

TESE DE DOUTORADO

LUIZ ANTÔNIO MAGALHÃES PONTES

1997

CAMPINAS - BRASIL

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

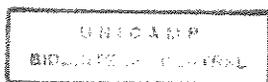
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DE SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

**REFORMA CATALÍTICA DO
N-OCTANO VISANDO A PRODUÇÃO DE
AROMÁTICOS**

**Autor: Luiz Antônio Magalhães Pontes
Orientador: Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes**

Dissertação submetida à Comissão de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

**Campinas -SP - Brasil
janeiro 1997**



528195

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
V.	Ex
TOMBO BC/	38.206
PROC.	229/99
C	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	07/08/99
N.º CPD	

CM-00125563-9

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

P777r

Pontes, Luiz Antônio Magalhães

Reforma catalítica do n-octano visando a produção de aromáticos / Luiz Antônio Magalhães Pontes.--Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Mário de Jesus Mendes.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catalisadores de platina. 2. Catálise heterogênea.
3. Indústria petroquímica. 4. Hidrocarbonetos. I.
Mendes, Mário de Jesus. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS:

Ao professor doutor Mário de Jesus Mendes, por sua valiosa colaboração e orientação nesse trabalho e na compreensão do aspecto de pesquisa científica aplicada aqui presente.

À COPENE, pelo apoio fornecido ao desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas Eziquiel, Jaciara e Arlindo, pela dedicação e colaboração na operação e manutenção da unidade experimental.

Ao Augusto, Jaildes e Suzana, por todo apoio na identificação cromatográfica dos compostos presentes no produto reformado, nas discussões para o entendimento do sistema reacional e escrita do trabalho.

Ao Sufredini, por toda ajuda e discussão estatística para validação dos resultados experimentais.

Ao Paulo, Zulu e Flávio, futuros engenheiro químicos, e ao Cristiano pela valiosa colaboração na utilização do programa Matlab que permitiu o ajuste dos parâmetros das equações.

Ao Ivan, Renato, Falcon e demais colegas "termodinâmicos" pela ajuda na compreensão e utilização do programa Aspen.

Aos professores Florival, José Geraldo, Letícia, Fátima, Maria do Carmo e Pereira pelos incentivos que me deram força para chegar ao final.

À Cristiane, minha esposa, na compreensão pelos muitos momentos de minha ausência na família até a conclusão do trabalho.

A todos que de alguma maneira colaboraram no desenvolvimento desse trabalho.

Índice	IV
Resumo	VI
Abstract	VII
I - Introdução	1
II - A reforma catalítica	6
II.1 - Aspectos relativos a processos e licenciadores	7
II.2 - As reações de reforma catalítica	12
II.2.1 - Isomerização e desidrogenação de naftênicos	13
II.2.2 - Isomerização e desidrociclicização de parafinas	15
II.2.3 - Isomerização, dealquilação e desproporcionamento de aromáticos	16
II.2.4 - Craqueamento de parafinas e naftênicos	17
II.2.5 - Formação de coque	18
II.3 - Variáveis do sistema reacional	19
II.3.1 - Pressão e relação H ₂ /HC	19
II.3.2 - Teor de cloro, enxofre e metais no catalisador	21
II.3.3 - Influência da qualidade da carga sobre a aromatização	27
II.3.4 - Temperatura	28
II-4 - Desativação do catalisador	29
II-5 - Avaliação global	33
III - Cinética das reações de reforma catalítica	34
III.1 - Cinética e mecanismo de reação	35
III.2 - Modelos fenomenológicos	39
III.3 - Modelos empíricos	46
III.4 - Determinação dos dados cinéticos	48
III.4.1 - Reatores tubulares	49
III.4.2 - Reatores de reciclo externo	51
III.4.3 - Reatores de mistura	52
III.4.4 - O reator Berty	54

IV - Análise da termodinâmica das reações de reforma	56
V - Materiais e métodos	67
V.1 - Unidade de avaliação catalítica	68
V.2 - Avaliação do reator Berty	73
V.3 - Caracterização do catalisador	75
VI - Resultados e discussão	76
VI.1 - Avaliação preliminar dos dados cinéticos	79
VI.2 - Modelo semi-fenomenológico do sistema de reações de reforma	90
VI.3 - Modelo empírico	94
VI.4 - Conclusões	98
VI.5 - Sugestões	98
Bibliografia	100

RESUMO

Reforma catalítica é um processo da indústria petroquímica de grande interesse comercial para produção de compostos aromáticos que são matérias primas na fabricação de plásticos, elastômeros e resinas.

As reações de reforma catalítica do n-octano foram estudadas em um reator de reciclo interno, tipo Berty, visando a maximização da produção de xilenos e etil-benzeno. Uma unidade de avaliação catalítica totalmente automatizada foi construída para avaliação dos efeitos das condições de operação sobre a seletividade da reação a esses compostos.

Os produtos de reação foram analisados em linha por cromatografia gasosa. Um detector de espectrometria de massa foi utilizado para determinar os compostos de difícil identificação. Foram também testados os limites de operação do reator de reciclo interno para condução do trabalho em regime de mistura perfeita e minimização da interferência do transporte de calor e massa sobre a taxa de reação.

Um catalisador bifuncional desbalanceado contendo platina e rênio sulfetados e depositados sobre γ -alumina clorada foi utilizado para promover a reação. Foi realizada a caracterização básica desse catalisador que continha 0,22% de platina, 0,44% de rênio e 1,1% de cloro. Os sítios metálicos são responsáveis pelas reações de hidrogenação e desidrogenação das parafinas e pela formação dos naftênicos. O cloro permite a acidez desejada para promover as reações de isomerização que ocorrem sobre os sítios ácidos da alumina.

Os dados termodinâmicos dos componentes presentes foram calculados utilizando-se o banco de dados programa Aspen. Foram obtidas as entalpias e constantes de equilíbrio das reações estudadas bem como curvas de concentrações de equilíbrio em função da temperatura.

Os resultados experimentais foram utilizados para obter um modelo empírico, baseado em funções racionais, que relaciona a seletividade à reação de produção de aromáticos com a temperatura e velocidade espacial. Um modelo fenomenológico da taxa de reação baseado em Hougen- Watson foi construído e comparado com os dados obtidos em bancada. Ambos modelos mostraram-se eficientes na previsão dos valores das variáveis resultado procuradas.

ABSTRACT

Catalytic Reforming is a process of great interest to the petrochemical industry for the production of aromatic compounds that are raw material to the manufacture of plastics, elastomers and resins.

The catalytic reforming reaction of n-octane was studied in a Berty type reactor with internal recycle aiming on the maximization of xylenes and ethylbenzene. A totally automated unity for catalytic evaluation was built to estimate the effect of the operation conditions over the reaction selectivity to these compounds.

The reaction products were analyzed on-line by gas chromatography. A mass spectrometer detector was used to determine the compounds of difficult identification. It was also tested the operation limits of the internal recycle reactor to conduct the work in a perfect mixture regime and minimize the interference of heat and mass transfer over the reaction rate.

This reaction was promoted by an unbalanced bifunctional catalyst containing platinum and rhenium, sulfided and deposited on chlorided γ -alumina. The basic characterization of this catalyst was made; it was found a metal content of 0.22% of platinum, 0.44% of rhenium, and 1.1% of chloride. The metal sites are responsible for the hydrogenation and dehydrogenation of the paraffins and for the naphthenes formation. The chloride allows the desired acidity to promote the isomerization reactions that occurs over the acid sites of the alumina.

The thermodynamic data of the components present were calculated using the data bank of Aspen software; enthalpies and equilibrium constants of the reactions studied were obtained, as well as the equilibrium concentration curves as a function of temperature.

The experimental results were used to obtain an empirical model based on the rational functions that relates selectivity for the aromatics production reactions with temperature and space velocity. A phenomenological model of the reaction rate based on Hougen-Watson was built and compared to the data obtained in bench scale. Both models showed to be efficient to estimate the result values of the variables investigated.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

A Reforma Catalítica é um dos principais processos das indústrias petroquímicas e de refinação de petróleo. Sua função original, na indústria petrolífera, era aumentar o número de octanas de naftas de médio peso molecular, adequando-as para serem usadas como combustíveis. A nafta média é constituída basicamente de compostos de hidrocarbonetos com 70% de parafinas que são hidrocarbonetos saturados, 25% de naftênicos que são hidrocarbonetos cíclicos e 5% de aromáticos que se caracterizam pela presença do anel benzênico. Sua transformação se dá através de reações de isomerização de parafinas lineares de baixa octanagem em iso-parafinas, desidrociclicização de parafinas e desidrogenação de naftênicos a aromáticos de elevados números de octanas. A aplicação do processo foi posteriormente expandida para a petroquímica com o objetivo de produção exclusiva de compostos aromáticos tais como benzeno, tolueno e xileno (BTX) que são matérias primas nas indústrias petroquímicas de segunda geração que fabricam plásticos, elastômeros, resinas, etc. O hidrogênio é um co-produto de reação de alto valor comercial que pode ser usado em processos de hidrogenação na própria indústria petroquímica.

O mercado de combustíveis representa 80% das plantas de reforma existentes, que somam mais de duas mil plantas operando em todo o mundo, sendo o restante voltado para a petroquímica. A literatura, buscando atender aos anseios desta indústria, vem apresentando inúmeros estudos sobre a reforma catalítica. Entretanto, no passado, esses estudos ficaram limitados aos hidrocarbonetos C5 a C7 que tinham maior interesse no mercado de gasolina de alta octanagem. As refinarias de combustíveis buscavam produzir os aromáticos, tais como o benzeno e o tolueno, pois estes compostos possuem o mais alto índice de octanas entre os hidrocarbonetos. Atualmente, com as restrições provocadas pelas exigências ambientalistas, os estudos do processo voltam-se, principalmente, para as reações de isomerização das parafinas que melhoram a octanagem sem, no entanto, provocar maiores danos à saúde. Poucos estudos foram encontrados sobre a aromatização dos hidrocarbonetos C8.

A Copene é uma indústria petroquímica localizada em Camaçari, Bahia, e é única produtora de para-xileno do mercado nacional. No momento ela está duplicando sua produção deste composto, tendo projeto para atingir quatro vezes a atual capacidade até o final da década. A empresa vem, então, buscando seletivar a produção de aromáticos na planta de reforma visando a maximização da produção de xilenos em detrimento do benzeno cujo mercado tende a se retrair devido aos acordos internacionais de proteção ambiental que pretendem eliminá-lo da formulação da gasolina (o benzeno apresenta características cancerígenas que o tornam fortemente nocivo à saúde humana).

A motivação do presente estudo resultou do interesse, por parte da Copene, pela aromatização seletiva dos hidrocarbonetos C₈, devido às vantagens estratégicas de se manter o monopólio do mercado interno de produção de para-xileno. Com base nesta motivação, o objetivo principal do trabalho foi estudar em uma unidade de bancada as reações de aromatização de parafinas C₈ visando sua aplicação na maximização da produção de xilenos.

Os aspectos gerais das reações químicas envolvidas na reforma catalítica são bem conhecidos: Gates e Schmit (1979), West (1987) e Ako et al (1988). Constantes de equilíbrio, velocidades de reação e influência dos fenômenos de transporte sobre a taxa têm sido bastante estudados para hidrocarbonetos puros com 6 ou 7 átomos de carbono em diversos tipos de catalisadores: De Pauw e Froment (1975), Lafyatis et al (1994) e Haizmann et al (1995). Os licenciadores de tecnologia recomendam condições de operação dos reatores, predizem a distribuição dos produtos e contribuem na solução dos problemas relativos aos catalisadores. Entretanto, as simulações do processo reacional considerando as interações entre componentes e velocidades relativas de reação são, segundo Little (1985), mantidas em segredo desde que a assistência técnica também é comercializada.

Avaliar os dados encontrados na literatura é difícil desde que são obtidos com diferentes catalisadores, com atividades relativas e propriedades físicas desconhecidas. A nafta contém centenas de componentes competindo entre si pelos sítios ativos e com reatividades diferentes. Estas características tornam os dados publicados sem grande aplicabilidade para avaliações de casos específicos.

Dentre as metas intermediárias a serem primeiramente alcançadas visando atingir o objetivo global destacam-se o conhecimento da termodinâmica das reações, o entendimento dos mecanismos reacionais e a aplicação de modelos matemáticos que espelhem a realidade cinética do sistema.

As informações de equilíbrio químico para as reações presentes no processo de reforma são muito úteis para buscar um índice de eficiência comparativo ("benchmark"). Essas e outras informações de cunho termodinâmico não são facilmente encontradas na literatura. Normalmente as citações de dados referem-se a projetos contratados por indústrias e têm caráter reservado. Programas computacionais, com base termodinâmica, são disponíveis no mercado. Conforme Kulgemam (1976), estes programas permitem o cálculo das concentrações e constantes de equilíbrio dos compostos presentes no meio reacional baseados na minimização da energia de Gibbs. Os cálculos são feitos à partir dos calores de formação, componente por componente existentes em seus bancos de dados. Para um dado catalisador, a concentração das espécies presentes nas condições de processo do sistema reacional é limitada pelas condições de equilíbrio termodinâmico.

A otimização do processo de reforma catalítica passa pela modelagem cinética das reações. A aplicação industrial desse estudo envolve a previsão de produção dos principais efluentes do reator em função da temperatura e vazão de carga. Normalmente, na indústria, as demais variáveis de processo estão controladas, isto é, a pressão do sistema, a massa e a composição do catalisador são mantidas constantes. Nesta situação modelos empíricos de maior robustez e praticidade podem ser de grande utilidade.

O modelo fenomenológico da reação, entretanto, é de grande importância para o entendimento global do processo. O modelo de Langmuir, Hinshelwood, Hougen e Watson (L-H-H-W) tem sido muito utilizado por Froment e Hosten (1981), Marin e Froment (1982) e Van Trimont et al (1988) para modelar as reações na área de petroquímica e particularmente as de reforma de hidrocarbonetos C6 e C7.

Nos próximos capítulos são apresentados os aspectos relativos aos processos e licenciadores de reforma catalítica, discutidas as diversas reações do sistema complexo existente e a influência das variáveis de operação sobre cada uma delas e sobre a desativação do catalisador. A cinética é estudada e são avaliados os modelos existentes e as propostas de mecanismo reacional. A escolha do melhor reator para o levantamento de dados cinéticos é feita considerando os dados publicados para sistemas reacionais similares. Os dados de equilíbrio são levantados visando buscar as informações sobre as restrições termodinâmicas relativas a cada componente na reação. Os procedimentos experimentais e descrição dos materiais e métodos utilizados para a aquisição de dados são apresentados e, finalmente, os resultados obtidos são mostrados. Esses resultados estão explicitados em um modelo matemático empírico de aplicação simples e fácil utilização no meio industrial e, em um modelo fenomenológico rigoroso que relaciona os aspectos cinéticos, termodinâmicos e fenômenos de adsorção presentes no sistema reacional sólido, líquido e gasoso do processo de reforma catalítica. Estes modelos permitem, em princípio, a otimização do sistema tendo como foco a maximização da produção de aromáticos C8, que é o objetivo aplicado deste trabalho. Como ganho científico, podemos somar o conhecimento agrupado dos diversos estudos publicados sobre as reações e processo de reforma catalítica e o conhecimento gerado através dos estudos experimentais e avaliação crítica dos resultados obtidos especificamente para a reação dos hidrocarbonetos C8 ainda não disponíveis na literatura.

CAPÍTULO II

A REFORMA CATALÍTICA

Neste capítulo foram considerados os aspectos gerais relativos aos licenciadores e processos industriais existentes, suas características principais e com mais detalhe o processo de reforma da planta da Copene. O estudo dos diversos processos traz subsídios para o entendimento das reações que ocorrem em cada reator. As reações químicas são apresentadas uma a uma, avaliadas suas importâncias relativas na composição do produto bem como suas influências sobre a desativação do catalisador. Também são analisados os dados de literatura relativos aos efeitos da condição de operação sobre essas reações

A discussão detalhada em sub-ítem dos aspectos considerados neste capítulo é relevante desde que agrupa em um só trabalho uma gama de conhecimentos dispersos na literatura. Essas informações são analisadas e são feitas considerações que contribuem no entendimento do sistema de reações químicas tão complexo como o de reforma catalítica.

II.1 - ASPECTOS RELATIVOS A PROCESSOS E LICENCIADORES

O estudo e avaliação dos processos existentes é importante, desde que através dele podemos entender as soluções encontradas pelos licenciadores de tecnologia para favorecimento das reações de aromatização.

West (1987) considera dois sistemas distintos de processamento de nafta para a reformação catalítica. O mais usado é o sistema semiregenerativo, caracterizado pela operação contínua em longos períodos com eventuais paradas para regeneração "in situ" do catalisador. O segundo, mais moderno, é o sistema contínuo, caracterizado pela presença de um regenerador contínuo do catalisador. Este processo permite operar em condições de maior severidade durante todo o tempo da campanha já que o catalisador não apresenta sintomas de desativação por coque presentes no sistema semiregenerativo.

Dois processos de reformação contínua são licenciados atualmente: o da UOP (Universal Oil Products) e do IFP (Institut Français du Pétrole). Segundo Ferschneider e Mège (1993), nestes sistemas há um fluxo contínuo do catalisador de um reator a outro. Após o quarto reator, o catalisador passa por um regenerador, onde o coque é queimado, e retorna ao

primeiro reator já regenerado, sem interrupção do processo produtivo. No regenerador o material é fluidizado em atmosfera de oxigênio para queima do coque e depois reduzido em atmosfera de hidrogênio reativando a superfície metálica.

Entre os vários licenciadores para o sistema semiregenerativo, Anabtawi et al (1991) citam a UOP, a Chevron, a Engelhard, a Standard Oil, o IFP, a Houdry e a Exxon como os mais conhecidos. Suas características principais são resumidamente apresentadas a seguir, de acordo com Little (1985).

- Chevron (nome comercial "rheniforming"). Primeiro a usar o catalisador bimetálico. Usa fluxo radial, reatores em série e fornos de aquecimento de carga. Primeiro também a usar um controle rígido do enxofre que é veneno sensivelmente mais forte para os catalisadores bimetálicos comparativamente ao mono metálico.
- Engelhard (nome comercial "Magnaforming"). Processo desenvolvido em conjunto com Sinclair-Baker, Atlantic Richfield e Engelhard Industries. Distingue-se, no processo, pela distribuição do hidrogênio de reciclo entre o primeiro e último reator. Usa reatores radiais para plantas petroquímicas que visam produção de BTX e reatores de fluxo axial para plantas que visam produção de gasolina. Oferece ainda a flexibilidade de uso de um reator sobressalente que permite a regeneração do catalisador sem interrupção do processo produtivo.
- Exxon (nome comercial "Powerforming"). Usa reatores axiais com baixa razão comprimento/diâmetro devido à queda vertiginosa da temperatura do sistema reacional altamente endotérmico. Tem realizado otimizações no processo, mas não licencia estes melhoramentos mantendo-os para uso interno em suas próprias plantas.
- Standard Oil (nome comercial "Ultraforming"). Reatores axiais com um equipamento sobressalente para operação cíclica. O primeiro reator contém metade da quantidade do inventário. Usa catalisadores bimetálicos. O efluente é separado por destilação recuperando o tolueno antes da etapa de extração do benzeno.

- IFP (nome comercial "Aromizing"). Disponível tanto o processo semiregenerativo como o processo contínuo. Neste último usa reatores radiais com o regenerador colocado acima dos reatores provocando queda livre do catalisador. Uma bomba especial e injetores produzem a fluidização e o transporte do catalisador de baixo para cima até o regenerador.
- Houdry (nome comercial "Houdriforming"). Processo semiregenerativo com reatores axiais. Usa dois fornos para pré-aquecimento de carga e aquecimento dos produtos dos reatores intermediários.
- UOP (nome comercial "Platforming"). Foi o primeiro a usar platina sobre alumina como catalisador. Hoje apresenta diversos tipos de bimetálicos (Pt-Re, Pt-Sn e Pt-Ge) sobre alumina. Tem o maior número de plantas licenciadas no mundo (mais de 500). Usa de 3 a 4 reatores de leito fixo em série com fluxo radial. A corrente reacional passa por fornos intercalados com os reatores para restabelecer a temperatura e velocidade apropriadas de reação. Um fluxograma simplificado do processo é apresentado na Figura II.1.

A Copene usa o processo da UOP. A unidade de reforma catalítica está incluída entre os processos da planta de aromáticos da empresa. A seguir é apresentada uma descrição do processo desde o recebimento da nafta da Refinaria Landulfo Alves (RLAM) da Petrobrás até seus produtos finais.

A nafta da refinaria é separada na unidade de fracionamento em leve, média e pesada através de três colunas de destilação. As frações leve e pesada são destinadas aos fornos de pirólise para craqueamento a eteno e propeno. A nafta média, contendo hidrocarbonetos de C6 a C8 precursores de aromáticos, segue para as unidades de hidrotratamento e de reforma catalítica.

Na unidade de hidrotratamento a nafta média passa por um reator contendo catalisadores de cobalto-molibdênio e níquel-molibdênio sobre alumina para retirada de compostos de enxofre e outros hetero-átomos que são venenos para os catalisadores de platina. O produto líquido desta unidade é a carga da reforma.

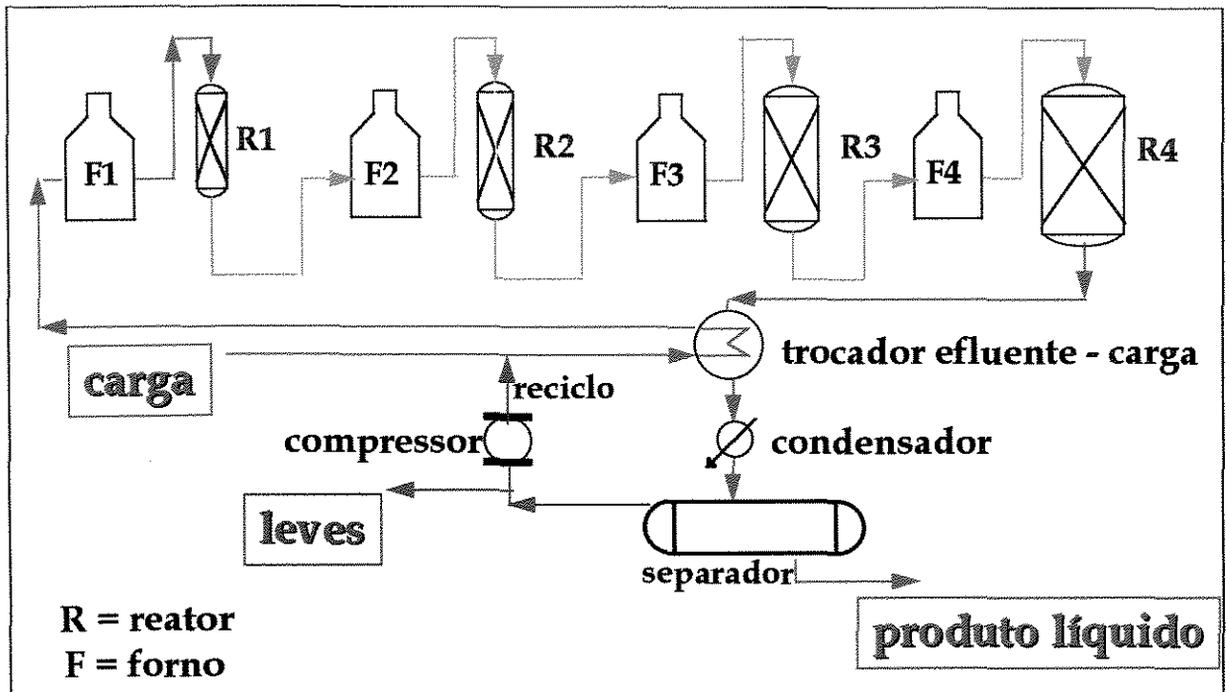


Figura II. 1 - Desenho esquemático do processo de Reforma Catalítica da Copene.

A bomba de carga da unidade de reforma catalítica transfere o produto do hidrotreatamento diretamente para os tubos do trocador de calor carga-efluente onde é pré-aquecido pelo efluente do último reator da reforma. O hidrogênio oriundo do compressor de reciclo é adicionado à carga de nafta antes do pré-aquecimento. Após o trocador, uma bomba dosadora injeta água e cloreto orgânico na carga combinada de hidrogênio e nafta para manter a acidez da alumina do catalisador.

Esta corrente é então aquecida até a temperatura de reação no primeiro forno da reforma e entra no primeiro reator da unidade que é radial de fluxo centrípeto descendente. Neste reator ocorrem as reações de aromatização de naftênicos, altamente endotérmicas que diminuem a temperatura do fluido e conseqüentemente a velocidade de reação. Esta corrente, parcialmente aromatizada, alimenta o segundo forno e então o segundo reator e assim progressivamente nos fornos e reatores subseqüentes até o quarto reator. Os reatores têm tamanhos diferentes sendo os primeiros menores devido às reações mais endotérmicas que acontecem ali provocando a rápida queda da temperatura e da conversão.

O efluente do quarto reator passa pelo lado do casco dos trocadores de calor carga-efluente cedendo calor à carga e segue para os condensadores e separadores de produto onde troca calor com água tratada separando-se nas fases líquida e gasosa.

Parte da fase gasosa é reciclada pelo compressor de gás de reciclo para a corrente de alimentação e a outra parte segue para um outro compressor fornecendo hidrogênio para outras unidades do complexo de aromáticos. Este hidrogênio tem pureza em torno de 75% em mol.

A fase líquida, contendo os aromáticos, segue para as unidades de fracionamento e extração. Os hidrocarbonetos C₅⁻ são separados na coluna depentanizadora voltando para a unidade de fracionamento de nafta e daí para os fornos de pirólise junto com a nafta leve. Os hidrocarbonetos C₆ e C₇ são separados numa deheptanizadora seguindo para as unidades de extração e fracionamento de aromáticos que separam o benzeno e o tolueno. Os hidrocarbonetos C₈⁺ seguem para as fracionadoras de xilenos onde são produzidos o orto-xileno e C₉ aromáticos. O para-xileno é separado por adsorção em peneira molecular e o meta xileno é isomerizado juntamente com o etil benzeno a para e orto xilenos que voltam ao sistema de separação.

II.2 - AS REAÇÕES DE REFORMA CATALÍTICA

A nafta média que compõe a carga dos reatores de reforma catalítica é constituída basicamente de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Sua função na indústria petroquímica é a de transformar as parafinas e naftênicos em compostos aromáticos que têm maior valor agregado. Uma composição típica da carga e do efluente da unidade industrial é apresentada na tabela II.1.

Tabela II. 1 - Composição típica da carga e efluente dos reatores da reforma catalítica.

Composição	Carga (% p/p)	Produto (% p/p)
parafinas	70	20
naftênicos	25	~ 0
aromáticos	5	55
parafinas leves (C₅⁻)	-	25

Verifica-se a facilidade de conversão dos naftênicos bem como a dificuldade de conversão das parafinas que são parte aromatizadas, parte craqueadas a parafinas mais leves de pouco interesse comercial enquanto uma outra quantidade permanece sem reagir.

Devido à diversidade de compostos presentes na nafta, os trabalhos experimentais que estudam este sistema (Parera e Beltramini- 1988) usam compostos modelos como carga exemplificando o complexo conjunto de componentes da nafta e agrupamentos de compostos de características semelhantes na avaliação dos produtos formados pelas várias reações que ocorrem simultaneamente no processo.

A seguir descrevemos, com detalhes as reações que ocorrem no sistema, exemplificadas pela reação de transformação do agrupamento de hidrocarbonetos com 6 átomos de carbono.

As principais reações são:

- isomerização e desidrogenação de naftênicos
- isomerização e desidrociclicização de parafinas

- isomerização, dealquilação e desproporcionamento de aromáticos
- hidrocraqueamento de parafinas e naftênicos
- formação de coque sobre o catalisador

Estas reações envolvem interações dos hidrocarbonetos constituintes da nafta no catalisador bifuncional contendo o metal disperso sobre a alumina acidificada. Segundo Ayo e Susu (1988), as reações catalisadas pela alumina tem como característica a presença do íon carbônio e são principalmente reações de isomerização. As reações catalisadas pelo metal são de desidrogenação e ciclização de parafinas e de desidrogenação de naftênicos até a formação do anel aromático.

Conforme Apestequia et al. (1982), as reações de craqueamento e formação de coque diminuem o rendimento de produtos líquidos bem como a vida útil do catalisador sendo, portanto, indesejáveis. Seu controle é fundamental do ponto de vista econômico.

A seguir, para melhor esclarecimento, são apresentadas e discutidas cada uma das reações acima.

II.2.1 - Isomerização e desidrogenação de naftênicos

Alquilciclopentanos são hidrocarbonetos saturados com 5 átomos de carbono no anel. Estes naftênicos são parcialmente desidrogenados a alquilciclopentenos e alquilciclopentadienos (insaturados) mas são incapazes de formar aromáticos sem que primeiro ocorra a isomerização e formação de alquilciclohexanos que são naftênicos com 6 átomos de carbono no anel.

A aromatização do ciclohexano e alquilciclohexanos são reações de desidrogenação de grande importância para a reforma catalítica pois ocorrem rapidamente tendo como produtos os aromáticos. Estes naftênicos são desidrogenados rapidamente sobre a platina produzindo benzeno e alquilbenzenos.

Exemplos destas reações são, respectivamente:

- Isomerização de naftênicos



- Desidrogenação de naftênicos



Segundo Sinfelt e Hurwitz (1960), a isomerização dos naftênicos com 5 átomos de carbono no anel para 6 átomos é mais lenta e prejudicada pelo equilíbrio termodinâmico, sendo ainda mais difícil para os hidrocarbonetos mais leves. A 482 °C somente 7% dos naftênicos C6 presentes no equilíbrio é ciclohexano, entretanto para os naftênicos C8 a presença dos alquilciclohexanos chega a 85 %. De acordo com este autor, este equilíbrio explicaria a maior dificuldade de aromatização do hidrocarboneto C6 que o hidrocarboneto C8.

A pressão não afeta o equilíbrio de isomerização dos naftênicos mas tem grande efeito sobre a relação aromático/naftênico. Menores pressões favorecem a produção de aromáticos mas provocam também reações indesejáveis de formação de coque que desativam o catalisador.

O aumento da temperatura aumenta a taxa de reação e a quantidade de aromáticos no equilíbrio como era de se esperar para reações endotérmicas. A aromatização ocorre quase exclusivamente sobre o sítio metálico. Segundo Sinfelt e Hurwitz (1960), a reação de desidrogenação de metilciclohexano é de ordem zero em relação ao metilciclohexano e ao hidrogênio a temperaturas menores que 373°C. Sob estas condições a etapa limitante é a dessorção de tolueno formado.

Para Germain (1969), o mecanismo de desidrogenação do ciclohexano envolve a adsorção no metal com simultânea dissociação de 6 átomos de hidrogênio resultando na formação de uma estrutura aromática ligada através de interações de elétrons do hidrocarboneto com orbitais "d" do metal.

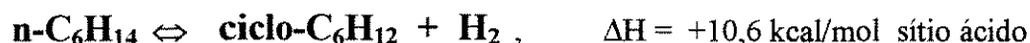
II.2.2 - Isomerização e desidrociclicização de parafinas

As n-parafinas, hidrocarbonetos saturados lineares, podem ser isomerizadas a isoparafinas ou desidrociclicizadas a naftênicos indo, então, a hidrocarbonetos aromáticos. Alquilciclopentanos e alquilciclohexanos são encontrados como intermediários na aromatização de n-parafinas. Exemplos dessas reações estão representados a seguir.

- Isomerização de parafinas



- Desidrociclicização de parafinas



Como para os naftênicos, a reação de isomerização das parafinas não sofre influência direta da pressão mas o equilíbrio é deslocado para a formação de aromáticos em menores pressões. Temperaturas elevadas favorecem a formação de aromáticos. Seu limite máximo é limitado pela estabilidade do catalisador e pelo aumento da taxa de reações laterais indesejáveis. Estas reações são as mais importantes do processo de reforma catalítica principalmente devido ao alto teor de parafinas na nafta.

A isomerização normalmente ocorre sobre o sítio ácido mas, também pode ocorrer sobre o sítio metálico. Quando há adsorção sobre o metal, dois átomos de carbono adjacentes são envolvidos resultando em uma espécie olefínica adsorvida. A dessorção produz uma olefina em fase gasosa que é desorvida e rapidamente protonada sobre a superfície ácida produzindo um íon carbônio secundário. O rearranjo, segundo Gates e Schmidt (1979), ocorre com a formação da ligação do carbono da extremidade da molécula com o íon carbônio, formando uma espécie terciária que é em seguida hidrogenada.

Por outro lado, quando a parafina é adsorvida através de carbonos não adjacentes pode ocorrer a formação de espécies cíclicas com anéis de 5 ou 6 membros. Esta reação requer que os átomos de carbono ligados à superfície sejam separados por 4 ou 5 átomos e que estejam ligados a sítios ativos vizinhos. Estes intermediários cíclicos que provocam a

isomerização das parafinas foram determinados e caracterizados por Dartigues e Gault (1966) e Anderson. (1987). Segundo estes autores, a formação do intermediário cíclico e a subsequente abertura do anel com a quebra da ligação C-C existente e formação de uma nova em um outro carbono é evidente em catalisadores contendo platina na superfície. Duas ligações C-H não contínuas são quebradas e o hidrocarboneto é adsorvido em dois sítios metálicos vizinhos. A dessorção pode produzir uma parafina isomerizada ou um naftênico, dependendo das condições de temperatura e pressão parcial de hidrogênio.

II.2.3 - Isomerização, dealquilação e desproporcionamento de aromáticos

- Isomerização

A isomerização ocorre nos aromáticos superiores. O grupo C8, composto de etilbenzeno, para-, orto- e meta-xilenos atinge o equilíbrio termodinâmico que favorece a formação do meta-xileno.



A reação de isomerização dos xilenos pode ocorrer via sítios ácido/metálico quando passa por um intermediário naftênico ou somente no sítio ácido sem colapso do anel aromático. O etilbenzeno isomeriza-se somente via mecanismo bifuncional com formação do intermediário.

- Dealquilação de aromáticos

A dealquilação de aromáticos torna-se importante em alta severidade de reação, provocando a formação de aromáticos de menor peso molecular. Ocorre principalmente no quarto reator que, devido ao seu tamanho, apresenta a menor velocidade espacial.



- Transalquilação de aromáticos

O desproporcionamento ou a transalquilação ocorrem em pequena intensidade e são mascarados pela reação de dealquilação. Colaboram na formação de aromáticos nas condições de equilíbrio.



II.2.4 - Craqueamento de parafinas e naftênicos

Estas reações são responsáveis pela perda da eficiência do processo. Pode ser representada por:



O craqueamento aumenta com o aumento da temperatura e pressão parcial de hidrogênio. Preferencialmente a quebra da cadeia ocorre no meio da molécula produzindo principalmente propano e butano. Quanto maior a cadeia mais facilmente ocorre craqueamento; normal parafinas são fragmentadas com maior intensidade que isoparafinas. Entretanto, os naftênicos têm mais facilidade de craquear que as parafinas. Segundo Bichara et al (1983), a reação é típica de sítios ácidos embora possa, também, ocorrer em sítio metálico.

O craqueamento do n-heptano tem como produtos principais propano e butano sendo também formados etano e pentano. A reação é muito sensível à pressão parcial de hidrogênio e ocorre pela ruptura da ligação em carbonos secundários. Conforme Parera et al (1984), o controle da reação é regido pela acidez do catalisador que é controlada pela adição de cloro e água na carga do reator. Quanto maior o teor de cloro maior a acidez e maior o craqueamento.

Quando a quebra ocorre sobre a platina o principal produto formado é o metano proveniente da retirada de um carbono alfa da parafina. A reação é conhecida como hidrogenólise. Seu mecanismo envolve a adsorção de átomos de carbono adjacentes sobre sítios metálicos vizinhos com quebra da ligação carbono-carbono. Segundo Sinfelt e Hurwitz (1960), ocorre

então a desidrogenação do hidrocarboneto com formação de múltiplas ligações carbono-metal. Após a ruptura da ligação o carbono é rapidamente hidrogenado levando à formação do metano.

A reação de hidrogenólise requer alta temperatura e ocorre na superfície metálica mais ativa. Átomos de platina localizados em vértices de cristalitos são mais propensos a promover esta reação.

II.2.5 - Formação de coque

O catalisador de reforma é gradualmente desativado pelo acúmulo de coque nos poros onde se localizam os sítios ativos. O coque consiste de aromáticos polinucleares com baixa razão hidrogênio/carbono. Segundo Franck e Martino (1986), o coque seria formado por ciclização e polimerização de olefinas seguido de isomerização e desidrogenação à aromático com dealquilação de cadeia laterais. O coqueamento é maior a alta temperatura e baixa pressão de hidrogênio. Entretanto, estas também são as condições de otimização da reação de aromatização desejada.

A formação do coque é fortemente afetada pela composição da alimentação. Componentes de alto ponto de ebulição formam mais coque possivelmente porque seus derivados olefinicos são adsorvidos mais fortemente. Particularmente os aromáticos são piores devido à facilidade de condensação das diolefinas formadas durante sua adsorção.

O mecanismo de formação de coque vem sendo bastante estudado por Nam et al (1985), Barbier et al (1985), Beck e Carr (1988), Augustine et al (1989) e Pieck et al (1989). Muitos resultados importantes vêm sendo obtidos tendo como resultado a diminuição dos efeitos maléficos do coque na produção de aromáticos. Os novos catalisadores bimetálicos e aluminas com características especiais têm melhorado de forma impressionante a durabilidade do catalisador. De acordo com Pieck et al (1989), os atuais catalisadores de Pt-Re/Alumina suportam até 22% de seu peso em coque antes de ser necessária sua regeneração.

II.3 - VARIÁVEIS DO SISTEMA REACIONAL

Dentre as variáveis que controlam a atividade do catalisador, as normalmente usadas no controle do processo são: temperatura, pressão, relação hidrogênio/hidrocarboneto (H_2/HC), relação água/cloro que mantém a acidez do suporte, sulfeto no catalisador que é usado para apassivação do metal evitando coqueamento rápido e a velocidade espacial (WHSV) que é definida como a relação entre vazão mássica de carga líquida e a massa de catalisador.

Desejando-se manter a produção é necessário um acréscimo gradual na temperatura para compensar a perda de atividade pelo recobrimento dos sítios ativos por coque. A composição da carga é de difícil controle desde que a nafta tem origem em petróleos de diferentes regiões e características. Vários estudos tem sido encontrados na literatura avaliando a influência de cada uma destas variáveis. Estes estudos são descritos a seguir levando em consideração a variável em questão. Entre eles citamos os de Fígoli et al (1982 e 1984), Parera et al (1988) e Shum et al (1987).

II.3.1 - Pressão e relação hidrogênio/hidrocarboneto

A influência da pressão e da relação H_2/HC sobre a formação de coque foi estudada por Fígoli et al (1982) em um reator integral de bancada visando produtos de alta octanagem. O teste foi dividido em três etapas sendo a primeira e a última em condições de operação normais para a máxima produção. Na segunda etapa foi realizada uma desativação forçada através de variações da pressão total e relação H_2/HC . Os resultados estão sumarizados na Tabela.II.2.

Verifica-se perda de atividade do catalisador à medida que a pressão diminui, na etapa de desativação forçada. Há diminuição da octanagem e da produção de aromáticos. O teor de carbono no catalisador (coque) aumenta com a queda da pressão. Também a formação de metano relativa aos outros produtos de craqueamento diminui indicando diminuição da atividade de hidrogenólise.

