</sup>	-	-	-	226,96 <sup>(1)</sup>	-	114,64 <sup>(2)</sup>	-	133,32 <sup>(1)</sup>	-
Cs (grafite)	8,36 <sup>(2)</sup>	16,73 <sup>(2)</sup>	18,64	19,66 <sup>(2)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> (hidrogênio)	28,87 <sup>(2)</sup>	29,28 <sup>(2)</sup>	29,56	29,70 <sup>(2)</sup>	-12,97	-12,01	-	0,00 <sup>(2)</sup>	-5,37 <sup>(4)</sup>	-	130,54 <sup>(2)</sup>	-	156,52 <sup>(4)</sup>	-	-	-	-
CH <sub>4</sub> (metano)	35,69	52,30	59,64	63,60	-	-	-	-74,85	-83,26	-87,03	186,19	215,90	226,78	232,64	-	-	-
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (2,2,4-trimetilpentano)	188,41	335,56	379,62	403,35	-	-	-	-224,97	-255,23	-264,02	422,97	603,35	672,43	709,62	-	-	-
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (2,2-dimetil-pentano)	166,69	296,65	334,73	355,23	-	-	-	-205,0209	-231,80	-239,33	392,59	552,30	613,49	646,44	-	-	-
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (tolueno)	104,18 <sup>(2)</sup>	171,54 <sup>(2)</sup>	221,59	236,82 <sup>(2)</sup>	-69,87	-27,13	-	50,00	-	-	319,75	-	464,59 <sup>(4)</sup>	-	-	-	-
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (propeno)	81,79 <sup>(3)</sup>	136,98 <sup>(3)</sup>	152,24	160,46 <sup>(3)</sup>	-29,91	7,64	-	20,41	-	-	266,95	-	371,00 <sup>(4)</sup>	-	-	-	-
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (isobuteno)	107,69 <sup>(3)</sup>	182,13 <sup>(3)</sup>	203,46	214,93 <sup>(3)</sup>	-41,25	10,65	-	-13,99	-	-	298,60	-	431,94 <sup>(4)</sup>	-	-	-	-
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (2-metil-2-buteno)	112,25 <sup>(3)</sup>	191,71 <sup>(3)</sup>	214,83	227,28 <sup>(3)</sup>	-73,93	-26,17	-	-42,55	-	-	338,49	-	483,92 <sup>(4)</sup>	-	-	-	-
C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> (3-metil-1-buteno)	126,69 <sup>(3)</sup>	215,81 <sup>(3)</sup>	240,56	253,89 <sup>(3)</sup>	-59,49	-0,43	-	-28,95	-	-	333,47	-	496,76 <sup>(4)</sup>	-	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (3,3-dimetil-1-buteno)	151,88 <sup>(3)</sup>	261,25 <sup>(3)</sup>	290,41	306,10 <sup>(3)</sup>	-71,54	1,20	-	-59,62	-	-	350,59	-	547,24 <sup>(4)</sup>	-	-	-	-
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> (3-etil-2-penteno)	176,56 <sup>(3)</sup>	303,93 <sup>(3)</sup>	338,17	356,61 <sup>(3)</sup>	-84,10	0,76	-	-130,12 <sup>(3)</sup>	-	-	184,26 <sup>(3)</sup>	-	413,13 <sup>(4)</sup>	-	-	-	-
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> (4,4-dimetil-2-penteno)	173,84 <sup>(3)</sup>	305,10 <sup>(3)</sup>	339,51	358,03 <sup>(3)</sup>	-86,82	2,10	-	-137,74 <sup>(3)</sup>	-	-	174,64 <sup>(3)</sup>	-	402,89 <sup>(4)</sup>	-	-	-	-
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> (4,4-dimetil-1-penteno)	151,88 <sup>(3)</sup>	261,25 <sup>(3)</sup>	290,41	306,10 <sup>(3)</sup>	-108,78	-46,99	-	-62,67 <sup>(3)</sup>	-	-	220,96 <sup>(3)</sup>	-	417,61 <sup>(4)</sup>	-	-	-	-
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (2-metil-4,4-dimetil-1-penteno)	183,38 <sup>(3)</sup>	311,25 <sup>(3)</sup>	347,70	367,32 <sup>(3)</sup>	-114,51	-37,90	-	-119,79 <sup>(3)</sup>	-	-	427,40 <sup>(3)</sup>	-	663,54 <sup>(4)</sup>	-	-	-	-

COMPOSTOS EM FASE GASOSA

PARAFINAS

AROMÁTICO

OLEFINAS

FONTES: (1) NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>) / (2) Valores tabelados (BENSON, 1976) / (3) Teoria da aditividade (BENSON, 1976) /

(4) Cálculo termodinâmico (Equação 14)

A entalpia das espécies superficiais do craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano foram determinadas através da Equação 24 e encontram-se relacionadas na Tabela 3.23. A entropia das espécies superficiais foi determinada utilizando as Equações 18 a 23 e encontram-se nas Tabelas 3.24 a 3.26.

**Tabela 3.23** – Entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) das espécies superficiais: 2,2,4-trimetil-pentano

Espécies Superficiais	Entalpia de Formação das Espécies Superficiais $H_{\text{superfície}}^0$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
*C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (propeno)	-69,59
*C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (isobuteno)	-103,99
*C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (2-metil-2-buteno)	-132,57
*C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (3-metil-1-buteno)	-118,97
*C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (3,3-dimetil-1-buteno)	-149,64
*C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> (tolueno)	-40,02
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (3-etil-2-penteno)	-220,15
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (4,4-dimetil-2-penteno)	-227,76
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (4,4-dimetil-1-penteno)	-152,71
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (2-metil-4,4-dimetil-1-penteno)	-209,83

**Tabela 3.24** – Velocidade molecular ( $\text{m s}^{-1}$ ) e entropias translacional e local ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ): 2,2,4-trimetil-pentano

Espécies Superficiais	Massa molecular (kg)	Velocidade molecular média ( $\text{m s}^{-1}$ )	Entropia translacional 3D ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )	Entropia local ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
*C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (propeno)	6,99E-26	6,06E+02	78,50	292,51
*C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (isobuteno)	9,32E-26	5,25E+02	78,93	353,02
*C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (2-metil-2-buteno)	1,16E-25	4,69E+02	79,26	404,67
*C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (3-metil-1-buteno)	1,16E-25	4,69E+02	79,26	417,50
*C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (3,3-dimetil-1-buteno)	1,40E-25	4,28E+02	79,54	467,71
*C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> (tolueno)	1,53E-25	4,09E+02	79,67	384,93
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (3-etil-2-penteno)	1,63E-25	3,97E+02	79,77	333,37
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (4,4-dimetil-2-penteno)	1,63E-25	3,97E+02	79,77	323,13
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (4,4-dimetil-1-penteno)	1,63E-25	3,97E+02	79,77	337,85
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (2-metil-4,4-dimetil-1-penteno)	1,86E-25	3,71E+02	79,97	583,58

**Tabela 3.25** – Estereoquímica das espécies superficiais: 2,2,4-trimetil-pentano

Espécies Superficiais	Número de Simetria ( $\sigma_{\text{gás}}$ )	Número de carbonos quirais (gás)	Número de Simetria ( $\sigma_{\text{superfície}}$ )	Número de carbonos quirais (superfície)
*C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (propeno)	3	0	9	0
*C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (isobuteno)	9	0	27	0
*C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (2-metil-2-buteno)	27	0	27	0
*C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (3-metil-1-buteno)	9	0	27	1
*C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (3,3-dimetil-1-buteno)	27	0	81	1
*C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> (tolueno)	6	0	3	0
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (3-etil-2-penteno)	27	0	27	0
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (4,4-dimetil-2-penteno)	81	0	81	1
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (4,4-dimetil-1-penteno)	27	0	81	1
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (2-metil-4,4-dimetil-1-penteno)	81	0	243	0

**Tabela 3.26** – Entropia das espécies superficiais (J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>): 2,2,4-trimetil-pentano

Espécies Superficiais	Entropia das Espécies Superficiais (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
*C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (propeno)	283,38
*C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (isobuteno)	343,88
*C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (2-metil-2-buteno)	404,67
*C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (3-metil-1-buteno)	414,13
*C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (3,3-dimetil-1-buteno)	464,33
*C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> (tolueno)	390,69
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (3-etil-2-penteno)	333,37
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (4,4-dimetil-2-penteno)	328,89
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (4,4-dimetil-1-penteno)	334,48
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (2-metil-4,4-dimetil-1-penteno)	574,44

### 3.2.3.4. Constantes de Equilíbrio e Constantes Cinéticas: 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO

As constantes de equilíbrio termodinâmico ( $K_{i,eq}$ ), as constantes cinéticas diretas,  $k_{i,dir}$  (s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>), e as constantes cinéticas reversas  $k_{i,rev}$  (s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>) foram

determinadas para todas as famílias de reações, de acordo com a Tabela 3.13. Os valores das constantes encontram-se na Tabela 3.27.

**Tabela 3.27** – Constantes de equilíbrio e constantes cinéticas para as etapas de reação do 2,2,4-trimetil-pentano para o catalisador STR na massa de 25 mg

ETAPAS DE REAÇÃO	<b>A) Reações de iniciação</b>			
		$K_{i,eq}$	$k_{i,dir}$	
	1.	6,09E-01	1,60E-06	
	2.	3,82E-08	2,22E-06	
	<b>B) Reações de isomerização de cadeia</b>			
		$K_{i,eq}$	$k_{i,dir}$	$k_{i,rev}$
	3.	5,85E+04	1,33E+00	2,27E-05
	4.	1,20E+05	1,33E+00	1,11E-05
	5.	3,01E+00	1,33E+00	4,40E-01
	<b>C) Reações de transferência de hidrogênio</b>			
		$K_{i,eq}$	$k_{i,dir}$	
	6.	5,57E+05	1,08E-02	
	7.	6,19E+02	1,00E-02	
	<b>D) Reações de adsorção/dessorção</b>			
		$K_{i,eq}$	$k_{i,dir}$	$k_{i,rev}$
8.	2,63E-03	9,42E-01	3,58E+02	
9.	5,33E-03	9,13E-01	1,71E+02	
10.	5,01E-03	1,08E+00	2,15E+02	
11.	2,66E-03	9,13E-01	3,43E+02	
12.	1,45E-02	1,21E+00	8,36E+01	
13.	7,99E-03	9,13E-01	1,14E+02	
<b>E) Reações de cisão-<math>\beta</math> e oligomerização</b>				
	$K_{i,eq}$	$k_{i,dir}$	$k_{i,rev}$	
14.	1,11E+03	1,30E-05	1,17E-08	
15.	8,88E+03	1,30E-05	1,46E-09	

### 3.2.3.5. Grupos de Reações: 2,2,4-TRIMETIL-PENTANO

A obtenção das equações da taxa de reação foi feita através da determinação de grupos de reações no mecanismo do 2,2,4-trimetil-pentano (Tabela 3.28). Neste caso, as etapas de iniciação foram consideradas etapas determinantes da taxa de reação.