Tabela II. 2 - Influência da pressão sobre a reforma (Figoli et al - 1982). Avaliação após desativação por diminuição da pressão. P_T inicial = 30 atm.

pressão	%carbono	Δ RON	Δ (%aromático)	Δ (η C ₅₊)	Δ (C ₁ /C ₁ +C ₂ +C ₃)
2	4,00	-10,19	-13,6	1,63	-0,016
5	2,34	-7,46	-8,28	1,94	-0,026
7,5	0,081	-5,16	-6,81	3,00	-0,035
10	0,66	-4,28	-5,50	3,14	-0,046
15	0,60	-2,65	-2,32	4,70	-0,075
20	0,54	-1,75	-1,65	8,13	-0,103

onde:

%carbono = percentagem de carbono no catalisador

Δ RON = variação da octanagem no produto após desativação

Δ (%aromático) = variação do teor de aromáticos

Δ (C₁/C₁+C₂+C₃) = variação da relação (metano / (leves C1 a C3))

Δ (η C₅₊) = variação do rendimento líquido

Foram propostas correlações entre os indicativos de desempenho da reação. A melhor correlação entre a percentagem de carbono (%C) e a pressão (P) foi:

$$\%C = 7,71 P^{-0,96} \quad (\text{II-1})$$

As relações entre a octanagem (Δ RON) e o teor de coque e pressão encontrada foram:

$$\Delta\text{RON} = 2,50 e^{(0,39/\%C)} \quad (\text{II-2})$$

$$\Delta\text{RON} = 11,76 e^{(-0,98P)} \quad (\text{II-3})$$

A análise termo diferencial (DTA) do coque formado indicou duas diferentes zonas de combustão. A primeira entre 123 e 369 °C e a segunda entre 369 e 555°C. Pressões abaixo de 7,5 atm produziram grande variação na natureza do coque. Nestas pressões o coque formado era queimado a mais altas temperaturas indicando ser mais estável e difícil de eliminar.

Foi também estudada a influência da relação H_2/HC sobre a performance do catalisador. A Tabela II.3 e as equações II.4 a II.6 apresentam os resultados.

$$\%C = 4,72(H_2/HC)^{-1,21} \quad (II-4)$$

$$\Delta RON = 3,05 e^{0,44(\%C)} \quad (II-5)$$

$$\Delta RON = 11,88 (H_2/HC)^{-0,67} \quad (II-6)$$

Tabela II.3 - Influência da relação H_2/HC no processo de reforma (Fígoli et al - 1982). P = 10 atm.

H ₂ /HC	%carbono	ΔRON	Δ(%aromático)	Δ(ηC ₅₊)	Δ(C ₁ /C ₁ +C ₂ +C ₃)
2	2,38	-8,31	-14,20	1,78	-0,018
3	1,00	-5,30	-6,70	2,50	-0,039
4	0,66	-4,28	-5,50	3,14	-0,046
8	0,38	-3,20	-4,93	5,40	-0,080

Verifica-se que o efeito da diminuição da relação H_2/HC é idêntico ao da diminuição da pressão total. A queda da relação H_2/HC aumenta a taxa de formação de coque gerando perda de octanagem e de produção de aromáticos.

Os dados de DTA indicaram que a formação de coque de difícil combustão aumentava significativamente quando a relação molar H_2/HC era menor que 3, podendo este número ser considerado como limite mínimo de operação da unidade.

II.3.2 - Teor de cloro, enxofre, e metais no catalisador

O efeito do rênio e do enxofre no catalisador bimetálico sobre as reações de reformação tem sido estudado por Rek et al (1989), Scelza et al (1987), Shum et al (1987) e Grau et al (1988b). Entre as explicações para as funções destes elementos têm sido propostas por exemplo: a influência do rênio na diminuição da deposição de coque sobre o metal; Sua influência na aceleração do fenômeno de "spillover" do hidrogênio e seus efeitos sobre a seletividade; a função de âncora prevenindo sinterização da platina durante a queima do coque; e sua forte preferência à formação de compostos com enxofre liberando a platina para a reação desejada.

O comportamento do catalisador bimetálico Pt-Re é bastante afetado pela apassivação da superfície metálica com enxofre. Enquanto no catalisador não sulfetado a reação de hidrogenólise é preponderante, após sulfetação as reações de isomerização são privilegiadas. Os catalisadores sulfetados apresentam maior atividade, seletividade à aromatização e estabilidade (Tabela II.4).

Tabela II.4 - Efeito do enxofre sobre as reações de reforma (Rek et al - 1989). Condições de operação. P=1 bar, T= 500°C, H₂/HC = 11 (Pt) , H₂/HC=8 (Pt-Re), Vel. espacial = 6 l/h g_{cat}. cr = craqueamento is + ci = isomerização + ciclização dhc = deshidrociclização

metal sobre catalisador	carga tipo	conversão total (%)	seletividade			rendimento		
			S _{cr}	S _{is+ci}	S _{dhc}	R _{cr}	R _{is+ci}	R _{dhc}
Pt/Al ₂ O ₃	n-C ₆	32	30	44	26	9,6	13,2	8,3
Pt(S)/ Al ₂ O ₃	n-C ₆	26	26	50	24	6,8	13,0	6,2
Pt-Re Al ₂ O ₃	n-C ₆	17	42	29	29	7,1	4,9	4,9
Pt-Re(S)/ Al ₂ O ₃	n-C ₆	24	20	60	30	4,8	14,4	4,8
PtRe/ Al ₂ O ₃	n-C ₇	28	30	40	30	8,4	11,2	8,4
Pt-Re(S)/ Al ₂ O ₃	n-C ₇	41	17	46	37	7,0	18,9	15,2

A formação da liga entre os átomos de platina e rênio foi proposta por Scelza et al (1987), como resultado de suas análises por TPR. A possibilidade de segregação do Re durante a preparação do catalisador é discutida. A Pt, quando sozinha, se reduz a temperatura entre 200°C e 300°C enquanto no caso do rênio a temperatura de redução atinge 600°C. A liga formada resultante da impregnação dos dois metais apresenta temperatura de redução em torno de 300°C.

A formação da liga também é apresentada por Shum et al (1987) para explicar o comportamento distinto de catalisadores co-impregnados com misturas físicas de Pt/Alumina e Re/Alumina. A atividade do catalisador que contém a liga é um pouco maior que do catalisador preparado com os metais segregados. Além disso as seletividades ao craqueamento e à isomerização/ciclização são menores para o catalisador co-impregnado que apresenta maior hidrogenólise (Tabela II-5).

Tabela II. 5 - Efeito do metal sobre as reações de reforma catalítica. Condições de operação. P=1,5 MPa, T= 770 K, H₂/HC = 11(mol/mol), WHSV=11 (Pt+Re) e 17 (PtRe). (Shum et al - 1987) .

metal do catalisador (metal/Al ₂ O ₃)	tempo de reação (horas)	conversão (% mol)	seletividade			relação C ₁ /C ₃
			S _{cr}	S _{is+ci}	S _{dhc}	
Pt + Re	2	38	23	72	5	1
Pt + Re	10	28	21	74	5	1
Pt-Re	2	41	45	53	2	3
Pt-Re	10	30	33	65	2	2

O teor de cloro no catalisador é um dos principais fatores que controlam a função ácida. Cloro em excesso significará maior acidez levando a reações indesejáveis de craqueamento e rápido coqueamento. A sua falta reduzirá as taxas das reações de isomerização e ciclização que ocorrem nos sítios ácidos diminuindo a produção de aromáticos.

Vários trabalhos, tais como os de Bishara et al (1983 e 1984), Castro et al (1983), Verderone et al (1986) e Grau et al (1988a), apresentam formas de controlar o teor de cloro no catalisador. Soluções têm sido propostas para importantes questões tais como: Como o teor de cloro no catalisador varia nas etapas de regeneração e de operação da unidade reacional? Que quantidade de cloro deve ser injetado no catalisador de forma a otimizar a acidez visando as reações desejadas? Que variáveis de operação influenciam o lixiviamento do cloro? Entretanto, o controle da relação água/cloro continua sendo um dos maiores desafios para a otimização do processo industrial de reforma.

Estudando a perda de cloreto nas várias etapas do processo, Bichara et al (1983) encontraram valores de 8 a 10% na etapa de calcinação e entre 20 e 24% na etapa de redução em um catalisador Pt-Ir/Alumina. A perda de cloro devida a calcinação poderia ser devida à decomposição de sais de cloro a alta temperatura bem como pela formação de HCl que se desprenderia. Na etapa de redução, a formação de água oriunda da redução dos óxidos metálicos produziria o HCl, fato este, confirmado por ESCA. Também durante o período de reação a umidade presente na carga do reator causaria um gradual lixiviamento do cloro do catalisador. A Tabela II-6 mostra este efeito sobre a produção de aromáticos.

Tabela II. 6 - Ação da umidade na nafta no lixiviamento do cloro do catalisador e seu efeito sobre o desempenho do catalisador (Bichara et al - 1983). T = 490 °C, P = 12,5 atm, H₂/HC = 7, WHSV = 1,6

Umidade total na nafta (ppm)	Perda de Cloro (% p/p)	Rendimento em C ₅₊ (% p/p)	Aromáticos no C ₅₊ (% p/p)	(%) Aromáticos relativo à carga
0	7,8	79,6	76,5	60,8
32	13,4	82,8	73,2	57,6
100	18,2	81,0	64,3	52,0
200	31,0	80,5	63,0	50,7
300	39,0	80,1	63,1	50,5

O mesmo efeito é observado quando há injeção de cloro na carga (Tabela II-7). Segundo Castro et al (1983), a melhor relação água/cloro encontrada foi 5/1. Uma equação para prever o teor de cloro no catalisador baseada nas condições de carga foi apresentada.

$$\text{Cl}_{\text{cat}} (\% \text{p/p}) = 0,438 (\text{Cl}_{\text{carga, ppm}})^{0,17} (\text{H}_2\text{O}_{\text{carga, ppm}})^{0,1} \quad (\text{II-7})$$

Tabela II. 7 - Efeito da adição de cloro à nafta (Castro et al - 1983). T = 490 °C, P = 12.5 atm, H₂/HC = 7, WHSV = 1.6

Umidade total na nafta (ppm)	Cloro na nafta (ppm)	Rendimento em C ₅₊ (% p/p)	(%) Aromáticos relativo à carga	Formação de coque (% p/p)
100	0	80,0	55,6	3,95
100	20	76,6	56,2	3,96
100	40	73,0	53,9	5,44
100	60	70,1	50,9	5,77

Verderone et al (1986) estudaram o efeito do teor de cloro em catalisadores de Pt/alumina e Pt-Re/alumina e verificaram que quanto mais alta a acidez no catalisador bimetálico e no monometálico maior a taxa da reação de hidrocraqueamento. Entretanto, o catalisador de Pt-Re produzia menor coqueamento. Ele relacionou este fato à maior taxa de reação de isomerização do metilciclopentano (MCP) a ciclohexano (CH) e daí a benzeno. Sabe-se que o MCP é um dos principais precursores do coque. Caso não haja a isomerização à CH, o

MCP pode desidrogenar-se sucessivamente até a formação de depósitos carbonosos. Este mecanismo é apresentado (Figura II.2) por Schafer e Hofer (1990). Os sítios ácidos são representados por Y e os metálicos por X. A etapa lenta é a transformação do naftênico de anel com 5 átomos de carbono no naftênico com 6 átomos.

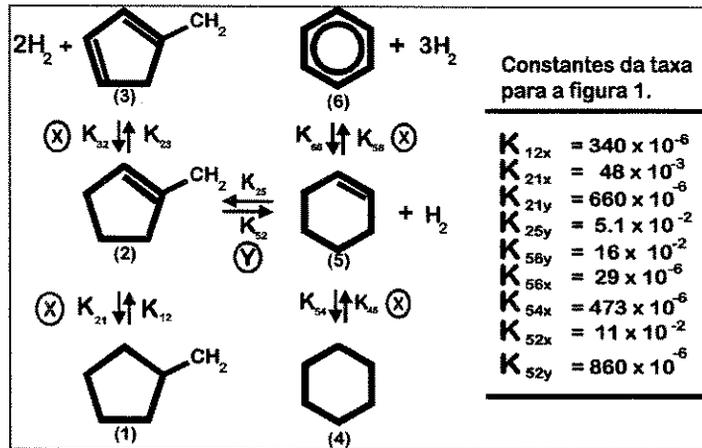


Figura II. 2 - Mecanismo de isomerização e aromatização do naftênico.(Shafer e Hofer -1990)

Grau et al (1987) desenvolveram correlações empíricas para estimativa do teor de cloro no catalisador de Pt-Re/alumina baseado no tipo de nafta e produtos obtidos na reformação. Sendo o teor de cloro função do tipo de alumina usada e portanto da área superficial, foi encontrado uma concentração ideal de $4,5 \times 10^{-5} \text{ gCl} / \text{m}^2$ de superfície. Uma correlação empírica bastante elaborada relacionando a percentagem de cloro no catalisador e a produção de gasolina foi apresentada (equação II.8).

$$\begin{aligned}
 Cl(\%p / p) = & x_1 \left(\frac{\%P}{\%N} \right)^{x_2} + \exp(x_3 \Delta RON) \left[x_4 \left(\frac{\eta_{aro}}{\eta_{C_{5+}}} \right)^{x_5} \right] + \\
 & + \exp(x_3 \Delta RON) \left[x_6 \left(\frac{\%G}{\eta_{C_{5+}}} \right)^{x_7} + x_8 \left(\frac{PD}{\eta_{C_{5+}}} \right)^{x_9} + x_{10} \left(\frac{C_3 + C_4}{C_1} \right)^{x_{11}} \right] \quad (II-8)
 \end{aligned}$$

onde

(%P) e (%N) = percentagem de parafina e naftênico na carga

(%G) = percentagem de gases no produto

η_{aro} e $\eta_{C_{5+}}$ = rendimento em aromático e C_{5+}

PD = % de desaparecimento de parafinas C_{5+}

C_1, C_3 e C_4 = teores destes gases no produto

x_n = coeficientes empíricos

A influência do enxofre no catalisador foi estudada em reações de nafta visando gasolina por Garetto (1992) e em reações de n-hexano, n-heptano e MCP por Wilde et al (1987), Bickle et al (1988) e Apestegua et al (1982). O enxofre funciona como apassivador da superfície metálica impedindo que haja a completa desidrogenação do hidrocarboneto até coque. A maior seletividade do catalisador pré-sulfetado é devida ao seu efeito sobre a platina que diminui a avidéz desidrogenante do metal.

Segundo Wilde et al (1987) a aromatização do n-hexano e n-heptano em catalisadores metálicos contendo enxofre ocorre diretamente pelo fechamento do anel através dos carbonos 1 e 6 e somente pequena quantidade de coque é depositada. Por outro lado, na aromatização do metilciclopentano há formação de espécies desidrogenadas tais como os metilciclopentadienos que são precursores de coque que é mais intensamente depositado. Estudando a reação do n-hexano, n-heptano e metilciclopentano sobre catalisadores de platina pura com outros metais esses autores verificaram que o enxofre diminui a taxa de reação de hidrogenólise, a produção de pesados e a atividade de dealquilação do catalisador favorecendo, por outro lado a formação de aromáticos.

Um excesso de enxofre, todavia, pode eliminar a atividade desidrogenante do metal. Segundo Apestegua et al (1982), uma pequena quantidade de enxofre é suficiente para apassar o metal mantendo suas características desidrogenantes. Ao sulfetar o catalisador o excesso pode ser eliminado pela percolação de hidrogênio a 500°C por 30 horas. O enxofre remanescente é chamado de enxofre irreversível e seu teor é de aproximadamente 0.03% p/p do catalisador.

Nos processos industriais existe uma unidade de hidrodessulfurização (HDS) antes dos reatores da reforma para impedir a contaminação excessiva do catalisador por enxofre. O catalisador é pré-sulfetado durante a regeneração e a adição de mais enxofre oriunda da carga de nafta pode envenenar o metal diminuindo a taxa de reação de aromatização. Os catalisadores monometálicos suportavam até 5 ppm de enxofre na carga, entretanto os atuais bimetálicos suportam apenas 1 ppm.

AGRADECIMENTOS:

Ao professor doutor Mário de Jesus Mendes, por sua valiosa colaboração e orientação nesse trabalho e na compreensão do aspecto de pesquisa científica aplicada aqui presente.

À COPENE, pelo apoio fornecido ao desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas Eziquiel, Jaciara e Arlindo, pela dedicação e colaboração na operação e manutenção da unidade experimental.

Ao Augusto, Jaildes e Suzana, por todo apoio na identificação cromatográfica dos compostos presentes no produto reformado, nas discussões para o entendimento do sistema reacional e escrita do trabalho.

Ao Sufredini, por toda ajuda e discussão estatística para validação dos resultados experimentais.

Ao Paulo, Zulu e Flávio, futuros engenheiro químicos, e ao Cristiano pela valiosa colaboração na utilização do programa Matlab que permitiu o ajuste dos parâmetros das equações.

Ao Ivan, Renato, Falcon e demais colegas "termodinâmicos" pela ajuda na compreensão e utilização do programa Aspen.

Aos professores Florival, José Geraldo, Letícia, Fátima, Maria do Carmo e Pereira pelos incentivos que me deram força para chegar ao final.

À Cristiane, minha esposa, na compreensão pelos muitos momentos de minha ausência na família até a conclusão do trabalho.

A todos que de alguma maneira colaboraram no desenvolvimento desse trabalho.

Índice	IV
Resumo	VI
Abstract	VII
I - Introdução	1
II - A reforma catalítica	6
II.1 - Aspectos relativos a processos e licenciadores	7
II.2 - As reações de reforma catalítica	12
II.2.1 - Isomerização e desidrogenação de naftênicos	13
II.2.2 - Isomerização e desidrociclicização de parafinas	15
II.2.3 - Isomerização, dealquilação e desproporcionamento de aromáticos	16
II.2.4 - Craqueamento de parafinas e naftênicos	17
II.2.5 - Formação de coque	18
II.3 - Variáveis do sistema reacional	19
II.3.1 - Pressão e relação H ₂ /HC	19
II.3.2 - Teor de cloro, enxofre e metais no catalisador	21
II.3.3 - Influência da qualidade da carga sobre a aromatização	27
II.3.4 - Temperatura	28
II-4 - Desativação do catalisador	29
II-5 - Avaliação global	33
III - Cinética das reações de reforma catalítica	34
III.1 - Cinética e mecanismo de reação	35
III.2 - Modelos fenomenológicos	39
III.3 - Modelos empíricos	46
III.4 - Determinação dos dados cinéticos	48
III.4.1 - Reatores tubulares	49
III.4.2 - Reatores de reciclo externo	51
III.4.3 - Reatores de mistura	52
III.4.4 - O reator Berty	54

IV - Análise da termodinâmica das reações de reforma	56
V - Materiais e métodos	67
V.1 - Unidade de avaliação catalítica	68
V.2 - Avaliação do reator Berty	73
V.3 - Caracterização do catalisador	75
VI - Resultados e discussão	76
VI.1 - Avaliação preliminar dos dados cinéticos	79
VI.2 - Modelo semi-fenomenológico do sistema de reações de reforma	90
VI.3 - Modelo empírico	94
VI.4 - Conclusões	98
VI.5 - Sugestões	98
Bibliografia	100

RESUMO

Reforma catalítica é um processo da indústria petroquímica de grande interesse comercial para produção de compostos aromáticos que são matérias primas na fabricação de plásticos, elastômeros e resinas.

As reações de reforma catalítica do n-octano foram estudadas em um reator de reciclo interno, tipo Berty, visando a maximização da produção de xilenos e etil-benzeno. Uma unidade de avaliação catalítica totalmente automatizada foi construída para avaliação dos efeitos das condições de operação sobre a seletividade da reação a esses compostos.

Os produtos de reação foram analisados em linha por cromatografia gasosa. Um detector de espectrometria de massa foi utilizado para determinar os compostos de difícil identificação. Foram também testados os limites de operação do reator de reciclo interno para condução do trabalho em regime de mistura perfeita e minimização da interferência do transporte de calor e massa sobre a taxa de reação.

Um catalisador bifuncional desbalanceado contendo platina e rênio sulfetados e depositados sobre γ -alumina clorada foi utilizado para promover a reação. Foi realizada a caracterização básica desse catalisador que continha 0,22% de platina, 0,44% de rênio e 1,1% de cloro. Os sítios metálicos são responsáveis pelas reações de hidrogenação e desidrogenação das parafinas e pela formação dos naftênicos. O cloro permite a acidez desejada para promover as reações de isomerização que ocorrem sobre os sítios ácidos da alumina.

Os dados termodinâmicos dos componentes presentes foram calculados utilizando-se o banco de dados programa Aspen. Foram obtidas as entalpias e constantes de equilíbrio das reações estudadas bem como curvas de concentrações de equilíbrio em função da temperatura.

Os resultados experimentais foram utilizados para obter um modelo empírico, baseado em funções racionais, que relaciona a seletividade à reação de produção de aromáticos com a temperatura e velocidade espacial. Um modelo fenomenológico da taxa de reação baseado em Hougen- Watson foi construído e comparado com os dados obtidos em bancada. Ambos modelos mostraram-se eficientes na previsão dos valores das variáveis resultado procuradas.

ABSTRACT

Catalytic Reforming is a process of great interest to the petrochemical industry for the production of aromatic compounds that are raw material to the manufacture of plastics, elastomers and resins.

The catalytic reforming reaction of n-octane was studied in a Berty type reactor with internal recycle aiming on the maximization of xylenes and ethylbenzene. A totally automated unity for catalytic evaluation was built to estimate the effect of the operation conditions over the reaction selectivity to these compounds.

The reaction products were analyzed on-line by gas chromatography. A mass spectrometer detector was used to determine the compounds of difficult identification. It was also tested the operation limits of the internal recycle reactor to conduct the work in a perfect mixture regime and minimize the interference of heat and mass transfer over the reaction rate.

This reaction was promoted by an unbalanced bifunctional catalyst containing platinum and rhenium, sulfided and deposited on chlorided γ -alumina. The basic characterization of this catalyst was made; it was found a metal content of 0.22% of platinum, 0.44% of rhenium, and 1.1% of chloride. The metal sites are responsible for the hydrogenation and dehydrogenation of the paraffins and for the naphthenes formation. The chloride allows the desired acidity to promote the isomerization reactions that occurs over the acid sites of the alumina.

The thermodynamic data of the components present were calculated using the data bank of Aspen software; enthalpies and equilibrium constants of the reactions studied were obtained, as well as the equilibrium concentration curves as a function of temperature.

The experimental results were used to obtain an empirical model based on the rational functions that relates selectivity for the aromatics production reactions with temperature and space velocity. A phenomenological model of the reaction rate based on Hougen-Watson was built and compared to the data obtained in bench scale. Both models showed to be efficient to estimate the result values of the variables investigated.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

A Reforma Catalítica é um dos principais processos das indústrias petroquímicas e de refinação de petróleo. Sua função original, na indústria petrolífera, era aumentar o número de octanas de naftas de médio peso molecular, adequando-as para serem usadas como combustíveis. A nafta média é constituída basicamente de compostos de hidrocarbonetos com 70% de parafinas que são hidrocarbonetos saturados, 25% de naftênicos que são hidrocarbonetos cíclicos e 5% de aromáticos que se caracterizam pela presença do anel benzênico. Sua transformação se dá através de reações de isomerização de parafinas lineares de baixa octanagem em iso-parafinas, desidrociclicização de parafinas e desidrogenação de naftênicos a aromáticos de elevados números de octanas. A aplicação do processo foi posteriormente expandida para a petroquímica com o objetivo de produção exclusiva de compostos aromáticos tais como benzeno, tolueno e xileno (BTX) que são matérias primas nas indústrias petroquímicas de segunda geração que fabricam plásticos, elastômeros, resinas, etc. O hidrogênio é um co-produto de reação de alto valor comercial que pode ser usado em processos de hidrogenação na própria indústria petroquímica.

O mercado de combustíveis representa 80% das plantas de reforma existentes, que somam mais de duas mil plantas operando em todo o mundo, sendo o restante voltado para a petroquímica. A literatura, buscando atender aos anseios desta indústria, vem apresentando inúmeros estudos sobre a reforma catalítica. Entretanto, no passado, esses estudos ficaram limitados aos hidrocarbonetos C5 a C7 que tinham maior interesse no mercado de gasolina de alta octanagem. As refinarias de combustíveis buscavam produzir os aromáticos, tais como o benzeno e o tolueno, pois estes compostos possuem o mais alto índice de octanas entre os hidrocarbonetos. Atualmente, com as restrições provocadas pelas exigências ambientalistas, os estudos do processo voltam-se, principalmente, para as reações de isomerização das parafinas que melhoram a octanagem sem, no entanto, provocar maiores danos à saúde. Poucos estudos foram encontrados sobre a aromatização dos hidrocarbonetos C8.

A Copene é uma indústria petroquímica localizada em Camaçari, Bahia, e é única produtora de para-xileno do mercado nacional. No momento ela está duplicando sua produção deste composto, tendo projeto para atingir quatro vezes a atual capacidade até o final da década. A empresa vem, então, buscando seletivar a produção de aromáticos na planta de reforma visando a maximização da produção de xilenos em detrimento do benzeno cujo mercado tende a se retrair devido aos acordos internacionais de proteção ambiental que pretendem eliminá-lo da formulação da gasolina (o benzeno apresenta características cancerígenas que o tornam fortemente nocivo à saúde humana).

A motivação do presente estudo resultou do interesse, por parte da Copene, pela aromatização seletiva dos hidrocarbonetos C₈, devido às vantagens estratégicas de se manter o monopólio do mercado interno de produção de para-xileno. Com base nesta motivação, o objetivo principal do trabalho foi estudar em uma unidade de bancada as reações de aromatização de parafinas C₈ visando sua aplicação na maximização da produção de xilenos.

Os aspectos gerais das reações químicas envolvidas na reforma catalítica são bem conhecidos: Gates e Schmit (1979), West (1987) e Ako et al (1988). Constantes de equilíbrio, velocidades de reação e influência dos fenômenos de transporte sobre a taxa têm sido bastante estudados para hidrocarbonetos puros com 6 ou 7 átomos de carbono em diversos tipos de catalisadores: De Pauw e Froment (1975), Lafyatis et al (1994) e Haizmann et al (1995). Os licenciadores de tecnologia recomendam condições de operação dos reatores, predizem a distribuição dos produtos e contribuem na solução dos problemas relativos aos catalisadores. Entretanto, as simulações do processo reacional considerando as interações entre componentes e velocidades relativas de reação são, segundo Little (1985), mantidas em segredo desde que a assistência técnica também é comercializada.

Avaliar os dados encontrados na literatura é difícil desde que são obtidos com diferentes catalisadores, com atividades relativas e propriedades físicas desconhecidas. A nafta contém centenas de componentes competindo entre si pelos sítios ativos e com reatividades diferentes. Estas características tornam os dados publicados sem grande aplicabilidade para avaliações de casos específicos.

Dentre as metas intermediárias a serem primeiramente alcançadas visando atingir o objetivo global destacam-se o conhecimento da termodinâmica das reações, o entendimento dos mecanismos reacionais e a aplicação de modelos matemáticos que espelhem a realidade cinética do sistema.

As informações de equilíbrio químico para as reações presentes no processo de reforma são muito úteis para buscar um índice de eficiência comparativo ("benchmark"). Essas e outras informações de cunho termodinâmico não são facilmente encontradas na literatura. Normalmente as citações de dados referem-se a projetos contratados por indústrias e têm caráter reservado. Programas computacionais, com base termodinâmica, são disponíveis no mercado. Conforme Kulgemam (1976), estes programas permitem o cálculo das concentrações e constantes de equilíbrio dos compostos presentes no meio reacional baseados na minimização da energia de Gibbs. Os cálculos são feitos à partir dos calores de formação, componente por componente existentes em seus bancos de dados. Para um dado catalisador, a concentração das espécies presentes nas condições de processo do sistema reacional é limitada pelas condições de equilíbrio termodinâmico.

A otimização do processo de reforma catalítica passa pela modelagem cinética das reações. A aplicação industrial desse estudo envolve a previsão de produção dos principais efluentes do reator em função da temperatura e vazão de carga. Normalmente, na indústria, as demais variáveis de processo estão controladas, isto é, a pressão do sistema, a massa e a composição do catalisador são mantidas constantes. Nesta situação modelos empíricos de maior robustez e praticidade podem ser de grande utilidade.

O modelo fenomenológico da reação, entretanto, é de grande importância para o entendimento global do processo. O modelo de Langmuir, Hinshelwood, Hougen e Watson (L-H-H-W) tem sido muito utilizado por Froment e Hosten (1981), Marin e Froment (1982) e Van Trimont et al (1988) para modelar as reações na área de petroquímica e particularmente as de reforma de hidrocarbonetos C6 e C7.

Nos próximos capítulos são apresentados os aspectos relativos aos processos e licenciadores de reforma catalítica, discutidas as diversas reações do sistema complexo existente e a influência das variáveis de operação sobre cada uma delas e sobre a desativação do catalisador. A cinética é estudada e são avaliados os modelos existentes e as propostas de mecanismo reacional. A escolha do melhor reator para o levantamento de dados cinéticos é feita considerando os dados publicados para sistemas reacionais similares. Os dados de equilíbrio são levantados visando buscar as informações sobre as restrições termodinâmicas relativas a cada componente na reação. Os procedimentos experimentais e descrição dos materiais e métodos utilizados para a aquisição de dados são apresentados e, finalmente, os resultados obtidos são mostrados. Esses resultados estão explicitados em um modelo matemático empírico de aplicação simples e fácil utilização no meio industrial e, em um modelo fenomenológico rigoroso que relaciona os aspectos cinéticos, termodinâmicos e fenômenos de adsorção presentes no sistema reacional sólido, líquido e gasoso do processo de reforma catalítica. Estes modelos permitem, em princípio, a otimização do sistema tendo como foco a maximização da produção de aromáticos C8, que é o objetivo aplicado deste trabalho. Como ganho científico, podemos somar o conhecimento agrupado dos diversos estudos publicados sobre as reações e processo de reforma catalítica e o conhecimento gerado através dos estudos experimentais e avaliação crítica dos resultados obtidos especificamente para a reação dos hidrocarbonetos C8 ainda não disponíveis na literatura.

CAPÍTULO II

A REFORMA CATALÍTICA

Neste capítulo foram considerados os aspectos gerais relativos aos licenciadores e processos industriais existentes, suas características principais e com mais detalhe o processo de reforma da planta da Copene. O estudo dos diversos processos traz subsídios para o entendimento das reações que ocorrem em cada reator. As reações químicas são apresentadas uma a uma, avaliadas suas importâncias relativas na composição do produto bem como suas influências sobre a desativação do catalisador. Também são analisados os dados de literatura relativos aos efeitos da condição de operação sobre essas reações

A discussão detalhada em sub-ítem dos aspectos considerados neste capítulo é relevante desde que agrupa em um só trabalho uma gama de conhecimentos dispersos na literatura. Essas informações são analisadas e são feitas considerações que contribuem no entendimento do sistema de reações químicas tão complexo como o de reforma catalítica.

II.1 - ASPECTOS RELATIVOS A PROCESSOS E LICENCIADORES

O estudo e avaliação dos processos existentes é importante, desde que através dele podemos entender as soluções encontradas pelos licenciadores de tecnologia para favorecimento das reações de aromatização.

West (1987) considera dois sistemas distintos de processamento de nafta para a reformação catalítica. O mais usado é o sistema semiregenerativo, caracterizado pela operação contínua em longos períodos com eventuais paradas para regeneração "in situ" do catalisador. O segundo, mais moderno, é o sistema contínuo, caracterizado pela presença de um regenerador contínuo do catalisador. Este processo permite operar em condições de maior severidade durante todo o tempo da campanha já que o catalisador não apresenta sintomas de desativação por coque presentes no sistema semiregenerativo.

Dois processos de reformação contínua são licenciados atualmente: o da UOP (Universal Oil Products) e do IFP (Institut Français du Pétrole). Segundo Ferschneider e Mège (1993), nestes sistemas há um fluxo contínuo do catalisador de um reator a outro. Após o quarto reator, o catalisador passa por um regenerador, onde o coque é queimado, e retorna ao

primeiro reator já regenerado, sem interrupção do processo produtivo. No regenerador o material é fluidizado em atmosfera de oxigênio para queima do coque e depois reduzido em atmosfera de hidrogênio reativando a superfície metálica.

Entre os vários licenciadores para o sistema semiregenerativo, Anabtawi et al (1991) citam a UOP, a Chevron, a Engelhard, a Standard Oil, o IFP, a Houdry e a Exxon como os mais conhecidos. Suas características principais são resumidamente apresentadas a seguir, de acordo com Little (1985).

- Chevron (nome comercial "rheniforming"). Primeiro a usar o catalisador bimetálico. Usa fluxo radial, reatores em série e fornos de aquecimento de carga. Primeiro também a usar um controle rígido do enxofre que é veneno sensivelmente mais forte para os catalisadores bimetálicos comparativamente ao mono metálico.
- Engelhard (nome comercial "Magnaforming"). Processo desenvolvido em conjunto com Sinclair-Baker, Atlantic Richfield e Engelhard Industries. Distingue-se, no processo, pela distribuição do hidrogênio de reciclo entre o primeiro e último reator. Usa reatores radiais para plantas petroquímicas que visam produção de BTX e reatores de fluxo axial para plantas que visam produção de gasolina. Oferece ainda a flexibilidade de uso de um reator sobressalente que permite a regeneração do catalisador sem interrupção do processo produtivo.
- Exxon (nome comercial "Powerforming"). Usa reatores axiais com baixa razão comprimento/diâmetro devido à queda vertiginosa da temperatura do sistema reacional altamente endotérmico. Tem realizado otimizações no processo, mas não licencia estes melhoramentos mantendo-os para uso interno em suas próprias plantas.
- Standard Oil (nome comercial "Ultraforming"). Reatores axiais com um equipamento sobressalente para operação cíclica. O primeiro reator contém metade da quantidade do inventário. Usa catalisadores bimetálicos. O efluente é separado por destilação recuperando o tolueno antes da etapa de extração do benzeno.

- IFP (nome comercial "Aromizing"). Disponível tanto o processo semiregenerativo como o processo contínuo. Neste último usa reatores radiais com o regenerador colocado acima dos reatores provocando queda livre do catalisador. Uma bomba especial e injetores produzem a fluidização e o transporte do catalisador de baixo para cima até o regenerador.
- Houdry (nome comercial "Houdriforming"). Processo semiregenerativo com reatores axiais. Usa dois fornos para pré-aquecimento de carga e aquecimento dos produtos dos reatores intermediários.
- UOP (nome comercial "Platforming"). Foi o primeiro a usar platina sobre alumina como catalisador. Hoje apresenta diversos tipos de bimetálicos (Pt-Re, Pt-Sn e Pt-Ge) sobre alumina. Tem o maior número de plantas licenciadas no mundo (mais de 500). Usa de 3 a 4 reatores de leito fixo em série com fluxo radial. A corrente reacional passa por fornos intercalados com os reatores para restabelecer a temperatura e velocidade apropriadas de reação. Um fluxograma simplificado do processo é apresentado na Figura II.1.

A Copene usa o processo da UOP. A unidade de reforma catalítica está incluída entre os processos da planta de aromáticos da empresa. A seguir é apresentada uma descrição do processo desde o recebimento da nafta da Refinaria Landulfo Alves (RLAM) da Petrobrás até seus produtos finais.

A nafta da refinaria é separada na unidade de fracionamento em leve, média e pesada através de três colunas de destilação. As frações leve e pesada são destinadas aos fornos de pirólise para craqueamento a eteno e propeno. A nafta média, contendo hidrocarbonetos de C6 a C8 precursores de aromáticos, segue para as unidades de hidrotratamento e de reforma catalítica.

Na unidade de hidrotratamento a nafta média passa por um reator contendo catalisadores de cobalto-molibdênio e níquel-molibdênio sobre alumina para retirada de compostos de enxofre e outros hetero-átomos que são venenos para os catalisadores de platina. O produto líquido desta unidade é a carga da reforma.

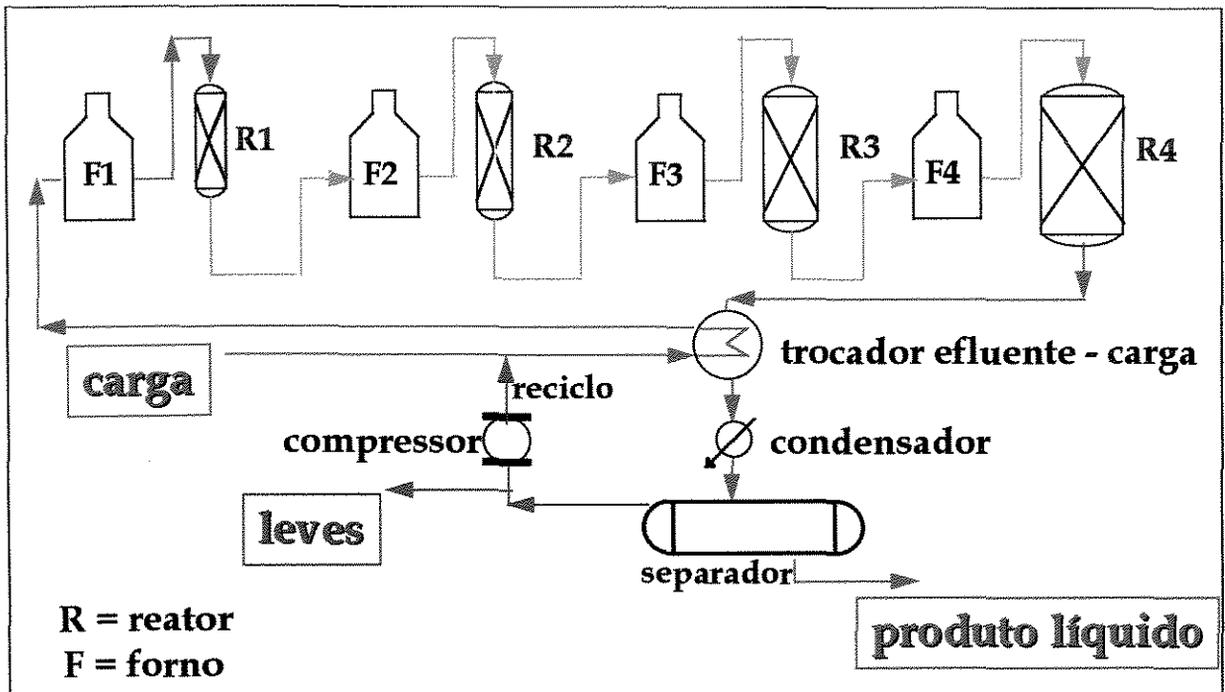


Figura II. 1 - Desenho esquemático do processo de Reforma Catalítica da Copene.

A bomba de carga da unidade de reforma catalítica transfere o produto do hidrotreatamento diretamente para os tubos do trocador de calor carga-efluente onde é pré-aquecido pelo efluente do último reator da reforma. O hidrogênio oriundo do compressor de reciclo é adicionado à carga de nafta antes do pré-aquecimento. Após o trocador, uma bomba dosadora injeta água e cloreto orgânico na carga combinada de hidrogênio e nafta para manter a acidez da alumina do catalisador.