Tabela 3.28 – Grupos de reações do mecanismo do 2,2,4-trimetil-pentano

	Etapas de reações	Taxas de reação	Espécies superficiais
GRUPO 1	$a + * \xrightarrow{1} b + c$ $b \xrightleftharpoons{15} r + q$ $q \xrightleftharpoons{12} r + *$	$r_{T_1} = r_1$ $r_{T_1} = k_1 [a] [*]$	$[L_1] = [*] + [b] + [q]$ $b = \frac{K_1 [a] [*]}{[c]}$ $q = \frac{[r] [*]}{K_{12}}$
	$a \longrightarrow c + r$		
GRUPO 2	$a + * \xrightarrow{2} d + e$ $h \xrightleftharpoons{5} i$ $d + a \xrightarrow{7} l + b$ $i \xrightleftharpoons{10} m + *$ $b \xrightleftharpoons{14} h + s$	$r_2 = r_7$ $r_{T_2} = r_2 + r_7$ $r_{T_2} = 2 r_2$ $r_{T_2} = 2 k_2 [a] [*]$	$[L_2] = [*] + [d] + [h] + [i] + [b]$ $d = \frac{K_2 [a] [*]}{[e]}$ $h = \frac{[m] [*]}{K_5 K_{10}}$ $i = \frac{[m] [*]}{K_{10}}$ $b = \frac{K_2 K_7 [a]^2 [*]}{[e] [l]}$
	$a \longrightarrow e + l + m + s$		
GRUPO 3	$a + * \xrightarrow{2} d + e$ $d \xrightleftharpoons{4} g$ $g \xrightleftharpoons{11} p + *$	$r_{T_3} = r_2$ $r_{T_3} = k_2 [a] [*]$	$[L_3] = [*] + [d] + [g]$ $d = \frac{K_2 [a] [*]}{[e]}$ $g = \frac{K_2 K_4 [a] [*]}{[e]}$
	$a \longrightarrow e + p$		
GRUPO 4	$a + * \xrightarrow{2} d + e$ $d \xrightleftharpoons{3} f$ $f \xrightleftharpoons{9} n + *$	$r_{T_4} = r_2$ $r_{T_4} = k_2 [a] [*]$	$[L_4] = [*] + [d] + [f]$ $d = \frac{K_2 [a] [*]}{[e]}$ $f = \frac{[n] [*]}{K_9}$
	$a \longrightarrow e + n$		

continua...

	Etapas de reações	Taxas de reação	Espécies superficiais
<b>GRUPO 5</b>	$a + * \xrightarrow{1} b + c$	$r_1 = r_2 = r_6$ $r_{T_5} = 2 r_1$ $r_{T_5} = 2 k_1 [a] [*]$	$[L_5] = [*] + [b] + [d] + [k]$
	$a + * \xrightarrow{2} d + e$		$b = \frac{K_1[a][*]}{[c]}$
	$d \xrightleftharpoons{13} j + *$		$d = \frac{K_2[a][*]}{[e]}$
	$b + j \xrightarrow{6} a + k$		$k = \frac{[o][*]}{K_8}$
	$k \xrightleftharpoons{8} o + *$		
	$a \longrightarrow c + e + o$		

A equação 29 foi desenvolvida a partir dos valores das espécies superficiais encontradas para cada grupo. O valor de sítios ativos totais [L] existentes no catalisador utilizado para o cálculo foi de  $1,58 \times 10^{17}$  moléculas  $m^{-2}$ . Aplicando a equação 29 para o catalisador STR na massa de 25 mg, o valor encontrado para o número de sítios vazios [\*] foi de  $1,12 \times 10^6$ .

$$[*] = \left( \frac{L}{5 + \frac{2K_1[a]}{[c]} + \frac{K_{15}}{[r]} + \frac{4K_2[a]}{[e]} + \frac{[m]}{K_5 K_{10}} + \frac{[m]}{K_{10}} + \frac{K_2 K_7 [a]^2}{[e][l]} + \frac{K_2 K_4 [a]}{[e]} + \frac{[n]}{K_9} + \frac{[o]}{K_8}} \right) \quad (29)$$

As equações da taxa de reação consideradas para o cálculo das taxas de giro teóricas (TOR) foram as do grupo 1, 2 e 5 (Tabela 3.29), onde as duas etapas determinantes da reação (etapas 1 e 2) foram utilizadas.

**Tabela 3.29** – Grupos de reações utilizados para o cálculo teórico do catalisador STR na massa de 25 mg e conversão de 1,22 % do craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano

Grupos	Equações	TOR teórico (s <sup>-1</sup> )	TOR experimental (s <sup>-1</sup> )
1	$TOR_1 = k_1 [a]$	1,03E-02	7,05E-02
2	$TOR_2 = 2 k_2 [a]$	2,86E-02	
5	$TOR_5 = 2 k_1 [a]$	2,06E-02	
Total:		5,94E-02	7,05E-02

Na Tabela 3.30 foram mostrados todos os valores de taxas de giro teóricas e experimentais para o 2,2,4-trimetil-pentano e nas Figuras 3.6 e 3.7 estão representados os pontos teóricos e experimentais para os catalisadores STR e CTR, respectivamente.

**Tabela 3.30** – Taxas de giro ( $s^{-1}$ ) teóricas e experimentais: 2,2,4-trimetil-pentano

Catalisador	Massa (mg)	Conversão de Reagente (%)	Taxa de Giro ( $s^{-1}$ )	Erro (%) <sup>(1)</sup>
STR-E	25	1,22	7,05E-02	15,70
STR-T			5,94E-02	
STR-E	50	2,39	6,90E-02	13,88
STR-T			5,94E-02	
STR-E	100	3,61	5,21E-02	14,08
STR-T			5,94E-02	
CTR-E	25	0,78	5,80E-02	2,43
CTR-T			5,94E-02	
CTR-E	50	1,71	6,13E-02	3,08
CTR-T			5,94E-02	
CTR-E	100	2,04	3,65E-02	62,78
CTR-T			5,94E-02	

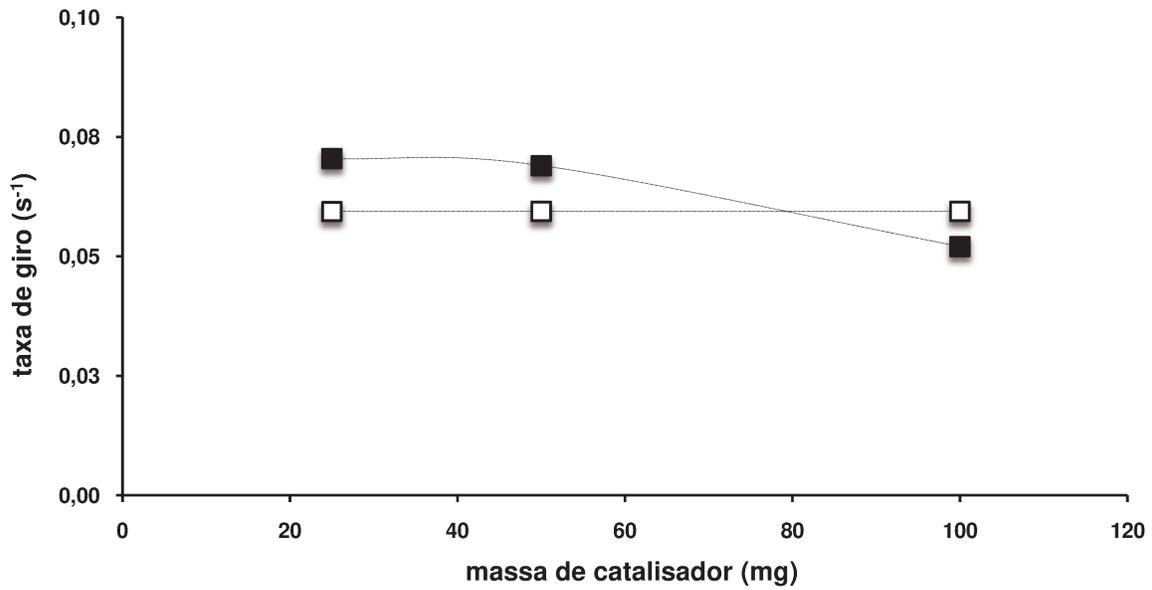
(1)  $Erro\% = (TOR_{exp} - TOR_{teórico})/TOR_{exp}$ . O  $TOR_{exp}$  foi utilizado como base para o cálculo do erro, para avaliar a aproximação do TOR calculado através do modelo micro-cinético.

STR-E: Valores experimentais para o catalisador STR

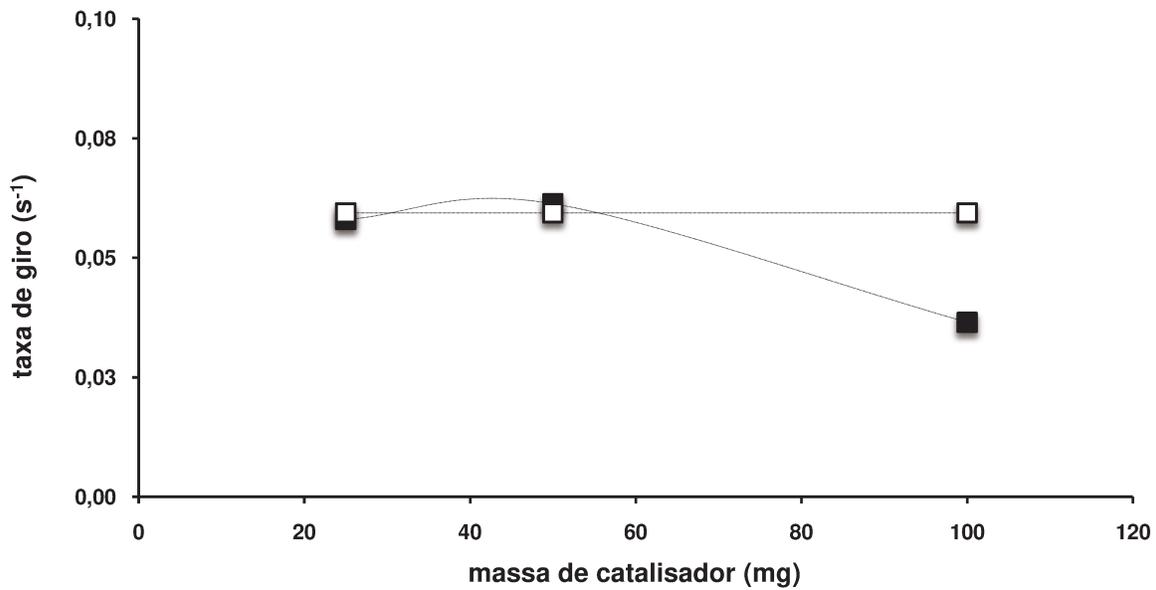
STR-T: Valores teóricos para o catalisador STR

CTR-E: Valores experimentais para o catalisador CTR

CTR-T: Valores teóricos para o catalisador CTR



**Figura 3.6** – Taxas de giro (s<sup>-1</sup>) do craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador STR. Taxas experimentais (■) e taxas teóricas (□)



**Figura 3.7** – Taxas de giro (s<sup>-1</sup>) do craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano no catalisador CTR. Taxas experimentais (■) e taxas teóricas (□)

Quando os dados experimentais de taxa de giro (s<sup>-1</sup>) foram comparados com os dados obtidos através do modelo micro-cinético o erro médio obtido para o

catalisador STR foi de aproximadamente 15 % e o erro médio para o catalisador CTR foi de aproximadamente 19 %. O valor da taxa de giro teórica ( $s^{-1}$ ) foi o mesmo para ambos catalisadores porque a taxa foi determinada em função da pressão de vapor total de reagente na entrada do reator (constante para todas as condições).

De forma geral, as taxas de giro teóricas determinadas através das etapas de iniciação do 2,2,4-trimetil-pentano se aproximaram das taxas experimentais. O que permitiu afirmar que a metodologia desenvolvida através das teorias da colisão e do estado de transição juntamente com as propriedades termodinâmicas dos compostos envolvidos no mecanismo de craqueamento do 2,2,4-trimetil-pentano em alta temperatura descreve o comportamento da molécula na superfície dos catalisadores de FCC nas condições de reação estabelecidas neste trabalho.

### **3.2.4. N-OCTANO**

#### **3.2.4.1. Etapas de Reação: N-OCTANO**

Para o estudo micro-cinético do n-octano foi utilizada a temperatura de reação de 815 K que apresentou conversão inferior a 2,5 % (reator diferencial) sem apresentar conversão térmica. O mecanismo de reação (Tabela 3.31) foi determinado de acordo com as famílias de reações: iniciação (reação em alta temperatura), isomerização, transferência de hidrogênio, adsorção/dessorção e cisão- $\beta$ /oligomerização.

Com a molécula modelo n-octano, a reação teve início através da etapa de iniciação devido às altas temperaturas de reação ( $\geq 815$  K), esta etapa foi considerada irreversível e entrou na determinação das taxas de reação. Na etapa de iniciação houve a formação de hidrogênio e metano, compostos que não foram identificados por cromatografia, mas que precisaram ser considerados no mecanismo.

A transferência de hidrogênio também foi uma etapa irreversível importante, nela houve a formação de produtos de reação como os alcanos lineares. Na etapa de adsorção/dessorção houve a formação de olefinas que

foram identificadas como produtos de reação e também que continuaram reagindo na etapa de oligomerização que foi a responsável pelo aumento da cadeia carbônica. E a etapa de isomerização de cadeias onde ocorreu a ramificação de cadeias carbônicas lineares.

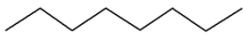
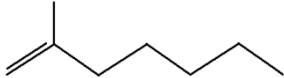
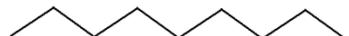
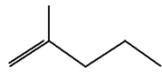
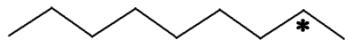
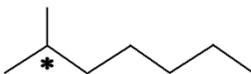
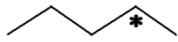
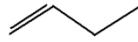
**Tabela 3.31 – Etapas reacionais do craqueamento do n-octano**

<b>A) Reações de iniciação</b>	
1.	
2.	
<b>B) Reações de isomerização de carga e cadeia</b>	
3.	
4.	
<b>C) Reações de transferência de hidrogênio</b>	
5.	
6.	
7.	
<b>D) Reações de adsorção/dessorção</b>	
8.	
9.	
<b>E) Reações de cisão-β e oligomerização</b>	
10.	
11.	
12.	
13.	
14.	

### 3.2.4.2. Balanço de Massa: N-OCTANO

O balanço de massa do craqueamento do n-octano encontra-se detalhado nas Tabelas 3.32 a 3.34.

**Tabela 3.32** – Códigos dos compostos do mecanismo de reação do n-octano

CÓDIGO	COMPOSTO	CÓDIGO	COMPOSTO
a		j	
b		k	
c	H <sub>2</sub>	l	
d		m	
e	CH <sub>4</sub>	n	
f		o	
g		p	
h		q	
i		r	

**Tabela 3.33** – Balanço das espécies gasosas e superficiais: n-octano

1.	1 a <sub>1</sub>	+	*	→	1 b <sub>1</sub>	+	1 c <sub>1</sub>
2.	3 a <sub>2</sub>	+	*	→	3 d <sub>1</sub>	+	3 e <sub>1</sub>
3.	1 b <sub>2</sub>	↔	1 f <sub>1</sub>				
4.	1 g <sub>1</sub>	↔	1 h <sub>1</sub>				
5.	1 d <sub>2</sub>	+	1 a <sub>3</sub>	→	1 i <sub>1</sub>	+	1 b <sub>3</sub>
6.	1 g <sub>2</sub>	+	1 a <sub>4</sub>	→	1 k <sub>1</sub>	+	1 b <sub>4</sub>
7.	1 n <sub>1</sub>	+	1 a <sub>5</sub>	→	1 l <sub>1</sub>	+	1 b <sub>5</sub>
8.	3 o <sub>1</sub>	↔	3 r <sub>1</sub>				
9.	1 f <sub>2</sub>	↔	1 j <sub>1</sub>				
10.	2 b <sub>6</sub>	↔	2 p <sub>1</sub>	+	2 q <sub>1</sub>		
11.	2 q <sub>2</sub>	+	2 d <sub>3</sub>	↔	2 g <sub>3</sub>		
12.	1 h <sub>2</sub>	↔	1 m <sub>1</sub>	+	1 o <sub>2</sub>		
13.	1 r <sub>2</sub>	+	1 p <sub>2</sub>	↔	1 n <sub>2</sub>		
14.	2 b <sub>7</sub>	↔	2 o <sub>3</sub>	+	2 r <sub>3</sub>		

A pressão parcial do n-octano na entrada foi de 1708 Pa, considerando a conversão de 0,99 %, a pressão parcial de reagente convertido foi de 17 Pa. Os produtos de reação foram as espécies gasosas *c*, *e*, *i*, *j*, *k*, *l*, *m*. Para a verificação do balanço de massa foi feita a soma do reagente não convertido com todos os produtos gasosos obtidos, de acordo com os valores da Tabela 3.34. A soma do reagente não convertido com os produtos gasosos foi de 1716 Pa, portanto o balanço de massa fechou com 99,6 %.

**Tabela 3.34 – Balanço de massa: n-octano**

Espécies código	Pressão Parcial (Pa)		Espécies código	Pressão Parcial (Pa)	
	consumida	produzida		consumida	produzida
a	16,91	-	j	-	4,48
b	7,75	9,40	k	-	1,04
c	-	4,48	l	-	3,18
d	5,37	4,92	m	-	0,59
e	-	4,92	n	0,59	0,59
f	4,48	4,48	o	1,78	1,78
g	2,08	2,08	p	0,59	2,08
h	1,04	1,04	q	2,08	2,08
i	-	3,29	r	0,59	2,97

O balanço de massa ficou equilibrado para a maioria das espécies presentes na reação, com exceção das espécies superficiais n-octano (b), n-heptano (d) e pentano (p) e a espécie gasosa 1-buteno (r) que teve um consumo menor que a produção total, mas que não foi identificado como produto de reação. Mesmo assim o resultado final do balanço indicou que o mecanismo de reação proposto para o n-octano descreveu de forma coerente as reações envolvidas no craqueamento e que o desenvolvimento das próximas etapas da modelagem é viável.

#### 3.2.4.3. Propriedades Termodinâmicas: N-OCTANO

As propriedades termodinâmicas de todas as espécies gasosas envolvidas no mecanismo de craqueamento do n-octano foram estabelecidas de acordo com a metodologia descrita no item 3.1.2.1 e encontram-se relacionadas na Tabela 3.35.

Tabela 3.35 – Propriedades termodinâmicas das espécies gasosas no craqueamento do n-octano

Temperatura (K)	$C_p^0$ JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>				$\Delta C_p^0$ JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>				$\Delta H_f^0$ kJmol <sup>-1</sup>				$S^0$ JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>			
	298	800	815	1000	298	815	298	815	298	800	815	1000	298	800	815	1000
H+	20,92 <sup>(2)</sup>	-	20,78 <sup>(1)</sup>	-	-	-	217,99 <sup>(2)</sup>	10,74 <sup>(1)</sup>	114,64 <sup>(2)</sup>	-	-	-	135,61 <sup>(1)</sup>	-	-	-
CS (grafite)	8,36 <sup>(2)</sup>	19,66 <sup>(2)</sup>	19,79	21,33 <sup>(2)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> (hidrogênio)	28,87 <sup>(2)</sup>	29,70 <sup>(2)</sup>	29,73	30,12 <sup>(2)</sup>	-12,97	-12,10	0,00 <sup>(2)</sup>	-6,45 <sup>(4)</sup>	130,54 <sup>(2)</sup>	-	-	-	159,83 <sup>(4)</sup>	-	-	-
CH <sub>4</sub> (metano)	35,69	63,59	64,28	72,80	-	-	-74,84	-87,21	186,19	232,63	-89,53	233,79	248,11	233,79	233,79	248,11
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (n-heptano)	165,18	342,25	345,20	381,58	-	-	-187,82	-226,35	425,27	674,47	-230,54	680,53	755,23	674,47	680,53	755,23
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (n-octano)	187,78	388,28	391,51	431,38	-	-	-208,45	-251,04	463,68	747,28	-256,06	754,12	838,49	747,28	754,12	838,49
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> (nonano)	210,41	433,89	437,46	481,58	-	-	-229,03	-276,15	502,09	820,08	-281,58	827,74	922,17	820,08	827,74	922,17
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> (decano)	233,05	479,91	483,80	531,79	-	-	-249,66	-301,27	540,54	893,30	-306,69	901,77	1006,27	893,30	901,77	1006,27
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (propeno)	81,79 <sup>(3)</sup>	160,46 <sup>(3)</sup>	161,70	177,03 <sup>(3)</sup>	-29,91	13,11	20,58	20,58 <sup>(4)</sup>	140,71	-	-	262,38	-	262,38	-	-
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (1-buteno)	106,69 <sup>(3)</sup>	206,78 <sup>(3)</sup>	208,42	228,66 <sup>(3)</sup>	-42,25	10,30	-0,04	-0,05 <sup>(4)</sup>	180,12	-	-	337,58	-	337,58	-	-
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (1-penteno)	127,82 <sup>(3)</sup>	253,09 <sup>(3)</sup>	255,13	280,29 <sup>(3)</sup>	-58,36	-42,04	-20,66	-20,69 <sup>(4)</sup>	219,53	-	-	410,90	-	410,90	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (2-metil-1-penteno)	135,85 <sup>(3)</sup>	281,04 <sup>(3)</sup>	283,33	311,50 <sup>(3)</sup>	-87,57	-13,84	-56,73	-56,76 <sup>(4)</sup>	382,09	-	-	591,56 <sup>(4)</sup>	-	591,56 <sup>(4)</sup>	-	-
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> (1-hepteno)	173,84 <sup>(3)</sup>	345,73 <sup>(3)</sup>	348,56	383,55 <sup>(3)</sup>	-86,82	1,86	-62,13	-62,15 <sup>(4)</sup>	424,39	-	-	685,44 <sup>(4)</sup>	-	685,44 <sup>(4)</sup>	-	-
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (1-octeno)	196,86 <sup>(3)</sup>	392,05 <sup>(3)</sup>	395,28	435,18 <sup>(3)</sup>	-101,04	-0,94	-82,92	-82,95 <sup>(4)</sup>	462,80	-	-	758,70 <sup>(4)</sup>	-	758,70 <sup>(4)</sup>	-	-
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> (2-metil-1-hepteno)	181,88 <sup>(3)</sup>	373,68 <sup>(3)</sup>	376,76	414,76 <sup>(3)</sup>	-116,02	-19,47	-134,64 <sup>(3)</sup>	-134,67 <sup>(4)</sup>	369,91 <sup>(3)</sup>	-	-	649,07 <sup>(4)</sup>	-	649,07 <sup>(4)</sup>	-	-
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> (1-noneno)	219,87 <sup>(3)</sup>	438,36 <sup>(3)</sup>	442,00	486,82 <sup>(3)</sup>	-115,27	-3,76	-103,51	-103,54 <sup>(4)</sup>	501,25	-	-	831,99 <sup>(4)</sup>	-	831,99 <sup>(4)</sup>	-	-
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> (1-deceno)	242,88 <sup>(3)</sup>	484,68 <sup>(3)</sup>	488,71	538,45 <sup>(3)</sup>	-129,49	-6,57	-124,14	-124,17 <sup>(4)</sup>	539,66	-	-	905,25 <sup>(4)</sup>	-	905,25 <sup>(4)</sup>	-	-
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> (2-metil-1-noneno)	227,90 <sup>(3)</sup>	466,31 <sup>(3)</sup>	470,19	518,03 <sup>(3)</sup>	-144,47	-25,09	-175,89 <sup>(3)</sup>	-175,94 <sup>(4)</sup>	442,97	-	-	791,81 <sup>(4)</sup>	-	791,81 <sup>(4)</sup>	-	-

COMPOSTOS EM FASE GASOSA

PARAFINAS

OLEFINAS

FONTES: (1) NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>) / (2) Valores tabelados (BENSON, 1976) / (3) Teoria da aditividade (BENSON, 1976) / (4) Cálculo termodinâmico (Equação 14)

Assim como foi feito para os compostos anteriores, a Equação 24 foi utilizada para o cálculo das entalpias das espécies adsorvidas na superfície do catalisador (Tabela 3.36).

**Tabela 3.36** – Entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) das espécies superficiais: n-octano

Espécies Superficiais	Entalpia de formação das espécies superficiais $H_{\text{superfície}}^0$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
*C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (propeno)	-69,59
*C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (1-buteno)	-88,84
*C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (1-penteno)	-110,95
*C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (2-metil-1-penteno)	-146,76
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (1-hepteno)	-152,16
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (1-octeno)	-172,96
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (2-metil-1-hepteno)	-224,68
*C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> (1-noneno)	-193,55
*C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (1-deceno)	-214,18
*C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (2-metil-1-noneno)	-265,95

As entropias das espécies superficiais foram determinadas através das Equações 18 a 23 e encontram-se nas Tabelas 3.37 a 3.39.