Esta corrente é então aquecida até a temperatura de reação no primeiro forno da reforma e entra no primeiro reator da unidade que é radial de fluxo centrípeto descendente. Neste reator ocorrem as reações de aromatização de naftênicos, altamente endotérmicas que diminuem a temperatura do fluido e conseqüentemente a velocidade de reação. Esta corrente, parcialmente aromatizada, alimenta o segundo forno e então o segundo reator e assim progressivamente nos fornos e reatores subseqüentes até o quarto reator. Os reatores têm tamanhos diferentes sendo os primeiros menores devido às reações mais endotérmicas que acontecem ali provocando a rápida queda da temperatura e da conversão.

O efluente do quarto reator passa pelo lado do casco dos trocadores de calor carga-efluente cedendo calor à carga e segue para os condensadores e separadores de produto onde troca calor com água tratada separando-se nas fases líquida e gasosa.

Parte da fase gasosa é reciclada pelo compressor de gás de reciclo para a corrente de alimentação e a outra parte segue para um outro compressor fornecendo hidrogênio para outras unidades do complexo de aromáticos. Este hidrogênio tem pureza em torno de 75% em mol.

A fase líquida, contendo os aromáticos, segue para as unidades de fracionamento e extração. Os hidrocarbonetos C_5^- são separados na coluna depentanizadora voltando para a unidade de fracionamento de nafta e daí para os fornos de pirólise junto com a nafta leve. Os hidrocarbonetos C_6 e C_7 são separados numa deheptanizadora seguindo para as unidades de extração e fracionamento de aromáticos que separam o benzeno e o tolueno. Os hidrocarbonetos C_8^+ seguem para as fracionadoras de xilenos onde são produzidos o orto-xileno e C_9 aromáticos. O para-xileno é separado por adsorção em peneira molecular e o meta xileno é isomerizado juntamente com o etil benzeno a para e orto xilenos que voltam ao sistema de separação.

II.2 - AS REAÇÕES DE REFORMA CATALÍTICA

A nafta média que compõe a carga dos reatores de reforma catalítica é constituída basicamente de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Sua função na indústria petroquímica é a de transformar as parafinas e naftênicos em compostos aromáticos que têm maior valor agregado. Uma composição típica da carga e do efluente da unidade industrial é apresentada na tabela II.1.

Tabela II. 1 - Composição típica da carga e efluente dos reatores da reforma catalítica.

Composição	Carga (% p/p)	Produto (% p/p)
parafinas	70	20
naftênicos	25	~ 0
aromáticos	5	55
parafinas leves (C₅⁻)	-	25

Verifica-se a facilidade de conversão dos naftênicos bem como a dificuldade de conversão das parafinas que são parte aromatizadas, parte craqueadas a parafinas mais leves de pouco interesse comercial enquanto uma outra quantidade permanece sem reagir.

Devido à diversidade de compostos presentes na nafta, os trabalhos experimentais que estudam este sistema (Parera e Beltramini- 1988) usam compostos modelos como carga exemplificando o complexo conjunto de componentes da nafta e agrupamentos de compostos de características semelhantes na avaliação dos produtos formados pelas várias reações que ocorrem simultaneamente no processo.

A seguir descrevemos, com detalhes as reações que ocorrem no sistema, exemplificadas pela reação de transformação do agrupamento de hidrocarbonetos com 6 átomos de carbono.

As principais reações são:

- isomerização e desidrogenação de naftênicos
- isomerização e desidrociclicização de parafinas

- isomerização, dealquilação e desproporcionamento de aromáticos
- hidrocraqueamento de parafinas e naftênicos
- formação de coque sobre o catalisador

Estas reações envolvem interações dos hidrocarbonetos constituintes da nafta no catalisador bifuncional contendo o metal disperso sobre a alumina acidificada. Segundo Ayo e Susu (1988), as reações catalisadas pela alumina tem como característica a presença do íon carbônio e são principalmente reações de isomerização. As reações catalisadas pelo metal são de desidrogenação e ciclização de parafinas e de desidrogenação de naftênicos até a formação do anel aromático.

Conforme Apestequia et al. (1982), as reações de craqueamento e formação de coque diminuem o rendimento de produtos líquidos bem como a vida útil do catalisador sendo, portanto, indesejáveis. Seu controle é fundamental do ponto de vista econômico.

A seguir, para melhor esclarecimento, são apresentadas e discutidas cada uma das reações acima.

II.2.1 - Isomerização e desidrogenação de naftênicos

Alquilciclopentanos são hidrocarbonetos saturados com 5 átomos de carbono no anel. Estes naftênicos são parcialmente desidrogenados a alquilciclopentenos e alquilciclopentadienos (insaturados) mas são incapazes de formar aromáticos sem que primeiro ocorra a isomerização e formação de alquilciclohexanos que são naftênicos com 6 átomos de carbono no anel.

A aromatização do ciclohexano e alquilciclohexanos são reações de desidrogenação de grande importância para a reforma catalítica pois ocorrem rapidamente tendo como produtos os aromáticos. Estes naftênicos são desidrogenados rapidamente sobre a platina produzindo benzeno e alquilbenzenos.

Exemplos destas reações são, respectivamente:

- Isomerização de naftênicos



- Desidrogenação de naftênicos



Segundo Sinfelt e Hurwitz (1960), a isomerização dos naftênicos com 5 átomos de carbono no anel para 6 átomos é mais lenta e prejudicada pelo equilíbrio termodinâmico, sendo ainda mais difícil para os hidrocarbonetos mais leves. A 482 °C somente 7% dos naftênicos C6 presentes no equilíbrio é ciclohexano, entretanto para os naftênicos C8 a presença dos alquilciclohexanos chega a 85 %. De acordo com este autor, este equilíbrio explicaria a maior dificuldade de aromatização do hidrocarboneto C6 que o hidrocarboneto C8.

A pressão não afeta o equilíbrio de isomerização dos naftênicos mas tem grande efeito sobre a relação aromático/naftênico. Menores pressões favorecem a produção de aromáticos mas provocam também reações indesejáveis de formação de coque que desativam o catalisador.

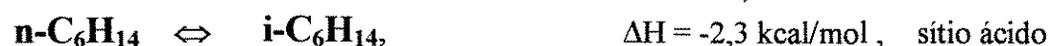
O aumento da temperatura aumenta a taxa de reação e a quantidade de aromáticos no equilíbrio como era de se esperar para reações endotérmicas. A aromatização ocorre quase exclusivamente sobre o sítio metálico. Segundo Sinfelt e Hurwitz (1960), a reação de desidrogenação de metilciclohexano é de ordem zero em relação ao metilciclohexano e ao hidrogênio a temperaturas menores que 373°C. Sob estas condições a etapa limitante é a dessorção de tolueno formado.

Para Germain (1969), o mecanismo de desidrogenação do ciclohexano envolve a adsorção no metal com simultânea dissociação de 6 átomos de hidrogênio resultando na formação de uma estrutura aromática ligada através de interações de elétrons do hidrocarboneto com orbitais "d" do metal.

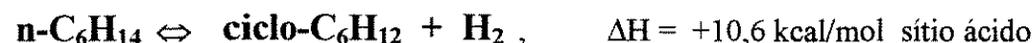
II.2.2 - Isomerização e desidrociclicização de parafinas

As n-parafinas, hidrocarbonetos saturados lineares, podem ser isomerizadas a isoparafinas ou desidrociclicizadas a naftênicos indo, então, a hidrocarbonetos aromáticos. Alquilciclopentanos e alquilciclohexanos são encontrados como intermediários na aromatização de n-parafinas. Exemplos dessas reações estão representados a seguir.

- Isomerização de parafinas



- Desidrociclicização de parafinas



Como para os naftênicos, a reação de isomerização das parafinas não sofre influência direta da pressão mas o equilíbrio é deslocado para a formação de aromáticos em menores pressões. Temperaturas elevadas favorecem a formação de aromáticos. Seu limite máximo é limitado pela estabilidade do catalisador e pelo aumento da taxa de reações laterais indesejáveis. Estas reações são as mais importantes do processo de reforma catalítica principalmente devido ao alto teor de parafinas na nafta.

A isomerização normalmente ocorre sobre o sítio ácido mas, também pode ocorrer sobre o sítio metálico. Quando há adsorção sobre o metal, dois átomos de carbono adjacentes são envolvidos resultando em uma espécie olefínica adsorvida. A dessorção produz uma olefina em fase gasosa que é desorvida e rapidamente protonada sobre a superfície ácida produzindo um íon carbônio secundário. O rearranjo, segundo Gates e Schmidt (1979), ocorre com a formação da ligação do carbono da extremidade da molécula com o íon carbônio, formando uma espécie terciária que é em seguida hidrogenada.

Por outro lado, quando a parafina é adsorvida através de carbonos não adjacentes pode ocorrer a formação de espécies cíclicas com anéis de 5 ou 6 membros. Esta reação requer que os átomos de carbono ligados à superfície sejam separados por 4 ou 5 átomos e que estejam ligados a sítios ativos vizinhos. Estes intermediários cíclicos que provocam a

isomerização das parafinas foram determinados e caracterizados por Dartigues e Gault (1966) e Anderson. (1987). Segundo estes autores, a formação do intermediário cíclico e a subsequente abertura do anel com a quebra da ligação C-C existente e formação de uma nova em um outro carbono é evidente em catalisadores contendo platina na superfície. Duas ligações C-H não contínuas são quebradas e o hidrocarboneto é adsorvido em dois sítios metálicos vizinhos. A dessorção pode produzir uma parafina isomerizada ou um naftênico, dependendo das condições de temperatura e pressão parcial de hidrogênio.

II.2.3 - Isomerização, dealquilação e desproporcionamento de aromáticos

- Isomerização

A isomerização ocorre nos aromáticos superiores. O grupo C8, composto de etilbenzeno, para-, orto- e meta-xilenos atinge o equilíbrio termodinâmico que favorece a formação do meta-xileno.



A reação de isomerização dos xilenos pode ocorrer via sítios ácido/metálico quando passa por um intermediário naftênico ou somente no sítio ácido sem colapso do anel aromático. O etilbenzeno isomeriza-se somente via mecanismo bifuncional com formação do intermediário.

- Dealquilação de aromáticos

A dealquilação de aromáticos torna-se importante em alta severidade de reação, provocando a formação de aromáticos de menor peso molecular. Ocorre principalmente no quarto reator que, devido ao seu tamanho, apresenta a menor velocidade espacial.



- Transalquilação de aromáticos

O desproporcionamento ou a transalquilação ocorrem em pequena intensidade e são mascarados pela reação de dealquilação. Colaboram na formação de aromáticos nas condições de equilíbrio.



II.2.4 - Craqueamento de parafinas e naftênicos

Estas reações são responsáveis pela perda da eficiência do processo. Pode ser representada por:



O craqueamento aumenta com o aumento da temperatura e pressão parcial de hidrogênio. Preferencialmente a quebra da cadeia ocorre no meio da molécula produzindo principalmente propano e butano. Quanto maior a cadeia mais facilmente ocorre craqueamento; normal parafinas são fragmentadas com maior intensidade que isoparafinas. Entretanto, os naftênicos têm mais facilidade de craquear que as parafinas. Segundo Bichara et al (1983), a reação é típica de sítios ácidos embora possa, também, ocorrer em sítio metálico.

O craqueamento do n-heptano tem como produtos principais propano e butano sendo também formados etano e pentano. A reação é muito sensível à pressão parcial de hidrogênio e ocorre pela ruptura da ligação em carbonos secundários. Conforme Parera et al (1984), o controle da reação é regido pela acidez do catalisador que é controlada pela adição de cloro e água na carga do reator. Quanto maior o teor de cloro maior a acidez e maior o craqueamento.

Quando a quebra ocorre sobre a platina o principal produto formado é o metano proveniente da retirada de um carbono alfa da parafina. A reação é conhecida como hidrogenólise. Seu mecanismo envolve a adsorção de átomos de carbono adjacentes sobre sítios metálicos vizinhos com quebra da ligação carbono-carbono. Segundo Sinfelt e Hurwitz (1960), ocorre

então a desidrogenação do hidrocarboneto com formação de múltiplas ligações carbono-metal. Após a ruptura da ligação o carbono é rapidamente hidrogenado levando à formação do metano.

A reação de hidrogenólise requer alta temperatura e ocorre na superfície metálica mais ativa. Átomos de platina localizados em vértices de cristalitos são mais propensos a promover esta reação.

II.2.5 - Formação de coque

O catalisador de reforma é gradualmente desativado pelo acúmulo de coque nos poros onde se localizam os sítios ativos. O coque consiste de aromáticos polinucleares com baixa razão hidrogênio/carbono. Segundo Franck e Martino (1986), o coque seria formado por ciclização e polimerização de olefinas seguido de isomerização e desidrogenação à aromático com dealquilação de cadeia laterais. O coqueamento é maior a alta temperatura e baixa pressão de hidrogênio. Entretanto, estas também são as condições de otimização da reação de aromatização desejada.

A formação do coque é fortemente afetada pela composição da alimentação. Componentes de alto ponto de ebulição formam mais coque possivelmente porque seus derivados olefinicos são adsorvidos mais fortemente. Particularmente os aromáticos são piores devido à facilidade de condensação das diolefinas formadas durante sua adsorção.

O mecanismo de formação de coque vem sendo bastante estudado por Nam et al (1985), Barbier et al (1985), Beck e Carr (1988), Augustine et al (1989) e Pieck et al (1989). Muitos resultados importantes vêm sendo obtidos tendo como resultado a diminuição dos efeitos maléficos do coque na produção de aromáticos. Os novos catalisadores bimetálicos e aluminas com características especiais têm melhorado de forma impressionante a durabilidade do catalisador. De acordo com Pieck et al (1989), os atuais catalisadores de Pt-Re/Alumina suportam até 22% de seu peso em coque antes de ser necessária sua regeneração.

II.3 - VARIÁVEIS DO SISTEMA REACIONAL

Dentre as variáveis que controlam a atividade do catalisador, as normalmente usadas no controle do processo são: temperatura, pressão, relação hidrogênio/hidrocarboneto (H_2/HC), relação água/cloro que mantém a acidez do suporte, sulfeto no catalisador que é usado para apassivação do metal evitando coqueamento rápido e a velocidade espacial (WHSV) que é definida como a relação entre vazão mássica de carga líquida e a massa de catalisador.

Desejando-se manter a produção é necessário um acréscimo gradual na temperatura para compensar a perda de atividade pelo recobrimento dos sítios ativos por coque. A composição da carga é de difícil controle desde que a nafta tem origem em petróleos de diferentes regiões e características. Vários estudos tem sido encontrados na literatura avaliando a influência de cada uma destas variáveis. Estes estudos são descritos a seguir levando em consideração a variável em questão. Entre eles citamos os de Fígoli et al (1982 e 1984), Parera et al (1988) e Shum et al (1987).

II.3.1 - Pressão e relação hidrogênio/hidrocarboneto

A influência da pressão e da relação H_2/HC sobre a formação de coque foi estudada por Fígoli et al (1982) em um reator integral de bancada visando produtos de alta octanagem. O teste foi dividido em três etapas sendo a primeira e a última em condições de operação normais para a máxima produção. Na segunda etapa foi realizada uma desativação forçada através de variações da pressão total e relação H_2/HC . Os resultados estão sumarizados na Tabela.II.2.

Verifica-se perda de atividade do catalisador à medida que a pressão diminui, na etapa de desativação forçada. Há diminuição da octanagem e da produção de aromáticos. O teor de carbono no catalisador (coque) aumenta com a queda da pressão. Também a formação de metano relativa aos outros produtos de craqueamento diminui indicando diminuição da atividade de hidrogenólise.

Tabela II. 2 - Influência da pressão sobre a reforma (Figoli et al - 1982). Avaliação após desativação por diminuição da pressão. P_T inicial = 30 atm.

pressão	%carbono	Δ RON	Δ (%aromático)	Δ (η C ₅₊)	Δ (C ₁ /C ₁ +C ₂ +C ₃)
2	4,00	-10,19	-13,6	1,63	-0,016
5	2,34	-7,46	-8,28	1,94	-0,026
7,5	0,081	-5,16	-6,81	3,00	-0,035
10	0,66	-4,28	-5,50	3,14	-0,046
15	0,60	-2,65	-2,32	4,70	-0,075
20	0,54	-1,75	-1,65	8,13	-0,103

onde:

%carbono = percentagem de carbono no catalisador

Δ RON = variação da octanagem no produto após desativação

Δ (%aromático) = variação do teor de aromáticos

Δ (C₁/C₁+C₂+C₃) = variação da relação (metano / (leves C1 a C3))

Δ (η C₅₊) = variação do rendimento líquido

Foram propostas correlações entre os indicativos de desempenho da reação. A melhor correlação entre a percentagem de carbono (%C) e a pressão (P) foi:

$$\%C = 7,71 P^{-0,96} \quad (\text{II-1})$$

As relações entre a octanagem (Δ RON) e o teor de coque e pressão encontrada foram:

$$\Delta\text{RON} = 2,50 e^{(0,39/\%C)} \quad (\text{II-2})$$

$$\Delta\text{RON} = 11,76 e^{(-0,98P)} \quad (\text{II-3})$$

A análise termo diferencial (DTA) do coque formado indicou duas diferentes zonas de combustão. A primeira entre 123 e 369 °C e a segunda entre 369 e 555°C. Pressões abaixo de 7,5 atm produziram grande variação na natureza do coque. Nestas pressões o coque formado era queimado a mais altas temperaturas indicando ser mais estável e difícil de eliminar.

Foi também estudada a influência da relação H_2/HC sobre a performance do catalisador. A Tabela II.3 e as equações II.4 a II.6 apresentam os resultados.

$$\%C = 4,72(H_2/HC)^{-1,21} \quad (II-4)$$

$$\Delta RON = 3,05 e^{0,44(\%C)} \quad (II-5)$$

$$\Delta RON = 11,88 (H_2/HC)^{-0,67} \quad (II-6)$$

Tabela II.3 - Influência da relação H_2/HC no processo de reforma (Fígoli et al - 1982). P = 10 atm.

H ₂ /HC	%carbono	ΔRON	Δ(%aromático)	Δ(ηC ₅₊)	Δ(C ₁ /C ₁ +C ₂ +C ₃)
2	2,38	-8,31	-14,20	1,78	-0,018
3	1,00	-5,30	-6,70	2,50	-0,039
4	0,66	-4,28	-5,50	3,14	-0,046
8	0,38	-3,20	-4,93	5,40	-0,080

Verifica-se que o efeito da diminuição da relação H_2/HC é idêntico ao da diminuição da pressão total. A queda da relação H_2/HC aumenta a taxa de formação de coque gerando perda de octanagem e de produção de aromáticos.

Os dados de DTA indicaram que a formação de coque de difícil combustão aumentava significativamente quando a relação molar H_2/HC era menor que 3, podendo este número ser considerado como limite mínimo de operação da unidade.

II.3.2 - Teor de cloro, enxofre, e metais no catalisador

O efeito do rênio e do enxofre no catalisador bimetálico sobre as reações de reformação tem sido estudado por Rek et al (1989), Scelza et al (1987), Shum et al (1987) e Grau et al (1988b). Entre as explicações para as funções destes elementos têm sido propostas por exemplo: a influência do rênio na diminuição da deposição de coque sobre o metal; Sua influência na aceleração do fenômeno de "spillover" do hidrogênio e seus efeitos sobre a seletividade; a função de âncora prevenindo sinterização da platina durante a queima do coque; e sua forte preferência à formação de compostos com enxofre liberando a platina para a reação desejada.

O comportamento do catalisador bimetálico Pt-Re é bastante afetado pela apassivação da superfície metálica com enxofre. Enquanto no catalisador não sulfetado a reação de hidrogenólise é preponderante, após sulfetação as reações de isomerização são privilegiadas. Os catalisadores sulfetados apresentam maior atividade, seletividade à aromatização e estabilidade (Tabela II.4).

Tabela II.4 - Efeito do enxofre sobre as reações de reforma (Rek et al - 1989). Condições de operação. P=1 bar, T= 500°C, H₂/HC = 11 (Pt) , H₂/HC=8 (Pt-Re), Vel. espacial = 6 l/h g_{cat}. cr = craqueamento is + ci = isomerização + ciclização dhc = deshidrociclização

metal sobre catalisador	carga tipo	conversão total (%)	seletividade			rendimento		
			S _{cr}	S _{is+ci}	S _{dhc}	R _{cr}	R _{is+ci}	R _{dhc}
Pt/Al ₂ O ₃	n-C ₆	32	30	44	26	9,6	13,2	8,3
Pt(S)/ Al ₂ O ₃	n-C ₆	26	26	50	24	6,8	13,0	6,2
Pt-Re Al ₂ O ₃	n-C ₆	17	42	29	29	7,1	4,9	4,9
Pt-Re(S)/ Al ₂ O ₃	n-C ₆	24	20	60	30	4,8	14,4	4,8
PtRe/ Al ₂ O ₃	n-C ₇	28	30	40	30	8,4	11,2	8,4
Pt-Re(S)/ Al ₂ O ₃	n-C ₇	41	17	46	37	7,0	18,9	15,2

A formação da liga entre os átomos de platina e rênio foi proposta por Scelza et al (1987), como resultado de suas análises por TPR. A possibilidade de segregação do Re durante a preparação do catalisador é discutida. A Pt, quando sozinha, se reduz a temperatura entre 200°C e 300°C enquanto no caso do rênio a temperatura de redução atinge 600°C. A liga formada resultante da impregnação dos dois metais apresenta temperatura de redução em torno de 300°C.

A formação da liga também é apresentada por Shum et al (1987) para explicar o comportamento distinto de catalisadores co-impregnados com misturas físicas de Pt/Alumina e Re/Alumina. A atividade do catalisador que contém a liga é um pouco maior que do catalisador preparado com os metais segregados. Além disso as seletividades ao craqueamento e à isomerização/ciclização são menores para o catalisador co-impregnado que apresenta maior hidrogenólise (Tabela II-5).

Tabela II. 5 - Efeito do metal sobre as reações de reforma catalítica. Condições de operação. P=1,5 MPa, T= 770 K, H₂/HC = 11(mol/mol), WHSV=11 (Pt+Re) e 17 (PtRe). (Shum et al - 1987) .

metal do catalisador (metal/Al ₂ O ₃)	tempo de reação (horas)	conversão (% mol)	seletividade			relação C ₁ /C ₃
			S _{cr}	S _{is+ci}	S _{dhc}	
Pt + Re	2	38	23	72	5	1
Pt + Re	10	28	21	74	5	1
Pt-Re	2	41	45	53	2	3
Pt-Re	10	30	33	65	2	2

O teor de cloro no catalisador é um dos principais fatores que controlam a função ácida. Cloro em excesso significará maior acidez levando a reações indesejáveis de craqueamento e rápido coqueamento. A sua falta reduzirá as taxas das reações de isomerização e ciclização que ocorrem nos sítios ácidos diminuindo a produção de aromáticos.

Vários trabalhos, tais como os de Bishara et al (1983 e 1984), Castro et al (1983), Verderone et al (1986) e Grau et al (1988a), apresentam formas de controlar o teor de cloro no catalisador. Soluções têm sido propostas para importantes questões tais como: Como o teor de cloro no catalisador varia nas etapas de regeneração e de operação da unidade reacional? Que quantidade de cloro deve ser injetado no catalisador de forma a otimizar a acidez visando as reações desejadas? Que variáveis de operação influenciam o lixiviamento do cloro? Entretanto, o controle da relação água/cloro continua sendo um dos maiores desafios para a otimização do processo industrial de reforma.

Estudando a perda de cloreto nas várias etapas do processo, Bichara et al (1983) encontraram valores de 8 a 10% na etapa de calcinação e entre 20 e 24% na etapa de redução em um catalisador Pt-Ir/Alumina. A perda de cloro devida a calcinação poderia ser devida à decomposição de sais de cloro a alta temperatura bem como pela formação de HCl que se desprenderia. Na etapa de redução, a formação de água oriunda da redução dos óxidos metálicos produziria o HCl, fato este, confirmado por ESCA. Também durante o período de reação a umidade presente na carga do reator causaria um gradual lixiviamento do cloro do catalisador. A Tabela II-6 mostra este efeito sobre a produção de aromáticos.

Tabela II. 6 - Ação da umidade na nafta no lixiviamento do cloro do catalisador e seu efeito sobre o desempenho do catalisador (Bichara et al - 1983). T = 490 °C, P = 12,5 atm, H₂/HC = 7, WHSV = 1,6

Umidade total na nafta (ppm)	Perda de Cloro (% p/p)	Rendimento em C ₅₊ (% p/p)	Aromáticos no C ₅₊ (% p/p)	(%) Aromáticos relativo à carga
0	7,8	79,6	76,5	60,8
32	13,4	82,8	73,2	57,6
100	18,2	81,0	64,3	52,0
200	31,0	80,5	63,0	50,7
300	39,0	80,1	63,1	50,5

O mesmo efeito é observado quando há injeção de cloro na carga (Tabela II-7). Segundo Castro et al (1983), a melhor relação água/cloro encontrada foi 5/1. Uma equação para prever o teor de cloro no catalisador baseada nas condições de carga foi apresentada.

$$\text{Cl}_{\text{cat}} (\% \text{p/p}) = 0,438 (\text{Cl}_{\text{carga, ppm}})^{0,17} (\text{H}_2\text{O}_{\text{carga, ppm}})^{0,1} \quad (\text{II-7})$$

Tabela II. 7 - Efeito da adição de cloro à nafta (Castro et al - 1983). T = 490 °C, P = 12.5 atm, H₂/HC = 7, WHSV = 1.6

Umidade total na nafta (ppm)	Cloro na nafta (ppm)	Rendimento em C ₅₊ (% p/p)	(%) Aromáticos relativo à carga	Formação de coque (% p/p)
100	0	80,0	55,6	3,95
100	20	76,6	56,2	3,96
100	40	73,0	53,9	5,44
100	60	70,1	50,9	5,77

Verderone et al (1986) estudaram o efeito do teor de cloro em catalisadores de Pt/alumina e Pt-Re/alumina e verificaram que quanto mais alta a acidez no catalisador bimetálico e no monometálico maior a taxa da reação de hidrocraqueamento. Entretanto, o catalisador de Pt-Re produzia menor coqueamento. Ele relacionou este fato à maior taxa de reação de isomerização do metilciclopentano (MCP) a ciclohexano (CH) e daí a benzeno. Sabe-se que o MCP é um dos principais precursores do coque. Caso não haja a isomerização à CH, o

MCP pode desidrogenar-se sucessivamente até a formação de depósitos carbonosos. Este mecanismo é apresentado (Figura II.2) por Schafer e Hofer (1990). Os sítios ácidos são representados por Y e os metálicos por X. A etapa lenta é a transformação do naftênico de anel com 5 átomos de carbono no naftênico com 6 átomos.

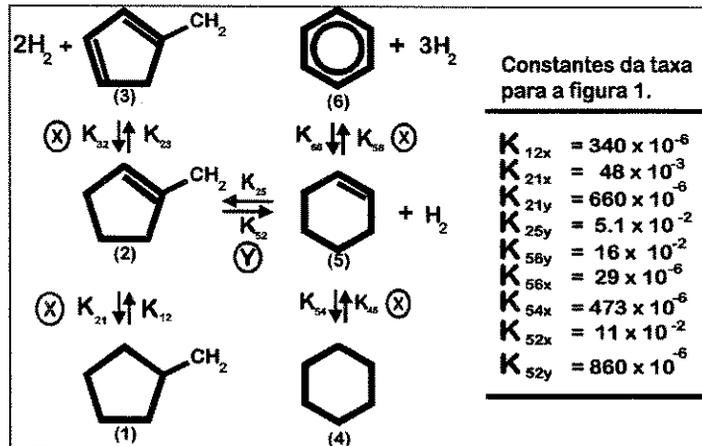


Figura II. 2 - Mecanismo de isomerização e aromatização do naftênico.(Shafer e Hofer -1990)

Grau et al (1987) desenvolveram correlações empíricas para estimativa do teor de cloro no catalisador de Pt-Re/alumina baseado no tipo de nafta e produtos obtidos na reformação. Sendo o teor de cloro função do tipo de alumina usada e portanto da área superficial, foi encontrado uma concentração ideal de $4,5 \times 10^{-5} \text{ gCl} / \text{m}^2$ de superfície. Uma correlação empírica bastante elaborada relacionando a percentagem de cloro no catalisador e a produção de gasolina foi apresentada (equação II.8).

$$Cl(\%p / p) = x_1 \left(\frac{\%P}{\%N} \right)^{x_2} + \exp(x_3 \Delta RON) \left[x_4 \left(\frac{\eta_{aro}}{\eta_{C_{5+}}} \right)^{x_5} \right] + \exp(x_3 \Delta RON) \left[x_6 \left(\frac{\%G}{\eta_{C_{5+}}} \right)^{x_7} + x_8 \left(\frac{PD}{\eta_{C_{5+}}} \right)^{x_9} + x_{10} \left(\frac{C_3 + C_4}{C_1} \right)^{x_{11}} \right] \quad (II-8)$$

onde

(%P) e (%N) = percentagem de parafina e naftênico na carga

(%G) = percentagem de gases no produto

η_{aro} e $\eta_{C_{5+}}$ = rendimento em aromático e C_{5+}

PD = % de desaparecimento de parafinas C_{5+}

C_1, C_3 e C_4 = teores destes gases no produto

x_n = coeficientes empíricos

A influência do enxofre no catalisador foi estudada em reações de nafta visando gasolina por Garetto (1992) e em reações de n-hexano, n-heptano e MCP por Wilde et al (1987), Bickle et al (1988) e Apesteguia et al (1982). O enxofre funciona como apassivador da superfície metálica impedindo que haja a completa desidrogenação do hidrocarboneto até coque. A maior seletividade do catalisador pré-sulfetado é devida ao seu efeito sobre a platina que diminui a avidéz desidrogenante do metal.

Segundo Wilde et al (1987) a aromatização do n-hexano e n-heptano em catalisadores metálicos contendo enxofre ocorre diretamente pelo fechamento do anel através dos carbonos 1 e 6 e somente pequena quantidade de coque é depositada. Por outro lado, na aromatização do metilciclopentano há formação de espécies desidrogenadas tais como os metilciclopentadienos que são precursores de coque que é mais intensamente depositado. Estudando a reação do n-hexano, n-heptano e metilciclopentano sobre catalisadores de platina pura com outros metais esses autores verificaram que o enxofre diminui a taxa de reação de hidrogenólise, a produção de pesados e a atividade de dealquilação do catalisador favorecendo, por outro lado a formação de aromáticos.

Um excesso de enxofre, todavia, pode eliminar a atividade desidrogenante do metal. Segundo Apesteguia et al (1982), uma pequena quantidade de enxofre é suficiente para apassar o metal mantendo suas características desidrogenantes. Ao sulfetar o catalisador o excesso pode ser eliminado pela percolação de hidrogênio a 500°C por 30 horas. O enxofre remanescente é chamado de enxofre irreversível e seu teor é de aproximadamente 0.03% p/p do catalisador.

Nos processos industriais existe uma unidade de hidrodessulfurização (HDS) antes dos reatores da reforma para impedir a contaminação excessiva do catalisador por enxofre. O catalisador é pré-sulfetado durante a regeneração e a adição de mais enxofre oriunda da carga de nafta pode envenenar o metal diminuindo a taxa de reação de aromatização. Os catalisadores monometálicos suportavam até 5 ppm de enxofre na carga, entretanto os atuais bimetálicos suportam apenas 1 ppm.

II.3.3 - Influência da qualidade da carga sobre a aromatização

As características da carga afetam fortemente a performance do catalisador. Há poucas informações quantitativas na literatura sobre a influência da composição e faixa de ebulição da nafta sobre a atividade e seletividade do catalisador de reforma

Fígoli et al (1984), Bishara et al (1984) e Grau et al (1988a) estudaram como cargas de diferentes naftas afetam a qualidade do produto formado e como estas cargas agem sobre o tempo de campanha do catalisador.

Fígoli et al (1984) apresentaram uma correlação entre a percentagem de coque produzida e a pressão parcial de parafinas, naftênicos e aromáticos e ponto de ebulição da nafta para um catalisador monometálico.

$$\%C = 0,30P_p^{1,86} + 0,01P_n^{1,86} + 0,85p_a^{2,84} + 0,97 \times 10^{-16} \overline{BP}^{7,56} \quad (\text{II-9})$$

onde

P_p , P_n e p_a = pressão parcial de parafinas, naftênicos e aromáticos

\overline{BP} = Ponto de ebulição médio da nafta

Cortes a menores temperaturas (55 - 85°C) contendo teores elevados de MCP são grandes formadores de coque. Cortes medianos (85 - 120°C) apresentam muito baixo teor de coque principalmente devido a maior quantidade de hidrocarbonetos C7. Cortes mais pesados (120-140°C) produzem mais coque devido principalmente a maiores teores de parafinas e aromáticos de alto peso molecular.

Grau et al (1988a), mostraram a dependência da composição da carga com relação ao teor de cloro no catalisador para diversos cortes de nafta dopados com parafinas de C7 a C9, para catalisadores comerciais de Pt-Re/Alumina. Verificou-se que nas quantidades de cloro habituais contidas no catalisador (entre 0.9 e 1.1%) a influência de reações de dealquilação de aromáticos é forte e leva a aromáticos de menores pesos moleculares. Também as isoparafinas são mais propensas à reação de craqueamento que as n-parafinas.

II.3.4 - Temperatura

A temperatura é a principal variável de controle do processo de reforma catalítica. Devido às características termodinâmicas das reações, o processo é altamente dependente da temperatura. Hosten e Froment (1971), Marin e Froment (1982) e Van Trimont et al (1988) estudando as reações de reforma em um reator tubular de leito fixo apresentaram os parâmetros cinéticos para as reações de isomerização de parafinas C5 e reformação de parafinas e naftênicos C6 e C7, respectivamente. Bishara et al (1984) encontraram resultados que indicam maior sensibilidade à temperatura para hidrocarbonetos de menor peso molecular. Assim, a taxa a uma mesma temperatura de dehidrociclicização é maior para a parafina C8 que para a parafina C6. Também o aumento da temperatura favorece a produção de aromáticos porém, a taxa das reações de craqueamento e a formação de coque infelizmente cresce ao mesmo tempo.

II.4 - DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador de reforma catalítica perde atividade à medida que o coque vai se depositando sobre sua superfície. Os sinais de perda de atividade no processo industrial são principalmente queda do RON e da concentração de aromáticos e hidrogênio no produto, que são compensados pelo aumento da temperatura que visa o restabelecimento da produção. Segundo Pieck et al (1990), ao final da campanha, quando a temperatura atinge o máximo permitido pelo catalisador, a concentração de coque pode chegar a mais de 20% em peso do catalisador.

O decréscimo da área metálica por sinterização e principalmente depósito de coque na superfície da alumina são as principais causas da desativação. Sendo um assunto de interesse industrial e científico, diversos artigos, tais como os de Nam et al (1985), Barbier et al (1985, 1988 e 1990), Beck et al (1988), Augustine et al (1989), Pieck et al (1989, 1990 e 1992), Marecot et al (1990) e Schröder et al (1991), vem sendo publicados sobre o assunto que todavia não está esgotado.

A evolução da formação de coque sobre o catalisador pode ser acompanhada através da amostragem em operação industrial do catalisador. A taxa de formação de coque vai aumentando à medida que aumenta a temperatura de reação.

No processo industrial a formação de coque é maior no último reator que tem menor velocidade espacial e onde ocorrem principalmente as reações de isomerização e ciclização da parafinas bem como o indesejável craqueamento. Nam et al (1985), propuseram um modelo mecanístico para a formação de coque. Tal modelo pode ser usado para interpretação de testes de desativação acelerada ou para predizer o tempo máximo de operação do catalisador antes de ser necessária a regeneração.

Barbier et al (1985 e 1988), mostraram que a formação de coque sobre o metal depende da dispersão deste na superfície. A taxa inicial de formação de coque sobre a superfície metálica com dispersão de 3% foi 20 vezes maior que para o catalisador com 100% de dispersão. Esta sensibilidade estrutural explicaria a maior facilidade de transferência de elétrons do metal

para os dienos (hidrocarbonetos com duplas ligações conjugadas) nos cristais maiores de platina (baixa dispersão). A transferência de elétrons no caso do ciclopentadieno induziria a formação de espécies adsorvidas muito estáveis do tipo ciclopentadienil que funcionaria como iniciador de polimerização até a formação dos depósitos carbonosos não dessorvíveis.

Concluiu-se que a variação da temperatura do coqueamento não altera significativamente a natureza química dos depósitos de carbono em sua distribuição entre os sítios metálicos e ácidos do catalisador. Entretanto, um aumento na pressão, mantendo-se a mesma relação H_2/HC , promove a grafitação do coque sobre o suporte, protegendo a atividade catalítica do metal.

Beck et al (1988), estudaram os efeitos do rênio, enxofre e cloro na desativação de catalisadores de reforma na reação de conversão de n-hexano e verificaram que o coque é formado sobre os sítios ácidos de Lewis na alumina parcialmente dehidroxilada distribuindo-se então, por toda a superfície. O cloreto afeta a distribuição do depósito carbonoso sobre o metal ou suporte possivelmente porque os sítios ácidos de Bronsted reduzem a mobilidade dos precursores do coque. Em presença de enxofre, o rênio provoca o decréscimo da quantidade de resíduos carbonáceos e quanto maior sua interação com átomos de platina menor é a formação de coque. O enxofre aumenta a razão H/C no coque, afetando fortemente a natureza do depósito formado, tornando-o menos grafitico. A Tabela II.8 apresenta esta influência sobre a atividade e seletividade de diversos catalisadores para a reação de conversão do n-hexano.

Pieck et al (1989, 1990 e 1992) estudaram a regeneração seletiva das funções catalíticas do Pt-Re/Alumina sulfetado e clorado durante a queima do coque, concluindo que à baixa temperatura somente o coque sobre o metal é eliminado. Com o aumento da temperatura ocorre a queima do coque sobre o suporte e a remoção do enxofre do metal que migra para o suporte na forma de sulfato. A redução com hidrogênio a 500°C leva novamente o enxofre a sulfeto que migra para a metal simultaneamente com parte do coque não queimado, reduzindo a atividade do catalisador. a redispersão do metal na etapa de oxidação atinge um valor máximo quando o teor de cloreto no catalisador situa-se entre 0.9 e 1.1 % p/p. Durante a regeneração, após a oxicloração, a platina é reduzida à fase metálica e o rênio, ainda na forma de óxido, migra para os agrupamentos de platina onde é reduzido produzindo

"clusters". a caracterização dos metais, suporte e coque residual foi realizada com técnicas de TPO, difração de raios X, espectroscopia de IR, NMR, difração de elétrons, ressonância paramagnética de elétrons e ESCA.