**Tabela 3.37** – Velocidade molecular ( $\text{m s}^{-1}$ ) e entropias translacional e local ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ): n-octano

Espécies Superficiais	Massa molecular (kg)	Velocidade molecular média ( $\text{m s}^{-1}$ )	Entropia translacional 3D ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )	Entropia local ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
*C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (propeno)	6,99E-26	6,40E+02	78,66	309,96
*C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (1-buteno)	9,32E-26	5,54E+02	79,09	385,82
*C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (1-penteno)	1,16E-25	4,96E+02	79,43	331,48
*C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (2-metil-1-penteno)	1,40E-25	4,53E+02	79,70	477,38
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (1-hepteno)	1,63E-25	4,19E+02	79,93	605,51
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (1-octeno)	1,86E-25	3,92E+02	80,13	678,57
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (2-metil-1-hepteno)	1,86E-25	3,92E+02	80,13	568,94
*C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> (1-noneno)	2,10E-25	3,70E+02	80,31	751,69
*C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (1-deceno)	2,33E-25	3,51E+02	80,47	824,78
*C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (2-metil-1-noneno)	2,33E-25	3,51E+02	80,47	711,35

**Tabela 3.38** – Estereoquímica das espécies superficiais: n-octano

Espécies Superficiais	Número de Simetria ( $\sigma_{\text{gás}}$ )	Número de carbonos quirais (gás)	Número de Simetria ( $\sigma_{\text{superfície}}$ )	Número de carbonos quirais (superfície)
*C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (propeno)	3	0	9	1
*C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (1-buteno)	3	0	9	1
*C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (1-penteno)	3	0	9	1
*C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (2-metil-1-penteno)	9	0	27	0
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (1-hepteno)	3	0	3	1
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (1-octeno)	3	0	9	1
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (2-metil-1-hepteno)	9	0	27	0
*C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> (1-noneno)	3	0	9	1
*C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (1-deceno)	3	0	9	1
*C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (2-metil-1-noneno)	9	0	27	0

**Tabela 3.39** – Entropia das espécies superficiais (J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>): n-octano

Espécies Superficiais	Entropia das Espécies Superficiais (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
*C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (propeno)	306,59
*C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (1-buteno)	382,45
*C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (1-penteno)	328,11
*C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (2-metil-1-penteno)	468,25
*C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (1-hepteno)	611,28
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (1-octeno)	675,20
*C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (2-metil-1-hepteno)	559,81
*C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> (1-noneno)	748,32
*C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (1-deceno)	821,41
*C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (2-metil-1-noneno)	702,21

#### 3.2.4.4. Constantes de Equilíbrio e Constantes Cinéticas: N-OCTANO

As constantes de equilíbrio termodinâmico ( $K_{i,\text{eq}}$ ), as constantes cinéticas diretas,  $k_{i,\text{dir}}$  (s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>), e as constantes cinéticas reversas  $k_{i,\text{rev}}$  (s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>) foram determinadas para todas as famílias de reações, de acordo com a Tabela 3.13. Os valores das constantes encontram-se na Tabela 3.40.

**Tabela 3.40** – Constantes de equilíbrio e constantes cinéticas para as etapas de reação do n-octano para o catalisador STR na massa de 25 mg

ETAPAS DE REAÇÃO	<b>A) Reações de iniciação</b>			
		$K_{i,eq}$	$k_{i,dir}$	
	1.	4,08E-01	1,21E-06	
	2.	9,53E+03	1,51E-06	
	<b>B) Reações de isomerização de cadeia</b>			
		$K_{i,eq}$	$k_{i,dir}$	$k_{i,rev}$
	3.	1,94E-03	8,79E+00	4,53E+03
	4.	1,23E-03	8,79E+00	7,12E+03
	<b>C) Reações de transferência de hidrogênio</b>			
		$K_{i,eq}$	$k_{i,dir}$	
	5.	3,15E-01	2,75E-02	
	6.	4,25E+00	2,75E-02	
	7.	2,08E+00	2,75E-02	
	<b>D) Reações de adsorção/dessorção</b>			
	$K_{i,eq}$	$k_{i,dir}$	$k_{i,rev}$	
8.	3,46E-02	2,84E+00	8,20E+01	
9.	7,84E-02	2,01E+00	2,56E+01	
<b>E) Reações de cisão-<math>\beta</math> e oligomerização</b>				
	$K_{i,eq}$	$k_{i,dir}$	$k_{i,rev}$	
10.	7,71E-04	2,87E-04	3,72E-01	
11.	9,12E-05	2,87E-04	3,14E+00	
12.	4,82E+04	2,87E-04	5,95E-09	
13.	1,08E+03	2,87E-04	2,65E-07	
14.	3,36E+03	2,87E-04	8,52E-08	

### 3.2.4.5. Grupos de Reações: N-OCTANO

Após a obtenção das constantes cinéticas foram determinadas as equações da taxa de reação através da determinação de grupos de reações no mecanismo do n-octano (Tabela 3.41). Neste caso, as etapas irreversíveis de iniciação foram consideradas determinantes da taxa de reação.

Tabela 3.41 – Grupos de reações do mecanismo do n-octano

	Etapas de reações	Taxas de reação	Espécies superficiais
GRUPO 1	$a + * \xrightarrow{1} b + c$ $b \xrightleftharpoons{3} f$ $f \xrightleftharpoons{9} j + *$ <hr/> $a \longrightarrow c + j$	$r_{T_1} = r_1$ $r_{T_1} = k_1 [a] [*]$	$[L_1] = [*] + [b] + [f]$ $b = \frac{K_1 [a] [*]}{[c]}$ $f = \frac{[j] [*]}{K_9}$
	$a + * \xrightarrow{2} d + e$ $d + a \xrightarrow{5} i + b$ $b \xrightleftharpoons{14} o + r$ $o \xrightleftharpoons{8} r + *$ <hr/> $a \longrightarrow e + i + r$	$r_2 = r_5$ $r_{T_2} = r_2 + r_5$ $r_{T_2} = 2 r_2$ $r_{T_2} = 2 k_2 [a] [*]$	$[L_2] = [*] + [b] + [d] + [o]$ $b = \frac{K_2 K_5 [a]^2 [*]}{[e][i]}$ $d = \frac{K_2 [a] [*]}{[e]}$ $o = \frac{[r] [*]}{K_8}$
GRUPO 3	$a + * \xrightarrow{2} d + e$ $q + d \xrightleftharpoons{11} g$ $g + a \xrightarrow{6} k + b$ $b \xrightleftharpoons{10} p + q$ $r + p \xrightleftharpoons{13} n$ $n + a \xrightarrow{7} l + b$ $g \xrightleftharpoons{4} h$ $h \xrightleftharpoons{12} m + o$ $o \xrightleftharpoons{8} r + *$ <hr/> $a \longrightarrow e + k + l + m$	$r_2 = r_6 = r_7$ $r_{T_3} = r_2 + r_6 + r_7$ $r_{T_3} = 3 r_2$ $r_{T_3} = 3 k_2 [a] [*]$	$[L_3] = [*] + [d] + [g] + [b] + [p] + [h] + [o] + [n]$ $d = \frac{K_2 [a] [*]}{[e]}$ $g = \frac{K_2 K_{11} [a] [q] [*]}{[e]}$ $b = \frac{K_2 K_6 K_{11} [a]^2 [q] [*]}{[e][k]}$ $p = \frac{K_2 K_6 K_{10} K_{11} [a]^2 [*]}{[e][k]}$ $n = \frac{K_2 K_6 K_{11} [a] [q] [l] [*]}{K_7 [e][k]}$ $h = \frac{K_2 K_4 K_{11} [a] [q] [*]}{[e]}$ $o = \frac{[r] [*]}{K_8}$

Através do desenvolvimento dos grupos de reações foi possível determinar a Equação 30. O valor de sítios ativos total [L] considerado para o catalisador STR foi de  $1,59 \times 10^{17}$  moléculas  $m^{-2}$  e aplicando a equação 30 na massa de 25 mg determinou-se o valor de  $2,86 \times 10^8$  para o número de sítios vazios [\*].

$$[*] = \left( \frac{[L]}{3 + \frac{K_1[a]}{[c]} + \frac{[j]}{K_9} + \frac{2K_2[a]}{[e]} + \frac{K_2K_5[a]^2}{[e][i]} + \frac{2[r]}{K_8} + \frac{K_2K_{11}[a]}{[e]}}{\left( [q] + \frac{K_6[a][q]}{[k]} + \frac{K_6K_{10}[a]}{[k]} + K_4[q] + \frac{K_6[q][l]}{K_7[k]} \right)} \right) \quad (30)$$

As equações da taxa de reação consideradas para o cálculo das taxas de giro teóricas (TOR) para o n-octano foram as do grupo 1 e 3 (Tabela 3.42), onde as duas etapas determinantes da reação (etapas 1 e 2) foram utilizadas.

**Tabela 3.42** – Grupos de reações utilizados para o cálculo teórico do catalisador STR na massa de 25 mg e conversão de 0,65 % do craqueamento do n-octano

Grupos	Equações	TOR teórico (s <sup>-1</sup> )	TOR experimental (s <sup>-1</sup> )
1	TOR <sub>1</sub> = k <sub>1</sub> [a]	2,06E-03	1,51E-02
3	TOR <sub>2</sub> = 3 k <sub>2</sub> [a]	7,72E-03	
Total:		9,78E-03	1,51E-02

Os valores de taxas de giro teóricas e experimentais para o n-octano foram relacionados na Tabela 3.43 e nas Figuras 3.8 e 3.9 os pontos teóricos e experimentais foram representados para os catalisadores STR e CTR, respectivamente.

**Tabela 3.43** – Taxas de giro ( $s^{-1}$ ) teóricas e experimentais: n-octano

Catalisador	Massa (mg)	Conversão de Reagente (%)	Taxa de Giro ( $s^{-1}$ )	Erro (%) <sup>(1)</sup>
STR-E	25	0,99	1,51E-02	35,18
STR-T			9,78E-03	
STR-E	50	1,83	1,40E-02	30,13
STR-T			9,78E-03	
STR-E	100	2,21	8,47E-03	15,56
STR-T			9,78E-03	
CTR-E	25	0,65	1,23E-02	20,68
CTR-T			9,78E-03	
CTR-E	50	1,25	1,19E-02	17,52
CTR-T			9,78E-03	
CTR-E	100	2,16	1,03E-02	4,64
CTR-T			9,78E-03	

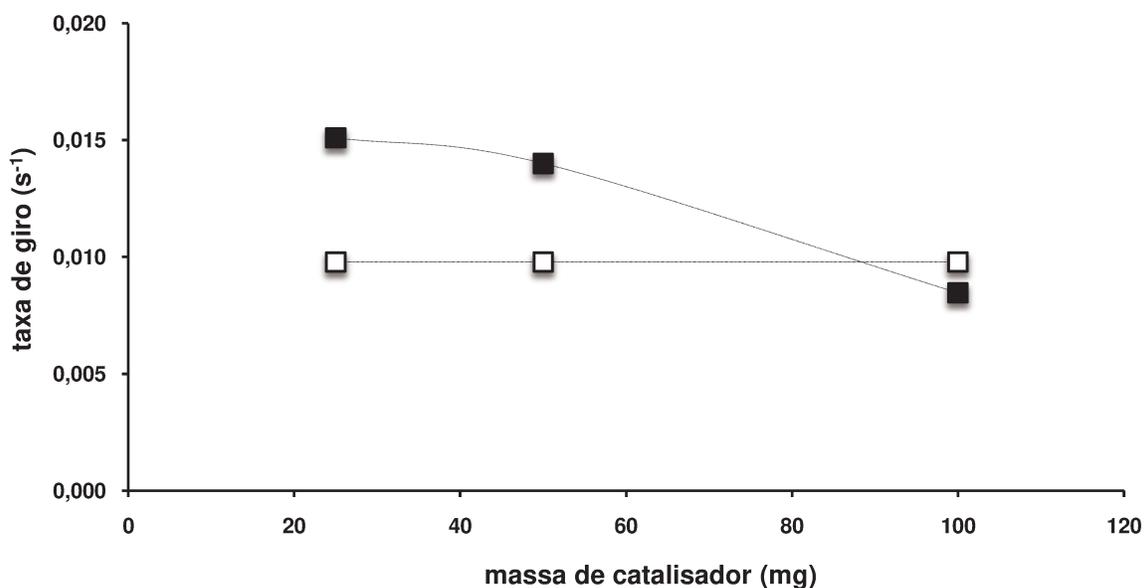
(1)  $Erro\% = (TOR_{exp} - TOR_{teórico})/TOR_{exp}$ . O  $TOR_{exp}$  foi utilizado como base para o cálculo do erro, para avaliar a aproximação do TOR calculado através do modelo micro-cinético.