Tabela II. 8 - Influência de cloro, Rênio e enxofre sobre o catalisador (Beck et al - 1988). Dados de reação: carga = n-hexano; LHSV = 2,4 ml/min. gcát; H₂/HC = 9; T = 400°C, P = 1 atm. Tempo de corrida: inicial = 5 min; estável = 20 horas

Catalisador Tipo	Enxofre (sim - não)	% Conversão n-hexano	Seletividade Molar (% do produto)		
			C ₆ -	Isômeros	Aromáticos
Pt/Silica	N	-	-	-	-
inicial		17,6	24,0	55,5	20,5
estável		6,9	31,7	46,3	22,0
Re/Silica	N	-	-	-	-
inicial		5,6	100,0	0	0
estável		2,1	100,0	0	0
Re/Alumina	N	-	-	-	-
inicial		9,5	91,6	0	0
estável		3,8	100,0	0	0
Pt/Alumina	N	-	-	-	-
inicial		20,7	39,0	39,6	22,4
estável		11,8	41,1	40,6	18,0
	S	-	-	-	-
inicial		20,1	25,6	70,7	3,7
estável		11,0	36,7	53,1	10,2
PtRe/Alumina	N	-	-	-	-
inicial		30,2	41,4	33,0	25,9
estável		13,0	33,9	37,1	29,0
	S	-	-	-	-
inicial		18,5	13,9	85,0	1,6
estável		17,7	23,3	73,5	3,6
Pt/Alumina-Cl	N	-	-	-	-
inicial		63,6	62,6	24,9	12,5
estável		37,1	58,1	33,6	8,3
	S	-	-	-	-
inicial		26,2	13,1	81,3	5,6
estável		18,8	29,0	62,2	8,8
PtRe/Alumina-Cl	N	-	-	-	-
inicial		43,1	27,2	41,8	31,1
estável		22,9	21,9	60,0	18,1
	S	-	-	-	-
inicial		33,4	19,6	77,7	2,7
estável		33,1			
PtRe/Alumina	N	-	sem pré-tratamento		
inicial		39,2	62,1	34,7	12,1
estável		15,0	41,4	47,3	11,3
	S	-	-	-	-
inicial		13,5	17,6	82,4	0
estável		20,4	21,5	76,1	2,4
PtRe/Alumina	N	-	pré-tratado em ar à 500°C		
inicial		23,8	38,8	41,0	20,2
estável		13,3	30,8	56,1	13,1
	S	-	-	-	-
inicial		9,5	17,2	82,8	0
estável		21,4	25,3	72,6	2,1

Espinat et al (1990), estudando os depósitos de carbono sobre o catalisador verificaram que estes não eram uniformes e sua natureza era função das condições de operação de processo, principalmente da relação H₂/HC. A má distribuição do depósito sobre a superfície foi explicada pela distribuição não uniforme da fase metálica e do cloro sobre o catalisador.

Barbier et al (1990) e Marecot et al (1990), estudando a formação de coque sobre catalisadores de Pt, Pt-Re e Pt-In em sistema contendo ciclopentano como reagente verificaram que a toxidade do coque formado era ligada à presença de compostos poliaromáticos leves que são precursores do coque grafitico.

Schröder et al (1991) desenvolveram um modelo cinético para a reação de reforma do n-heptano com desativação por formação de coque sobre Pt-Re/Alumina. A equação da taxa para o n-heptano encontrada (eq. II.10) apresenta um termo de desativação (a_C) que tem uma dependência exponencial com a temperatura mostrada pela equação II.11 e II.12.

$$r_A = (K_P P_p + K_A P_A) P_{H_2}^{n_1} C^{n_2} a_C \quad (\text{II.10})$$

$$a_C = \exp(-k_C C) \quad (\text{II.11})$$

$$k_C = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{II.12})$$

onde,

K_P e K_A = constantes de adsorção de parafinas e aromáticos.

P_i = pressão de i .

C = teor de coque no catalisador.

n_i = parâmetros.

a_C = parâmetro de desativação.

k_C = constante de desativação.

II.5 - AVALIAÇÃO GLOBAL

Todos esses estudos ajudam a compreender o mecanismo de transformação das n-parafinas nos produtos aromáticos desejados. São muitas as variáveis a serem estudadas quando se deseja preparar e avaliar um catalisador de reforma catalítica. Entretanto, do ponto de vista industrial, a otimização do processo é mais simples desde que grande parte dessas variáveis, tais como teores de metais, cloro e enxofre, pressão de reação e massa de catalisador, estão controladas ou predefinidas. Normalmente, devem ser otimizadas a temperatura e a velocidade espacial. O entendimento das demais é importante para buscar causas e soluções quando há problemas na planta industrial devido à contaminação da carga ou mesmo do catalisador.

Sob o aspecto científico, verifica-se a complexidade de um sistema multi reacional em catalisadores bifuncionais que dificultam sobremaneira o entendimento completo dos fenômenos que ocorrem. Alicerçada no objetivo principal de maximizar a formação de aromáticos a partir da otimização na seletividade à reação de aromatização da n-parafina, a contribuição desse trabalho galga outros valores, como o levantamento e análise de inúmeras referências bibliográficas até então dispersas que foram agrupadas neste capítulo. Estas informações são importantes para sugerir um mecanismo de reação e propor um modelo cinético compatível com as observações feitas da influência de cada variável sobre a formação dos produtos e conseqüentemente a taxa de reação.

No próximo capítulo são apresentados os mecanismos e modelos cinéticos disponíveis na literatura para as reações de reforma catalítica para os hidrocarbonetos C6 e C7. Esses modelos contribuem para o estudo e a avaliação da modelagem dos hidrocarbonetos C8 que tem similaridade com aqueles apresentados.

CAPÍTULO III

CINÉTICA DAS REAÇÕES DE REFORMA CATALÍTICA

III.1 - CINÉTICA E MECANISMO DAS REAÇÕES

Baseado nos estudos das reações individualizadas e nas observações das influências das variáveis de processo sobre o sistema reacional completo apresentados anteriormente, neste capítulo são apresentados os modelos mecanísticos das principais reações que ocorrem no processo de reforma catalítica e os modelos matemáticos, empíricos ou fenomenológicos, que traduzem esses mecanismos. Como pode ser visto, a reforma catalítica é, do ponto de vista da análise de reação, um dos mais complicados processos da indústria petroquímica. A grande quantidade de compostos presentes na nafta e as inúmeras reações simultâneas somam-se à existência de quatro reatores em série de tamanhos diferentes com composição de reagentes e condições de operação variadas. Devido a estas dificuldades o estudo cinético é realizado através de compostos modelos agrupados que representam as principais reações desejadas.

O entendimento do processo reacional que ocorre com a nafta sobre catalisadores de reforma tem sido estudado por diversos autores: Krane et al (1959), Hofer (1976), Ramage et al (1987) e Sparks et al (1994). A dificuldade de se avaliar o mecanismo reacional da complexa mistura de hidrocarbonetos constituintes da nafta é um desafio para os pesquisadores.

O primeiro modelo cinético envolvendo esses compostos foi desenvolvido por Krane et al (1959) que apresentaram a constante cinética para as principais reações de reforma. Os experimentos foram realizados partindo dos hidrocarbonetos puros e de nafta. A nafta fracionada entre 93 e 182 °C foi alimentada em uma planta piloto com capacidade de processar, em condições adiabáticas, 200 litros nafta por dia. A temperatura média dentro do reator foi mantida constante e igual a 516 °C. Os valores das constantes das taxas para cada reação estão apresentados na Tabela III.1. Este modelo foi usado no melhoramento dos processos da Standard Oil (Ultraforming) e da Exxon (Powerforming) e tinha como principal objetivo econômico a possibilidade de escolha de naftas que obtivessem melhor rendimento em octanas através de simulação do processo reacional em computador. Embora este trabalho tenha sido criticado quanto ao rigor científico na condução dos experimentos e avaliação de resultados, ele foi de grande importância a nível qualitativo de avaliação das velocidades de reação relativas dos diversos compostos presentes na nafta.

As equações da taxa foram calculadas para a conversão e formação de parafinas de 5 a 10 átomos de carbono, naftênicos de 6 a 10 átomos de carbono e aromáticos de 6 a 10 átomos. A distribuição dos isômeros não foi levada em conta. Foram considerados 3 grupos de reações: ciclização e craqueamento de parafinas (a ciclização dos hexanos não foi levada em conta); hidrodéciclicização de naftênicos formando parafinas, desidrogenação a aromáticos e dealquilação a naftênicos menores; hidrogenação e dealquilação de aromáticos e desidrociclicização de parafinas. Observa-se a extrema velocidade de aromatização dos naftênicos comparativamente às outras reações bem como a facilidade maior de conversão dos hidrocarbonetos de maior peso molecular.

Tabela III. 1 - Constante da taxa para reações de reforma (Krane, 1959).

Constantes de taxa para reações de formação de aromáticos			
reação	constante (k x 10 ³) (h ⁻¹)	reação	constante (k x 10 ³) (h ⁻¹)
P ₁₀ → N ₁₀	2,54	P ₈ → N ₈	1,33
P ₁₀ → P ₉ + P ₁	0,49	P ₈ → P ₇ + P ₁	0,19
P ₁₀ → P ₈ + P ₂	0,63	P ₈ → P ₆ + P ₂	0,25
P ₁₀ → P ₇ + P ₃	1,09	P ₈ → P ₅ + P ₃	0,43
P ₁₀ → P ₆ + P ₄	0,89	P ₈ → 2 P ₆	0,35
P ₁₀ → 2 P ₅	1,24		
		N ₈ → P ₈	0,47
N ₁₀ → P ₁₀	0,54	N ₈ → N ₇	0,09
N ₁₀ → N ₉	1,34	N ₈ → A ₈	21,50
N ₁₀ → N ₈	1,34		
N ₁₀ → N ₇	0,80	A ₈ → P ₈	0,16
N ₁₀ → A ₁₀	24,50	A ₈ → A ₇	0,01
A ₁₀ → P ₁₀	0,16	P ₇ → N ₇	0,58
A ₁₀ → A ₉	0,06	P ₇ → P ₆ + P ₁	0,14
A ₁₀ → A ₈	0,06	P ₇ → P ₅ + P ₂	0,18
A ₁₀ → A ₇	0,00	P ₇ → P ₄ + P ₃	0,32
P ₉ → N ₉	1,81	N ₇ → P ₇	0,20
P ₉ → P ₈ + P ₁	0,30	N ₇ → A ₇	9,03
P ₉ → P ₇ + P ₂	0,39		
P ₉ → P ₆ + P ₃	0,68	A ₇ → P ₇	0,16
P ₉ → P ₅ + P ₄	0,55		
		P ₆ → N ₆	0,00
N ₉ → P ₉	0,54	P ₆ → P ₅ + P ₁	0,14
N ₉ → N ₈	1,27	P ₆ → P ₄ + P ₂	0,18
N ₉ → N ₇	1,27	P ₆ → 2 P ₃	0,27
N ₉ → A ₉	24,50	N ₆ → P ₆	1,48
		N ₆ → A ₆	4,02
A ₉ → P ₉	0,16	A ₆ → N ₆	0,45
A ₉ → A ₈	0,05	P ₅ → P ₄ + P ₁	0,12
A ₉ → A ₇	0,05	P ₅ → P ₃ + P ₂	0,15

A cinética de reformação de heptanos sobre Pt-Re/Alumina e Pt/Alumina sulfetados foi estudada por Van Trimpont et al (1986a). As melhores equações da taxa baseadas no modelo de Hougen Watson correspondem a um mecanismo que envolve um sítio ácido como etapa determinante da velocidade da reação.

No mesmo trabalho são comparados os coeficientes para a reação de primeira ordem, relativos à reação de isomerização do n-heptano a 2-metil-hexano, obtidos sobre catalisadores mono e bimetálicos (Tabela III.2). O catalisador de Pt-Re/Alumina apresenta taxas maiores para as reações de isomerização do n-heptano (nP₇) a metilhexanos (MH) assim como dos naftênicos como o dimetilciclopentano (5N₇) a metilciclohexano (MCH).

Tabela III. 2 - Coeficientes de taxa de 1ª ordem para reações de Reforma relativos à isomerização de nP7 e MH. Condições de operação: T=723K; P=10,5 bar; H₂/HC=20. (Van Trimpont - 1986a)

reação	Pt/Al ₂ O ₃	Pt-Re/Al ₂ O ₃
nP ₇ ⇌ 2-MH	1,0	2,3
nP ₇ ⇌ 3-MH	2,1	4,5
2-MH ⇌ 3-MH	7,2	11,0
2-MH ⇌ MBP ₇	1,5	0,9
2-MH ⇌ 2 C ₆	3,9	1,1
nP ₇ ⇌ 5 N ₇ + H ₂	1,7	1,1
5N ₇ ⇌ MCH	55,0	118,0

Os mecanismos para as reações do metilciclopentano (MCP) e metilciclohexano (MCH) também são discutidos por Schafer e Hofer (1990) que analisam os produtos encontrados à partir desses reagentes quando ocorre adsorção sobre o átomo de platina. São dados valores para a energia de ativação para as reações de hidrogenólise e a influência do pré-tratamento do catalisador sobre estes valores. Van Trimpont et al (1988) apresentam o comportamento da reação de conversão do MCP e do MCH sobre catalisadores mono e bimetálicos sulfetados e a influência da pressão parcial do hidrogênio sobre a conversão destes compostos. Foi verificado que o aumento da pressão parcial de hidrogênio sobre catalisadores

de Pt/Alumina causa um decréscimo na taxa de desidrogenação mas não afeta a reação sobre Pt-Re/Alumina. Este comportamento é atribuído a uma mudança na etapa determinante num mecanismo do tipo Hougen Watson. A adsorção competitiva do tolueno torna-se importante em catalisadores de Pt-Re/Alumina diminuindo a taxa de reação. A energia de ativação aparente é 60 kJ/mol maior no catalisador bimetálico.

Todos esses estudos deram subsídios para a formulação de modelos fenomenológicos da cinética do processo de reforma catalítica apresentados a seguir.

III.2 - MODELOS FENOMENOLÓGICOS

Os trabalhos de Burke et al (1995), Chai et al (1991), Gunn et al (1967) e Li et al (1993) apresentam modelos empíricos nos quais a taxa de reação é função somente da temperatura e das pressões parciais da substâncias envolvidas, e outros modelos que não consideram, explicitamente, a interação de reagentes e produtos com a superfície do catalisador. Outros trabalhos, como os de Marin e Froment (1982), Froment (1975) e Hosten e Froment (1971) levam em conta os fenômenos de adsorção e dessorção que ocorre na superfície dos catalisadores em processos catalíticos heterogêneos. Estes trabalhos se baseiam no mecanismo do tipo Langmuir- Hinshelwood- Hougen - Watson (L-H-H-W) desenvolvido inicialmente por Hougen e Watson (1943) e Yang e Hougen (1950). Este modelo considera os princípios de adsorção ativada e reação em superfície, sendo um dos mais rigorosos modelos propostos e bastante aplicado aos processos petroquímicos.

Hosten e Froment (1971), estudaram a cinética de isomerização do n-pentano em catalisadores de reforma propondo o modelo de L-H-H-W para desenvolver a equação da taxa. Verificou-se que a reação de isomerização da normal parafina sobre um catalisador bifuncional como o de reforma catalítica ocorre via desidrogenação da n-parafina no sítio metálico seguida da isomerização no sítio ácido da n-olefina formada e a hidrogenação da iso-olefina em outro sítio metálico.

Da avaliação fenomenológica concluiu-se que a etapa determinante é a da reação de isomerização da olefina no sítio ácido, desde que a taxa não foi afetada pelo fator da pressão total do sistema que está presente nos mecanismos de adsorção da n-parafina e de dessorção da iso-parafina sobre o sítio metálico. Dentro dessa etapa, e de acordo com o conceito de Hougen- Watson, o controle pode ser dado pela adsorção da n-olefina, a reação de superfície ou a dessorção da iso-olefina no sítio ácido. A estimativa de parâmetros e discriminação dos modelos invalidou o modelo de reação na superfície devido a valores negativos de alguns parâmetros cinéticos mas não conseguiu discriminar qual a expressão controladora entre a da taxa de adsorção ou de dessorção de olefina. O modelo de adsorção de reagente foi superior ao de dessorção de produto quando da avaliação estatística apresentando melhor ajuste.

Marin e Froment (1982) apresentaram um modelo do tipo L-H-H-W para as reações de reforma catalítica dos hidrocarbonetos C₆ sobre catalisador bifuncional monometálico. Os produtos da reação de isomerização da n-parafina foram analisados, verificando-se que em condições de operação similares às industriais os principais produtos são o 2 metil e o 3 metil pentanos. Também a reação de fechamento do anel foi estudada, verificando-se que metilpentanos não formam ciclopentanos, possivelmente porque o mecanismo bifuncional requer a formação de um íon carbênio primário que é muito instável. A formação do metilciclopentano a partir do n-hexano é possível de acordo com a possibilidade de existência do íon carbênio secundário, mais estável. Os critérios de agrupamento ("lumping") baseados no trabalho de Kuo e Wei (1969) foram usados visando facilitar a modelagem do sistema. Assim as isoparafinas foram agrupadas em mono e multiramificadas, os hidrocarbonetos C₅ formaram o grupo de produtos de hidrocraqueamento, e os naftênicos com 5 e 6 átomos no anel formaram dois grupos distintos.

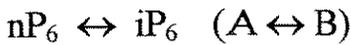
A estimativa de parâmetros e discriminação dos modelos cinéticos foi realizada tendo como função objetivo a da máxima verossimilhança que leva em conta o desvio padrão de medida das variáveis de entrada e saída, e o método numérico de Marquardt foi usado na regressão.

A estimativa de parâmetros foi testada para a significância por meio de seus valores de "t". A adequação dos modelos foi testada por análise de resíduo e a discriminação entre modelos rivais foi baseada em testes estatísticos desde que "não foi possível a discriminação via observação direta ou por leis físico-químicas". Os valores das constantes de adsorção foram negativos ou zero para os aromáticos e os hidrocarbonetos leves no modelo de melhor ajuste estatístico. Para facilitar a estimação da energia de ativação, a equação de Arrhenius foi reparametrizada usando a técnica da "temperatura média" descrita em Himmelblau (1981).

As constantes de equilíbrio termodinâmico foram calculadas a partir de dados de energia livre tabulados em literatura não disponível. (projeto API nº 44).

As equações de taxa, os parâmetros cinéticos e constantes de adsorção regredidos para a reação de reforma catalítica do n-hexano estão apresentados a seguir.

1- reação de isomerização



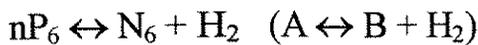
$$r_1 = A_1^0 e^{(-E_1/RT)} (P_A - P_B/K_{A \rightarrow B})(P_H \Gamma) \quad (\text{III-2})$$

2- reação de hidrocraqueamento



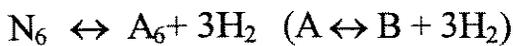
$$r_2 = A_2^0 e^{(-E_2/RT)} P_A / (P_H \Gamma) \quad (\text{III-3})$$

3- fechamento do anel



$$r_3 = A_3^0 e^{(-E_3/RT)} (P_A - P_B P_H / K_{A \rightarrow B}) / (P_H \Gamma) \quad (\text{III-4})$$

4- desidrogenação do naftênico



$$r_4 = A_4^0 e^{(-E_4/RT)} (P_{\text{N}_6} - P_{\text{A}_6} P_{\text{H}}^3 / K_{\text{N}_6 \rightarrow \text{A}_6}) / (P_H \Gamma) \quad (\text{III-5})$$

onde (γ) é o termo de adsorção para a função ácida:

$$\Gamma = (P_H + K_{\text{C}_5} P_{\text{C}_5} + K_{\text{P}_6} P_{\text{P}_6} + K_{\text{N}_6} P_{\text{N}_6} + K_{\text{A}_6} P_{\text{A}_6} P_H)^2 \quad (\text{III-6})$$

A nomenclatura é descrita a seguir.

N_6	Naftênicos com 6 carbonos
A_6	Aromáticos com 6 carbonos
A^0	Fator pré-exponencial de cada reação
C_5	Agrupamento dos produtos de craqueamento (leves)
H	Hidrogênio
$i\text{P}_6$	Agrupamento de isohexanos
K	Constante de equilíbrio ou constante de adsorção
$K_{A \rightarrow B}$	Constante de equilíbrio da reação de A para B
$n\text{P}_6$	Reagente n-hexano
$P_{A,B}$	Produtos de reação
r	Taxa de reação (kmol/(h.kg cat))
R	Constante dos gases ideais
T	Temperatura Kelvin

Van Trimont et al (1988), estenderam os estudos de Marin e Froment (1982) para reformação da fração C7 de hidrocarbonetos da nafta em catalisador bifuncional mono e bimetalico sulfetados. O modelo de reação sugerido está apresentado na Figura III.1.

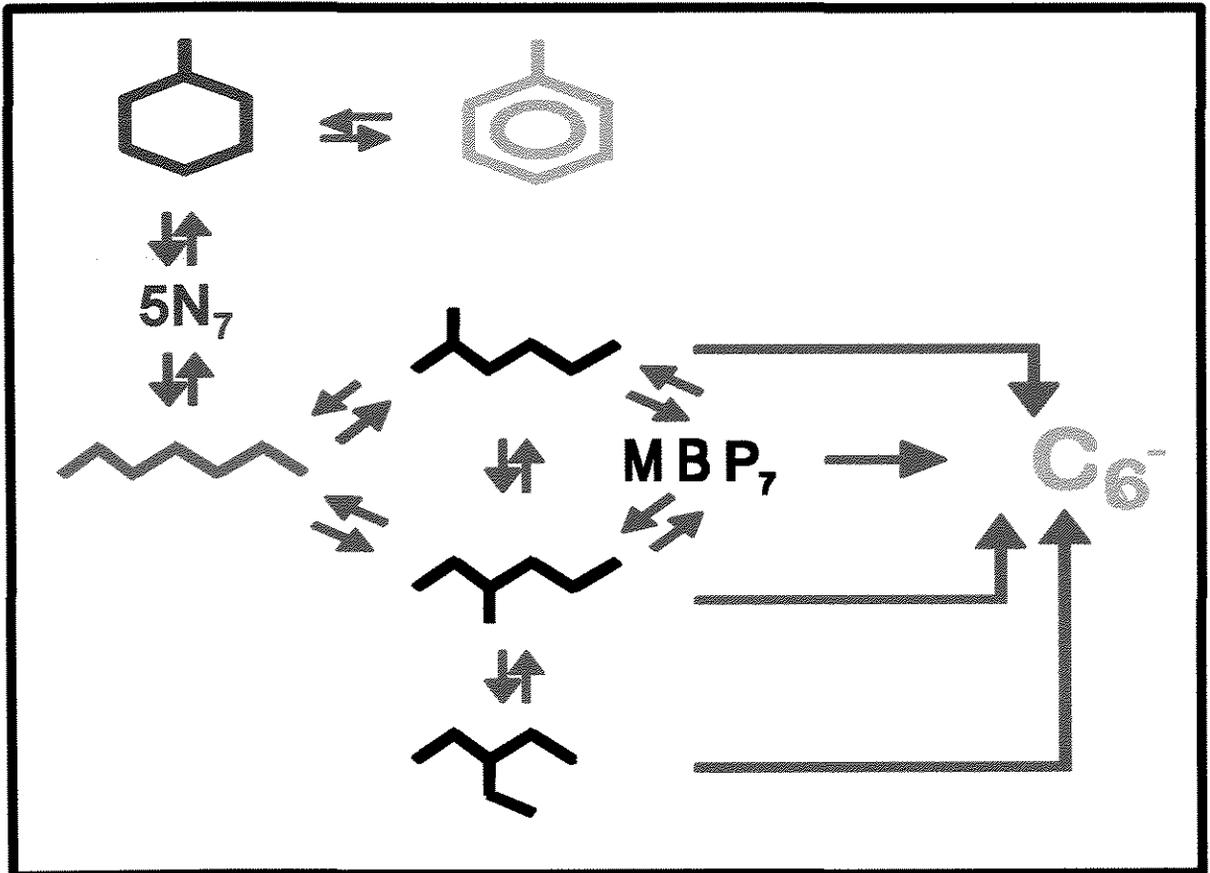


Figura III. A - Modelo de reação de reforma do n-heptano (Van Trimont - 1988).

Novamente verificou-se que reações de isomerização levavam a produtos monoramificados, principalmente o 2-metil e o 3-metil hexano, como ocorrera no trabalho de Marin e Froment (1982) para os hidrocarbonetos C₆. Produtos multiramificados eram formados para conversões posteriores e eram provenientes das isomerizações consecutivas à monoramificação. Os produtos de craqueamento foram principalmente o propano e o butano e em menor grau o etano e o pentano confirmando a preponderância das reações de hidrocrackeamento bifuncionais sobre as reações de hidrogenólise. Verificou-se grande apassivação da platina pelo enxofre desde que a baixa presença de metano no produto indica fraca atividade de hidrogenólise. Os principais produtos de ciclização foram os dimetilciclopentanos não sendo observada formação de naftênicos com seis átomos no anel

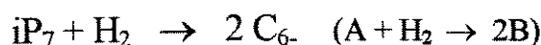
para as taxas iniciais à baixa conversão. As concentrações dos ciclopentanos no produto à alta conversão encontraram-se próximas ao equilíbrio termodinâmico indicando forte interação entre eles e permitindo seus agrupamentos para fins de construção do modelo cinético. As concentrações relativas de ciclopentanos e ciclohexanos entretanto, apresentaram grande distorção em relação ao equilíbrio em favor dos ciclopentanos indicando a impossibilidade de agrupamento desses compostos. A comparação entre os coeficientes da taxa de primeira ordem para os hidrocarbonetos C6 obtidos no trabalho de Marin et al (1982) e os obtidos neste trabalho mostram a maior reatividade da moléculas maiores para todas as reações de reformação e para as reações de hidrocraqueamento. Os valores dos parâmetros cinéticos e modelos de reação escolhidos estão apresentados abaixo.

1- reação de isomerização



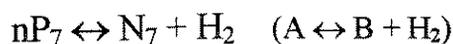
$$r_1 = A_0^1 e^{(-E_1/RT)} (P_A - P_B/K_{A \rightarrow B})(P_H \Gamma) \quad (\text{III-7})$$

2- reação de hidrocraqueamento



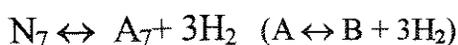
$$r_2 = A_0^2 e^{(-E_2/RT)} P_A / (P_H \Gamma) \quad (\text{III-8})$$

3- fechamento do anel



$$r_3 = A_0^3 e^{(-E_3/RT)} (P_A - P_B P_H / K_{A \rightarrow B}) / \Gamma \quad (\text{III-9})$$

4- desidrogenação do naftênico



$$r_4 = A_0^4 e^{(-E_4/RT)} (P_{N7} - P_{A7} P_H^3 / K_{N7 \rightarrow A7}) / \theta \quad (\text{III-10})$$

onde (γ) é o termo de adsorção para a função ácida:

$$\Gamma = (P_H + K_{C6} P_{C6} + K_{P7} P_{P7} + K_{A7} P_{A7} P_H) / P_H \quad (\text{III-11})$$

e θ) é o termo de adsorção da função metálica:

$$\theta = 1 + K_{nP7}P_{nP7} + K_{N7}P_{N7} + K_{A7}P_{A7} \quad \text{(III-12)}$$

a nomenclatura é similar a do trabalho anterior.

- N₇ Naftênicos com 7 carbonos
- A₇ Aromáticos com 7 carbonos
- A^o Fator pré-exponencial
- C₆ Agrupamento de leves
- H Hidrogênio
- iP₇ Agrupamento de isoheptanos
- K Constantes
- K_{A→B} Cons. equil. da reação de A para B
- nP₇ Reagente n-heptano
- P_{A,B} Pressões (bar)
- r Taxa de reação (kmol/(h.kg cat))
- R Constante dos gases ideais
- T Temperatura Kelvin

Tabela III. B- Constantes cinéticas para as reações de reforma de Parafinas C6 e C7. (Van Trimpont et al 1988; Marin e Froment - 1982)

reação	hidrocarboneto	
	C6	C7
constante		
isomerização		
A ₀ (kmol/(kgcat.h))	1,3 x 10 ¹¹	1,83 x 10 ⁶
E (kJ/mol)	154,3	87,8
ciclização		
A ₀ (kmol/(kgcat.h))	3,0 x 10 ¹⁹	2,5 x 10 ¹⁷
E (kJ/mol)	291,3	256,4
aromatização		
A ₀ (kmol/(kgcat.h))	2,9 x 10 ¹¹	1,47 x 10 ⁴
E (kJ/mol)	154,3	42,6
craqueamento		
A ₀ (kmol/(kgcat.h.bar))	5,9 x 10 ⁹	1,4 x 10 ¹⁷
E (kJ/mol)	169,8	256,4

Os valores encontrados para as constantes cinéticas para reação de reforma do C6 e do C7 estão apresentados na Tabela III-3. Na discriminação dos modelos por métodos estatísticos algumas constantes de adsorção apresentaram valores negativos ou próximos de zero.

Mais recentemente, Vaarkamp et al (1995) propuseram que a reação de abertura do metilciclopentano sobre os catalisadores de platina/alumina, sílica/alumina e sobre catalisadores zeolíticos aconteça através da formação de adsorção múltipla sendo a taxa da reação na superfície sobre a alumina uma ordem de magnitude maior que sobre a da zeólita.

Pacheco e Petersen (1984) e Kato e Fukase (1994) propuseram outros modelos mais simples do ponto de vista fenomenológico, entretanto com maior robustez matemática. Pacheco e Petersen (1984), estudaram a desativação do catalisador de reforma em um reator de reciclo externo verificando que o modelo de lei de Potência não é diretamente aplicável ao sistema. É proposta a otimização do processo modificando a composição do catalisador em cada reator de forma a obter o máximo de produção tendo um catalisador específico para cada reação. Kato e Fukase (1994), apresentaram uma enorme série de equações de taxa baseadas no modelo de Lei de Potência para a aromatização de parafinas leves. É proposta uma distribuição da massa de catalisador em cada reator que maximize a produção de aromáticos.

Embora os modelos fenomenológicos apresentados neste capítulo representem o esforço da comunidade científica em equacionar as reações do processo de reforma catalítica, eles ainda apresentam defeitos. Em muitos deles, os aspectos físico químicos e sugestões de mecanismo são relegados ao segundo plano na etapa de ajuste matemático dos parâmetros.

Por outro lado, a aplicação de modelos cinéticos fenomenológicos na otimização de processos industriais é complexa, exigindo a disponibilidade de modelos matemáticos corretos para os reatores e, por consequência, um esforço de simulação considerável.

Por estas razões, o recurso a modelos empíricos para representar os dados cinéticos, correlacionando-os com variáveis de processo, pode ser de utilidade, pelo menos na otimização operacional do processo.

III.3 - MODELOS EMPÍRICOS

O uso de modelos empíricos do tipo aproximação polinomial é freqüente na exploração de resultados experimentais. Os modelos polinomiais apresentam, contudo, diversas limitações e, recentemente vem-se dando preferência a outros tipos de modelos empíricos dentre os quais se destacam as funções racionais e as redes neurais. Hatori e Kito (1995) apresentaram aplicações de rede neurais na catálise e modelagem de sistema reacionais. Programas matemáticos comerciais baseados em métodos numéricos e estatísticos são comumente utilizados para a regressão dos parâmetros das equações empíricas propostas.

As funções racionais tem sido apresentadas na literatura para representar fenômenos físico-químicos de comportamento não linear como é o caso da cinética de reação. Elas podem ser representadas, conforme Dimitrov e Kamensky (1991) por:

$$r(\mathbf{c}, \mathbf{x}) = \frac{P(\mathbf{a}, \mathbf{x})}{Q(\mathbf{b}, \mathbf{x})} \quad (\text{III-13})$$

onde

$$P(\mathbf{a}, \mathbf{x}) = \alpha_0 p_0(\mathbf{x}) + \alpha_1 p_1(\mathbf{x}) + \dots + \alpha_j p_j(\mathbf{x}), \quad (\text{III-14})$$

$$Q(\mathbf{b}, \mathbf{x}) = \beta_0 q_0(\mathbf{x}) + \beta_1 q_1(\mathbf{x}) + \dots + \beta_k q_k(\mathbf{x}) \quad (\text{III-15})$$

$$\mathbf{c} = (\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_j, \beta_1, \dots, \beta_k) \quad (\text{III-16})$$

\mathbf{x} é o vetor cujos componentes são as variáveis independentes; $p_j(\mathbf{x})$ e $q_k(\mathbf{x})$ são funções das variáveis independentes nos polinômios P e Q ; e \mathbf{c} é o vetor de coeficientes desconhecidos. Normalmente, a β_0 é atribuído o valor 1.

Heiser e Parrish (1989) compararam modelos baseados em funções racionais com outros baseados em funções polinomiais na representação de dados de entalpia em excesso, verificando ser o modelo de funções racionais mais confiável na extrapolação do ajuste além de necessitar um menor número de parâmetros.

Ponton (1993a) estudou o uso de funções racionais multivariáveis na predição de propriedades físicas exemplificando para um método de contribuição de grupo para estimativa do ponto de ebulição. Seu estudo mostrou que funções relativamente simples e bem definidas podem ser usadas na representação de dados altamente não lineares e até mesmo descontínuos.

Ponton (1993b) comparou o desempenho das funções racionais multivariáveis com o das redes neurais na modelagem de fenômenos de representação não linear (destilação com alta pureza e "flasheamento" multicomponente). Verificou-se que modelos inferenciais empíricos baseados em funções racionais multivariáveis tiveram desempenho semelhantes aos modelos baseados em redes neurais. No entanto, os modelos baseados nas funções racionais apresentaram-se vantajosos, devido à disponibilidade de métodos simples e rápidos para o ajuste dos parâmetros.

Cavalcante Jr (1995), por sua vez, demonstrou a habilidade de modelos baseados em funções racionais simples na representação de fenômenos altamente não lineares.

Entre os trabalhos que usam redes neurais para otimização de processo catalíticos podemos citar Hattori e Kito (1995) para estimar as propriedades de um catalisador virtual de óxido de lantânio para oxidação do butano e o de Kito et al (1994) para estimativa do desempenho de um catalisador de óxido de estanho na reação de desidrogenação de etilbenzeno.

Com base nestas formulações matemáticas podemos descrever as observações sobre as variáveis e suas influências nas reações do processo de reforma catalítica e estimar novos conjuntos de variáveis de processo que otimizem a formação de um determinado produto, especificamente, no caso em estudo neste trabalho, a formação dos xilenos.

Para obter esses dados, é necessário um trabalho experimental que contemple a influência das principais variáveis de processo sobre o sistema reacional. Neste trabalho de laboratório é fundamental a construção de uma unidade de avaliação catalítica com um reator específico que represente com fidelidade os fenômenos que estão ocorrendo. Na próxima seção são apresentados e discutidos os diversos reatores de laboratório existentes com suas vantagens e desvantagens no levantamento de dados cinéticos.

III.4 - DETERMINAÇÃO DOS DADOS CINÉTICOS

A escolha do tipo de reator de laboratório para o estudo cinético é uma das mais importantes etapas no programa de desenvolvimento de um processo industrial. Uma escolha errada pode resultar em dados falsos, produzindo equipamentos caros e ineficientes além de um processo de difícil controle operacional.

Por outro lado, na avaliação de processos e catalisadores industriais em laboratório através de um "scale down", é muito importante a escolha certa do reator de bancada visto que, caso contrário, os dados obtidos e avaliações de resultados dificilmente poderão ser extrapolados para a planta industrial.

Neste capítulo são apresentados os fatores determinantes da escolha do reator para um processo específico, isto é, os fenômenos físico-químicos que influenciam nesta escolha e descritos diversos tipos de reatores de laboratório com suas respectivas vantagens e desvantagens.

O elemento mais importante para a descrição de um processo reativo é a equação da taxa da reação. A determinação dos parâmetros cinéticos passa necessariamente por um estudo experimental em reator de laboratório. O problema complica quando a reação se processa em duas ou mais fases químicas. Em catálise heterogênea, com catalisadores sólidos, considerações tais como resistências difusionais interface e intrapartícula tornam-se parte do contexto global a ser analisado. Efeitos de transporte axial e radial de calor e massa podem se transformar no principal impecilho para prosseguimento da reação sobrepujando os fatores cinéticos. A escolha do melhor reator de laboratório deve levar em conta todas essas considerações básicas.

A Figura III.2 apresenta um desenho esquemático para o método de análise cinética a ser empregado de acordo com o tipo de reator apresentado por Froment e Bischoff (1990).

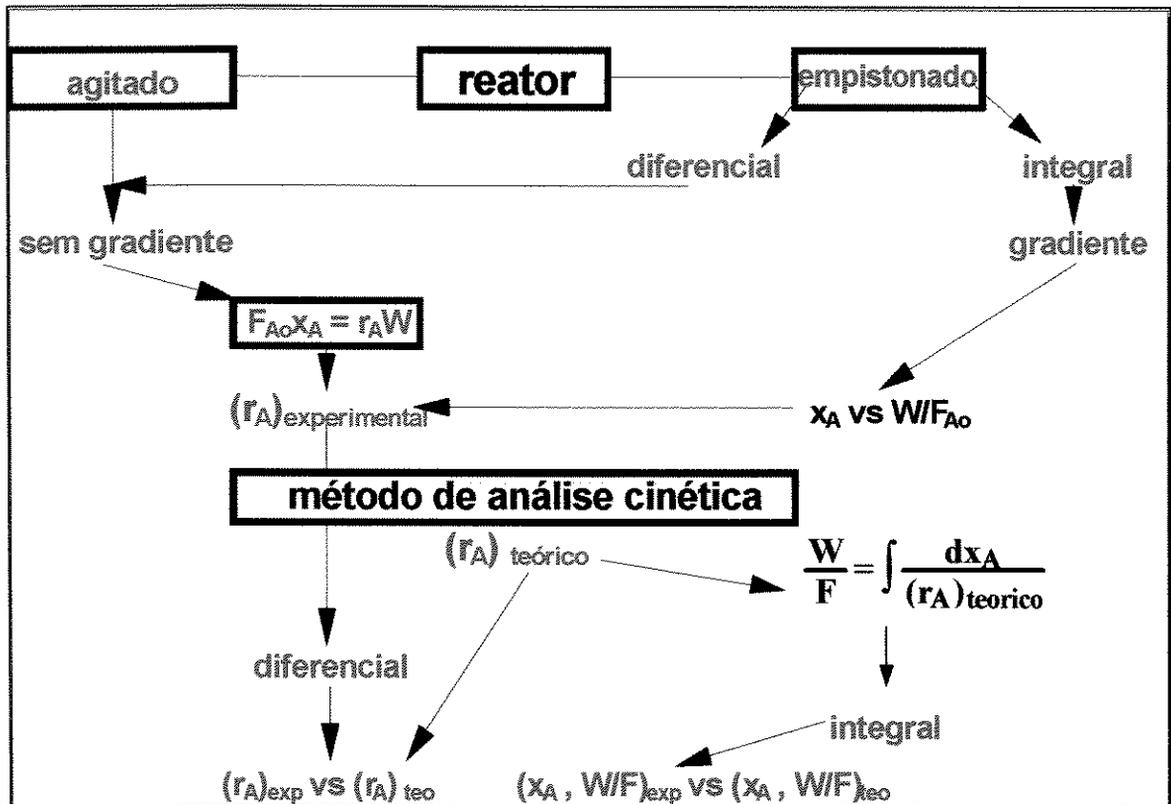


Figura III. 2 Método de análise cinética em função do tipo de reator (Froment e Bischoff -1990).

De acordo com Doraiswamy e Tajbl (1974) os reatores de laboratório podem ser classificados como: de reciclo externo; os reatores agitados e reatores tubulares.

III.4.1 - REATORES TUBULARES

Nestes reatores, o catalisador preenche a região interna do corpo do cilindro e o fluxo de reagentes passa através dele. Problemas de transporte inter e intrapartícula são difíceis de resolver e a presença de caminhos preferenciais do fluxo pode provocar irregularidades na medida da taxa de reação.

Solucionando esses problemas o reator tem a vantagem de ter uma hidrodinâmica conhecida, a temperatura medida é real e pode-se obter facilmente a cinética da reação principalmente para sistemas de primeira ordem. Para sistemas mais complexos e com problemas de difusão os cálculos podem se tornar trabalhosos devido a complicações matemáticas que exigem soluções numéricas difíceis - Carberry e Butt (1974).

Quando consideramos um reator empistonado (plug flow), o balanço material sobre uma quantidade de catalisador dW pode ser escrito como :

$$r_A dW = F_A dx \quad (\text{III-17})$$

onde dx representa a conversão diferencial do reagente A, r_A é a taxa de reação, isto é, a quantidade em moles de A convertida por unidade de peso de catalisador (W) e por unidade de tempo e F_A é a taxa de alimentação de reagente, expressa em moles por unidade de tempo.

Para valores suficientemente pequenos da relação (W/F_A) a conversão obtida será tão pequena que as correntes de entrada e saída do reator serão quase idênticas e a taxa r_A pode ser obtida diretamente da equação. Nesta situação temos o reator diferencial, que infelizmente apresenta dificuldades de operação exigindo alto grau de precisão analítica para avaliação dos resultados. A equação da taxa pode ser escrita como.

$$-r_A = \frac{x_{A0} - x_{Af}}{W/F} \quad (\text{III-18})$$

onde x_{A0} e x_{Af} representam, respectivamente, as frações de conversão de A na entrada e saída do reator.

Para um reator integral, temos um gradiente de conversão ao longo do reator e resolvendo a equação III-17, encontramos.

$$\int_{x_0}^{x_f} \frac{1}{r_A} dx = \frac{W}{F} \quad (\text{III-19})$$

A análise do reator integral permite plotar um gráfico de (x) versus (W/F) no intuito de se encontrar o desejado valor de r_A . Também pode-se resolver a equação analiticamente e encontrar os valores desejados.

Um modelo empírico de forma polinomial,

$$x_R = a\left(\frac{W}{F}\right) + b\left(\frac{W}{F}\right)^2 + c\left(\frac{W}{F}\right)^3 + d\left(\frac{W}{F}\right)^4 \quad (\text{III-20})$$

é proposto por Doraiswamy e Tajbl (1974) para ajustar os dados de conversão x versus o tempo espacial (W/F).

A principal desvantagem do reator integral sobre o diferencial é a questão da isotermicidade. O efeito da temperatura sobre a taxa de reação é exponencial e descrito pela equação de Arrhenius. Um pequeno desvio da temperatura pode ocasionar erros grosseiros na medida de taxas de reação onde há grandes variações de energia (reações altamente endotérmicas ou exotérmicas).

O reator integral, em compensação, apresenta vantagens em sistemas de reações complexas já que o reator diferencial exige o preparo de cargas sintéticas com cálculos de composição em vários estágios de conversão. Os dados obtidos no reator integral são mais precisos que os obtidos no diferencial. Dados de alta conversão são preferidos na discriminação estatística entre possíveis modelos de taxa de reação.

Em relação ao integral, o reator diferencial é claramente superior no sentido de minimizar os gradientes difusionais de calor e massa devido às baixas conversões presentes e é muito útil quando a investigação é exploratória.

III.4.2 - REATORES DE RECICLO EXTERNO

Reator "estacionário" - Se um reator é operado de tal forma que grande parte de seu efluente é reciclado, então uma pequena quantidade de alimentação será adicionada e uma pequena quantidade de produto será removida. Este sistema reacional terá grandes vantagens sobre o reator convencional desde que a recirculação seja de 10 a 15 vezes a quantidade de alimentação adicionada. O sistema ficará mais próximo da isotermicidade e a

alta velocidade superficial eliminará quase completamente a influência da transferência de massa externa.

Reator em batelada e semi-batelada com reciclo - Em reatores em batelada com reciclo, os reagentes são continuamente recirculados sobre o leito catalítico com o auxílio de bombas. As amostras são retiradas com uma seringa. O gráfico de concentração versus tempo é facilmente obtido. O experimento pode ser repetido a várias temperaturas e pressões para análise do dados cinéticos.

III.4.3 - REATORES DE MISTURA

Reatores continuamente agitados - Similar ao reator de reciclo externo. A taxa de reação é obtida diretamente da Equação III.18. Nestes reatores a resistência à transferência de massa interfases é praticamente eliminada, obtendo-se uma mistura perfeita. Embora os princípios e as características gerais de todos os reatores agitados sejam os mesmos, eles são divididos em grupos de acordo com o tipo de equipamento de agitação, sua localização e se o catalisador é estacionário ou não. Desta forma existem os reatores com cesta giratória, com catalisador na parede e de recirculação interna.

Reator com cesta rotatória - Neste reator o catalisador é colocado dentro de um cesto de arame que é ligado a um agitador e o conjunto é inserido dentro de um vaso fechado. Variações de projeto são relacionados principalmente ao desenho da cesta e forma de agitação.

Em altas rotações da cesta contendo o catalisador, a corrente de alimentação gasosa que entra no reator é imediatamente misturada à massa reacional de gás recirculante de tal forma que a corrente de produto tem a mesma composição do gás reagente no interior do reator.

De acordo com Carberry (1964) este reator é superior ao de reciclo externo porque a alta rotação empregada (> 500 rpm) minimiza os efeitos de transferência de calor e massa..

Uma desvantagem deste reator é que a temperatura medida não é a da superfície do catalisador e sim do fluido circulante desde que é difícil medi-la dentro do cesto de catalisador girando a alta velocidade.

Reator com catalisador nas paredes. Nestes reatores, uma fina camada de catalisador é preso por tela às paredes do reator, ou mesmo colocado em cestas em posição anular dentro do corpo cilíndrico do reator. Vigorosa agitação mantém perfeita homogeneização do fluido dentro do reator. Pode ser usado para estudar a cinética de reações catalisadas por sólidos desde que não haja reações catalíticas homogêneas ocorrendo ao mesmo tempo. A temperatura no catalisador pode ser medida diretamente.

Reator de recirculação interna - Neste reator, a mistura perfeita é obtida pela recirculação do composto reacional através do leito estacionário do catalisador usando uma turbina especialmente projetada que funciona como impelidor da massa reacional. Segundo Berty (1974) as correlações de transferência de calor e massa desenvolvidas para reatores de leito fixo industriais são aplicadas aqui e sua flexibilidade permite operações a altas temperaturas e pressões comumente utilizadas em processamento petroquímico.

A escolha entre os diversos tipos de reatores agitados depende de considerações iniciais tais como a forma do catalisador a ser estudado, o conhecimento da existência ou não de reações homogêneas concorrentes com as reações heterogêneas e da termodinâmica da reação.

O reator de cesta rotatória é muito bom para estudo de reações catalíticas que envolvem baixos calores de reação pois nestes casos não é importante medir a temperatura diretamente no catalisador. O reator com catalisador na parede é recomendado somente quando não existirem reações homogêneas pois elas se desenvolveriam no grande volume livre desses reatores. Os reatores de reciclo interno são versáteis e muito usados em reações gás-sólido. Estas reações são comuns na indústria petroquímica que normalmente trabalha com reagentes e produtos na fase vapor sobre catalisador sólido, tais como as reações de hidrocraqueamento, dessulfurização, reforma catalítica e isomerização de hidrocarbonetos.

Em todos eles é importante operar sob baixas condições de gradientes minimizando a resistência a transferência de calor e massa entre a fase gasosa e a superfície do catalisador, além de assegurar a mistura perfeita dos reagentes.

Recentemente Dümpelmann e Baiker (1992) recomendaram que antes de se iniciar um estudo cinético, medidas físicas devem ser feitas para avaliar o comportamento do reator quanto aos fenômenos de transporte e característica de mistura sob diferentes condições de taxa de fluxo e velocidade de agitação. Neste trabalho é feita uma análise das distorções apresentadas na taxa de reação devido aos efeitos de transporte de calor e massa em um sistema reacional.

III.4.4 - O REATOR BERTY

Este reator apresenta vantagens que vão desde a simplificação de cálculos na sua equação de taxa característica até a propriedade intrínseca de minimizar os efeitos de transferência de calor e massa interpartícula sobre a medida da taxa de reação.

Em geral os procedimentos matemáticos associados à modelagem cinética e projeto de reatores foram desenvolvidos antes que as técnicas experimentais fossem suficientemente confiáveis para obtenção de dados precisos. Por exemplo, no projeto de reatores tubulares, dá-se como condição de contorno a temperatura da parede do reator constante. Entretanto, para reações rápidas e com grandes variações de calor esta não é uma boa aproximação e 90% dos processos petroquímicos industriais apresentam reações com essas características. O reator idealizado por Berty (1974 e 1979) pode ser tratado quanto ao equacionamento da taxa como um reator diferencial. Desta forma a equação III.18 pode ser aplicada diretamente aos dados experimentais.

Dados cinéticos livres de efeitos de transferência de calor e massa são essenciais para o desenvolvimento da equação da taxa em projetos de reatores. O sucesso de sua aplicação comercial depende destas avaliações. Reações catalíticas heterogêneas são difíceis de entender devido à possibilidade de ocorrer gradientes de concentração e temperatura entre o sólido e o fluido reagente. Segundo Dümpelmann e Baiker (1992), reatores em batelada e

CSTR convencionais não são bons para estudos catalíticos em fase vapor devido à dificuldade de amostragem sem perturbação do sistema ou a problemas de circulação do catalisador sólido.

O reator Berty inicialmente apresentava problemas de resistência de material que limitavam a temperatura de operação a 320 °C; entretanto, reformado, hoje pode trabalhar à 600 °C e 70 bar. Tem como limitação a impossibilidade de estudo de reações a pressões baixas (menor que 3 bar), pois, nestas condições, não há homogeneidade de fluxo interno.

O grau de mistura no reator Berty é função da velocidade do impelidor e da densidade do reagente na fase gasosa. A mistura perfeita é facilmente atingida nas condições de operação, sendo problemática apenas à pressões abaixo de 3 bar. O processo de reforma foi estudado por Mahoney (1974) neste reator usando como composto modelo o n-heptano. O estudo cinético foi essencial para a modelagem do processo, entretanto, os dados divulgados são apenas qualitativos desde que foram contratados por uma companhia petroquímica, permanecendo sob sigilo.

Hannoun e Regalbuto (1992) avaliaram as características de mistura da fase gasosa para novos reatores de reciclo interno tipo Berty comercializados. Este estudo considerou os aspectos relativos a velocidade do impelidor, taxas de fluxos, pressões e tamanho de partícula de catalisador. As características de mistura foram avaliadas usando a técnica da perturbação degrau em experimentos com traçador. Os resultados mostraram não haver volume morto e boa mistura para velocidades do impelidor acima de 1000 rpm e pressões acima de 100 psig para todas as formas e tamanhos de catalisador estudados.

Como pode ser visto neste capítulo, a literatura é rica em informações sobre a cinética e mecanismo das reações de reforma. Esses dados, entretanto, são restritos aos hidrocarbonetos C6 e C7. Também as publicações sobre a termodinâmica das reação não são completas. Querendo encontrar a variação da taxa de reação com a temperatura através de um modelo fenomenológico, é necessário, antes, levantar os dados termodinâmicos de equilíbrio, tais como a constante e as concentrações de equilíbrio em função da temperatura.

CAPÍTULO IV

ANÁLISE DA TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES DE REFORMA

A escolha das condições de processo envolve o conhecimento das grandezas termodinâmicas e principalmente das condições de equilíbrio termodinâmico. Como a maioria das reações químicas são reversíveis, as concentrações de equilíbrio dos compostos presentes dependem da escolha dessas condições, principalmente a temperatura e a pressão. O equilíbrio químico determina qual a possibilidade de prosseguimento de uma reação desde as concentrações iniciais dos reagentes até as concentrações finais no equilíbrio. Isto não implica que a reação vá ocorrer até o equilíbrio. A velocidade da reação é um fator cinético que depende de outras variáveis tais como o tipo de catalisador e a energia de ativação. O catalisador diminui a energia de ativação facilitando a formação dos produtos e acelerando a velocidade da reação.

No processo de reforma catalítica as reações de aromatização são reversíveis e portanto limitadas pelas concentrações de equilíbrio. É importante, então, calcular os valores das constantes de equilíbrio e as concentrações de equilíbrio em função da temperatura para cada reação. O cálculo da conversão no equilíbrio é feito por uma combinação das equações fundamentais do equilíbrio nas reações químicas, com os dados de energia livre de Gibbs e com o princípio da conservação da massa.

Neste capítulo foram levantadas as informações termodinâmicas referentes à reação de aromatização de hidrocarbonetos C8 não divulgados na literatura e comparados com os dados existentes para os hidrocarbonetos C6 e C7. Mesmos para os dados de C6 e C7 as citações das fontes de dados termodinâmicas como as de Kugelman (1976) e Marin e Froment (1982) referem-se não a informações disponíveis abertamente na literatura mas a projetos contratados como o projeto nº 44 da API (American Petroleum Institut) e o projeto RAND (Rand Corp. California).

As informações a seguir referem-se aos dados de equilíbrio químico dos principais compostos formados e o calor de reação do sistema reacional da reforma catalítica do n-octano que foram obtidos utilizando-se o banco de dados termodinâmico do programa comercial Aspen, considerado um dos mais completos atualmente existente e que foi construído a partir do DIPPR (Design Institut for Physical Property Data) do AIChE além de inúmeros outros trabalhos publicados na literatura científica mundial.

Quase todas as reações de reforma, exceto a de craqueamento, são limitadas pelo equilíbrio termodinâmico. Os cálculos realizados no Aspen para encontrar os dados de equilíbrio fundamentam-se na termodinâmica clássica para gás ideal que é uma consideração plenamente razoável nas condições de temperatura e pressão do reator de reforma catalítica. Essas simplificações foram também usadas nos trabalhos publicados por Kugelman (1976) e Marin e Froment (1982). Nestas condições, considerando um sistema químico fora do equilíbrio, a energia livre de Gibbs G à temperatura e pressão constantes decresce irreversivelmente tornando-se mínima no estado de equilíbrio final ($dG = 0$). G pode ser calculada a partir dos potenciais químicos μ_i individuais e do número de moles N_i .

$$G = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i \quad (\text{IV-1})$$

ou, considerando a variação molar devido à reação, no equilíbrio,

$$\sum (\mu_i \nu_i) = 0 \quad (\text{IV-2})$$

onde ν_i é o coeficiente estequiométrico do componente i , que assume valores positivos para produtos e negativos para reagentes.

O potencial químico μ_i varia com T conforme expressão

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (PN_i / N) = \mu_i^\circ + RT \ln (x_i P) \quad (\text{IV-3})$$

onde μ_i° é o potencial químico da espécie i como componente puro a T e P . x_i é a fração molar de i no sistema.

substituindo IV.3 em IV.1 temos,

$$G = \sum_{i=1}^n N_i [\mu_i^\circ + RT \ln (PN_i / N)] \quad (\text{IV-4})$$

A constante de equilíbrio K é definida para o caso de reações gasosas como:

$$K = \prod_{i=1}^{\nu} (f_i)^{\nu_i} \quad (\text{IV-5})$$

onde f_i é a fugacidade de i na mistura.

Considerando misturas de gases ideais tem-se que $f_i = x_i P$.

A dependência de K com a temperatura é dada por

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (\text{IV-6})$$

onde ΔH^0 é a entalpia padrão da reação, dada por

$$\Delta H^0 \Big|_{(T)} = \Delta H^0 \Big|_{(T_0)} + \sum_{i=1}^n \nu_i \int_{T_0}^T C_{P_i} dT = \Delta H^0 \Big|_{(T_0)} + \int_{T_0}^T \Delta C_P^0 dT \quad (\text{IV-7})$$

C_{P_i} é o calor específico de i que pode ser expresso em função de T por uma série de potência

$$C_{P_i} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 \quad (\text{IV-8})$$

substituindo as equações IV-8 e IV-7 em IV-6 e considerando apenas dois termos da expansão, temos a equação integrada IV-9.

$$\ln K = \frac{-\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta \alpha}{R} \ln T + \frac{\Delta \beta}{2R} T + C \quad (\text{IV-9})$$

Embora o programa Aspen calcule os valores da constante de equilíbrio em função da temperatura usando a equação IV-9, ele não explicita os valores dos parâmetros desta equação. Por esta razão, os valores dos coeficientes da equação IV-9 foram, então, correlacionados usando a equação IV-10.

$$\ln K = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT \quad (\text{IV-10})$$

Para tal, usou-se o método Simplex para obtenção do “chute” inicial dos valores de A, B, C e D e o método de Levenberg- Marquardt apresentado em Himmelblau (1981) para o ajuste final. Como ferramenta computacional foi usado o módulo de otimização do programa comercial Matlab. Os valores dos parâmetros estão na tabela IV-1.

Tabela IV. 1- Coeficientes da equação IV -10. Dependência da constante de equilíbrio com a temperatura.

reação	A	B	C	D
isomerização	1,718	656,8	-0,42	0,0005
ciclização	9,25	-7,39	-0,447	0,0006
aromatização	17,1	-20.164	2.688	-0,0012
transalquilação	-0,56	8,92	-0,106	0,00005

Nas tabelas IV.1 a IV.4 e nas figuras IV.1 a IV.4, os reagentes e produtos usados para o cálculo da constante de equilíbrio foram escolhidos baseados em critérios de representatividade de agrupamentos de compostos de comportamento físico químico similares conforme adotado por Kuo e Wei (1969) e Marin e Froment (1982). Verificou-se que não havia grandes variações nestes parâmetros quando eram utilizados compostos do mesmo agrupamento para a realização do cálculo. Assim, a n-parafina utilizada foi o n-octano; a iso-parafina foi o 2-metil-heptano; o naftênico foi o 1,2,4-trimetil pentano; o aromático foi o meta-xileno e os produtos de transalquilação foram o tolueno e o 1,2,4-trimetilbenzeno.

As figuras IV.1 a IV.4 apresentam as curvas das constantes de equilíbrio em função da temperatura para as diversas reações reversíveis do processo de Reforma Catalítica, obtidas a partir dos valores calculados pelo Aspen. No anexo 1 está disponível o relatório do programa

ASPEN com as informações sobre os cálculos de equilíbrio de uma reação exemplo. Nas figuras IV.1 e IV.2 , verifica-se a pequena influência da temperatura sobre a constante de equilíbrio para as reações de isomerização e ciclização das parafinas.

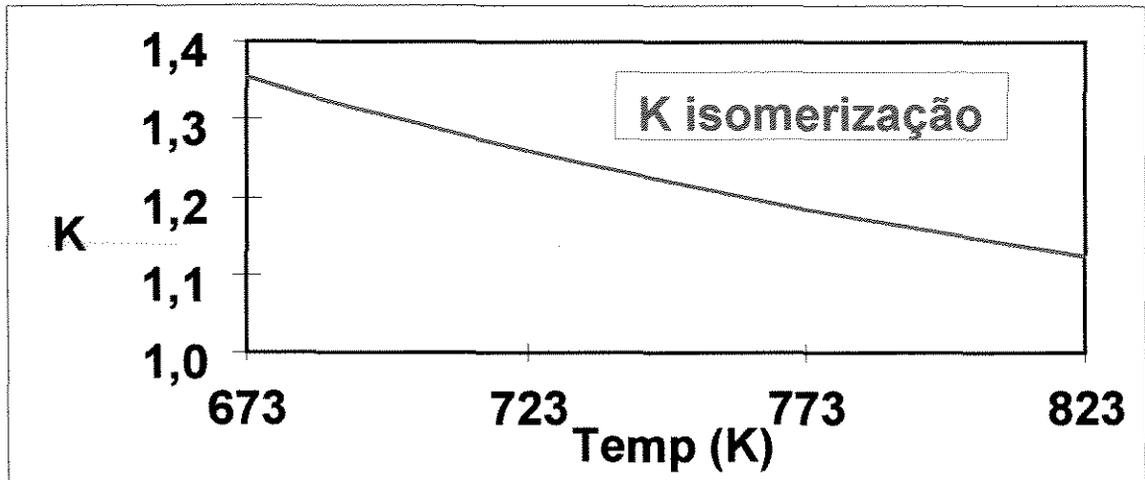


Figura IV.1 - Reação de isomerização de parafinas. variação da constante de equilíbrio com T.

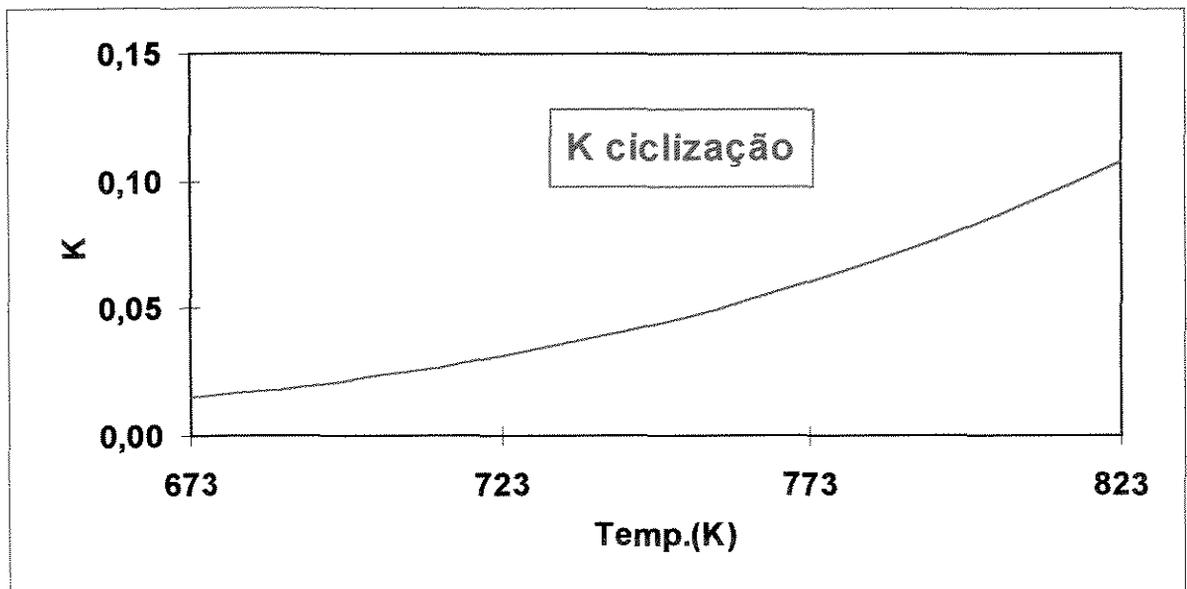


Figura IV. 2 - Reação de ciclização da parafina. Variação da constante de equilíbrio com T.

A figura IV-3 mostra não haver variação significativa da constante de equilíbrio da reação de transalquilação de aromáticos com a temperatura.

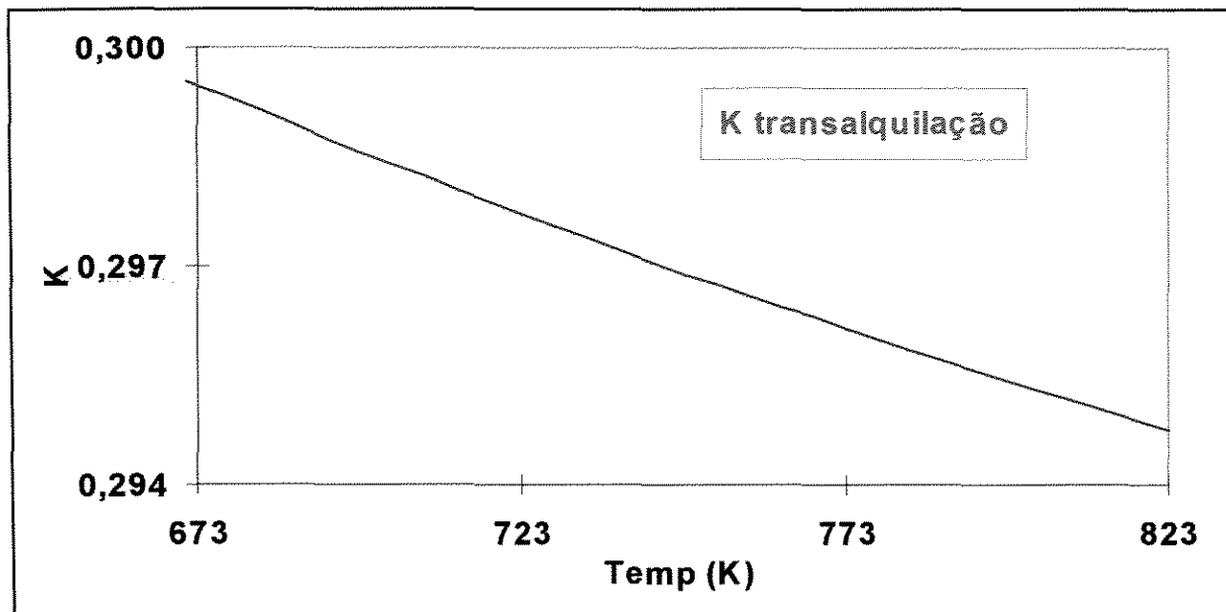


Figura IV. 3- Reação de transalquilação de aromáticos. Variação da constante de equilíbrio com T.

A figura IV-4 mostra a forte influência da temperatura sobre a constante de equilíbrio da reação de aromatização. A tabela IV-3 mostra os valores da constante à baixa temperatura não visíveis neste gráfico, devido ao tamanho da escala do eixo y.

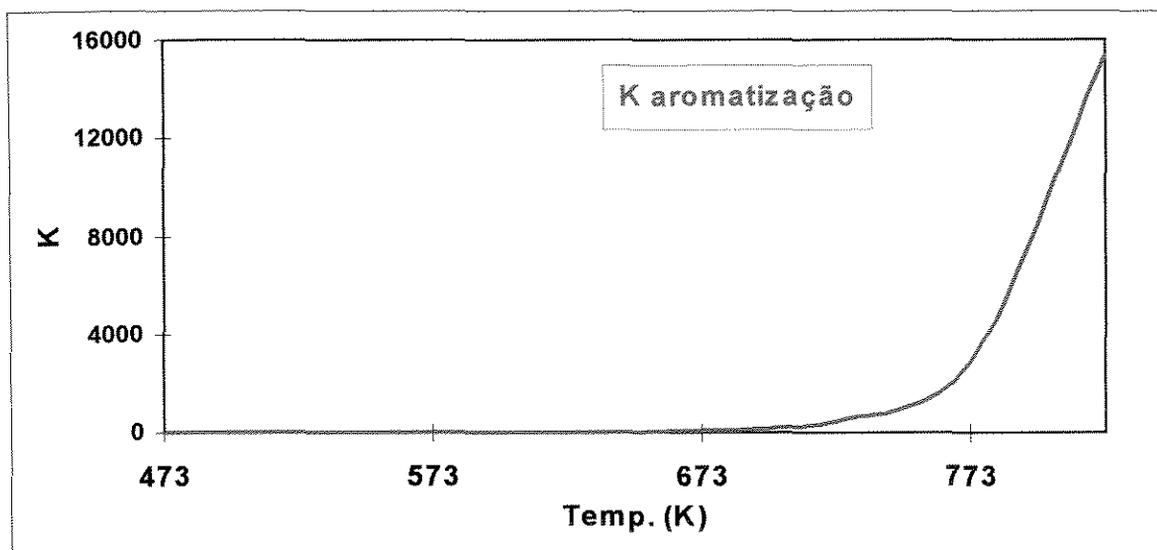


Figura IV.4 - Reação de aromatização das parafinas. Variação da constante de equilíbrio com T.

Verifica-se não haver variação significativa da constante de equilíbrio das reações de transalquilação de aromáticos, isomerização e ciclização das parafinas. Entretanto, a aromatização dos naftênicos é fortemente dependente da temperatura. Pode-se considerar que o processo de reforma do n-octano seria totalmente seletivo à aromáticos caso não houvesse as reações irreversíveis de craqueamento que provocam a perda de rendimento da reação de aromatização.

Tabela IV.2 - Frações de equilíbrio (mol/mol) em função da temperatura das espécies presentes nas reações de isomerização e ciclização de parafinas.

temperatura (K)	isomerização de parafinas			ciclização de parafinas			
	Kequil.	n-parafina	iso-parafina	Kequil	n-parafina	naftênico	hidrogênio
673	1,35	0,42	0,58	0,015	0,79	0,11	0,11
683	1,33	0,43	0,57	0,017	0,77	0,11	0,11
693	1,31	0,43	0,57	0,020	0,75	0,12	0,12
703	1,29	0,44	0,56	0,023	0,74	0,13	0,13
713	1,28	0,44	0,56	0,027	0,72	0,14	0,14
723	1,26	0,44	0,56	0,031	0,70	0,15	0,15
733	1,24	0,45	0,55	0,036	0,69	0,16	0,16
743	1,23	0,45	0,55	0,041	0,67	0,17	0,17
753	1,21	0,45	0,55	0,047	0,65	0,17	0,17
763	1,20	0,45	0,55	0,053	0,63	0,18	0,18
773	1,18	0,46	0,54	0,060	0,62	0,19	0,19
783	1,17	0,46	0,54	0,068	0,60	0,20	0,20
793	1,16	0,46	0,54	0,077	0,58	0,21	0,21
803	1,15	0,47	0,53	0,086	0,56	0,22	0,22
813	1,14	0,47	0,53	0,096	0,54	0,23	0,23
823	1,12	0,47	0,53	0,108	0,52	0,24	0,24

As constantes e concentrações de equilíbrio dos componentes das reações de reforma, na faixa de temperatura estudada, estão apresentadas, reação por reação nas tabelas IV-2 e 3.

A forte dependência da constante de equilíbrio com a temperatura para a reação de aromatização poderia nos levar à consideração errônea de que quanto mais alta a temperatura maior o teor de aromáticos no produto da reação. Entretanto deve-se considerar não só a termodinâmica das reações de equilíbrio mas também o efeito cinético. A reação de hidrocrackeamento é uma reação irreversível e também fortemente dependente da temperatura. A temperatura provoca um crescimento não só a taxa da reação de aromatização bem como na de craqueamento, sendo esta última mais significativa, provocando perda de rendimento e grande formação de leves. Também deve-se levar em conta a estabilidade do

catalisador que é degenerado a altas temperaturas por sinterização da fase ácida e volatilização da fase metálica.

Tabela IV.3 - Frações de equilíbrio (mol/mol) em função da temperatura das espécies presentes nas reações de formação e transalquilação de aromáticos.

temperatura (K)	transalquilação de aromáticos				desidrogenação de naftênicos			
	Kequil	xilenos	C9 aro	tolueno	Kequil	xilenos	naftênico	hidrogênio
623	0,30	0,48	0,26	0,26	3,55	0,24	0,03	0,73
633	0,30	0,48	0,26	0,26	6,09	0,25	0,02	0,74
643	0,30	0,48	0,26	0,26	10,29	0,25	0,01	0,74
653	0,30	0,48	0,26	0,26	17,11	0,25	0,01	0,75
663	0,30	0,48	0,26	0,26	28,05	0,25	0,00	0,75
673	0,30	0,48	0,26	0,26	45,31	0,25	0,00	0,75
683	0,30	0,48	0,26	0,26	72,21	0,25	0,00	0,75
693	0,30	0,48	0,26	0,26	113,57	0,25	0,00	0,75
703	0,30	0,48	0,26	0,26	176,40	0,25	0,00	0,75
713	0,30	0,48	0,26	0,26	270,70	0,25	0,00	0,75
723	0,30	0,48	0,26	0,26	410,63	0,25	0,00	0,75
733	0,30	0,48	0,26	0,26	616,00	0,25	0,00	0,75
743	0,30	0,48	0,26	0,26	914,25	0,25	0,00	0,75
753	0,30	0,48	0,26	0,26	1342,99	0,25	0,00	0,75
763	0,30	0,48	0,26	0,26	1953,35	0,25	0,00	0,75
773	0,30	0,48	0,26	0,26	2814,12	0,25	0,00	0,75
783	0,30	0,48	0,26	0,26	4017,12	0,25	0,00	0,75
793	0,30	0,48	0,26	0,26	5683,83	0,25	0,00	0,75
803	0,30	0,48	0,26	0,26	7973,66	0,25	0,00	0,75
813	0,30	0,48	0,26	0,26	11094,22	0,25	0,00	0,75
823	0,29	0,48	0,26	0,26	15313,80	0,25	0,00	0,75

Considerando o conjunto de reações reversíveis do processo reforma catalítica, verifica-se na tabela IV-4 a quase inexistência de n-parafinas, iso-parafinas e naftênicos no equilíbrio químico termodinâmico.

Mesmo a baixas temperaturas (400 °C) há predominância dos aromáticos sobre os demais compostos presentes no equilíbrio. Nestas temperaturas a presença de naftênicos ainda continua quase nula.

Tabela IV. 4 - Frações de equilíbrio (mol/mol) em função da temperatura das espécies presentes no conjunto de reações de equilíbrio do processo de Reforma Catalítica

temperatura (K)	conjunto de reações de equilíbrio			
	n-parafina	iso-parafina	naftênico	aromático
673	0,11110	0,15041	0,00288	0,73561
683	0,06882	0,09174	0,00209	0,83735
693	0,04087	0,05368	0,00144	0,90401
703	0,02378	0,03079	0,00098	0,94445
713	0,01376	0,01757	0,00065	0,96802
723	0,00799	0,01006	0,00044	0,98151
733	0,00467	0,00581	0,00029	0,98922
743	0,00276	0,00339	0,00020	0,99364
753	0,00165	0,00201	0,00014	0,99620
763	0,00100	0,00120	0,00009	0,99770
773	0,00061	0,00073	0,00007	0,99859
783	0,00038	0,00045	0,00005	0,99913
793	0,00024	0,00028	0,00003	0,99945
803	0,00015	0,00017	0,00002	0,99965
813	0,00010	0,00011	0,00002	0,99978
823	0,00006	0,00007	0,00001	0,99985

Os valores da entalpia da reação para os principais equilíbrios existentes no sistema foram calculado à partir dos calores de formação individuais dos componentes presentes e estão apresentada na tabela IV-5.

Tabela IV. 5- Entalpia de reação (J/mol K) no processo de reforma para hidrocarbonetos C6 (Fonte: Gates e Schmidt - 1979)) e hidrocarbonetos C8

reação	entalpia de reação	
	C8	C6*
hidrocarboneto		
isomerização	-0,74	-1,4
ciclização	3,49	10,8
aromatização	42,78	52,8
transalquilação	-0,047	-

A análise termodinâmica das reações do processo de reforma catalítica apresentada neste capítulo demonstra a sensibilidade de cada reação à ação da temperatura. Esta sensibilidade é útil quando se deseja escolher a melhor condição de processo visando uma seletividade a um determinado produto. Por exemplo, no caso da Copene, em que se deseja a maior seletividade para as reações de aromatização, verifica-se que o aumento da temperatura é favorável à formação dos xilenos. No caso das refinarias de petróleo que desejam maior seletividade às reações de isomerização deve-se procurar a otimização em temperaturas mais baixas.

A equação IV-10, que fornece a relação entre a constante de equilíbrio e a temperatura, com os parâmetros regredidos usando método de Levenberg - Marquardt no programa Matlab, pode ser usada diretamente em qualquer modelagem cinética que tenha o termo termodinâmico como um de seus parâmetros. Verifica-se que para o caso da reação de aromatização é fundamental levar em conta esta consideração. Se não for admitida no modelo cinético, a influência da temperatura sobre essa reação, através da variação da constante de equilíbrio, deve levar a erros grosseiros devido à sua forte dependência com a temperatura como apresentado na tabela IV.3.

Somente a avaliação termodinâmica não é suficiente para se ter o completo entendimento do complexo sistema de reações que ocorre no processo de reforma. A influência do catalisador que altera os fatores cinéticos é muitas vezes preponderante. Os catalisadores bimetálicos e bifuncionais atualmente existente representam o último grau de avanço no desenvolvimento da tecnologia mundial desse processo. Entretanto, estes catalisadores ainda apresentam como inconveniente a alta seletividade às reações de craqueamento que são reações extremamente antieconômicas. Estas reações são praticamente irreversíveis e não podem ser consideradas no equilíbrio termodinâmico. Elas serão consideradas na avaliação cinética do processo apresentada no capítulo VI deste trabalho.

CAPÍTULO V

MATERIAIS

E

MÉTODOS

V.1 - A UNIDADE DE AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os testes de avaliação catalítica foram realizados, como já foi dito, em uma unidade contendo um reator tipo Berty que tem a vantagem de minimizar os efeitos de transporte de calor e massa no filme. Uma representação da unidade está apresentada na Figura V.1.

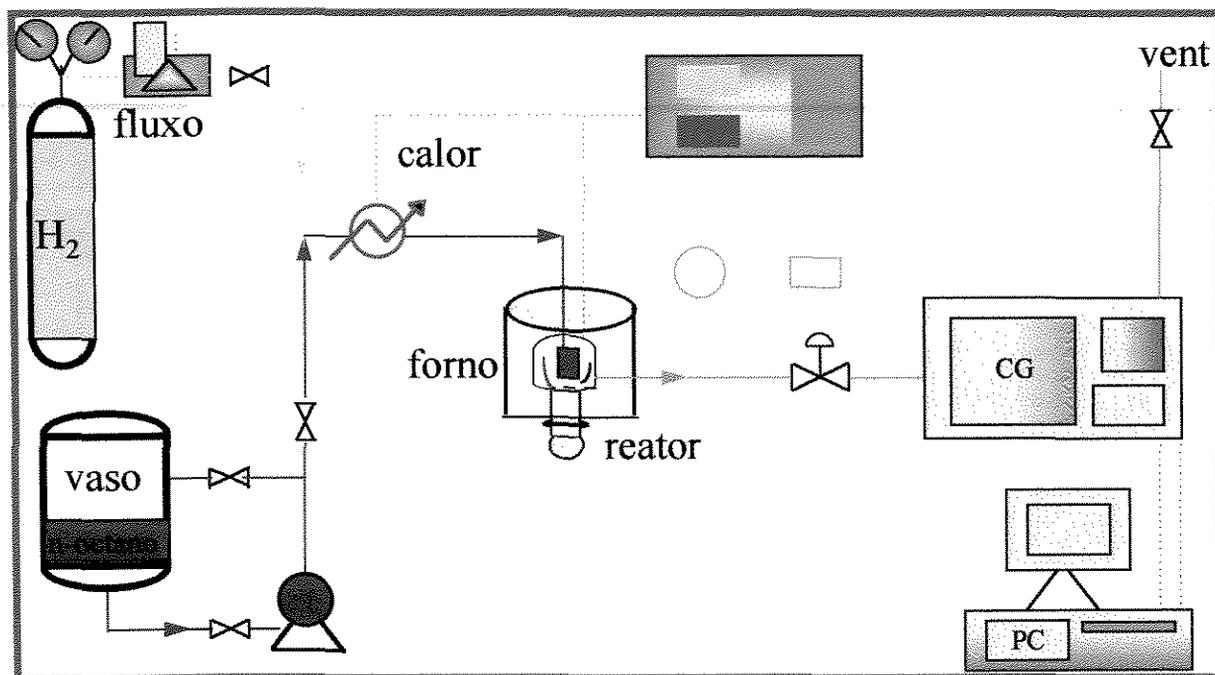


Figura V. 1 - Desenho esquemático da unidade de avaliação de laboratório.