STR-E: Valores experimentais para o catalisador STR

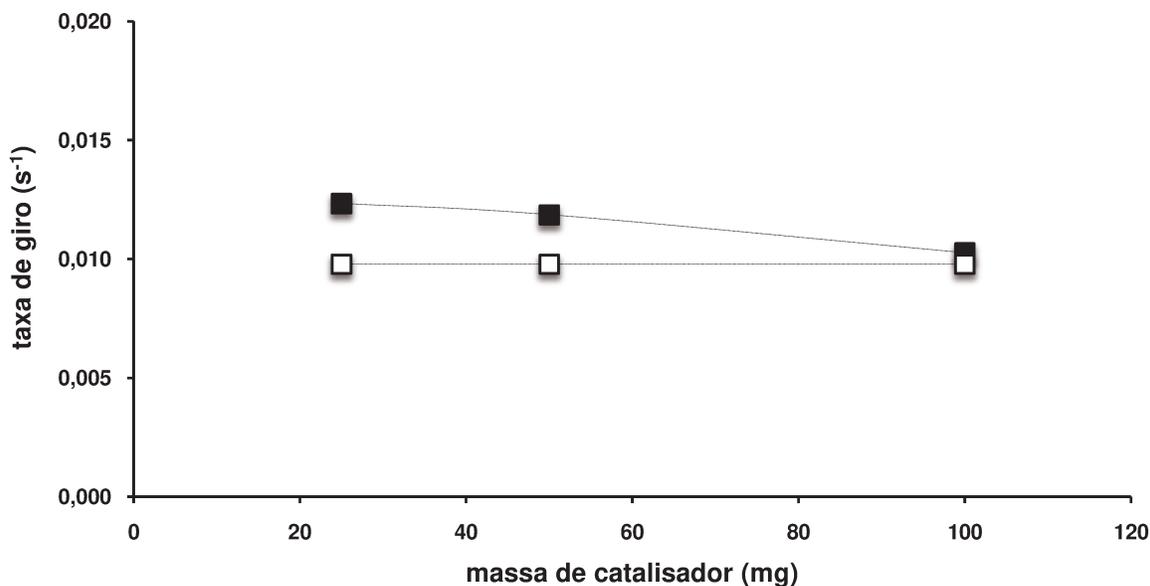
STR-T: Valores teóricos para o catalisador STR

CTR-E: Valores experimentais para o catalisador CTR

CTR-T: Valores teóricos para o catalisador CTR

**Figura 3.8** – Taxas de giro ( $s^{-1}$ ) do craqueamento do n-octano no catalisador STR.

Taxas experimentais (■) e taxas teóricas (□)



**Figura 3.9** – Taxas de giro ( $s^{-1}$ ) do craqueamento do n-octano no catalisador CTR. Taxas experimentais (■) e taxas teóricas (□)

Quando os dados experimentais de taxa de giro ( $s^{-1}$ ) foram comparados com os dados obtidos através do modelo micro-cinético o erro médio obtido para o catalisador STR foi de aproximadamente 27 % e o erro médio para o catalisador CTR foi de aproximadamente 14 %. O valor da taxa de giro teórica ( $s^{-1}$ ) foi o mesmo para ambos catalisadores porque a taxa foi determinada em função da pressão de vapor total de reagente na entrada do reator (constante para todas as condições).

As taxas de giro teóricas determinadas através das etapas de iniciação se aproximaram das taxas experimentais. O que permitiu afirmar que a metodologia desenvolvida através das teorias da colisão e do estado de transição juntamente com as propriedades termodinâmicas dos compostos envolvidos no mecanismo de craqueamento do n-octano em alta temperatura descreve o comportamento da molécula na superfície dos catalisadores de FCC nas condições de reação estabelecidas neste trabalho.

### 3.3. Discussão dos Resultados

Na Tabela 3.44, é mostrado um resumo das condições iniciais utilizadas para o desenvolvimento do modelo micro-cinético e dos parâmetros cinéticos obtidos a partir do modelo para o craqueamento catalítico do 1-octeno, 2,2,4-trimetil-pentano e n-octano.

**Tabela 3.44** – Resumo dos principais resultados da modelagem do craqueamento catalítico

RESULTADOS DA MODELAGEM	
<b>Temperaturas consideradas para a modelagem micro-cinética (K)</b>	1-octeno: 325 2,2,4-trimetil-pentano: 730 n-octano: 815
<b>Famílias de reações</b>	1-octeno: adsorção/dessorção isomerização transferência de hidrogênio 2,2,4-trimetil-pentano e n-octano: iniciação isomerização transferência de hidrogênio adsorção/dessorção cisão- $\beta$ /oligomerização
<b>Constantes cinéticas diretas das etapas determinantes (Pa s<sup>-1</sup>)</b>	1-octeno: Adsorção: $2,41 \times 10^{-5}$ 2,2,4-trimetil-pentano: Iniciação (H <sub>2</sub> ): $1,60 \times 10^{-6}$ Iniciação (CH <sub>4</sub> ): $2,22 \times 10^{-6}$ n-octano: Iniciação (H <sub>2</sub> ): $1,21 \times 10^{-6}$ Iniciação (CH <sub>4</sub> ): $1,51 \times 10^{-6}$
<b>Número de sítios ativos vazios [*]</b>	1-octeno: $2,12 \times 10^4$ 2,2,4-trimetil-pentano: $1,12 \times 10^6$ n-octano: $2,86 \times 10^8$
<b>TOR teórico (s<sup>-1</sup>)</b>	1-octeno: $5,53 \times 10^{-2}$ 2,2,4-trimetil-pentano: $5,94 \times 10^{-2}$ n-octano: $9,78 \times 10^{-3}$
<b>TOR experimental (s<sup>-1</sup>)</b>	STR 1-octeno: $5,20 \times 10^{-2}$ 2,2,4-trimetil-pentano: $7,05 \times 10^{-2}$ n-octano: $1,55 \times 10^{-2}$ CTR 1-octeno: $4,73 \times 10^{-2}$ 2,2,4-trimetil-pentano: $5,80 \times 10^{-2}$ n-octano: $1,23 \times 10^{-2}$

Pode-se observar através dos parâmetros cinéticos obtidos através da modelagem micro-cinética, assim como os parâmetros obtidos experimentalmente, que a reatividade das moléculas modelo apresenta a seguinte ordem decrescente: 1-octeno (olefina) > 2,2,4-trimetil-pentano (parafina ramificada) > n-octano (parafina linear), sendo as temperaturas de início do craqueamento catalítico de 325, 730 e 815 K, respectivamente. Além disso, mesmo apresentando temperaturas diferentes de início de reação, quando as constantes cinéticas diretas das etapas determinantes de reação são comparadas (Tabela 3.44), pode-se observar que para os hidrocarbonetos C<sub>8</sub>, as olefinas foram entre 11 e 15 vezes mais reativas que as parafinas ramificadas e entre 16 e 20 vezes mais reativas que as parafinas lineares.

Por outro lado, também foi encontrado que quanto maior a reatividade do hidrocarboneto, menor é o número de sítios ativos vazios [\*] (determinados através do balanço de espécies adsorvidas sobre os sítios ativos da superfície dos catalisadores - equações 28, 29 e 30) durante a reação de craqueamento, mantendo a seguinte ordem crescente de sítios ativos vazios: 1-octeno (olefina) < 2,2,4-trimetil-pentano (parafina ramificada) < n-octano (parafina linear). Isto é, as moléculas mais reativas apresentaram menor número de sítios vazios.

Como já fora discutido no capítulo anterior deste trabalho, a maior atividade das olefinas deve-se a sua maior capacidade de adsorção em comparação com as n-parafinas, o que pode ser explicado pela presença de ligações duplas, as quais podem ser facilmente protonadas pelos sítios ácidos de Brønsted dando lugar a formação de grupos alcóxidos na superfície dos catalisadores e a alta capacidade de se transformar em outros produtos através de reações de isomerização estrutural e transferência de hidrogênio (CORMA e ORTEGA, 2005; GARY, 1994; VENUTO e HABIB, 1979).

Contrariamente, as n-parafinas apresentaram menor reatividade devido a menor capacidade de adsorção, sendo significativamente maior o número de sítios vazios encontrado para o n-octano em comparação com o 1-octeno, e também pode ser devido à formação parcial de olefinas (e.g, parafina/olefina (STR)  $\approx$  1.5, Tabela 2.9) que inibem o craqueamento catalítico das n-parafinas via adsorção

competitiva das olefinas pelos sítios ácidos de Brønsted (GARY, 1994; ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1989, 1987a e 1987b).

Em relação à taxa de giro (TOR), os valores de TOR encontrados experimentalmente em comparação aos valores de TOR encontrados através do modelo micro-cinético para o 1-octeno, 2,2,4-trimetil-pentano e n-octano sobre ambos catalisadores STR e CTR foram da mesma ordem de grandeza (Tabela 3.44) apresentando uma variação média entre 14 e 27% (Tabelas 3.17, 3.30, 3.43). Esses resultados permitem inferir, que o modelo micro-cinético proposto no presente estudo reproduz com bastante aproximação os dados obtidos experimentalmente. E também, a variação dos valores TOR inferior a uma ordem de grandeza, indicam de que a natureza dos sítios ativos disponíveis na superfície dos catalisadores STR e CTR para a reação de craqueamento catalítico de hidrocarbonetos são os mesmos (e.g., sítios ácidos de Brønsted) e independem da forma de preparação dos catalisadores.

Em suma, os resultados do modelo micro-cinético confirmam a reatividade das moléculas modelo observada experimentalmente sobre a superfície dos catalisadores STR e CTR em temperaturas abaixo do craqueamento térmico. O que permite assegurar que as etapas elementares propostas nos mecanismos de reações para cada uma das moléculas modelo são pertinentes e que usando o mesmo procedimento de cálculo podem ser estendidas para outras temperaturas, sempre observando a composição química dos produtos correspondente à temperatura desejada. Para isto, deve-se: (i) através de métodos numéricos ou estatísticos, fazer um ajuste polinomial para os pontos experimentais de conversão e seletividade para cada produto em função da temperatura de reação; e, (ii) realizar os cálculos termodinâmicos para a construção do modelo micro-cinético nas temperaturas desejadas. No entanto, na interpretação dos resultados deve-se observar que, dependendo da temperatura selecionada para a simulação do processo, esta poderá pertencer à faixa de temperatura onde acontece unicamente o craqueamento catalítico (temperaturas abaixo do início do craqueamento térmico) ou onde acontece um efeito combinado de craqueamento catalítico e térmico (temperaturas acima do início do craqueamento térmico).