A carga era alimentada num vaso de 5 litros com gás inerte fazendo o contato com a superfície. Uma bomba dosadora Milton Roy para pequenas vazões impulsionava o reagente líquido para o sistema reacional na condição de pressão desejada. A calibração da bomba e a leitura periódica da vazão de carga eram feitas com o auxílio de uma pipeta graduada colocada em paralelo com o vaso de alimentação. Um filtro de 400 mesh ($37 \mu\text{m}$) e uma coluna de zeólito 3A mantinham a amostra isenta de impurezas sólidas e água. O reagente n-octano puríssimo com 99.5% (p/p min.), da Merck, foi analisado por cromatografia gasosa.

Hidrogênio de altíssima pureza era injetado no sistema através de um controlador de fluxo mássico da Bronkhorst High-Tech B.V.. Este instrumento fornece a vazão volumétrica de gás, medida nas CNTP. A calibração do equipamento e leitura da vazão de gás era feita

através de um bolhômetro, disponível em paralelo com o sistema, onde eram realizadas as correções de temperatura e pressão. Uma válvula de retenção impedia a passagem de líquido para o sistema de gás o que poderia causar danos no sensor do medidor de fluxo. O hidrogênio era misturado ao n-octano através de dois tubos concêntricos de 1/4" e 1/16" respectivamente. A mistura heterogênea era pré-aquecida na linha a 200°C sendo o líquido vaporizado e a mistura homogeneizada antes de entrar no reator.

O reator Berty da Autoclave Engineers (AE) continha um sistema de controle de temperatura composto de dois termopares tipo J (Ferro Constantan) e três resistências elétricas distribuídas nas zonas de aquecimento. O controle da temperatura era feita através de um controlador PID também da Autoclave Engineers que recebia o sinal diretamente do termopar em mV e enviava um sinal de 4-20 mA para uma fonte de potência que modulava a energia para manter a isotermicidade do reator. O fluxo dentro do reator era controlado por um agitador magnético Magnadrive II (AE) que fornecia a rotação desejada para manter o regime de mistura perfeita dentro do reator. O produto de reação era mantido aquecido a 200°C até o cromatógrafo onde era analisado. A pressão da unidade era controlada através de uma válvula de acionamento pneumático da Badger para pequenas vazões. A leitura da pressão era feita através de um transmissor de pressão Smar que enviava um sinal de 4-20 mA para um controlador PID multiloop também Smar. O controlador, após o ajuste, enviava na saída um sinal de 4-20 mA para um transdutor de pressão Smar que acionava a válvula de controle com sinal de saída de 3-15 psi.

Como opção de amostragem a unidade de avaliação continha um sistema de separação de gás e líquido composto de um trocador de calor para resfriar o produto de reação e dois vasos de separação de alta e baixa pressão. Com esse sistema era possível retirar amostras líquidas contendo hidrocarbonetos C_5^+ e amostras gasosas contendo os produtos de craqueamento da reação em balões valvulados.

Um cromatógrafo HP-5890 com coluna capilar PONA (Metil Silicone, 50 metros) contendo um detetor tipo FID (ionização de chama) e criogenia em linha com nitrogênio líquido e forno programado para 3 rampas de aquecimento era usado para identificação dos produtos de reação. Tabelas padrões de índices de retenção de compostos de nafta foram construídas para analisar -los (Anexo 2). Os componentes de difícil identificação foram analisados com a

ajuda de um detector de espectroscopia de massa da HP associado a um cromatógrafo também da HP. As maiores dificuldades encontradas foram na identificação de alguns naftênicos isômeros com 5 ou 6 átomos de carbono no anel e para as isoparafinas isômeras. A composição típica da carga e do produto estão apresentadas nas tabelas V.1 e V.2.

Tabela V. 1 - Composição do reagente utilizado

componente	% massa
C1 + C2 + C3	0,002
<C7	0,011
ciclopentano	0,001
isoparafina C8	0,256
naftênico C8	0,037
n-octano	99,633
isoparafina C7 + C9	0,060

Para a identificação do hidrogênio produzido na reação, um outro cromatógrafo HP com detector de condutividade térmica (TCD) foi colocado em paralelo na saída do reator contendo duas colunas empacotadas em série. A primeira de Metil Silicone (OV-1) separava os hidrocarbonetos pesados acima de C1 e a segunda identificava o picos de hidrogênio e metano em uma coluna de Peneira Molecular 13X própria para separar esses componentes. A relação quantitativa entre a quantidade de hidrogênio e metano obtida nesta coluna era transferida para os outros hidrocarbonetos que eram analisados na coluna capilar PONA do outro cromatógrafo. Isto é, analisava-se metano e hidrogênio em um cromatógrafo e os hidrocarbonetos de metano a C9+ em outro, compondo-se, então, a fração molar da mistura gasosa total na saída do reator. O cálculo do hidrogênio produzido foi feito também de forma teórica, através do balanço de massa atômico de carbono e hidrogênio na entrada e saída do reator. As diferenças encontradas entre os valores medidos e calculados não ultrapassavam 5% da medida.

Os produtos do cromatógrafo foram analisados e impressos através de um integrador HP que era conectado a um computador PC-486. Um programa foi desenvolvido para fazer a conversão dos valores binários do integrador para um código de leitura ASCII do Microsoft Excel onde os dados eram tratados.

Tabela V. 2 Composição típica do efluente do reator da reforma catalítica do n-octano.

componente	(%p/p)	componente	(%p/p)
METANO	2,80	ISOPAR C8	0,02
ETANO	7,68	25DMHEXANO	0,35
PROPANO	13,14	24DMHEXANO	0,60
ISOBUTANO	7,30	23DMHEXANO	0,31
BUTENO	0,17	26DMC6	0,04
NBUTANO	9,26	3E2MPENTANO	0,00
tBUTENO2	0,04	233TMC5	0,68
cBUTENO2	0,03	2MHEPTANO	2,50
TOT C4	16,80	4MHEPTANO	1,60
22DMPROPANO	0,01	ISOPARC8	0,02
3MBUTENO1	0,01	3MHEPTANO	3,40
ISOPENTANO	6,52	235TMC5	0,61
PENTENO1	0,04	mono isoC8	7,50
2MBUTENO1	0,05	multiisoC8	508,30
NPENTANO	4,05	TOT ISO C8	10,44
tPENTENO2	0,03	N-OCTANO	14,42
cPENTENO2	0,02	124TMCIPENTANO	0,04
2MBUTENO2	0,07	c123TMCIPENTANO	0,04
CICLOPENTANO	0,00	t123TMCIPENTANO	0,06
TOT C5	10,80	NAFC8	0,00
22DMBUTANO	0,40	1e3mciC5	0,06
3MPENTENO	0,04	T1E3MCIC5	0,05
23DMBUTANO	0,34	1E2MCIC5	0,05
2MPENTANO	1,67	naf c8	0,09
t4MPENTENO	0,00	NAFC8	0,08
3MPENTANO	1,27	nc3cic5	0,03
OLEF. C6s	0,04	t1,2DMCIC6	0,14
OLEF. C6s	0,02	TOT NAF C8	0,63
NHEXANO	1,52	224TMHEXANO	0,04
cHEXENO3	0,02	ISOPARC9	0,00
2mpemteno2	0,01	2M4EHEXANO	0,00
MCP	0,12	ISOPAR C9	0,00
OLEF. C6s	0,01	235TMHEXANO	0,00
OLEF. C6s	0,00	234TMHEXANO	0,00
CICLOHEXANO	0,00	22DM3EPENTANO	0,00
BENZENO	0,58	ISOPAR C9	0,00
TOT C6	6,04	ISOPAR C9	0,00
TOTC6-BENZENO	5,46	4MC8	0,02
23dmpentano	0,02	3MC8	0,01
22DMPENTANO	0,02	NC9	0,01
223TMBUTANO	0,05	TOT ISO C9	0,08
ISOPARC7	0,00	ETBZ	1,74
ISOPAR C7	0,04	M+PXILENO	7,64
2MHEXANO	0,40	O-XILENO	2,95
NAF. C7s	0,00	TOT ARO C8	12,33
3MHEXANO	0,36	ISOPROBENZ	0,01
c13DMCIPENTANO	0,03	mETOL	0,10
t13DMCIPENTANO	0,14	pETOL	0,04
t12DMCIPENTANO	0,01	135TMBENZENO	0,06
NHEPTANO	0,32	o-ETOL	0,03
c12dmciC5	0,04	ARO C9	0,00
TOLUENO	2,55	ARO C9	0,00
TOTC7	3,98	124TMBENZENO	0,18
TOTC7-TOLUENO	1,43	ARO C9	0,00
224TMPENTANO	0,03	TOT ARO C9	0,42
22DMHEXANO	0,27	TOT C10	0,43
		somatorio	99,99
condições de processo			
TEMPERATURA. (°C)	500	H2/HC entrada(mol)	7,66

V.2 - AVALIAÇÃO DO REATOR BERTY

A homogeneidade da mistura gasosa no reator que caracteriza a mistura perfeita foi testada pela técnica de injeção de um traçador químico cuja concentração na saída do reator era monitorada usando procedimento similar ao realizado por Hannoun e Regalbuto (1992). Uma função degrau foi aplicada substituindo-se nitrogênio por hidrogênio na entrada do reator, que estava sem catalisador. Um cromatógrafo HP-5890 com uma coluna empacotada contendo peneira molecular 13X e um detector de condutividade térmica foi usado para a análise.

Considerando um fluxo através de um reator de volume V as moléculas do fluido permanecem dentro do volume V por um tempo t que depende diretamente do tipo de fluxo que prevalece. Esse tempo de residência é definido como o tempo decorrido entre a entrada da molécula no reator E e a saída S . Este valor é diferente do tempo de residência médio definido por

$$\theta = V / Q \quad (V-1)$$

onde Q é a vazão volumétrica do fluido
e a variável reduzida de tempo (τ) é definida como

$$\tau = t / \theta \quad (V-2)$$

Quando uma perturbação degrau é aplicada na entrada E através da substituição do gás do sistema, com uma vazão Q , a concentração $C(t)$ pode ser medida na saída S . A distribuição do tempo de residência é expressa (Trambouze et al -1988):

$$QC_0 = QC(t) + V dC(t) / dt \quad (V-3)$$

Esta equação é válida para $t \geq 0$ e condição de contorno de

$$t = 0, \quad C(t) = 0 \quad (\text{V-4})$$

Colocando em função de θ e Integrando a equação V-3, temos

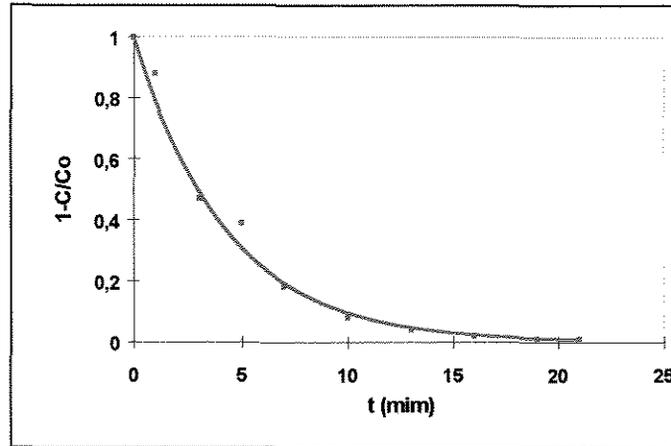


Figura V. 2 - Curva de distribuição da composição na saída do reator Berty após uma perturbação tipo degrau.

$$\int_0^{C_0} \frac{dC}{C_0 - C} = \frac{1}{\theta} \int_0^t dt \quad (\text{V-5})$$

que resulta em

$$1 - \frac{C}{C_0} = \exp(-\tau) \quad (\text{V-6})$$

A curva da equação V.6 comparada com os dados experimentais é apresentada na Figura V.2. Os pontos representam os valores experimentais.

A velocidade de rotação e o tamanho de partícula foram estudados e avaliados seus efeitos sobre a taxa de reação de conversão do n-octano. Verificou-se que velocidades de rotação acima de 1500 rpm não alteravam o valor da taxa (Figura V. 3).

O tamanho de partícula também não alterou significativamente o valor da taxa de reação. Foram testadas partículas moídas e separadas em peneiras com diâmetros entre 20 e 40 mesh (0,84 e 0,425 mm) e com mesmo diâmetro que aquelas usadas na planta industrial (1,58 mm). O valor da taxa para a reação do n-octano foi de $0,27 \pm 0,02$ mol/ h. g_{cat} para os casos estudados.

As faixas das variáveis de processo utilizadas na da unidade de bancada para os testes catalíticos foram: Temperatura: de 427 a 500°C, Velocidade Espacial: de 0,52 a 1,56 h⁻¹, Relação H₂/ HC: 3 a 8 (molar), Pressão Total : 15,5 atm (constante)

Os testes nas condições padrão (Temperatura = 500°C, Velocidade Espacial = 1,56 h⁻¹, H₂/HC = 8 (molar) e Pressão Total = 15,5 atm) foram repetidos a cada 4 corridas visando verificar a estabilidade do catalisador ou se alguma interferência externa poderia estar afetando os dados obtidos. A conversão de n-octano foi mantida entre $0,825 \pm 0,045$ verificando-se uma boa repetibilidade e nenhum envelhecimento sensível do catalisador por deposição de coque. Em cada teste eram obtidos de 5 a 8 cromatogramas onde se verificava a estabilidade do sistema. Foram realizados 44 testes totalizando mais de 200 cromatogramas.

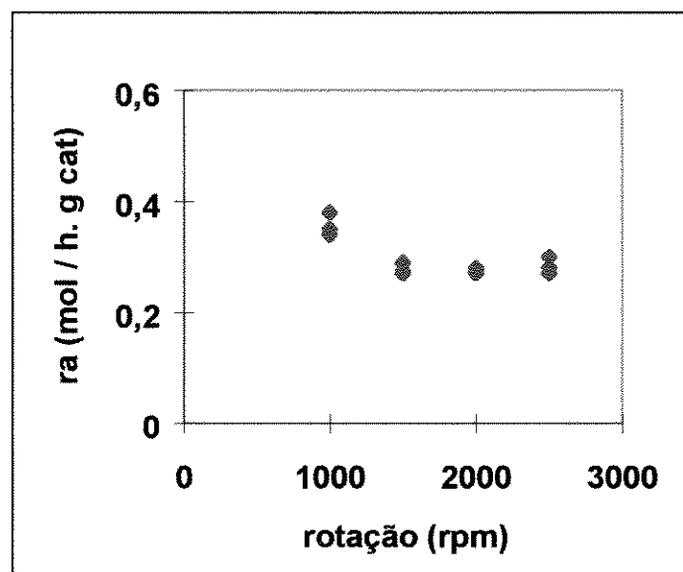


Figura V.3 - Influência da rotação do impelidor do reator Berty sobre a taxa de reação.

V. 3 - CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador utilizado nos teste era do tipo bimetálico, bifuncional, normalmente utilizado em planta de reforma catalítica semiregenerativa. Foram realizadas As análises básicas de caracterização discutidas abaixo.

A absorção atômica foi usada para medir o teor dos metais sobre o catalisador. O enxofre foi analisado por combustão direta da amostra e leitura no aparelho LECO (absorção no infravermelho). O cloro foi medido por fluorescência de Raios X (FRX). A análise do suporte ácido por Raio X identificou a γ -Alumina.. A composição encontrada está apresentada na tabela V. 3.

Tabela V. 3 - Composição do catalisador de Reforma catalítica. Catalisador Pt-Re-S/Al₂O₃-Cl.

Componente do catalisador	% massa
Platina	0,22
Rênio	0,44
Alumina	98,21
Enxofre	0,03
Cloro	1,1

A superfície específica foi medida por adsorção de nitrogênio à baixa temperatura (técnica de BET) encontrando uma área total de 170 m²/g. O volume de poros foi medido por porosimetria de mercúrio encontrando-se 0,7 cm³/g. Não houve modificação desses valores após os testes catalíticos.

A redução à temperatura programada (TPR) foi usada para avaliação da segregação dos metais. Conforme Scelza (1987), catalisadores contendo somente platina sobre a alumina tem a temperatura de redução entre 250 e 300 °C enquanto catalisadores de rênio sobre alumina reduzem-se a temperaturas de 600 °C. Se há formação de liga de metais na superfície estes irão reduzir-se à temperatura em torno de 300 °C. O catalisador usado nos testes apresentou boa interação entre os metais com um pico principal de redução a 300°C e um outro menor a 600°C, característicos de um sistema desbalanceado na proporção do número de átomos de cada metal. (Figura V.4).

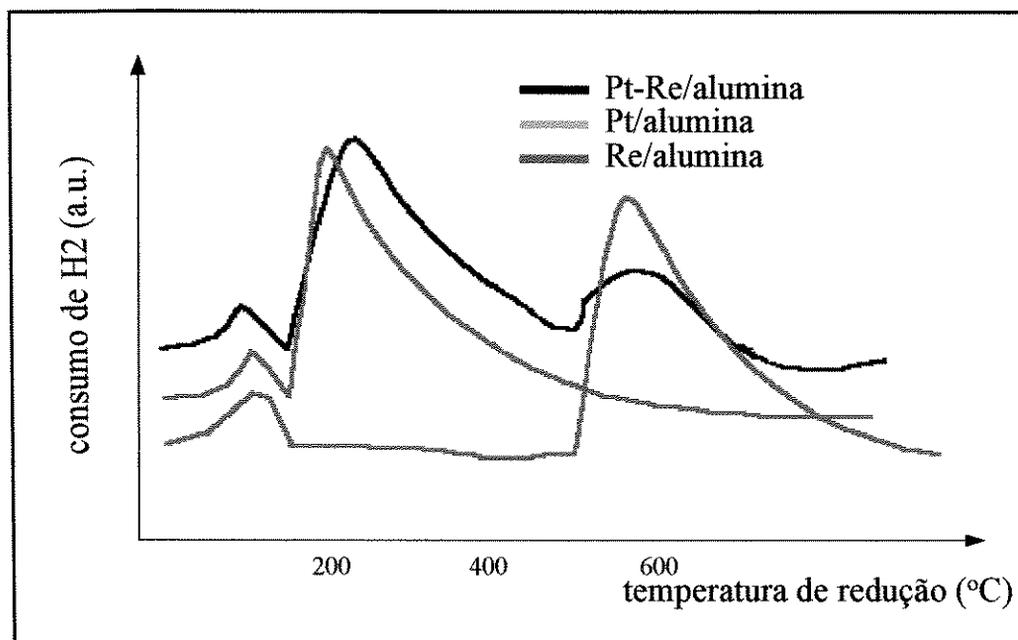


Figura V. 4 - TPR do catalisador de Pt-Re/alumina utilizado nos testes experimentais e de dois outros de Pt/alumina e Re alumina preparados para comparação.

O coque depositado sobre o catalisador foi medido por TGA e LECO. Os valores de coque após os testes não ultrapassaram 0,5% da massa do catalisador indicando insignificante desativação do catalisador que, em condições industriais, suporta até 22% de coque em peso antes de ser necessário sua regeneração.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS

E

DISCUSSÃO

Como pode ser verificado na revisão bibliográfica deste trabalho a literatura de reforma catalítica é bastante extensa. Entretanto, quase nada existe sobre os hidrocarbonetos C8. Os primeiros estudos publicados eram relativos às reações de isomerização e aromatização dos hidrocarbonetos C5 e C6 que tinham maior aplicação na reformação de nafta à gasolina, tendo em vista a maior octanagem dos compostos isomerizados e aromatizados. Com o aumento da demanda de gasolina de alta qualidade provocado pelos melhoramentos tecnológicos no parque automotivo mundial e o desenvolvimento de novas formulações e massificação do uso de plásticos, houve, durante a década de 80, necessidade de ampliar esses estudos para os hidrocarbonetos C7 e C8.

Atualmente a tecnologia mundial de produção de gasolina se volta para o desenvolvimento de gasolinas reformuladas que utilizam principalmente compostos parafínicos isomerizados de alta octanagem e baixo poder poluente. Hallie e Nat (1988) apresentaram as novas restrições mundiais antipoluentes; em particular, as novas gasolinas que têm limitações cada vez mais rígidas quanto ao teor de aromáticos que são altamente poluentes e danosos à saúde humana. Considerando que mais de 80% das plantas de reforma catalítica visam produzir gasolina, as atenções dos cientistas que trabalham com o desenvolvimento desse processo voltaram-se para as reações de isomerização.

A Copene, como indústria petroquímica, continua com interesse na reformação de nafta para produzir compostos aromáticos e, particularmente, hidrocarbonetos C8. Esses hidrocarbonetos tornaram-se mais importantes devido ao excesso de produção de benzeno e tolueno em relação à demanda atual. Esses últimos são produzidos não só nas unidades de reforma mas também são subprodutos das plantas de pirólise que produzem eteno e propeno. O aumento da demanda de orto e para-xileno levou a empresa a avaliar novos processos que transformem os aromáticos C6 e C7 em aromáticos C8 e, principalmente, a buscar a maximização desses compostos na unidade produtora que é a Reforma Catalítica.

Esta característica nos levou aos estudos da reações de reformação dos hidrocarbonetos C8 ainda inéditos na literatura disponível.

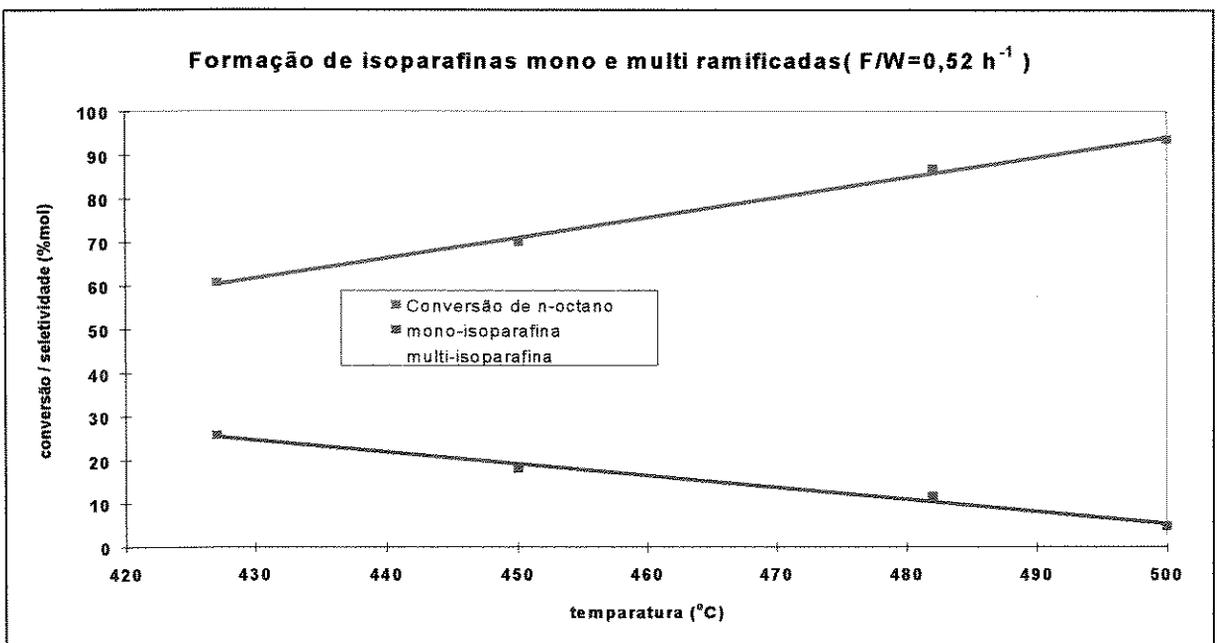
VI.1- ANÁLISE PRELIMINAR DOS DADOS CINÉTICOS

As reações de Reforma Catalítica foram avaliadas individualmente e depois em conjunto visando ter maior compreensão dos fenômenos que ocorrem neste sistema tão complexo.

• reação de isomerização

Avaliando a reação de isomerização, verifica-se a formação de compostos monoramificados (2 metil, 3 metil e 4 metil heptanos) à temperaturas mais baixas sugerindo a formação inicial desses produtos que são então craqueados ou isomerizados à compostos multiramificados à mais altas temperaturas, confirmando para os hidrocarbonetos C8 o comportamento encontrado por Marin e Froment (1982) no estudo dos hidrocarbonetos C6.

Figura VI. 1 - Efeito da temperatura sobre a formação de parafinas mono e multi ramificadas.

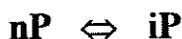


A figura VI. 1 mostra a variação da concentração dos hidrocarbonetos parafínicos mono e multiramificados com a temperatura. À baixa temperatura a taxa de formação de isoparafinas monoramificadas é maior que sua conversão à isoparafinas multiramificadas ou mesmo o seu craqueamento.

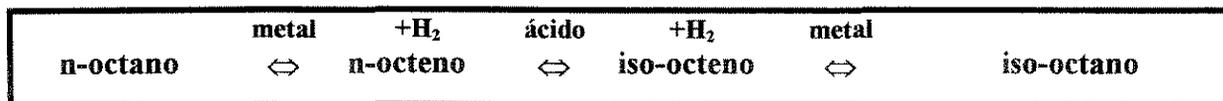
Marin e Froment (1982) e Van Trimpont et al (1986 a,b) propuseram mecanismos similares para as reações de reforma do n-hexano e n-heptano considerando que os produtos de reação de isomerização poderiam ser agrupados, visando facilitar o ajuste de parâmetros. Verificou-se que a reação de isomerização era independente da pressão total e à medida que aumentava-se a força ácida do catalisador era aumentada também a conversão à isoparafina, sugerindo que o processo no sítio ácido era controlador da reação.

A equação de LHHW proposta aqui é similar às propostas nesses dois trabalhos. Conforme apresentado em Froment e Bichoff (1990), a suposição da formação do intermediário olefínico está definitivamente aceita na literatura. Embora não tenham sido realizados estudos individuais com reagentes e catalisadores específicos para estas reações, pode-se propor, a partir do conjunto de reação de reforma em diversas condições de operação, um mecanismo para as reações de isomerização do n-octano similar ao apresentado por estes autores.

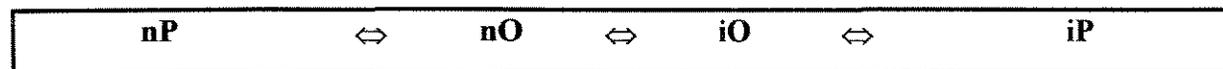
Reação global



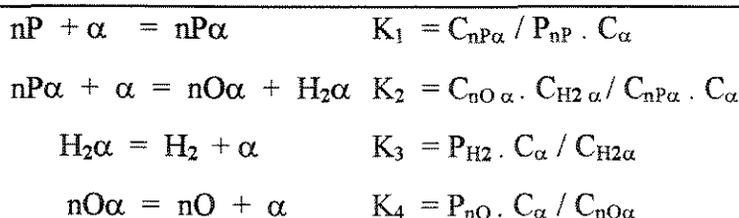
Reação passo a passo



Mecanismo proposto



DESIDROGENAÇÃO



ISOMERIZAÇÃO		(etapa lenta)
$nO + \sigma = nO\sigma$	$K_5 = C_{nO\sigma} / P_{nO} \cdot C_\sigma$	
$nO\sigma = iO\sigma$	$K_6 = C_{iO\sigma} / C_{nO\sigma}$	
$iO\sigma = iO + \sigma$	$K_7 = P_{iO} \cdot C_\sigma / C_{iO\sigma}$	
HIDROGENAÇÃO		
$iO + \alpha = iO\alpha$	$K_8 = C_{iO\alpha} / P_{iO} \cdot C_\alpha$	
$H_2 + \alpha = H_2\alpha$	$K_9 = C_{H_2\alpha} / P_{H_2} \cdot C_\alpha$	
$iO\alpha + H_2\alpha = iP\alpha + \alpha$	$K_{10} = C_{iP\alpha} \cdot C_\alpha / C_{H_2\alpha} \cdot C_{iO\alpha}$	
$iP\alpha = iP + \alpha$	$K_{11} = P_{iP} \cdot C_\alpha / C_{iP\alpha}$	

onde,

α e σ = sítios ativos metálico e ácido, respectivamente

K_i = constantes de equilíbrio

P_i = pressão parcial do componente i

Como estamos supondo que a reação de isomerização esteja ocorrendo isoladamente das demais reações de reforma, não existem outras espécies presentes no produto que não aquelas oriundas da reação de isomerização. Considerando a reação na superfície ácida como a etapa lenta da reação completa, teremos o equilíbrio nas demais. A equação da taxa pode ser escrita (equação VI.1), utilizando a tabela de Hougen e Watson (1943). Esta consideração foi utilizada por Hosten e Froment (1971) e Froment e Bischoff (1990) no estudo de isomerização de hidrocarbonetos C5.

$$r = \frac{kK_5 \left(P_{nO} - \frac{P_{iO}}{K_5 K_6 K_7} \right)}{1 + K_5 P_{nO} + \frac{1}{K_7} P_{iO}} \quad (\text{VI-1})$$

As olefinas são intermediários, presentes em pequena quantidade, e suas concentrações devem ser substituídas pelas dos reagentes e produtos. Desde que a etapa de isomerização é a etapa controladora da reação, o iso-octeno está em equilíbrio com o iso-octano/hidrogênio e,

da mesma forma, o n-octeno está em equilíbrio com o n-octano/hidrogênio. Assim, podemos expressar as pressões parciais das olefinas em termos de pressão parcial do produto e do reagente e temos.

$$r = \frac{kK_5K_D \left(P_{nP} - \frac{P_{iP}}{K} \right)}{P_{H_2} + K_5K_D P_{nP} + \frac{1}{K_7K_H} P_{iP}} \quad (\text{VI-2})$$

onde:

$K_D = K_1 K_2 K_3 K_4 = P_{nO} P_{H_2} / P_{nP}$ (constante de equilíbrio de desidrogenação)

$K_H = K_8 K_9 K_{10} K_{11} = P_{iP} / P_{H_2} P_{iO}$ (constante de equilíbrio de hidrogenação)

Considerando a variação do coeficiente da taxa com a temperatura temos

$$r = \frac{k_1 \exp(-E / RT) \left(P_{nP} - \frac{P_{iP}}{K} \right)}{P_{H_2} + K_5K_D P_{nP} + \frac{1}{K_7K_H} P_{iP}} \quad (\text{VI-3})$$

onde $k_1 = kK_5K_D$

- **reação de aromatização**

A reação de aromatização de parafinas (n- ou iso-parafina), que é a mais importante economicamente, é também a mais difícil de ocorrer do ponto de vista cinético. Devido à sua endotermicidade ela é fortemente dependente da temperatura. A Figura VI.2 mostra este efeito, comparando a curva de conversão de n-octano com a de seletividade à aromáticos em função da temperatura

Devido à sua baixa produção, a formação de outros aromáticos C6, C7 e C9 tem pouca importância do ponto de vista econômico. Estes aromáticos são provenientes de reações de

transalquilação e dealquilação dos aromáticos C8 e de reações de ciclização com aromatização das parafinas C6 e C7 oriundas do craqueamento do n-octano.

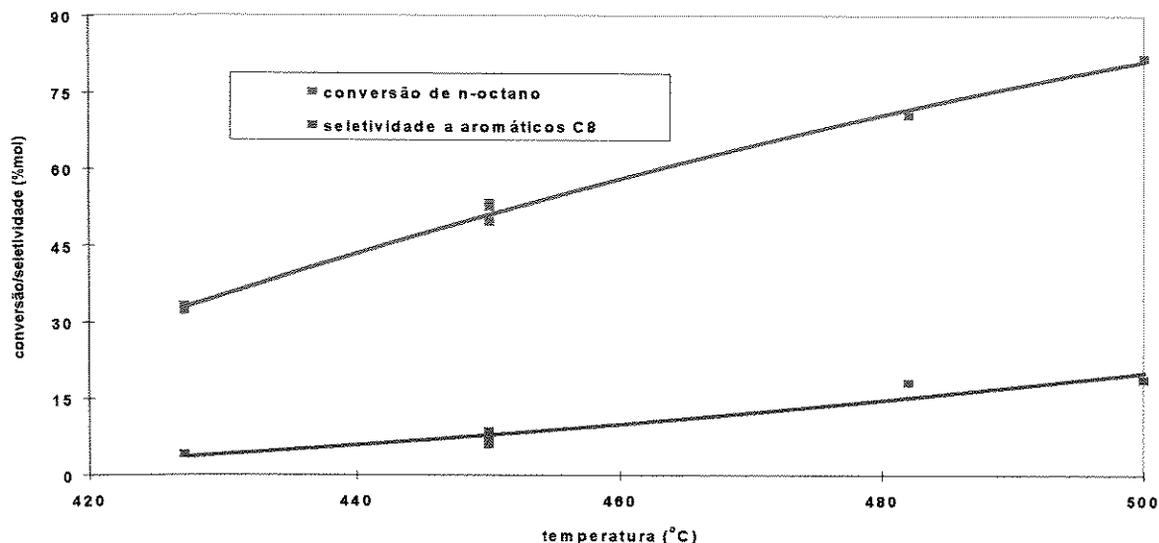


Figura VI. 2 - Efeito da temperatura sobre a formação de aromáticos C8 (F/W=1.56 h⁻¹)

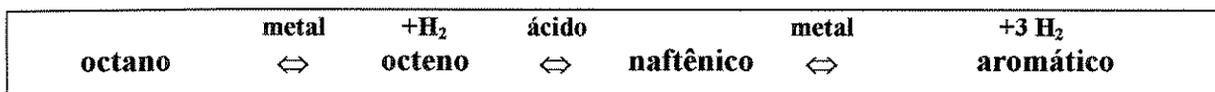
As reações de aromatização das parafinas passam por intermediários naftênicos. Esta transformação ocorre via mecanismo de desidrogenação da parafina no sítio metálico seguido de fechamento do anel. O naftênico com 6 átomos no anel é rapidamente desidrogenado no sítio metálico formando o aromático. O teor de naftênicos e olefinas no produto de reação de reforma do n-octano é insignificante indicando serem esses compostos espécies intermediárias no mecanismo das reações de aromatização.

Assim como nos mecanismo propostos por Ferschneider e Mège (1993) e Gates e Schmidt (1979), sugerimos que a etapa controladora é a ciclização da parafina para formar o naftênico, que ocorre no sítio ácido.

Reação global



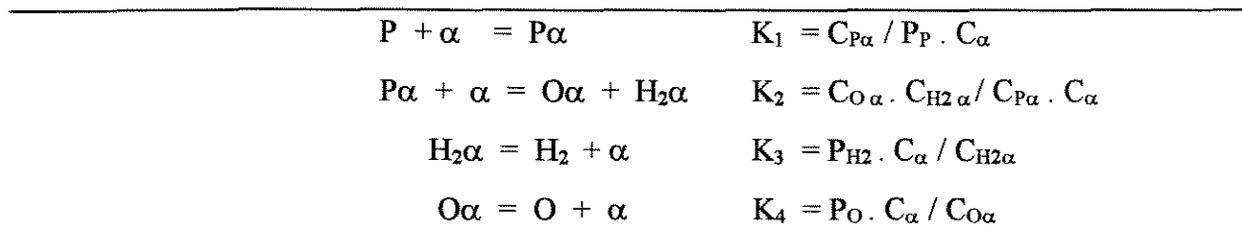
Reação passo a passo



Mecanismo proposto

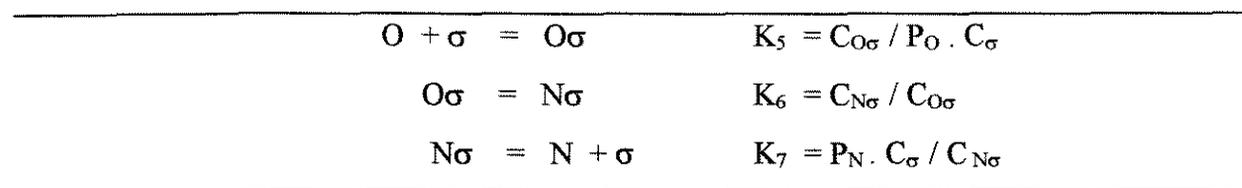


DESIDROGENAÇÃO 1

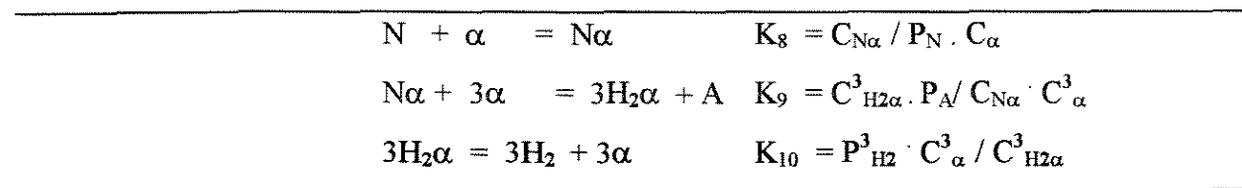


CICLIZAÇÃO

(etapa lenta)



DESIDROGENAÇÃO 2



onde,

α e σ = sítios ativos metálico e ácido, respectivamente

K_i = constantes de equilíbrio

P_i = pressão parcial de i

Tal como para as reações de isomerização, obtém-se aqui a equação da taxa para a reação de aromatização, segundo Hougen e Watson (1943):

$$r = \frac{kK_5 \left(P_O - \frac{P_N}{K_5 K_6 K_7} \right)}{1 + K_5 P_O + \frac{1}{K_7} P_N} \quad (VI-4)$$

As olefinas e o naftênicos são intermediários, presentes em pequena quantidade, e suas concentrações devem ser substituídas pelas dos reagentes e produtos. Desde que a etapa de ciclização é a etapa controladora da reação, o octeno está em equilíbrio com o octano/hidrogênio e, da mesma forma, o naftênico está em equilíbrio com o aromático/hidrogênio. Assim, podemos expressar as pressões parciais das olefinas em termos de pressão parcial do produto e do reagente e temos.

$$K_{D1} = K_4 K_3 K_2 K_1 = P_{H2} P_O / P_P$$

$$K_{D2} = K_8 K_9 K_{10} = P_{H2}^3 P_A / P_N$$

$$r = \frac{k K_5 K_{D1} \left(P_P - \frac{P_A P_{H2}^4}{K} \right)}{P_{H2} + K_5 K_{D1} P_P + \frac{1}{K_7 K_{D2}} P_A P_{H2}^4} \quad (VI-5)$$

Expressando a variação do coeficiente da taxa com a temperatura temos:

$$r = \frac{k_1 \exp(-E / RT) \left(P_P - \frac{P_A P_{H2}^4}{K} \right)}{P_{H2} + K_5 K_{D1} P_P + \frac{1}{K_7 K_{D2}} P_A P_{H2}^4} \quad (VI-6)$$

onde $k_1 = k K_5 K_{D1}$

• reações de craqueamento

As reações de craqueamento das parafinas (n- ou iso-parafinas) podem ocorrer no sítio ácido ou metálico. Ocorrendo neste último dá-se o nome de hidrogenólise que é caracterizada pela formação de metano desde que o metal tende a quebrar as moléculas pelas pontas. O craqueamento, no sítio ácido, produz principalmente butano, propano e pentano, devido ao efeito indutivo δ^+ ser maior sobre os carbonos secundários e terciários, permitindo a ação do

próton acidificado sobre o carbono adjacente - Gates e Schmit (1979). A reação de craqueamento é a principal formadora de produtos leves com perda de rendimento do produto principal.

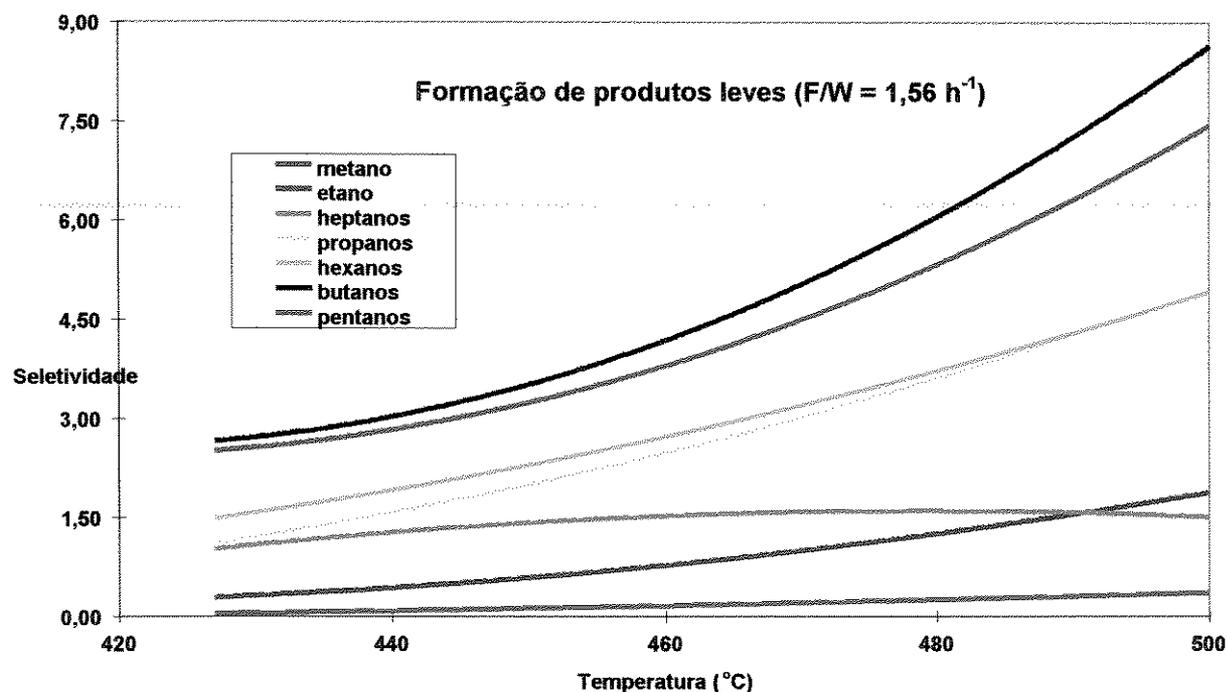


Figura VI.3 - Efeito da Temperatura sobre a formação de produtos craqueados. ($F/W = 1,56 \text{ h}^{-1}$)

As figuras VI.3 e VI.4 mostram a influência da temperatura e velocidade espacial sobre a formação de produtos craqueados. Verifica-se comportamentos idênticos para todos os compostos, exceto o n-heptano, sugerindo que não há modificação do mecanismo devido à essas variáveis na região estudada. O n-heptano aromatiza-se mais facilmente, à altas temperaturas diminuindo sua concentração nestas condições.

A reação de craqueamento é dependente da pressão parcial de hidrogênio e do reagente n-octano em similaridade com os estudos apresentados para os hidrocarbonetos n-hexano e n-heptano em Marin e Froment (1982) e Van Trimont et al (1988).

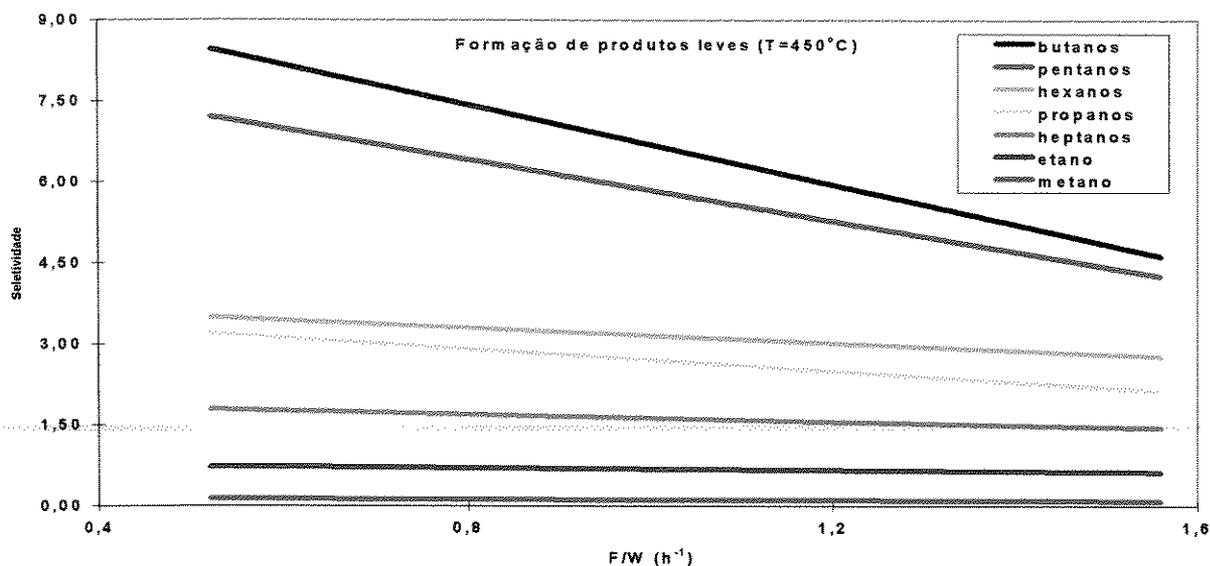


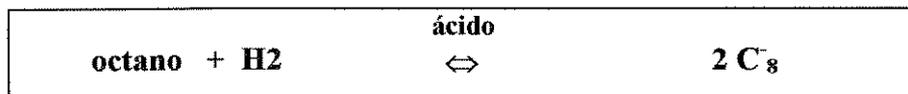
Figura VI. 4 - Influência da velocidade espacial sobre a formação de leves. (T = 450 °C)

A equação de LHHW proposta é similar à desses autores que consideram o mecanismo de Rideal - Eley, onde uma das espécies reagentes, não adsorvida, reage com a outra sobre a superfície catalítica.

Reação global



Reação



HIDROGENAÇÃO

	$P + \sigma = P\sigma$	$K_1 = C_{P\sigma} / P_P \cdot C_\sigma$
etapa lenta	$P\sigma + H_2 + \sigma \rightarrow A\sigma + B\sigma$	$K_2 = C_{A\sigma} \cdot C_{B\sigma} / C_{P\sigma} \cdot C_\sigma \cdot P_{H_2}$
	$A\sigma = A + \sigma$	$K_3 = C_{A\sigma} / P_{A\sigma} \cdot C_\sigma$
	$B\sigma = B + \sigma$	$K_4 = C_{B\sigma} / P_{B\sigma} \cdot C_\sigma$

onde,

σ = sítios ativos ácidos

K_i = constantes de equilíbrio

P_i = pressão parcial de i

e a equação da taxa é

$$r = \frac{k_1 P_P P_{H_2}}{(1 + K_P P_P)^2} \quad (\text{VI-7})$$

considerando a variação do coeficiente da taxa com a temperatura temos,

$$r = \frac{k_1 \exp(-E / RT) P_P P_{H_2}}{(1 + K_P P_P)^2} \quad (\text{VI-8})$$

Consideradas individualmente, as reações de isomerização, aromatização e craqueamento têm sido estudadas para diversas parafinas de número de átomos de carbono de C5 a C7 e sobre diversos catalisadores. Os catalisadores de platina suportados em alumina têm sido melhorados desde seu primeiro uso em reações de reforma catalítica de nafta. A adição do enxofre ou de um segundo metal como o rênio, por exemplo, aumentou sua estabilidade. Modificações na porosidade da alumina e o controle de sua acidez tornaram o catalisador mais seletivo. Os mecanismos dessas reações são similares sendo, entretanto, marcadamente distintas as suas velocidades relativas quanto ao número de átomos de carbono. Quanto maior o hidrocarboneto maior a facilidade de aromatização e maior também o craqueamento. Os modelos baseados na fenomenologia de Hougen-Watson são os mais aceitos. Entretanto o estudo do sistema que considera todas as reações do processo de reforma é de difícil avaliação. A discriminação entre modelos rivais usando técnicas estatísticas pode levar à perda no significado fenomenológico das equações. Os modelos apresentados por Marin e Froment (1982) e por Van Trimont et al (1986a), por exemplo, resultaram em equações nas quais a constante de adsorção de algumas das principais espécies presentes na reação não são

consideradas. Estas constantes foram eliminadas na busca de equações mais representativas, do ponto de vista estatístico, dos dados experimentais.

VI.2.1 MODELO SEMI-FENOMENOLÓGICO DO SISTEMA DE REAÇÕES DE REFORMA

Construiu-se um modelo contendo os 4 grandes agrupamentos considerados no item VI.1 levando-se em conta o conjunto das principais espécies adsorvidas simultaneamente. Modelos simplificados como este (figura VI.5), têm sido apresentados ultimamente na literatura como por exemplo nos trabalhos de Srinivasan et al (1994), Fersheneider e Mège (1993), Kuck (1995), Mériaudeau et al (1994), Sapre e Katzer (1995), Sparks et al (1994) e Schröder et al (1991). Este modelo é de grande interesse pois sua simplicidade permite uma maior aplicabilidade industrial.

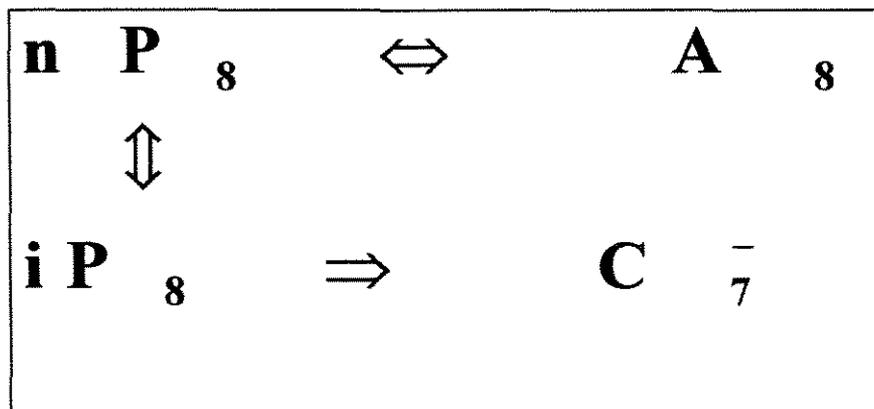


Figura VI. 5- Esquema geral das reações de reforma catalítica dos hidrocarbonetos C8.

As equações de taxa segundo L-H-H-W de cada reação são apresentadas a seguir. No denominador estão consideradas as constantes de adsorção de todas as espécies importantes presentes no sistema reacional. Esta simplificação foi realizada devido à dificuldade de se conjugar os diversos denominadores as equações de modelos obtidos à partir das reações individuais. O mesmo procedimento foi adotado nos trabalhos de Marin e Froment (1982) e Van Trimpont et al (1988). Os produtos de reação foram agrupados segundo seu comportamento reacional e de acordo com o interesse principal que é a reação de aromatização. Dessa forma, todos os hidrocarbonetos com menos de 8 átomos de carbono foram considerados como produtos leves (\mathbf{C}_7); os isômeros de parafinas com 8 átomos de carbono formaram o grupo (\mathbf{iP}_8); Os aromáticos de interesse são representados por (\mathbf{A}_8); e o reagente n-octano foi considerado à parte como (\mathbf{nP}_8).

1- Reação de Isomerização

$$r_1 = \frac{k_1 \exp(-E_1 / RT) * (P_{np} - \frac{P_{ip}}{K_1})}{(1 + K_{np}P_{np} + K_{ip}P_{ip} + K_{C7-}P_{C7-} + K_{A8}P_{A8})^2} \quad (VI-9)$$

2- Reação de Craqueamento

$$r_2 = \frac{k_2 \exp(-E_2 / RT) * (P_P * P_{H_2})}{(1 + K_{np}P_{np} + K_{ip}P_{ip} + K_{C7-}P_{C7-} + K_{A8}P_{A8})^2} \quad (VI-10)$$

3- Reação de Aromatização

$$r_3 = \frac{k_3 \exp(-E_3 / RT) * \left[P_{np} - \left(\frac{P_{A8}P_{H_2}^4}{K_3} \right) \right]}{(1 + K_{np}P_{np} + K_{ip}P_{ip} + K_{C7-}P_{C7-} + K_{A8}P_{A8})^2} \quad (VI-11)$$

As constantes de equilíbrio das reações de isomerização e de aromatização variam com a temperatura de acordo com as equações ajustadas a partir de dados termodinâmicos. As equações VI-12 e VI-13 apresentam esta variação.

$$\ln K_{\text{isomerizacao}} = 1.718 + \frac{656.8}{T} + -0.42 \ln T + 0.0005T \quad (VI-12)$$

$$\ln K_{\text{aromatizacao}} = 17.1 + \frac{-20164}{T} + 2688 \ln T + -0.0012T \quad (VI-13)$$

Os parâmetros para o modelo semi-fenomenológico considerando o conjunto de reações complexas do processo de reforma catalítica foram obtidos por regressão utilizando métodos numéricos diretos (Simplex) e indiretos (Levenberg-Marquardt). A ferramenta de trabalho

foi o programa Matlab, módulo de otimização. O Simplex foi utilizado para obtenção do "chute" inicial pois a convergência pelo método de Levenberg- Marquardt é difícil, sendo muito sensível ao valor inicial testado.

Tabela VI.1 Valores dos parâmetros ajustados para o modelo semi-fenomenológico proposto.

REAÇÃO	Parâmetro cinético	
	k	E (J/mol)
Equação da Taxa (mol / (h.g _{cat}))		
isomerização		
$r_1 = \frac{k_1 \exp(-E_1 / RT) * (P_{nP} - \frac{P_{iP}}{K_1})}{(1 + K_{nP}P_{nP} + K_{iP}P_{iP} + K_{C7-}P_{C7-} + K_{A8}P_{A8})^2}$	2,53 exp +07 (mol/g _{cat} .h.atm)	73.800
craqueamento		
$r_2 = \frac{k_2 \exp(-E_2 / RT) * (P_P * P_{H_2})}{(1 + K_{iP}P_{iP} + K_{nP}P_{nP} + K_{C7-}P_{C7-} + K_{A8}P_{A8})^2}$	2.57 exp +13 (mol/g _{cat} .h.atm)	167.000
aromatização		
$r_3 = \frac{k_3 \exp(-E_3 / RT) * \left[P_{nP} - \left(\frac{P_{A8}P_{H_2}^4}{K_3} \right) \right]}{(1 + K_{iP}P_{iP} + K_{nP}P_{nP} + K_{C7-}P_{C7-} + K_{A8}P_{A8})^2}$	1.23 exp +13 (mol/g _{cat} .h.atm ²)	169.000
Componente da reação global	K Adsorção (atm⁻¹)	
leves	0,36	
n-octano	6,233	
iso-octano	17,482	
aromáticos	18,667	

Os parâmetros foram ajustados utilizando como função objetivo a dos mínimos quadrados dos erros. As equações dos modelos cinéticos são apresentadas na tabela VI.1 juntamente com os parâmetros encontrados.

Os valores aqui encontrados podem ser comparados com aqueles apresentados por Marin e Froment (1982) e Van Trimont et al (1988) e sumarizados na tabela III.3 anteriormente apresentada. Verifica-se uma menor energia de ativação para as reações de isomerização, aromatização e craqueamento à medida que aumenta o número de átomos de carbono de 6 para 8.

O ajuste mostrou uma boa aproximação entre os valores calculados e experimentais como mostram as curvas de regressão e valores de coeficiente de Pearson (figura VI.6).

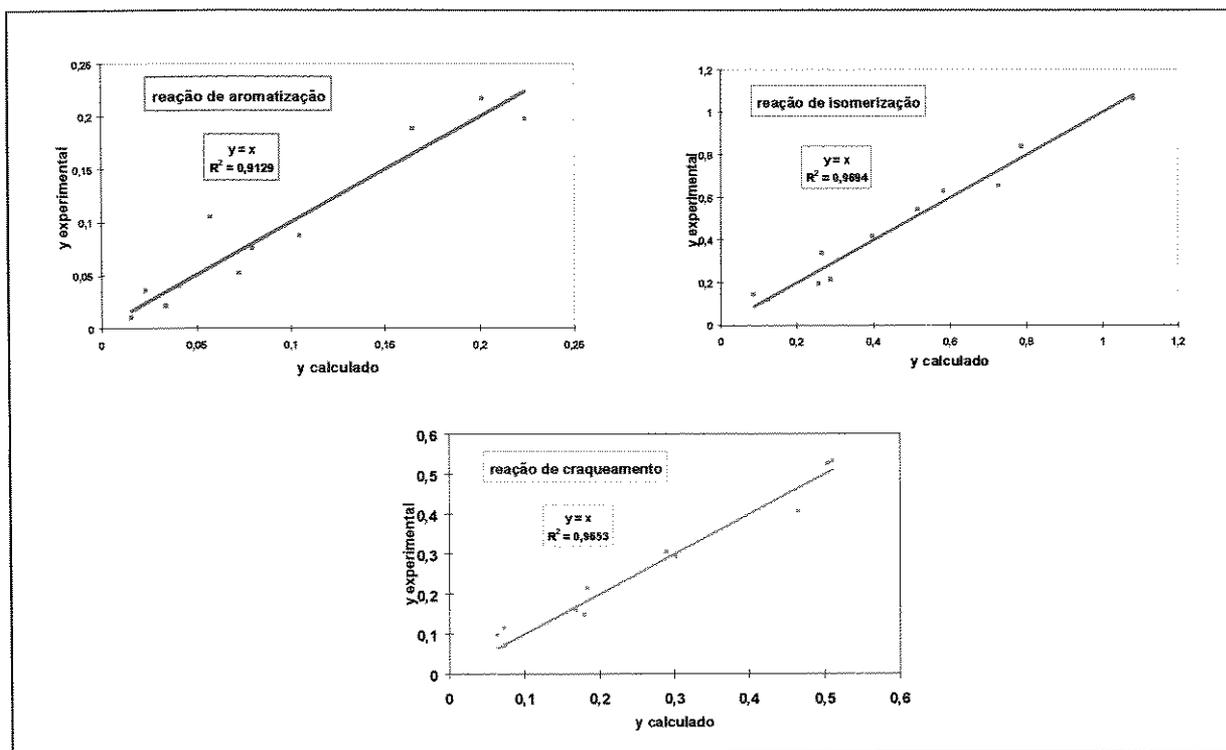


Figura VI.6 - Curvas de comparação entre os valores calculados e os valores experimentais para o modelo fenomenológico proposto. Eixo x = valor calculado e eixo y = valor experimental.

VI.3 - MODELO EMPÍRICO

Os gráficos de conversão de reagente e seletividade para cada uma das reações propostas no modelo simplificado mostram a forte e danosa influência das reações de craqueamento sobre a seletividade à formação de xilenos (aromatização).

A seletividade à aromático passa por um máximo com a variação da velocidade espacial à uma temperatura constante.

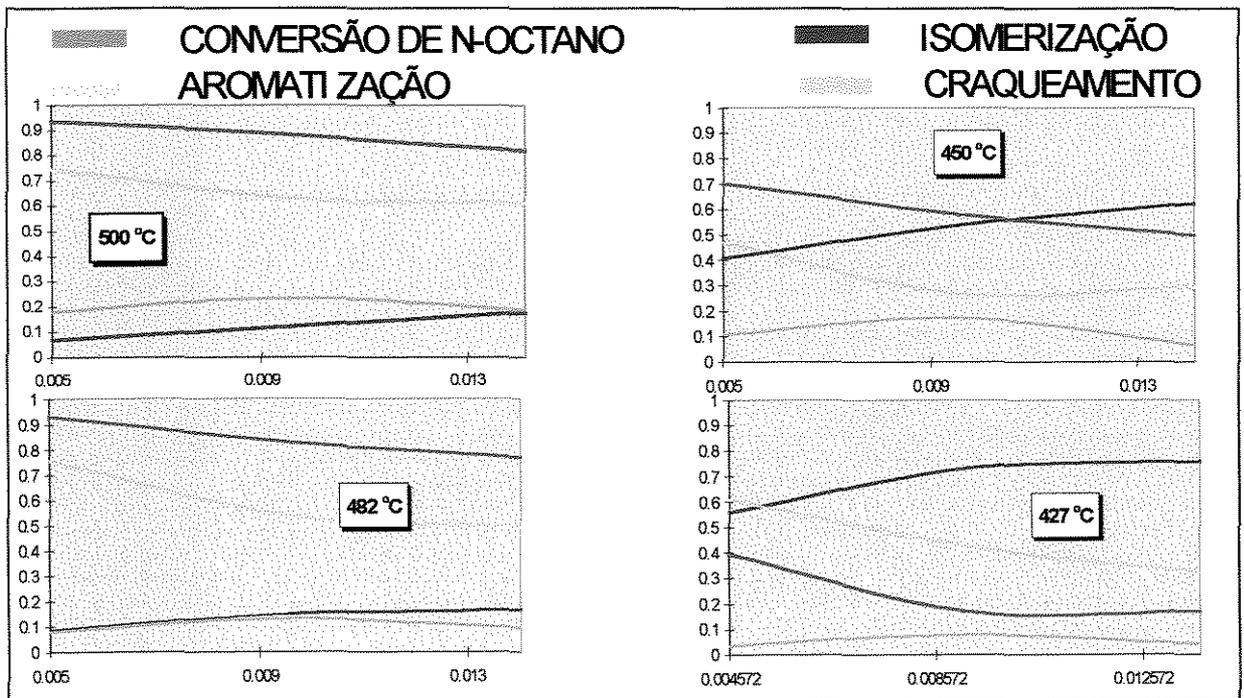


Figura VI.7 - Influência da Velocidade espacial na conversão do n-octano e seletividade a produtos. Eixo x = F/W (mol/h.g_{cat}). Eixo y = conversão de reagentes ou seletividade à produtos.

Para uma mesma velocidade espacial, à medida que aumenta a temperatura há um aumento significativo na taxa da reação de aromatização acompanhado por um maior aumento da taxa de craqueamento. Analisando o conjunto de reações verifica-se uma condição de máxima produção de aromáticos em função da temperatura e da velocidade espacial. As figuras VI.7 e VI.8 apresentam as curvas de conversão do n-octano e de formação dos principais produtos em função dessas variáveis.

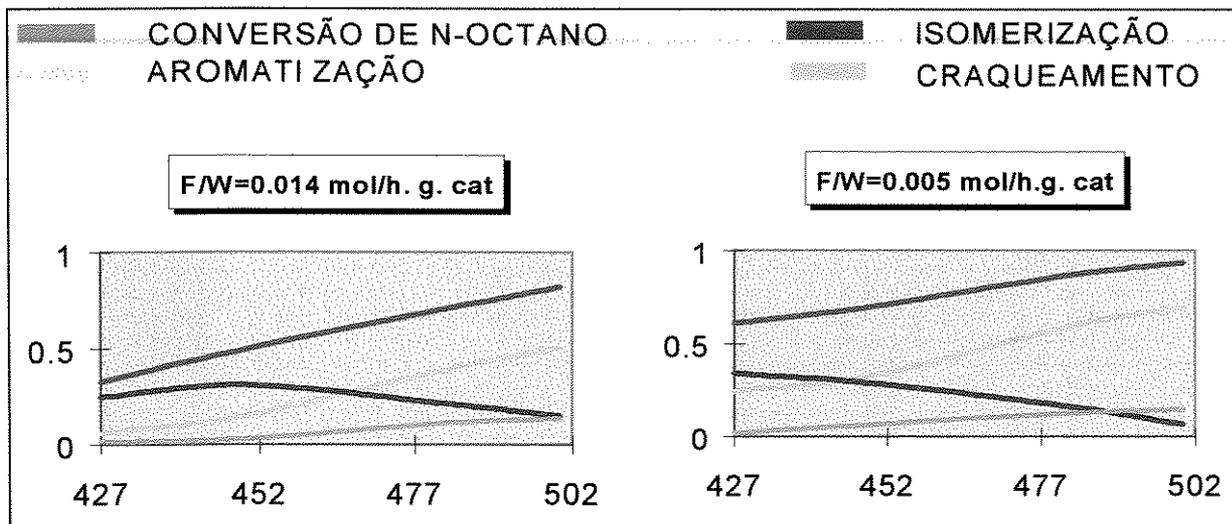


Figura VI.8 - Influência da temperatura na conversão de n-octano e formação de produtos.

Eixo x = Temperatura em Kelvin.

Eixo y = conversão de reagentes ou seletividade à produtos

Como a produção de aromáticos é o interesse principal do processo de reforma catalítica buscamos verificar de que forma as variáveis de processo poderiam influenciar na sua seletividade definida como

$$Y_i = \frac{\text{moles de n - octano que se transformaram em } i}{\text{moles de n - octano reagidos}} \quad (\text{VI-14})$$

Como visto no capítulo III, as variáveis de processo à disposição do engenheiro na planta industrial são a temperatura e a velocidade espacial. Deste modo, foi estabelecida uma relação entre a seletividade à aromáticos (Y_i) tal como definida em VI. 14, a temperatura e velocidade espacial.

Partindo dos estudos sobre o uso da Função Racional apresentados em Ponton (1993), Dimitrov (1991), Heiser (1989) na resolução de problemas de otimização em engenharia química, este tipo de modelo empírico foi aplicado aqui na representação da função VI.15.

$$y = f(T, (F/W)) \quad (\text{VI-15})$$

A função encontrada foi obtida regredindo os parâmetros utilizando métodos numéricos diretos (Simplex) e indiretos (Levenberg-Marquardt). A ferramenta de trabalho foi o programa Matlab, módulo de otimização. O Simplex foi utilizado para obtenção do "chute" inicial desde que o método de Levenberg- Marquardt é de difícil convergência sendo muito sensível ao valor inicial testado.

Os parâmetros foram ajustados utilizando como função objetivo a dos mínimos quadrados dos erros. A equação de melhor ajuste é a VI.16 e os parâmetros encontrados estão apresentados na tabela VI.2.

$$Y = \frac{a_1 + a_2 * (F / W) + a_3 * (F / W)^2 + a_4 * T + a_5 * T^2}{1 + b_1 * (F / W) + b_2 * T} \quad (\text{VI-16})$$

PARÂMETRO	
$a_1 = -12,3552$	$a_5 = -13,342$
$a_2 = 0,9425$	$b_1 = 0,0039$
$a_3 = -0,7142$	$b_2 = -0,7532$
$a_4 = 25,604$	

Tabela VI. 2 - Parâmetros da equação VI-16.

A superfície otimizada considerando em conjunto as influência da temperatura e da velocidade espacial sobre a seletividade à xilenos está apresentada na Figura VI.9. A curva dos valores calculados através da equação versus os valores experimentais demonstra a grande capacidade da Função Racional de representar o fenômeno. Mais que isso, este

modelo é de extrema praticidade para aplicação aos processos industriais de reforma catalítica que têm como variáveis de operação a vazão de carga e a temperatura de reação. O modelo pode ser diretamente aplicado na otimização do processo desde que se faça a reconciliação dos dados operacionais e o reajuste dos parâmetros da Função Racional.

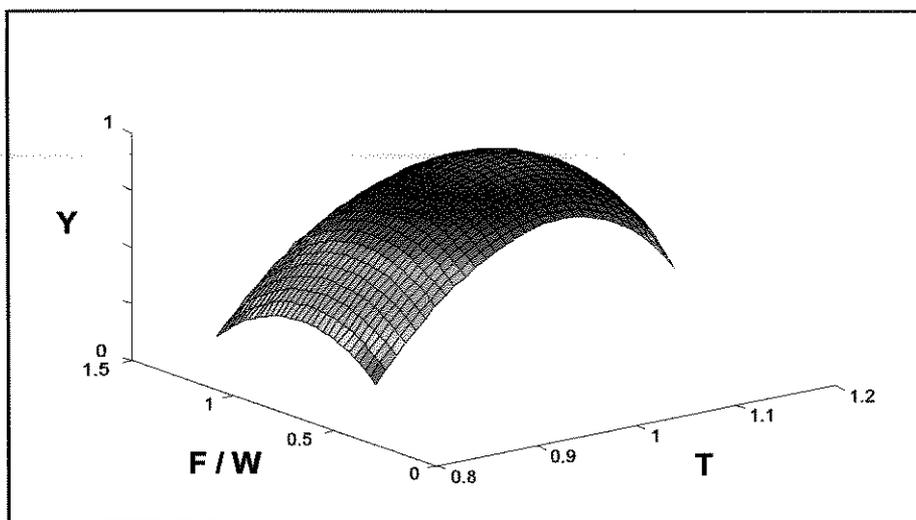


Figura VI.9 - Superfície de ajuste da equação VI.16.

O ajuste mostrou uma boa aproximação entre os valores calculados e regredidos como mostra a Figura VI.10.

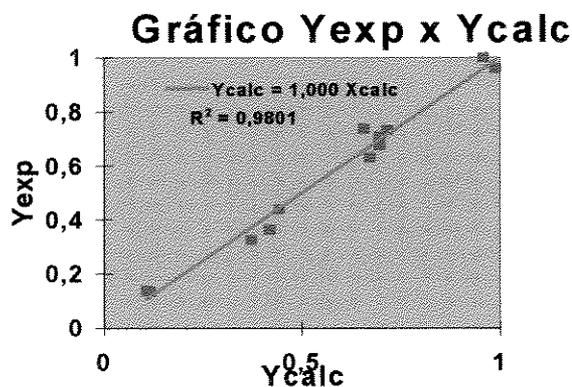


Figura VI.10 - Reta ajustada a partir dos valores experimentais em função dos valores calculados da seletividade a aromáticos na reação de reforma. “R” é o coeficiente de Pearson para o ajuste.

VI.4 - CONCLUSÕES

- As reações de reforma catalítica do n-octano têm similaridade às reações do n-hexano e n-heptano nos aspectos relativos à formação de produtos isomerizados, craqueados e aromatizados. A facilidade de aromatização cresce dos hidrocarbonetos menores aos maiores.
- A unidade de avaliação catalítica montada para este estudo pode ser usada em estudos cinéticos de reações de sistemas gás-sólido com grandes variações de temperatura como é o caso das reações endotérmicas de reforma.
- O reator Berty é aplicado ao estudo das reações do processo de reforma, funcionando como um reator de mistura perfeita nas condições de operação estudadas.
- O estudo de identificação de compostos presentes no reformado por cromatografia gasosa com detetor de espectroscopia de massa permitiu a discriminação de todos os hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos na faixa de 6 a 8 átomos de carbono.
- Os dados termodinâmicos levantados mostram que o sistema de reações de reforma seria totalmente seletivo a aromáticos se pudessem ser evitadas as reações irreversíveis competitivas de craqueamento catalítico que ocorrem simultaneamente.
- A função racional é de grande utilidade na modelagem empírica de processos reacionais como o de reforma podendo ser de grande aplicabilidade na otimização de produção em plantas industriais.
- O modelo de Langmuir - Hinshelwood - Hougen - Watson encontrado representa com fidelidade as taxas de reação do sistema de reações de reforma nas condições de operação estudada.

VI.5 - SUGESTÕES

- Estudar, em laboratório, a reformação de cargas mistas contendo naftênicos, parafinas e aromáticos e, também, cargas mais complexas, como a própria nafta, visando avaliar o efeito desses compostos sobre a seletividade à reação de aromatização.

- Utilizar a Função Racional para otimização do reação de aromatização utilizando dados da planta industrial.
- Estudar o uso de catalisadores monofuncionais à base de zeólitas com platina na aromatização de parafinas, evitando o efeito danoso da acidez que provoca as reações de craqueamento.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- Ako, C.T., Susu, A.A. e Gobina, E.N., *J. Chem. Tech. Biotech.*, **41**, 13-26, 1988.
- Anabtawi, J.A., Redwan, D.S. e Aitani A.M., *Fuel Sci. Tech.*, **9** (1), 1-23, 1991.
- Anderson, J.B.F., *J. Catal.*, **107**, 351-362, 1987.
- Apesteguia, C.R. e Barbier, J., *J. Catal.*, **78**, 352-359, 1982.
- Augustine, S. M., Alameddin, G.N. e Sachtler, M.H., *J. Catal.*, **115**, 217, 1989.
- Ayo, D.B. e Susu, A.A., *Appl. Catal.*, **40**, 1-16, 1988.
- Barbier, J., Gorro, G., Marecot, P., Bournonville, J.P. e Franck, J.P., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **28** (2), 245-250, 1985.
- Barbier, J., Churin, E. e Marecot, P., *J. Catal.*, **126**, 228-234, 1990.
- Barbier, J., Churin, E. e Marecot, P. e Menezo, J.C., *Appl. Catal.*, **36**, 277-285, 1988.
- Beck, D.D. e Carr, C.J., *J. Catal.*, **110**, 285-293, 1988.
- Berty, J.M., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **20** (1), 75-96, 1979.
- Berty, J.M., *Chem. Eng. Prog.*, **70** (5), 78-84, 1974.
- Bickle, G.M., Biswas, J., e Do, D.D., *Appl. Catal.*, **36**, 259-276, 1988.
- Bishara, A., Stanislaus, A. e Hussain, S.S., *Appl. Catal.*, **13**, 113-125, 1984.
- Bishara, A., Murad, K.M., Stanislaus, A., Ismail, M. e Hussain, S.S., *Appl. Catal.*, **7**, 337-349, 1983.
- Burke, A. L., Duever, T.A. e Penlidis, A., *Chem. Eng. Sci.*, **50** (10), 1619-1634, 1995.
- Carberry, J. J., *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 39-47, 1964.
- Carberry, J.J. e Butt, J.B., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **10** (2), 221-242, 1974.
- Castro, A.A., Scelza, O.A., Baronetti, G.T., Fritzler, M.A. e Parera, J.M., *Appl. Catal.*, **6**, 347-353, 1983.
- Cavalcante Jr., A. P., "Inferência na otimização e controle de colunas de destilação via funções racionais", Tese de Mestrado, UNICAMP, 1995.
- Chai, M., e Kawakami, K. J., *Chem. Tech. Biotech.*, **268**, 335-345, 1991.
- Dartigues, J.M. e Gault, F.G., *J. Catal.*, **5**, 428-432, 1966.
- De Pauw, R.P. e Froment, G.F., *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 789-801, 1975.

- Dimitrov, S.D. e Kamensky, D.I., *Comp. Chem. Eng.*, **15** (9), 657-662, 1991.
- Doraiswamy, L.K. e Tajbl, D. G., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **10** (2), 177-219, 1974.
- Dümpelmann, R e Baiker, A., *Chem. Eng. Sci.*, **47-9**, 2665-2670, 1992.
- Espinat, D., Freund, E., Dexpert, H. e Martino, G., *J. Catal.*, **126**, 496-518, 1990.
- Ferschneider, G. e Mège, P., *Revue Inst. Franc. Petrol.*, **48** (6), 711-726, 1993.
- Figoli, N.S., Beltramini, J.N., Barra, A.F., Martinelli, E.E., Sad, M.R. e Parera, J.M., *ACS Symposium Series*, **202**, 239-252, 1982.
- Figoli, N.S., Beltramini, J.N., Martinelli, E.E., Aloe, P.E. e Parera, J.M., *Appl. Catal.*, **11**, 201-215, 1984
- Franck, J.H. e Martino G.P., *Chem. Anal. Lett.*, **20**, 205-257, 1986.
- Froment, G. F. e Bischoff K. B., "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley and Sons, 1990.
- Froment, G. F. e Hosten, L.H., *Catal. Sci. Tech.*, **2**, 120, 1981.
- Froment, G. F., *AIChE J.*, **21** (6), 1041-1057, 1975.
- Garetto, T.F., Borgna, A., Apesteguia, C.R. e Lavalley, J.C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1283-1288, 1992.
- Gates, B.C. e Schmit, G.C., "Chemistry of Catalytic Process", 184-324, McGraw-Hill, New York, 1979.
- Germain, J.E., "Catalytic Conversion of Hydrocarbons", 162-215, Academic Press, London, 1969.
- Grau, J.M., Jablonski, E.L., Pieck, C.L., Verderone, R.J. e Parera, J.M., *Appl. Catal.*, **36**, 109-117, 1988.
- Grau, J.M., Verderone, R.J., Jablonski, E.L., Pieck, C.L. e Parera, J.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1751-1759, 1988.
- Grau, J.M., Jablonski, E.L., Pieck, C.L., Verderone, R.J. e Parera, J.M., *J. Chem. Tech. Biotech.*, **38**, 105-113, 1987.
- Gunn, D.J., *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 963-977, 1967.
- Haizmann, R.S., Moser, M.D., Wei e D.Y., "Nat. Petrol. Ref. Assoc. Annual Meet.", 1-16, 1995.

- Hallie, H. e Nat, P. J., *Science & Tecnology*, **41** (12), 491-497, 1988.
- Hannoun, H. e Regalbuto, J. R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1288-1292, 1992.
- Hattori, T. e Kito, S., *Cat. Today*, **23**, 347-355, 1995.
- Heiser, R.F. e Parrish, R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 484-489, 1989.
- Himmelblau, D. M., "Process Analysis by Statistical Methods", 176-203, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- Hofer, E.P., *J. Optim. Theo. and Appl.*, **18** (3), 379-393, 1976.
- Hosten, L.H. e Froment, G.F., *Ind. Eng. Chem. Proc. Develop.*, **10-2**, 280-287, 1971.
- Hougen, O.A. e Watson, K.M., *Ind. Eng. Chem.*, **35-5**, 529-541, 1943.
- Kato, K. e Fukase, S. *Sekiyu Gakkaishi*, **37** (1), 77-92, 1994.
- Kito, S., Hattori, T. e Murakami, Y., *Appl. Catal.*, **114**, 173-178, 1994.
- Krane, H. G., Groh, A.B., Schulman, B.L. e Sinfelt, J.H., "Reations in Catalytic Reforming of Nafta", 5^o World Petroleum Congress, 39-45, USA, 1959.
- Kuck, J., *Comp. Chem. Eng.*, **19** (5), 611-615, 1995.
- Kulgeman, A.M., *Hydrocarbon Process*, **Jan**, 95-102, 1976.
- Kuo, J.C. e Wei, J., *Ind. Eng. Chem. Fundam*, **8** (1), 124-133, 1969.
- Lafyatis, D.S., Froment, G.F., Claerbout, A.N. e Derouane, E.G., *J. Catal.*, **147**, 552-566, 1994.
- Li, G. e Rabitz, H., *Chem. Eng. Sci.*, **48** (10), 1903-1909, 1993.
- Little, D. M., "Catalytic Reforming", PennWell Books, 1985.
- Mahoney, J. A., *J. Catal.*, **32**, 247-253, 1974.
- Marecot, P., Peyrovi, S., Bahloul, D. e Barbier, J., *Appl. Catal.*, **66**, 181-187, 1990.
- Marin, G.B. e Froment, G.F., *Chem. Eng. Sci.*, **37** (5), 759-773, 1982.
- Mériaudeau, P., Thangaraj, A., Naccache, C. e Naraynam, S., *J. Catal.*, **146**, 579-582, 1994.
- Nam, I., Eldridge, J.W. e Kittrell, J.R., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 544-549, 1985.
- Pacheco, M.A. e Petersen, E.E., *J. Catal.*, **86**, 75-85, 1984.