## CONCLUSÕES

- Os catalisadores STR e CTR, antes do tratamento térmico com vapor, possuíam o mesmo teor de zeólita. No catalisador CTR, a presença de terras raras causou estabilidade estrutural na zeólita, que sofreu menor desaluminização com o tratamento térmico. Porém, a falta de estabilidade do catalisador STR favoreceu o aumento da área superficial e de microporos pela formação de fragmentos da zeólita;
- Nos testes de craqueamento térmico, realizados em reator vazio na faixa de temperatura de 325 a 975 K, o início da reação para o 1-octeno, 2,2,4-trimetil-pentano e n-octano ocorreu nas temperaturas de 820, 770 e 825 K, respectivamente, atingindo uma conversão de ca. 90% à temperatura de 975 K para os três compostos;
- Nas reações de craqueamento catalítico para o 1-octeno, 2,2,4-trimetilpentano e n-octano, as temperaturas de início do craqueamento catalítico foram de 325, 725 e 815 K, respectivamente;
- As energias de ativação obtidas para as três moléculas, calculadas na faixa de temperatura correspondente ao craqueamento catalítico e térmico, apresentaram a seguinte ordem decrescente: 1-octeno > 2,2,4-trimetil-pentano > n-octano;
- Sendo a concentração de sítios ácidos por metro quadrado de superfície a mesma para os catalisadores STR e CTR ( $\sim 1,6 \times 10^{17}$  moléculas  $\text{m}^{-2}$ ), a maior atividade dos catalisadores STR está relacionada às maiores áreas superficial e de microporos ( $166 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $122 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente) formadas durante o processo de desaluminização em relação aos

catalisadores CTR ( $137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $102 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente) e a menor razão Si/Al dos sólidos STR ( $\sim 1,2$ ) em relação aos sólidos CTR ( $\sim 1,7$ );

- O 1-octeno em baixas temperaturas ( $< 500 \text{ K}$ ) apresenta uma adsorção forte de espécies alcóxidas e/ou carbocátions sobre os sítios ácidos da superfície do catalisador (comportamento apresentado pelo 1-octeno nos testes de resfriamento/aquecimento e testes de desativação). Esse processo inibe a atividade do catalisador, que é restaurada somente em altas temperaturas quando acontece a dessorção das espécies adsorvidas;
- Nos testes de desativação realizados para o 2,2,4-trimetilpentano e n-octano, as atividades dos catalisadores STR e CTR se mantiveram inalteradas, possivelmente porque a reatividade destas moléculas só acontece em altas temperaturas, na faixa de temperaturas de 700 até 975 K;
- As constantes cinéticas diretas das etapas determinantes de reação, obtidas através da modelagem micro-cinética, demonstram que para os hidrocarbonetos  $\text{C}_8$ , as olefinas foram entre 11 e 15 vezes mais reativas que as parafinas ramificadas e entre 16 e 20 vezes mais reativas que as parafinas lineares, mesmo em temperaturas diferentes de início de reação;
- O número de sítios ativos vazios [\*] está diretamente relacionado à reatividade da molécula, quanto mais reativa a molécula menor é o número de sítios ativos vazios. Para as moléculas em estudo, os sítios vazios apresentaram a seguinte ordem crescente: 1-octeno (olefina)  $<$  2,2,4-trimetilpentano (parafina ramificada)  $<$  n-octano (parafina linear);
- Quando as taxas de giro (TOR) experimentais das três moléculas modelo são comparadas às taxas de giro do modelo micro-cinético sobre ambos os catalisadores STR e CTR, pode-se observar que os valores são da mesma ordem de grandeza, com uma variação média entre 14 e 27%. Esses resultados permitem inferir, que o modelo micro-cinético proposto no presente estudo reproduz com bastante aproximação os dados obtidos experimentalmente;
- Portanto, os resultados do modelo micro-cinético confirmam a reatividade das moléculas modelo observada experimentalmente sobre a superfície dos

catalisadores STR e CTR em temperaturas abaixo do craqueamento térmico. Desta forma, as etapas elementares propostas nos mecanismos de reações para cada uma das moléculas modelo são pertinentes;

- A otimização do modelo foi feita através do ajuste das energias de ativação para as etapas de adsorção e iniciação, considerando os hidrocarbonetos C<sub>8</sub> utilizados no trabalho (1-octeno, 2,2,4-trimetilpentano e n-octano) . A energia de ativação determinada para a etapa de adsorção foi de 53 kJ mol<sup>-1</sup>, para a etapa de iniciação com formação de hidrogênio foi de 133 kJ mol<sup>-1</sup> e para a etapa de iniciação com formação de metano foi de 131 kJ mol<sup>-1</sup>.

## SUGESTÕES

- Para um avanço nos experimentos e uma maior precisão no desenvolvimento dos mecanismos de reação é de extrema importância a utilização da análise de infravermelho *in situ* (FTIR) para a identificação das espécies superficiais formadas no craqueamento catalítico;
- Para aumentar a precisão da identificação dos produtos de reação recomenda-se a utilização de um cromatógrafo a gás com coluna capilar acoplado a um espectrômetro de massa (GC/MS) conectado diretamente na linha reacional;
- Caracterizar a superfície dos catalisadores através da técnica de dessorção à temperatura programada (TPD) de amônia para a quantificação dos sítios ácidos superficiais totais e de n-propil-amina para a determinação dos sítios ácidos de Brønsted;
- Realizar o estudo experimental sobre a formação de coque na superfície do catalisador usando a teoria de *time on stream*;
- Estudar a cinética do craqueamento térmico através da formação de radicais livres;
- Realizar um estudo de adsorção de hidrocarbonetos nos catalisadores da PETROBRAS para a determinação dos parâmetros de adsorção utilizados no modelo ( $\Delta H_3$  e  $\alpha_H$ );
- Realizar os cálculos das energias de ativação intrínsecas de cada etapa de reação através da relação de Evans-Polanyi para otimizar o ajuste do modelo micro-cinético;

- Para obter os valores do modelo micro-cinético em outras temperaturas, deve-se: (i) através de métodos numéricos ou estatísticos, fazer um ajuste polinomial para os pontos experimentais de conversão e seletividade para cada produto em função da temperatura de reação; (ii) realizar os cálculos termodinâmicos para a construção do modelo micro-cinético nas temperaturas desejadas. No entanto, na interpretação dos resultados deve-se observar que, dependendo da temperatura selecionada para a simulação do processo, esta poderá pertencer à faixa de temperatura onde acontece unicamente o craqueamento catalítico (temperaturas abaixo do início do craqueamento térmico) ou onde acontece um efeito combinado de craqueamento catalítico e térmico (temperaturas acima do início do craqueamento térmico);
- Para auxiliar na estimativa dos parâmetros termodinâmicos em qualquer temperatura de reação para as espécies moleculares e mecanismos de reação química, recomenda-se utilizar programas comerciais para cálculos das propriedades dos compostos (e.g., DFT - *Density Functional Theory*);
- Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, recomenda-se realizar estudos com misturas de moléculas modelo para avaliar a interação de tipos diferentes de hidrocarbonetos sobre a superfície dos catalisadores.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOT, J., CORMA, A., WOJCIECHOWSKI, B. W. *The catalytic isomerization of 1-hexene on HZSM-5 zeolite: the effects of a shape-selective catalyst.* Journal of Catalysis, 92, 398-408, 1985.
- ABBOT, J., WOJCIECHOWSKI, B., W. *Kinetics of catalytic cracking of n-paraffins on HY zeolite.* Journal of Catalysis, 104, 80-85, 1987a.
- ABBOT, J., WOJCIECHOWSKI, B., W. *Hydrogen transfer reactions in the catalytic cracking of paraffins.* Journal of Catalysis, 107, 451-462, 1987b.
- ABBOT, J., WOJCIECHOWSKI, B., W. *Kinetics of reaction of C<sub>8</sub> olefins HY zeolite.* Journal of Catalysis, 108, 346-355, 1987c.
- ABBOT, J., WOJCIECHOWSKI, B. W. *The effect of temperature on the product distribution and kinetics of reactions of n-hexadecane on HY zeolite.* Journal of Catalysis, 109, 274-283, 1988a.
- ABBOT, J., WOJCIECHOWSKI, B. W. *Catalytic reactions of branched paraffins on HY zeolite.* Journal of Catalysis, 113, 353-366, 1988b.
- ABBOT, J., WOJCIECHOWSKI, B. W. *The mechanism of paraffin reactions on HY zeolite.* Journal of Catalysis, 115, 1-15, 1989.
- ADEWUYI, Y., G., KLOCKE, D., J., BUCHANAN, J., S. *Effects of high-level additions of ZSM-5 to a fluid catalytic cracking (FCC) RE-USY catalyst.* Applied Catalysis A: General, 131, 121-133, 1995.
- AGARWAL, N., SANCHEZ-CASTILLO, M. A., CORTRIGHT, R. D., MADON, R. J., DUMESIC, J. A. *Catalytic cracking of isobutane and 2-methylhexane over USY zeolite: Identification of kinetically significant reaction steps.* Industrial Engineering Chemistry Research, 41, 4016-4027, 2002.

- AL-KHATTAF, S., TUKUR, N.M., AL-AMER, A., AL-MUBAIYEDH, U.A. *Catalytic transformation of C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> methyl benzenes over USY-based FCC zeolite Catalyst*. Applied Catalysis A: General, 305, 21-31, 2006.
- ARRIBAS, J., CORMA, A., FORNÉS, V., MELO, F. *Influence of framework aluminum gradients on the catalytic activity of Y zeolites: cracking of gas-oil on Y zeolites dealuminated by different procedures*. Journal of Catalysis, 108, 135-142, 1987.
- ASPREY, S. P., WOJCIECHOWSKI, B. W. *The catalytic cracking of cumene interpreted as a chain mechanism*. Journal of Catalysis, 159, 246-248, 1996.
- ATKINS, P., LORETTA J. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*, Porto Alegre: Bookman, 914p., 2001.
- BAPTISTA, C. M. L. A., MOREIRA, E. M., MARTIGNONI, W. P. *Diagnóstico do riser da unidade de craqueamento catalítico da refinaria de Capuava*. Bol. Téc. Petrobras, Rio de Janeiro, 45 (3/4): 294-309, jul./dez., 2002.
- BARTLEY, B., H., EMMETT, P., H. *Catalytic cracking of n-hexadecane. VI. Carbon-14 tracer studies of secondary reactions over amorphous silica-alumina and zeolite catalysts*. Journal of Catalysis, 89, 442-451, 1984.
- BASF Catalysts. Catalyst Report. *Increase Gasoline Octane and Light Olefin Yields with ZSM-5*. Volume 5, Issue 5. Disponível em: <http://www.refiningonline.com/engelhardkb/>. Acesso em: 11 abril 2007.
- BASSIR, M., WOJCIECHOWSKI, B., W. *The protolysis of hexanes over a USHY zeolite*. Journal of Catalysis, 150, 1-8, 1994.
- BERTY, J. M. *Testing commercial catalysts in recycle reactor*. Catalysis Reviews – Science and Engineering, 20 (1), 75-96, 1979.
- BENSON, S. W., BUSS, J. H. *Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic properties*. The Journal of Chemical Physics, 29 (3), 546-572, 1958.
- BENSON, S. W., CRUICKSHANK, F. R., GOLDEN, D. M., HAUGEN, G. R., O'NEAL, H. E., RODGERS, A. S., SHAW, R., WALSH, R. *Additivity rules*

- for the estimation of thermochemical properties.* Chemical Review, 69, 279-324, 1969.
- BENSON, S. W. *Thermochemical kinetics.* John Wiley & Sons, New York, 320 p, 1976.
- BISWAS, J., MAXWELL, I. E. *Recent process- and catalyst-related developments in fluid catalytic cracking.* Applied Catalysis, 63, 197-258, 1990.
- BOUDART, M. *Kinetics of Chemical Processes.* New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1968, 246p.
- BOUDART, M., DJÉGA-MARIADASSOU, G. *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions.* New Jersey: Princeton University Press, 1984, 222p.
- BRAIT, A., SESHAN, K., LERCHER, J. A. *Evaluation of commercial FCC catalysts of hydrocarbon conversion I. Physicochemical and n-hexane conversion.* Applied Catalysis A: General, 169, 1998, 299-313.
- BRECK, D. W. *Zeolite Molecular Sieves – Structure, Chemistry and Use.* New York: John Wiley & Sons, 1974, 771p.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. *Adsorption of gases in multimolecular layers.* Journal of American Chemical Society, 60 (2), 309-319, 1938.
- BUCHANAN, J., S., SANTIESTEBAN, J. G., HAAG, W. O. *Mechanistic considerations in acid-catalysed cracking of olefins.* Journal of Catalysis, 158, 279-287, 1996.
- CARABINEIRO, H., PINHEIRO, C. I. C., LEMOS, F., RIBEIRO, F. R. *Transient microkinetics modeling of n-heptane catalytic cracking over H-USY zeolite.* Chemical Engineering Science, 59, 1221-1232, 2004.
- CORMA, A., PLANELLES, J., SÁNCHEZ-MARÍN, J., TOMÁS, F. *The role of different types of acid site in the cracking of alkanes on zeolite catalysts.* Journal of Catalysis, 93, 30-37, 1985a.

- CORMA, A., PLANELLES, J., TOMÁS, F. *The influence of branching isomerization on the product distribution obtained during cracking of n-heptane on acidic zeolites.* Journal of Catalysis, 94, 445-454, 1985b.
- CORMA, A., FORNÉS, V., MONTÓN, J. B., ORCHILLÉS, V. *Catalytic activity of large-pore high Si/Al zeolites: cracking of heptane on H-Beta and HY zeolites.* Journal of Catalysis, 107, 288-295, 1987.
- CORMA, A., MIGUEL, P. J., ORCHILLÉS, V., KOERMER, G. S. *Cracking of long-chain alkyl aromatics on USY zeolite catalysts.* Journal of Catalysis, 135, 45-59, 1992.
- CORMA, A., MIGUEL, P. J., ORCHILLÉS, A. V. *The role of reaction temperature and cracking catalyst characteristics in determining the relative rates of protolytic cracking, chain propagation, and hydrogen transfer.* Journal of Catalysis, 145, 171-180, 1994.
- CORMA, A., MARTÍNEZ, C., MELO, F. V., SAUVANAUD, L., CARRIAT, J. Y. *A new continuous laboratory reactor for the study of catalytic cracking.* Applied Catalysis A: General, 232, 247-263, 2002.
- CORMA, A., ORTEGA, F. J. *Influence of adsorption parameters on catalytic cracking and catalyst decay.* Journal of Catalysis, 233, 257-265, 2005.
- COSTA, A. F., PINTO, J. C., SALIM, V. M. M., KARAM, J. C. *Preparo de catalisadores de FCC modificados com siloxanos para redução do índice de atrito e aumento da acessibilidade.* Bol. Téc. Petrobras, Rio de Janeiro, 47 (2/4): 255-265, abr./dez., 2004.
- DATABASE OF ZEOLITE STRUCTURES.* Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 05 abril 2007.
- DEAN, J. W., DADYBURJOR, D. B. *Activity and coke deposition on a composite acid catalyst and its components.* Industrial and Engineering Chemistry Research, 28, 271-276, 1989.
- DECROOQ, D. *Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions.* Houston: Gulf Publishing Company, 1 ed, 1984, 123p.

- DEGNAN, T. F., CHITNIS, G. K., SCHIPPER, P. H. *History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil*. Microporous and Mesoporous Materials, 35-36, 245-252, 2000.
- DENAYER, J. F. M., BARON, G. V. *Adsorption of normal and branched paraffins in faujasite zeolites NaY, HY, Pt/NaY and USY*. Adsorption, 3, 251-265, 1997.
- DIETZ, W. A. *Response factor for gas chromatographic analyses*. Journal of Gas Chromatographic, February, 68 - 71, 1967.
- DUMESIC, J. A., RUDD, D. F., APARICIO, L. M., REKOSKE, J. E., TREVIÑO, A. A. *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis*. Washington (DC): American Chemical Society (ACS), 1993, 315p.
- DUPAIN, X., MAKKEE, M., MOULIJN, J. A. *Optimal conditions in fluid catalytic cracking: a mechanistic approach*. Applied Catalysis A: General, 297, 198-219, 2006.
- FENG, W., VYNCKIER, E., FROMENT, G. F. *Single-event kinetics of catalytic cracking*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 32 (12), 2997-3005, 1993.
- FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. New Jersey: Prentice Hall PTR, 3 ed., 1999.
- FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. New York: John Wiley & Sons, 2 ed., 1990, 664 p.
- FROMENT, G., F. *Kinetic modeling of acid-catalysed oil refining processes*. Catalysis Today, 52, 153-163, 1999.
- GALIANO, M. C., SEDRAN, U. A. *Light alkene selectivity on Y zeolite FCC catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res., 36, 4207-4211, 1997.
- GARY, H. G., HANDWERK, G. E. *Petroleum Refining Technology and Economics*. New York: Marcel Dekker, Inc., 3 ed, 1994, 465 p.
- GATES, C. G., KATZER, J. R., SCHUIT, G. C. A. *Chemistry of Catalytic Processes*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1 ed., 1979, 464 p.

- GLASSTONE, S., LAIDER, J., EYRING, H. *The theory of rate processes: the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical*. McGraw-Hill, New York, 611p, 1941.
- GREGG, S. J., SING, K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*. London: Academic Press, 1982, 303 p.
- GROTEN, W. A., WOJCIECHOWSKI, B. W. *Coke and deactivation. I. Stoichiometry of coke formation in the catalytic reactions of n-hexene on USHY*. Journal of Catalysis, 122, 362-373, 1990.
- GROTEN, W. A., WOJCIECHOWSKI, B. W., HUNTER, B. K. *On the relationship between coke formation chemistry and catalyst deactivation*. Journal of Catalysis, 138, 343-350, 1992.
- GUGGENHEIM, E. A. *Elements of the kinetic theory of gases*. Oxford: Pergamon, 1960, 92 p.
- HELMSING, M. P., MAKKEE, M., MOULIJN, J. A. *Short contact time experiments in a novel benchscale FCC riser simulator*. Chemical Engineering Science, 51 (11), 3039-3044, 1996.
- HERSHKOWITZ, F., MADIARA, P. D. *Simultaneous measurement of adsorption, reaction, and coke using a pulsed microbalance reactor*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 32 (12), 2969-2974, 1993.
- HOLLANDER, M. A. den, MAKKEE, M., MOULIJN, J. A. *Coke formation in fluid catalytic cracking studied with the microriser*. Catalysis Today, 46, 27-35, 1998.
- ISMAIL, A. A., MOHAMED, R. M., FOUAD, O. A., IBRAHIM, I. A. *Synthesis of nanosized ZSM-5 using different alumina sources*. Cryst. Res. Technol., 2, 145-149, 2006.
- JOSHI, P. V., IYER, D., KLEIN, M. T. *Automated mechanistic kinetic modeling of gas oil catalytic cracking*. Reviews in Process Chemistry and Engineering, 1, 111-140, 1998.

- KAZANSKY, V. B., FRASH, M. V., van SANTEN, R. A. *Quantumchemical study of the isobutane cracking on zeolite*. Applied Catalysis A: General, 146, 225-247, 1996.
- KLOBES, P., MEYER, K., MUNRO, R. G. *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*. National Institute of Standards and Technology (Special Publication 960-17), 2006, 86p.
- KOKOTAILO, G.T., LAWTON, S.L., OLSON, D.H. AND MEIER, W.M. *Structure of synthetic zeolite ZSM-5*. Nature, 272, 437-438, 1978.
- KEUHNE, M. A., BABITZ, S. M., KUNG, H. H., MILLER, J. T. *Effect of framework Al content on HY acidity and cracking activity*. Applied Catalysis A: General, 166 (2), 293-299, 1998.
- LIDE, D. R. CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data. Boca Raton: CRC, 2004.
- LIGURAS, D. K., ALLEN, D. T. *Structural models for catalytic cracking. 1. Model compound reactions*. Industrial Engineering Chemistry Research, 28, 665-673, 1989a.
- LIGURAS, D. K., ALLEN, D. T. *Structural models for catalytic cracking. 2. Reactions of simulated oil mixtures*. Industrial Engineering Chemistry Research, 28, 674-683, 1989b.
- MARTENS, G. G., MARIN, G. B., MARTENS, J. A., JACOBS, P. A., BARON, G. V. *A fundamental kinetic model for hydrocracking of C<sub>8</sub> to C<sub>12</sub> alkanes on Pt/US-Y zeolites*. Journal of Catalysis, 195, 253-267, 2000.
- McELHINEY, G. *FCC catalyst selectivity determined from microactivity tests*. Oil and Gas Journal, feb. 8, 35-40, 1988.
- MESSNER, A. E., ROSIE, D. M., ARGABRIGHT, P. A. *Correlation of thermal conductivity cell response with molecular weight and structure - Quantitative gas chromatographic analysis*. Analytical Chemistry, 31 (2), 230 - 233, 1959.
- MORENO, E. L., RAJAGOPAL, K. *Desafios da acidez na catálise em estado sólido*. Quimica Nova, 32 (2), 538-542, 2009.

- MOTA, C. J. A., ESTEVES, P. M., AMORIM, M. B. *Theoretical studies of carbocations adsorbed over a large zeolite cluster. Implications on hydride transfer reactions.* J. Phys. Chem., 100, 12418-12423, 1996.
- MOTT, R. W. *New concept measures catalyst performance.* Oil and Gas Journal, jan. 26, 73-77, 1987.
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY – NIST. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em: 10 dezembro 2007.
- PINHEIRO, C. I. C., LEMOS, F., RIBEIRO, F. R. *Dynamic modelling and network simulation of n-heptane catalytic cracking: influence of kinetic parameters.* Chemical Engineering Science, 54, 1735-1750, 1999.
- PINTO, R. R., BORGES, P., LEMOS M.A.N.D.A., LEMOS, F., RIBEIRO, F. R. *Kinetic modelling of the catalytic cracking of n-hexane and n-heptane over a zeolite catalyst.* Applied Catalysis A: General, 272, 23-28, 2004.
- PRUSKI, J., PEKEDIZ, A., de LASA, H. *Catalytic cracking of hydrocarbons in a novel riser simulator: lump adsorption parameters under reaction conditions.* Chemical Engineering Science, 51 (10), 1799-1806, 1996.
- QUANN, R. J., JAFFE, S. B. *Structure-oriented lumping: describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures.* Industrial Engineering Chemistry Research, 31, 2483-2497, 1992.
- QUINTANA-SOLÓRZANO, R., THYBAUT, J.W., MARIN, G.B. *Catalytic cracking and coking of (cyclo)alkane/1-octene mixtures on a equilibrium catalyst.* Applied Catalysis A: General, 314, 184-199, 2006.
- RAWET, RAUL. *Modelagem do Craqueamento Catalítico em Leito Fixo: Obtenção da Curva de Desativação por Coque.* Rio de Janeiro: COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998. 139 p. Dissertação (Mestrado).
- RIGBY, A. M., KRAMER, G. J., van SANTEN, R. A. *Mechanisms of hydrocarbon conversion in zeolites: a quantum Mechanical Study.* Journal of Catalysis, 170, 1-10, 1997.

- SANCHEZ-CASTILLO, M. A., AGARWAL, N., MILLER, C., CORTRIGHT, R. D., MADON, R. J., DUMESIC, J. A. *Reaction kinetics study and analysis of reaction schemes for isobutane conversion over USY zeolite*. *Journal of Catalysis*, 205, 67-85, 2002.
- SANCHEZ-CASTILLO, M. A., AGARWAL, N., BARTSCH, A., CORTRIGHT, R. D., R. D., MADON, R. J., DUMESIC, J. A. Reaction kinetics studies and analyses of isobutane conversion over H-mordenite and  $\beta$ -zeolite. *Journal of Catalysis*, 218, 88-103, 2003.
- SEDRAN, U. A. *Laboratory testing of FCC catalysts and hydrogen transfer properties evaluation*. *Catalysis Review – Science and Engineering*, 36 (3), 405-431, 1994.
- SEDRAN, U. Laboratory reactors used for FCC catalysts evaluation. *International Symposium on Deactivation and Testing of Hydrocarbon Conversion Catalysts*, 1995.
- SHREVE, R. N., BRINK Jr., J.A. *Indústrias de Processos Químicos*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A., 4 ed, 1997, 717p.
- SING, K. S. W., ROUQUEROL, J. *Surface area and porosity*. Em: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Eds.: ERTL, G., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J. Wiley-VCH, v. 2, 427-439, 1997.
- SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. Porto Alegre: Bookman, 5 ed., 2002, 836 p.
- TALMAN, J. A., GEIER, R., REH L. *Development of a downer reactor for fluid catalytic cracking*. *Chemical Engineering Science*, 54, 2123-2130, 1999.
- TONETTO, G., FERREIRA, M. L., LASA, H. *Steam promoted mesoporosity in USY zeolites: structural properties and 1,2,4-TMB reactivity*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 216, 83-99, 2004.
- van de RUNSTRAAT, A., van GRONDELLE, J., van SANTEN, R. A. *Microkinetics modeling of the hydroisomerization of n-hexane*. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 36, 3116-3125, 1997.