- Parera, J. M., Jablonski, E.L., Cabrol, R.A., Fígoli, N.S., Musso, J.C. e Verderone, R.J., *Appl. Catal.*, **12**, 125-139, 1984.
- Parera, J.M. e Beltramini, J.N., *J. Catal.*, **112**, 357-365, 1988.
- Pieck, C.L., Jablonski, E.L., Verderone, R.J. e Parera J. M., *Appl. Catal.*, **56**, 1-8, 1989.
- Pieck, C.L., Jablonski, E.L. e Parera J. M., *Appl. Catal.*, **62**, 47-60, 1990.
- Pieck, C.L., Jablonski, E.L., Parera J. M., Frety, R. e Lefebvre, F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1017-1024, 1992.
- Ponton, J.W., *Comp. Chem. Eng.*, **17** (10), 1047-1052, 1993.
- Ponton, J.W. e Klemes, J., *Comp. Chem. Eng.*, **17** (10), 991-1000, 1993.
- Ramage, M.P., Graziani, K.R., Schipper, P.H., Krambeck, F.J. e Choi, B.C., *Advances Chem. Eng.*, **13**, 193-266, 1987.
- Rek, P.J.M., Den Hartog, A.J. e Ponc, V., *Appl. Catal.*, **46**, 213-225, 1989.
- Robinson, K.K. e Mahoney J.A., "Symposium on Laboratory Bench Scale Reactor", AMS, Chicago Meeting, 1977.
- Sapre, A. V. e Katzer, J.R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2202-2225, 1995.
- Scelza, O.A., De Miguel, D.R., Baronetti, G.T. e Castro, A.A., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **33** (1), 143-148, 1987.
- Schafer, H.A. e Hofer, H.P., *Chem. Eng. Tech.*, **13**, 319-322, 1990.
- Schröder, B., Salzer, C. e Turek, F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 326-330, 1991.
- Shum, V., Sachtler, M.H. e Butt, J.B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1280-1284, 1987.
- Sinfelt, J.H. e Hurwitz, H.J., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1559-1596, 1960.
- Sparks, D.E., Srinivasan, R. e Davis, B.H., *J. Molec. Catal.*, **88**, 359-376, 1994.
- Srinivasan, R. e Davis, B.H., *J. Molec. Catal.*, **88**, 343-348, 1994.
- Tajbl, D.G., Simons, J.B. e Carberry, J.J., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5** (2), 171-175, 1966.
- Trambouze, P., Landeghem, H. e Wauquier, J.P., "Chemical Reactors", Éditions Technip, 1988.
- Vaarkamp, M., Dijkstra, P., Grondelle, J., Miller, J.T., Modica, F.S., Koningsberger, D.C. e Santen, R.A., *J. Catal.*, **151**, 330-337, 1995.

-
- Van Trimpont.P.A., Marin, G.B. e Froment, G.F., *Appl. Catal.*, **24**, 53-68, 1986.
 - Van Trimpont P.A., Marin, G.B. e Froment, G.F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 51-57, 1988.
 - Van Trimpont, P.A., Marin, G.B. e Froment, G.F., *Ind. Eng. Chem . Fund.*, **25**, 544-553, 1986.
 - Verderone, R. J., Pieck, C.L., Sad, M.R. e Parera, J.M., *Appl. Catal.*, **21**, 239-250, 1986.
 - West, B.F., "Reforming for BTX", *SRI International*, **129**, 1987.
 - Wilde, M., Stolz, T., Feldhaus, R. e Anders, K., *Appl. Catal.*, **31**, 99-111, 1987.
 - Yang, K.H. e Hougen O.A., *Chem. Eng. Prog.*, **46** (3), 146-157, 1950.

ANEXO 1

Este anexo contém as informações geradas pelo programa ASPEN no módulo do REATOR DE GIBBS.

Este arquivo, usado como demonstração, informa as propriedades termodinâmicas para a reação de isomerização do n-octano a iso-octano. O iso-octano utilizado foi o 2-metil-heptano que é representativo desta reação. As diferenças de comportamento para os demais iso-octanos são pequenas dentro de um contexto de avaliação termodinâmica com propósitos de cálculos de cinética.

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.2-1 INST: COPENE

ASPEN PLUS (TM) IS A PROPRIETARY PRODUCT OF ASPEN TECHNOLOGY, INC.

(ASPENTECH), AND MAY BE USED ONLY UNDER AGREEMENT WITH ASPENTECH.

RESTRICTED RIGHTS LEGEND: USE, REPRODUCTION, OR DISCLOSURE BY THE

U.S. GOVERNMENT IS SUBJECT TO RESTRICTIONS SET FORTH IN

(i) FAR 52.227-14, Alt. III, (ii) FAR 52.227-19, (iii) DFARS

252.227-7013(c)(1)(ii), or (iv) THE ACCOMPANYING LICENSE AGREEMENT,

AS APPLICABLE. FOR PURPOSES OF THE FAR, THIS SOFTWARE SHALL BE DEEMED

TO BE "UNPUBLISHED" AND LICENSED WITH DISCLOSURE PROHIBITIONS.

CONTRACTOR/SUBCONTRACTOR: ASPEN TECHNOLOGY, INC. TEN CANAL PARK,
CAMBRIDGE, MA 02141.

TABLE OF CONTENTS

FLWSHEET SECTION.....	2
SENSITIVITY BLOCK SECTION.....	3
PHYSICAL PROPERTIES SECTION.....	5
U-O-S BLOCK SECTION.....	5
STREAM SECTION.....	7
PROBLEM STATUS SECTION.....	8

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.2-1 INST: COPENE

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.2-1 INST: COPENE
04/25/96 PAGE 2

FLWSHEET SECTION

Esta seção define as interligações dos equipamentos (blocos) e das correntes do processo. Aqui são realizados os balanços de massa e energia.

FLWSHEET CONNECTIVITY BY STREAMS

```

-----
  STREAM      SOURCE      DEST      STREAM      SOURCE
DEST
  1           -----      GIBBS1      2           GIBBS1
-----

```

FLWSHEET CONNECTIVITY BY BLOCKS

```

-----
  BLOCK      INLETS      OUTLETS
  GIBBS1      1           2

```

COMPUTATIONAL SEQUENCE

SEQUENCE USED WAS:

```

  S-1 GIBBS1
  (RETURN S-1)

```

OVERALL FLOWSHEET BALANCE

```

***  MASS AND ENERGY BALANCE  ***
          IN          OUT
GENERATION  RELATIVE DIFF.
CONVENTIONAL COMPONENTS
(KMOL/SEC)
  NOCTANO          1.00000          .457728          -
.542272          .000000E+00
  IOCTANO          .000000E+00          .542272
.542272          .000000E+00
  TOTAL BALANCE
  MOLE (KMOL/SEC)          1.00000          1.00000
.266454E-14          .000000E+00
  MASS (KG/SEC )          114.231          114.231
-.261250E-14
  ENTHALPY (WATT )          -.682957E+08          -.714032E+08
.435197E-01

```

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.2-1 INST: COPENE

SENSITIVITY BLOCK SECTION

Esta seção é usada para examinar a sensibilidade do processo em relação a uma variável chave. Nela são geradas tabelas e gráficos das variáveis calculadas em relação à variável chave. Neste caso estamos variando a temperatura e

verificando seus efeitos sobre a constante e concentração de equilíbrio so sistema n-octano/iso-octano.

SENSITIVITY BLOCK: S-1

SAMPLED VARIABLES:

NOCTAN : NOCTANO MOLEFRAC IN STREAM 2 SUBSTREAM
MIXED
IOCTA : IOCTANO MOLEFRAC IN STREAM 2 SUBSTREAM
MIXED

VARIED VARIABLES:

VARY 1: SENTENCE=PARAM VARIABLE=TEMP IN UOS BLOCK
GIBBS1

LOWER LIMIT = 673.0000 K
UPPER LIMIT = 823.0000 K
INCREMENT = 10.0000

TABULATED VARIABLES:

COLUMN 2: NOCTAN
COLUMN 3: IOCTA
COLUMN 4: IOCTA/NOCTAN

VARY 1	FRACAO	FRACAO	K
GIBBS1	EQUIL.	EQUIL.	EQUIL
PARAM	NOCTANO	IOCTANO	REACAO
TEMP			ISOMERIZ
K			
673.0000	0.4248	0.5751	1.3537
683.0000	0.4286	0.5713	1.3331
693.0000	0.4322	0.5677	1.3134
703.0000	0.4358	0.5642	1.2946
713.0000	0.4392	0.5607	1.2767
723.0000	0.4425	0.5574	1.2596
733.0000	0.4457	0.5542	1.2433
743.0000	0.4489	0.5511	1.2276
753.0000	0.4519	0.5480	1.2127
763.0000	0.4548	0.5451	1.1984
773.0000	0.4577	0.5422	1.1847
783.0000	0.4605	0.5395	1.1715
793.0000	0.4631	0.5368	1.1589
803.0000	0.4657	0.5342	1.1469
813.0000	0.4683	0.5316	1.1353
823.0000	0.4707	0.5292	1.1242
773.0000	0.4577	0.5422	1.1847

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.2-1 INST: COPENE

PHYSICAL PROPERTIES SECTION

Esta seção mostra a fórmula química e o nome dos componentes presentes. Mostra, também, os valores das propriedades dos componentes existentes no banco de dados do programa ou dos parâmetros dos modelos para cálculo de propriedades.

COMPONENTS

ID	TYPE	FORMULA	NAME OR ALIAS
NOCTANO	C	C8H18-1	C8H18-1 (n-octano)
IOCTANO	C	C8H18-2	C8H18-2 (2-metil-heptano)

PARAMETER VALUES

CONVENTIONAL COMPONENT - UNARY PARAMETER TABLE

PARAMETER	COMPONENTS	NOCTANO	IOCTANO	
ZC	1	2.56000-01	2.61000-01	fat. compress.critica
TC	1	5.68700+02	5.59640+02	temperatura critica
PC	1	2.49000+06	2.48400+06	presssão critica
MW	1	1.14231+02	1.14231+02	peso molecular
CPIG	1 1	-6.09598+03	-8.97441+04	parâmetros
	2	7.71209+02	1.24222+03	para cálculo do
	3	-4.19517-01	-1.17565 00	calor específico.
	4	8.85508-05	4.61804-04	
	5	0.0	0.0	
	6	0.0	0.0	
	7	3.00000+02	3.00000+02	
	8	1.57920+03	8.48640+02	
	9	3.32560+04	3.32560+04	
	10	3.01460+01	3.00830+01	
	11	1.50000 00	1.50000 00	
OMEGA	1	3.99552-01	3.77224-01	fator acêntrico
DHFORM	1	-2.08750+08	-2.15350+08	entalpia formação
DGFORM	1	1.60000+07	1.16900+07	Energia Gibbs form.
VLSTD	1	1.62038-01	1.63112-01	

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.2-1 INST: COPENE

U-O-S BLOCK SECTION

Neste bloco é mostrado um resumo da simulação realizada no módulo "Reator de Gibbs", mostrando o tipo de modelo termodinâmico utilizado, correntes de entrada e saída, balanço de massa e energia, dados de entrada e saída e resultados calculados nas condições de processo determinada pelo usuário.

BLOCK: GIBBS1 MODEL: RGIBBS

 INLET STREAM: 1
 OUTLET STREAM: 2
 PROPERTY OPTION SET: IDEAL IDEAL LIQUID / IDEAL
 GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT
GENERATION RELATIVE DIFF.		
TOTAL BALANCE		
MOLE (KMOL/SEC)	1.00000	1.00000
.266454E-14 .000000E+00		
MASS (KG/SEC)	114.231	114.231
-.261250E-14		
ENTHALPY (WATT)	-.682957E+08	-.714032E+08
.435197E-01		

*** INPUT DATA ***

EQUILIBRIUM SPECIFICATIONS:

ONLY CHEMICAL EQUILIBRIUM IS CONSIDERED, THE FLUID
 PHASE IS VAPOR

SYSTEM TEMPERATURE K
 773.00
 TEMPERATURE FOR FREE ENERGY EVALUATION K
 773.00
 SYSTEM PRESSURE N/SQM
 .16212E+07

FLUID PHASE SPECIES IN PRODUCT LIST:

NOCTANO IOCTANO

ATOM MATRIX:

ELEMENT	H	C
NOCTANO	18.00	8.00
IOCTANO	18.00	8.00

*** RESULTS ***

TEMPERATURE K
 773.00
 PRESSURE N/SQM
 .16212E+07
 HEAT DUTY WATT
 -.31074E+07
 VAPOR FRACTION
 1.0000

NUMBER OF FLUID PHASES

1

FLUID PHASE MOLE FRACTIONS:

PHASE	VAPOR
OF TYPE	VAPOR
PHASE FRACTION	1.000000
PLACED IN STREAM	2
NOCTANO	.4577276
IOCTANO	.5422724
KMOL/SEC	1.000000

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.2-1 INST: COPENE

STREAM SECTION

Neste bloco são mostrados os valores de concentrações ,
variáveis de estado e dados termodinâmicos das correntes de
entrada e saída do reator de Gibbs.

1 2

STREAM ID	1	2
FROM :	----	GIBBS1
TO :	GIBBS1	----
SUBSTREAM: MIXED		
PHASE:	VAPOR	VAPOR
COMPONENTS: KMOL/SEC		
NOCTANO	1.0000	0.4577
IOCTANO	0.0	0.5422
TOTAL FLOW:		
KMOL/SEC	1.0000	1.0000
KG/SEC	114.2309	114.2309
CUM/SEC	3.9651	3.9643
STATE VARIABLES:		
TEMP K	773.1500	773.0000
PRES N/SQM	1.6212+06	1.6212+06
VFRAC	1.0000	1.0000
LFRAC	0.0	0.0
SFRAC	0.0	0.0
ENTHALPY:		
J/KMOL	-6.8296+07	-7.1403+07
J/KG	-5.9787+05	-6.2508+05
WATT	-6.8296+07	-7.1403+07
ENTROPY:		
J/KMOL-K	-5.0981+05	-5.0733+05
J/KG-K	-4462.9921	-4441.3035
DENSITY:		
KMOL/CUM	0.2522	0.2522
KG/CUM	28.8090	28.8146

AVG MW 114.2309 114.2309

MIXED SUBSTREAM PROPERTIES:

*** ALL PHASES ***

GMX	KCAL/MOL	77.8315	76.6136
	J/KMOL	3.2587+08	3.2077+08

*** VAPOR PHASE ***

CPIG	CAL/MOL-K		
	NOCTANO	90.8152	90.8055
	IOCTANO	MISSING	91.5401
GIGMX	KCAL/MOL	73.5746	72.3576
	J/KMOL	3.0804+08	3.0295+08

ASPEN PLUS VER: IBM-RISC REL: 9.2-1 INST: COPENE

PROBLEM STATUS SECTION

Esta seção informa se a simulação ocorreu sem problemas ou se existiu algum desvio que impedisse o seu sucesso.

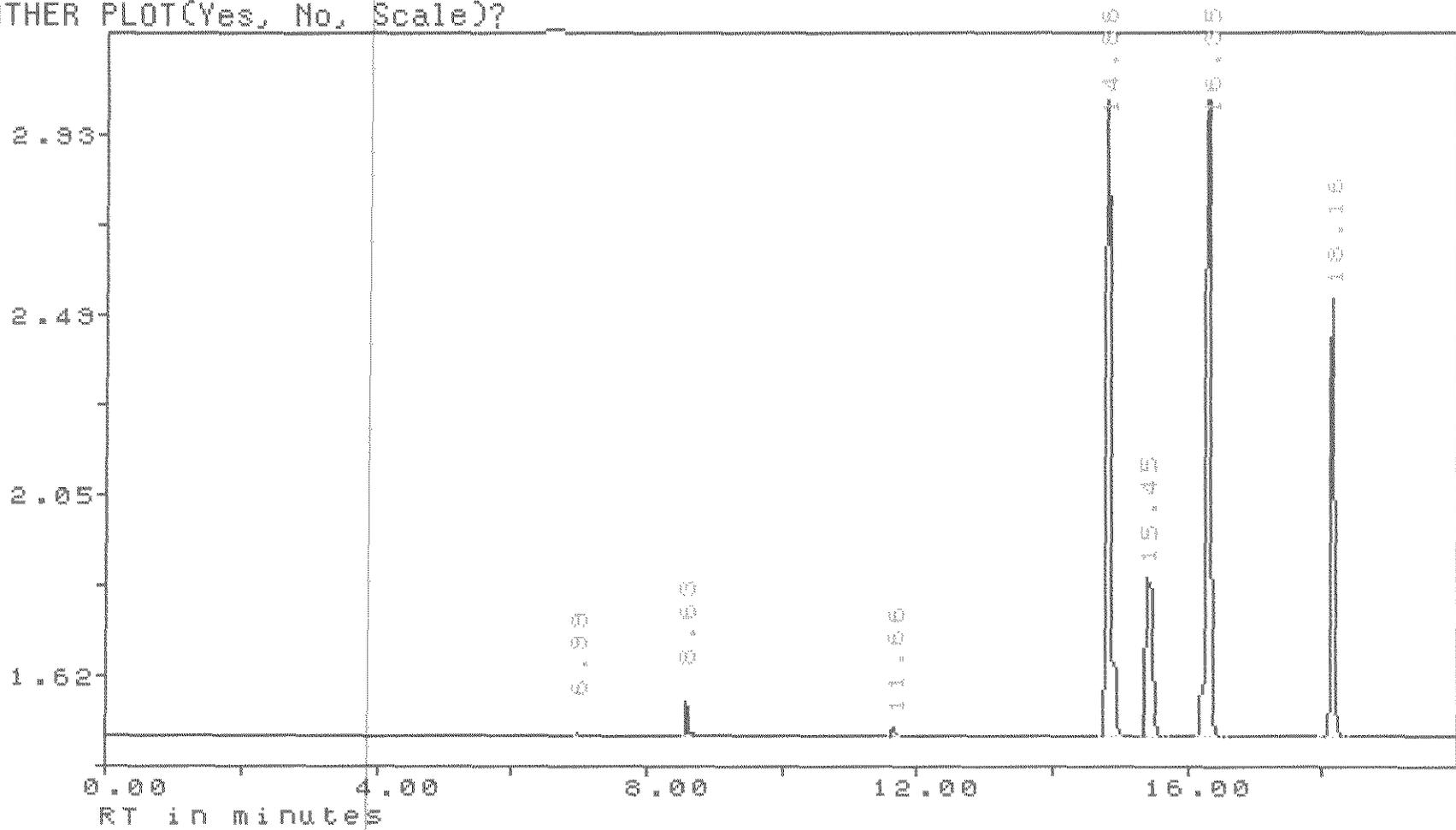
BLOCK STATUS

- * CALCULATIONS WERE COMPLETED NORMALLY
- * ALL UNIT OPERATION BLOCKS WERE COMPLETED NORMALLY
- * ALL STREAMS WERE FLASHED NORMALLY
- * ALL SENSITIVITY BLOCKS WERE COMPLETED NORMALLY

ANEXO 2

ANOTHER PLOT(Yes, No, Scale)?

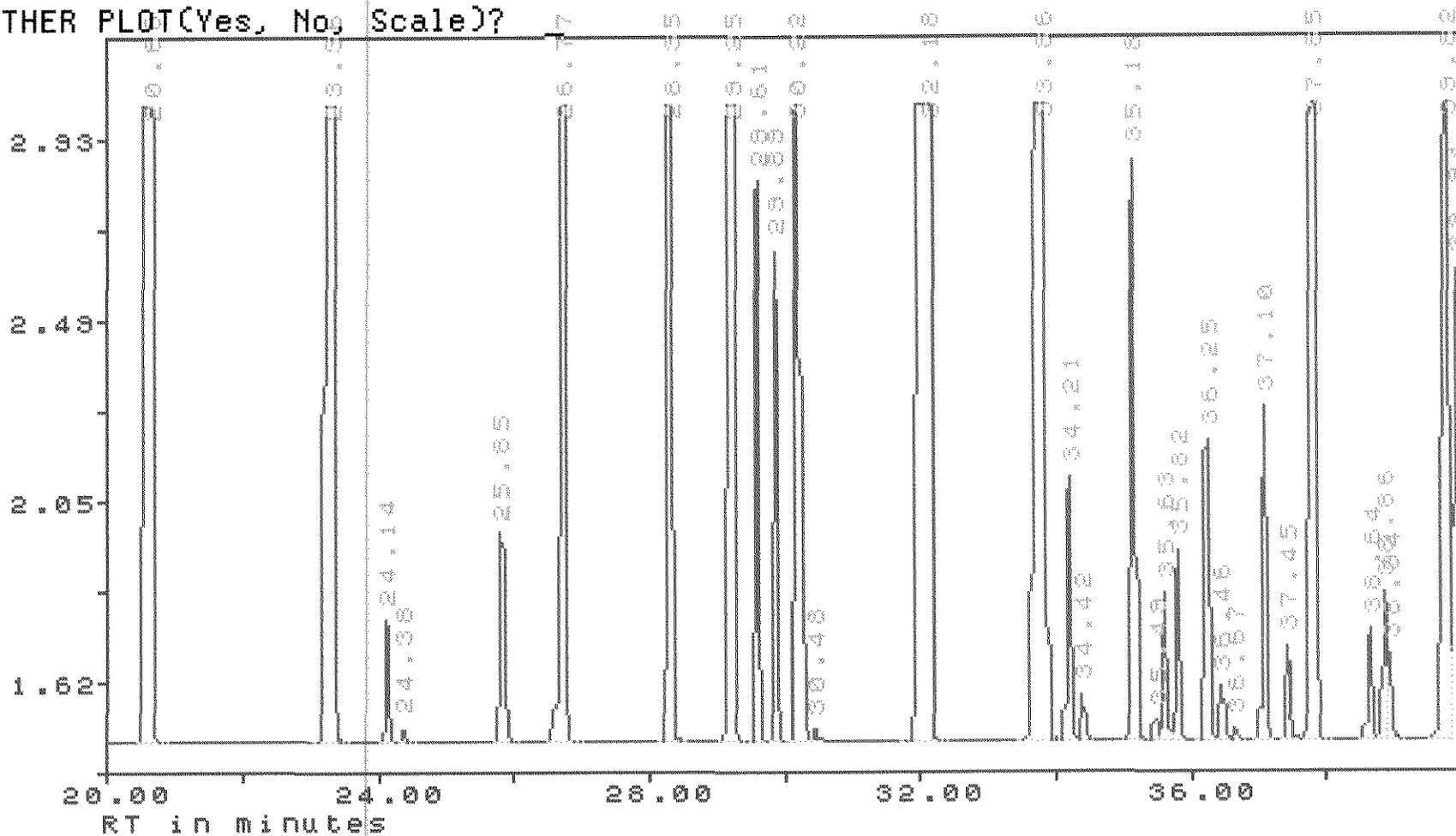
AMPLITUDE/1000



Sample:
Method: /DATA/LOOP/METHOD/PIONA242.MTH
Result: S40042012_029
Injected on Wed Dec 20, 1995 11:41:27 pm

ANOTHER PLOT(Yes, No, Scale)?

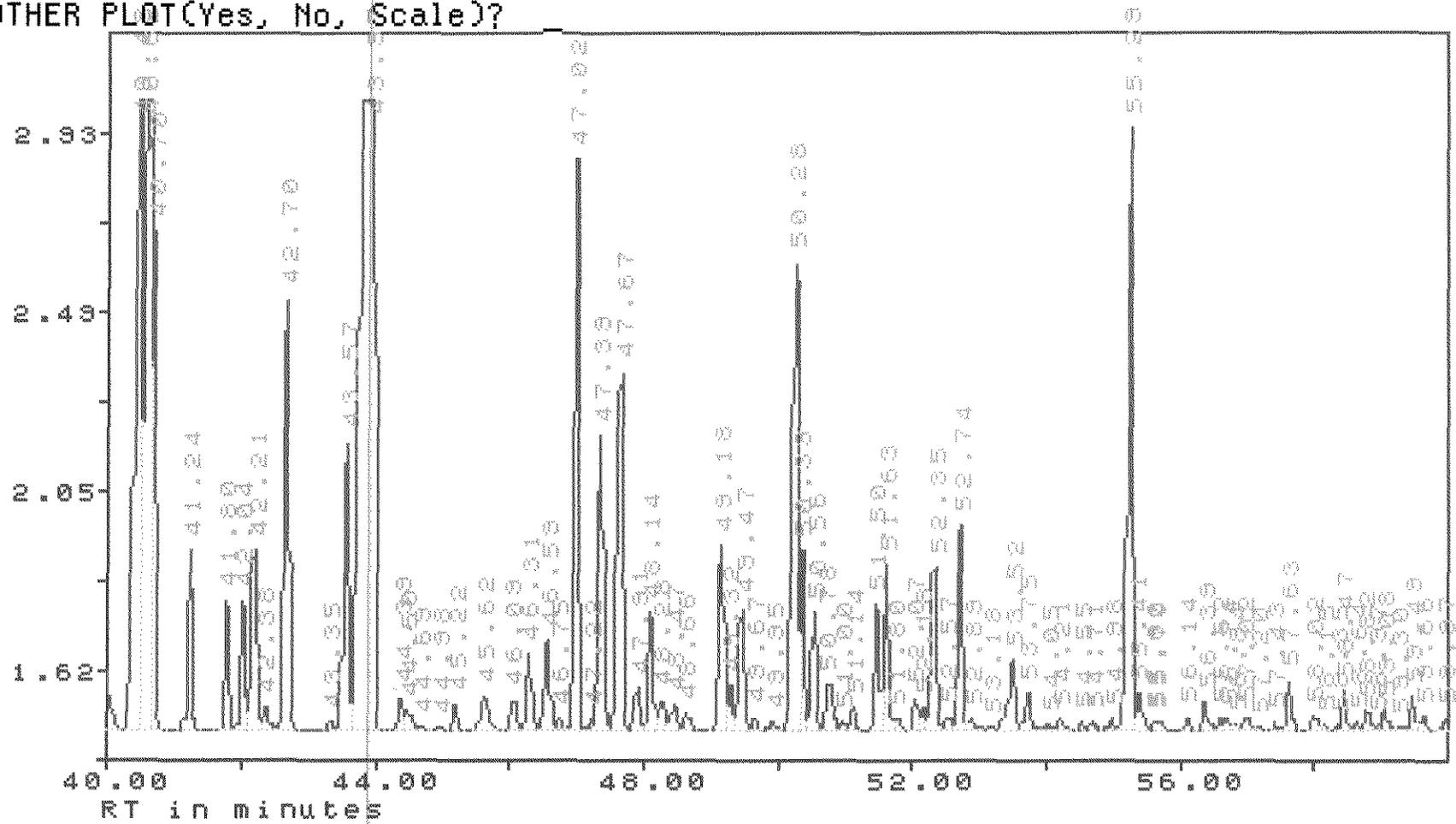
AMPLITUDE/1000



Sample:
 Method: /DATA/LOOP/METHOD/PIONA242.MTH
 Result: S40042012_029
 Injected on Wed Dec 20, 1995 11:41:27 PM

ANOTHER PLOT(Yes, No, Scale)?

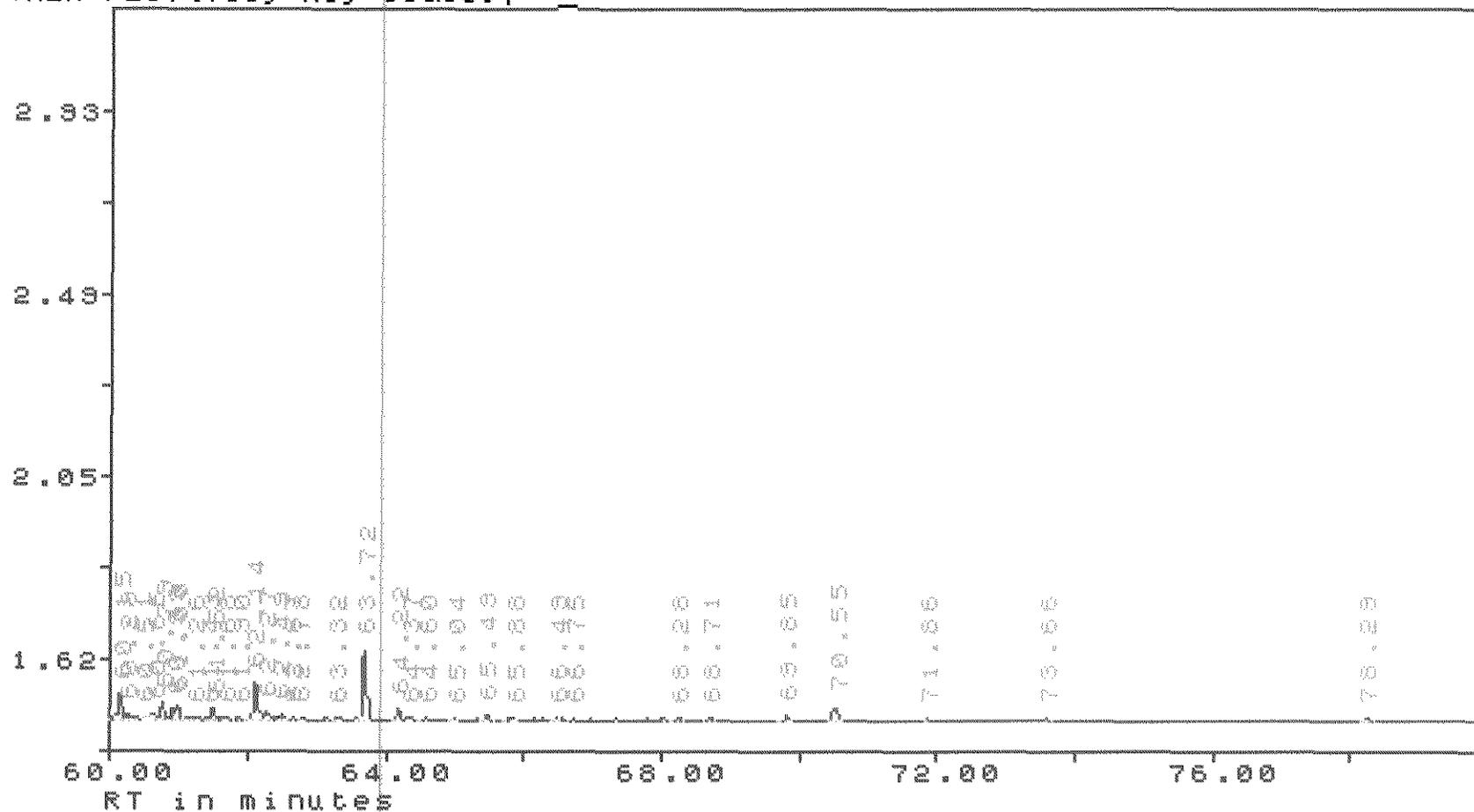
AMPLITUDE/1000



Sample:
 Method: /DATA/LOOP/METHOD/PIONA242.MTH
 Result: S40042012_029
 Injected on Wed Dec 20, 1995 11:41:27 pm

ANOTHER PLOT(Yes, No, Scale)?

AMPLITUDE/1000



Sample:
 Method: /DATA/LOOP/METHOD/PIONA242.MTH
 Result: S40042012_029
 Injected on Wed Dec 20, 1995 11:41:27 pm

Análise cromatográfica de uma nafta média de reforma catalítica (páginas de 2 a 4) em uma coluna de metil silicone (50 metros) em um cromatógrafo HP-5900 com detector de ionização de chama. Resultados em % em massa, tempo de retenção e índice de retenção.

Componente	%Massa	tempo Ret.	Ind. Ret.
i-PENTANO	0.004	6.987	456.012
n-PENTANO	0.050	8.626	500.000
ISOPAR C6	0.015	11.659	525.210
CP	1.722	14.859	551.808
ISOPAR C6	0.418	15.453	556.745
ISOPAR C6	2.293	16.345	564.159
ISOPAR C6	1.046	18.162	579.262
nC6	4.726	20.657	600.000
MCP	7.607	23.361	623.474
ISOPAR C7	0.237	24.142	630.254
ISOPAR C6	0.027	24.382	632.338
BENZENO	0.404	25.845	645.039
CHEX	3.693	26.772	653.086
ISOPAR C7	3.786	28.350	666.785
ISOPAR C7	2.891	29.250	674.599
DMCP	1.137	29.613	677.750
DMCP	1.030	29.891	680.163
DMCP	2.024	30.216	682.985
ISOPAR C8	0.021	30.480	685.276
PAR.C7	11.841	32.176	700.000
MCHEx	9.192	33.860	714.278
TMCP	0.598	34.206	717.212
ISOPAR C8	0.097	34.421	719.035
ECP	1.382	35.180	725.471
MCHEx	0.047	35.488	728.082
ISOPAR C8	0.338	35.633	729.312

ISOPAR C8	0.435	35.816	730.863	
TMCP	0.678	36.251	734.551	
ISOPAR C8	0.125	36.459	736.315	
ISOPAR C8	0.023	36.667	738.079	
TMCP	0.802	37.095	741.708	
TMCP	0.250	37.445	744.675	
TOLUENO	2.832	37.849	748.101	
ISOPAR C8	0.261	38.644	754.841	
ISOPAR C8	0.351	38.865	756.715	
ISOPAR C8	0.177	38.943	757.377	
ISOPAR C8	3.675	39.820	764.813	
ISOPAR C8	1.146	39.942	765.847	
DMCHEX	2.550	40.478	770.392	
ISOPAR C9	2.180	40.622	771.613	
DMCHEX	1.032	40.698	772.257	
ISOPAR C8	0.432	41.245	776.895	
TMCP	0.319	41.798	781.584	
MECP	0.357	42.038	783.619	
TMCP	0.478	42.208	785.060	
MECP	0.068	42.379	786.510	
DMCHEX	1.142	42.696	789.198	
TMCP	0.020	43.346	794.709	
ISOPAR C9	0.793	43.572	796.625	
PAR.C8	9.276	43.970	800.000	
MECHEX	0.086	44.395	803.756	
MECHEX	0.058	44.501	804.692	
MECHEX	0.007	44.693	806.389	
ISOPAR C9	0.008	44.984	808.961	
ISOPAR C9	0.062	45.221	811.055	
ISOPAR C9	0.161	45.622	814.599	

ISOPAR C9	0.076	46.088	818.717
DMCHEX	0.197	46.313	820.705
ISOPAR C9	0.268	46.588	823.135
ISOPAR C9	0.029	46.748	824.549
ECHEX	1.683	47.022	826.971
ISOPAR C9	0.022	47.223	828.747
ISOPAR C9	0.781	47.389	830.214
TMCHEX	1.013	47.667	832.671
<hr/>			
ISOPAR C9	0.107	47.914	834.853
ISOPAR C9	0.314	48.136	836.815
ISOPAR C9	0.104	48.278	838.070
ISOPAR C9	0.075	48.470	839.767
ISOPAR C8	0.041	48.663	841.472
DMCHEX	0.534	49.184	846.076
ISOPAR C8	0.112	49.316	847.243
ETIL BENZENO	0.340	49.474	848.639
NAF.C9s	0.031	49.672	850.389
NAF.C9s	0.023	49.953	852.872
META-XILENO	1.449	50.284	855.797
PARA-XILENO	0.412	50.389	856.725
ISOPAR C9	0.302	50.558	858.218
ISOPAR C9	0.144	50.776	860.145
ISOPAR C9	0.017	50.999	862.116
ISOPAR C9	0.058	51.137	863.335
ISOPAR C9	0.316	51.505	866.587
ISOPAR C9	0.410	51.629	867.683
ISOPAR C9	0.025	51.796	869.159
ESTIRENO	0.085	52.070	871.580
ISOPAR C9	0.056	52.181	872.561
ISOPAR C9	0.426	52.345	874.010

ISOPAR C9	0.035	52.567	875.972	
ORTO-XILENO	0.526	52.738	877.483	
NAF.C9s	0.027	52.886	878.791	
NAF.C9s	0.008	53.183	881.416	
NAF.C9s	0.276	53.520	884.394	
NAF.C9s	0.116	53.747	886.400	
NAF.C9s	0.013	54.049	889.069	
NAF.C9s	0.034	54.208	890.474	
NAF.C9s	0.014	54.549	893.487	
NAF.C9s	0.019	54.705	894.866	
NAF.C9s	0.022	54.976	897.261	
PAR.C9	1.585	55.286	900.000	
NAF.C9s	0.102	55.412	901.495	
NAF.C9s	0.014	55.634	904.128	
NAF.C9s	0.014	55.702	904.934	
NAF.C9s	0.028	56.137	910.094	
AROM.C9s	0.084	56.393	913.130	
ISOPAR C10	0.029	56.624	915.870	
NAF.C9s	0.025	56.739	917.234	
NAF.C9s	0.013	56.842	918.456	
NAF.C9s	0.036	57.018	920.543	
NAF.C9s	0.009	57.202	922.726	
ISOPAR C10	0.014	57.431	925.442	
NAF.C10s	0.138	57.631	927.814	
NAF.C9s	0.036	58.024	932.475	
ISOPAR C10	0.011	58.150	933.970	
ISOPAR C10	0.008	58.353	936.378	
ISOPAR C10	0.092	58.466	937.718	
AROM.C9s	0.019	58.635	939.722	
AROM.C9s	0.043	58.823	941.952	

NAF.C10s	0.012	58.966	943.648	
ISOPAR C10	0.043	59.082	945.024	
ISOPAR C10	0.009	59.305	947.669	
AROM.C9s	0.085	59.491	949.875	
AROM.C9s	0.035	59.657	951.844	
AROM.C9s	0.028	59.968	955.533	
AROM.C9s	0.061	60.153	957.727	
ISOPAR C10	0.011	60.290	959.352	
ISOPAR C10	0.002	60.509	961.950	
ISOPAR C10	0.007	60.651	963.634	
AROM.C9s	0.030	60.791	965.295	
ISOPAR C10	0.020	60.927	966.908	
ISOPAR C10	0.029	61.002	967.797	
ISOPAR C10	0.011	61.259	970.846	
ISOPAR C10	0.005	61.430	972.874	
ISOPAR C10	0.022	61.520	973.941	
ISOPAR C10	0.008	61.676	975.792	
ISOPAR C10	0.002	61.903	978.484	
AROM.C9s	0.079	62.142	981.319	
NAF.C10s	0.014	62.274	982.885	
NAF.C10s	0.011	62.486	985.399	
NAF.C10s	0.001	62.670	987.582	
NAF.C10s	0.001	62.777	988.851	
NAF.C10s	0.004	63.316	995.244	
PAR.C10	0.128	63.717	1000.000	
AROM.C9s	0.018	64.225	1007.429	
AROM.C10s	0.004	64.367	1009.506	
AROM.C10s	0.002	64.602	1012.942	
AROM.C10s	0.002	65.044	1019.406	
AROM.C10s	0.011	65.490	1025.929	

NAF.C10s	0.006	65.880	1031.632	
AROM.C10s	0.002	66.495	1040.626	
AROM.C10s	0.005	66.749	1044.340	
AROM.C10s	0.003	68.278	1066.701	
AROM.C10s	0.003	68.711	1073.033	
AROM.C10S	0.007	69.847	1089.646	
PAR.C11	0.023	70.555	1100.000	
C12	0.001	71.862	1101.882	
C12	0.000	73.658	1104.468	
C12	0.005	78.286	1111.133	
C12	0.000	108.668	1154.882	
C12	0.000	125.479	1179.090	