- VENUTO, P. B., HABIB Jr., E. T. *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1 ed, 1979, 156 p.
- WANG, X., CARABINEIRO, H., LEMOS, F., LEMOS. M.A.N.D.A., RIBEIRO, F. R. *Propane conversion over a H-ZSM5 acid catalyst – Part 1. Observed kinetics*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 216, 131-137, 2004.
- WEBB, A. P., ORR, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation. Norcross, GA USA, 1997, 301p.
- WILSON, J. W. *Fluid Catalytic Cracking – Technology and Operation*. Tulsa: PennWell, 2 ed, 1997, 323p.
- WOJCIECHOWSKI, B., W. *Using kinetics to study intermediates in acid catalyzed reactions on solids*. Reviews of Chemical Intermediates, 8, 21-51, 1987.
- YALURIS, G., MADON, R. J., RUDD, D. F., DUMESIC, J. A. *Catalytic cycles and selectivity of hydrocarbons cracking on Y-zeolite-based catalysts*. Industrial Engineering Chemistry Research, 33, 2913-2923, 1994.
- YALURIS, G., REKOSKE, J., E., APARICIO, L., M., MADON, R., J., DUMESIC, J., A. *Isobutane cracking over Y-zeolite. I. Development of a kinetic model*. Journal of Catalysis, 153, 54-64, 1995a.
- YALURIS, G., REKOSKE, J., E., APARICIO, L., M., MADON, R., J., DUMESIC, J., A. *Isobutane cracking over Y-zeolite. II. Catalytic cycles and reaction selectivity*. Journal of Catalysis, 153, 65-75, 1995b.
- YALURIS, G., MADON, R. J., DUMESIC, J. A. *2-Methylhexane cracking on Y zeolites: catalytic cycles and reaction selectivity*. Journal of Catalysis, 165, 205-220, 1997.
- YALURIS, G., MADON, R. J., DUMESIC, J. A. *Catalytic ramifications of steam deactivation of Y zeolites: An analysis using 2-methylhexane cracking*. Journal of Catalysis, 186, 134-14, 1999.

# ANEXO I

## TEORIA DA ADITIVIDADE DE GRUPOS

Tabela A.1 – Valores de grupos para  $\Delta H_f^0$ ,  $S_{int}^0$  e  $C_{pT}^0$  para hidrocarbonetos

Grupo	$\Delta H_f^0$ 298 K [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$S_{int}^0$ 298 K [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$C_p^0$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]						
			300	400	500	600	800	1000	1500
C – (H) <sub>3</sub> (C)	-42,68	127,24	25,90	32,80	39,33	45,15	54,48	61,80	73,55
C – (H) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub>	-20,63	39,41	23,01	29,08	34,52	39,12	46,32	51,63	59,62
C – (H)(C) <sub>3</sub>	-7,95	-50,50	19,00	25,10	30,00	33,68	38,95	42,05	46,74
C – (C) <sub>4</sub>	2,09	-146,86	18,28	25,65	30,79	33,97	36,69	36,65	33,97
C <sub>d</sub> – (H) <sub>2</sub>	26,19	115,52	21,34	26,61	31,42	35,56	42,13	47,15	55,19
C <sub>d</sub> – (H)(C)	35,94	33,35	17,41	21,05	24,31	27,20	32,01	35,35	40,25
C <sub>d</sub> – (C) <sub>2</sub>	43,26	-53,14	17,15	19,29	20,88	22,01	24,27	25,44	26,61
C <sub>d</sub> – (C <sub>d</sub> )(H)	28,37	26,69	18,66	24,23	28,24	31,05	34,94	37,61	41,76
C <sub>d</sub> – (C <sub>d</sub> )(C)	37,15	-61,09	(18,41)	(22,47)	(24,81)	(25,86)	(27,20)	(27,70)	(28,12)
[C <sub>d</sub> – (C <sub>B</sub> )(H)]	28,37	26,69	18,66	24,23	28,24	31,05	34,94	37,61	41,76
C <sub>d</sub> – (C <sub>B</sub> )(C)	36,15	(-61,09)	(18,41)	(22,47)	(24,81)	(25,86)	(27,20)	(27,70)	(28,12)
[C <sub>d</sub> – (C <sub>t</sub> )(H)]	28,37	26,69	18,66	24,23	28,24	31,05	34,94	37,61	41,76
C <sub>d</sub> – (C <sub>B</sub> ) <sub>2</sub>	33,47								
C <sub>d</sub> – (C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub>	19,25								
C – (C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-19,92	41,00	21,42	28,70	34,81	39,71	46,94	52,22	60,08
C – (C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub>	-17,95	(42,68)	(19,66)	(28,45)	(35,15)	(40,17)	(47,28)	(52,72)	(60,25)
C – (C <sub>d</sub> )(C <sub>B</sub> )(H) <sub>2</sub>	-17,95	(42,68)	(19,66)	(28,45)	(35,15)	(40,17)	(47,28)	(52,72)	(60,25)
C – (C <sub>t</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-19,79	43,10	20,71	27,45	33,18	37,99	45,44	51,00	59,41
C – (C <sub>B</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	-20,33	39,08	24,43	31,84	37,57	41,88	48,07	52,47	57,57
C – (C <sub>d</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)	-6,19	(-48,91)	(17,41)	(24,73)	(30,71)	(34,27)	(39,58)	(42,63)	(47,20)
C – (C <sub>t</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)	-7,20	(-46,82)	(16,69)	(23,47)	(28,66)	(32,55)	(38,07)	(41,42)	(46,53)
C – (C <sub>B</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)	-4,10	(-50,84)	(20,42)	(27,87)	(33,05)	(36,61)	(40,71)	(42,89)	(44,69)
C – (C <sub>d</sub> )(C) <sub>3</sub>	7,03	(-145,27)	(16,69)	(25,27)	(31,09)	(34,56)	(37,32)	(37,49)	(34,43)
C – (C <sub>B</sub> )(C) <sub>3</sub>	11,76	(-147,19)	(18,28)	(28,41)	(33,85)	(36,74)	(38,45)	(37,49)	(31,92)
C <sub>t</sub> – (H)	112,68	103,34	22,05	25,06	27,15	28,74	31,25	33,30	37,03
C <sub>t</sub> – (C)	115,27	26,57	13,10	14,56	15,94	17,11	19,25	20,59	26,57
C <sub>t</sub> – (C <sub>d</sub> )	122,17	(26,90)	(10,75)	(14,81)	(14,64)	(20,59)	(22,34)	(23,01)	(24,27)
C <sub>t</sub> – (C <sub>B</sub> )	(122,17)	26,90	10,75	14,81	14,64	20,59	22,34	23,01	24,27
C <sub>B</sub> – (H)	13,81	48,24	13,56	18,58	22,84	26,36	31,55	35,19	40,71
C <sub>B</sub> – (C)	23,05	-32,17	11,17	13,14	15,40	17,36	20,75	22,76	25,02
C <sub>B</sub> – (C <sub>d</sub> )	23,77	-32,64	15,02	16,61	18,33	19,75	22,09	23,47	24,06
[C <sub>B</sub> – (C <sub>t</sub> )]	23,77	-32,64	15,02	16,61	18,33	19,75	22,09	23,47	24,06
C <sub>B</sub> – (C <sub>B</sub> )	20,75	-36,15	13,93	17,66	20,46	22,05	24,10	24,89	(25,31)
C <sub>a</sub>	143,09	25,10	16,32	18,41	19,66	20,92	22,18	23,01	23,85
C <sub>BF</sub> – (C <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>BF</sub> )	20,08	-20,92	12,55	15,48	17,57	19,25	21,76	23,01	-
C <sub>BF</sub> – (C <sub>B</sub> )(C <sub>BF</sub> ) <sub>2</sub>	15,48	-20,92	12,55	15,48	17,57	19,25	21,76	23,01	-
C <sub>BF</sub> – (C <sub>BF</sub> ) <sub>3</sub>	6,28	5,86	8,37	12,13	14,64	16,74	19,66	21,34	-

C<sub>d</sub> representa um átomo de carbono com ligação dupla, C<sub>t</sub> um átomo de carbono com ligação tripla, C<sub>B</sub> um átomo de carbono em um anel benzênico e C<sub>a</sub> um átomo de carbono alênico. **BENSON (1976)**

**Tabela A.2** – Correções para contribuições de vizinhos não-próximos

Grupo	$\Delta H_f^0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ] 298 K	$S_{int}^0$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] 298 K	$C_p^0$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]						
			300	400	500	600	800	1000	1500
Correção <i>gauche</i> para alceno	3,35								
Correção <i>gauche</i> para alceno	2,09								
Correção- <i>cis</i>	4,18 <sup>a</sup>	<sup>b</sup>	-5,61	-4,56	-3,39	-2,55	-1,63	-1,09	0
Correção- <i>orto</i>	2,38	-6,74	4,69	5,65	5,44	4,90	3,68	2,76	-0,21
Repulsão 1,5 H <sup>c</sup>	6,28								

<sup>a</sup>Quando um dos grupos é *t*-butila a correção *cis* é de 4,00; quando ambos grupos são *t*-butila a correção é  $\cong 10,00$  e quando há duas correções *cis* em uma ligação dupla a correção total é de 3,00.

<sup>b</sup>+1,20 para but-2-eno, 0 para outros 2-enos e -6,00 para 3-enos.

<sup>c</sup>Refere-se às repulsões entre átomos de H ligados à 1,5 átomos de carbono, como em compostos como 2,2,4,4-tetrametil pentano. **BENSON (1976)**

**Tabela A.3** – Correções para serem aplicadas às estimativas de compostos cíclicos

Anel ( $\sigma$ )	$\Delta H_f^0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ] 298 K	$S_{int}^0$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] 298 K	$C_p^0$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]						
			300	400	500	600	800	1000	1500
Ciclo-propano (6)	115,48	134,31	-12,76	-10,59	-8,79	-7,95	-7,41	-6,78	-6,36
Ciclo-propeno (2)	224,68	140,58							
Ciclo-butano (8)	109,62	124,68	-19,29	-16,28	-13,14	-11,05	-7,87	-5,77	-2,80
Ciclo-butene (2)	124,68	121,34	-10,59	-9,16	-7,91	-7,03	-6,19	-5,56	-5,10
Ciclo-pentano (10)	26,36	114,22	-27,20	-23,01	-18,83	-15,90	-11,72	-8,08	-1,55
Ciclo-penteno (2)	24,69	107,95	-25,02	-22,38	-20,46	-17,32	-12,26	-9,46	-4,52
Ciclo-pentadieno (2)	25,10	117,15	-17,99						
Ciclo-hexano (6)	0	78,66	-24,27	-17,15	-12,13	-5,44	4,60	9,20	13,81
Ciclo-hexeno (2)	5,86	89,96	-17,91	-12,72	-8,28	-5,98	-1,21	0,33	3,39
Ciclo-hexadieno 1,3	20,08								
Ciclo-hexadieno 1,4	2,09								
Ciclo-heptano (1)	26,78	66,53							
Ciclo-hepteno	22,59								
Ciclo-heptadieno, 1,3	27,61								
Ciclo-heptatrieno 1,3,5 (1)	19,66	99,16							
Ciclo-octano (8)	41,42	69,04							
<i>cis</i> -Ciclo-octeno	25,10								
<i>trans</i> -Ciclo-octeno	64,02								
Ciclo-octatrieno 1,3,5	37,24								
Ciclo-octatetraeno	71,55								
Ciclo-nonano	53,56								
<i>cis</i> -Ciclo-noneno	41,42								
<i>trans</i> -Ciclo-noneno	53,56								
Ciclo-decano	52,72								
Ciclo-dodecano	18,41								
Spiropentano (4)	265,68	282,84							
Biciclo-heptadieno	132,21								
Bifenileno	246,02								

**BENSON (1976)**