



Universidade Federal da Bahia - UFBA

Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – PPEQ

Mestrado em Engenharia Química

JÚLIO VIANA MACHADO

ISOMERIZAÇÃO DE N-OCTANO SOBRE CATALISADOR Pt/H-BEA VISANDO A
MELHORIA DA QUALIDADE DA GASOLINA

Salvador

2015

JÚLIO VIANA MACHADO

ISOMERIZAÇÃO DE N-OCTANO SOBRE CATALISADOR Pt/H-BEA VISANDO A
MELHORIA DA QUALIDADE DA GASOLINA

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal da Bahia, como requisito
parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio
Magalhães Pontes

Salvador

2015

M149 Machado, Júlio Viana

Isomerização de n-octano sobre catalisador Pt/H-BEA
visando a melhoria da qualidade da gasolina / Júlio Viana
Machado. – Salvador, 2015.

107 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Escola Politécnica, 2015.

1. Isomerização. 2. Cinética química. 3. Catálise
heterogênea. 4. Zeólitas. I. Pontes, Luiz Antônio Magalhães. II.
Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD.:514.349



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA




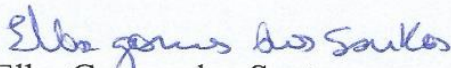
EPUFBA

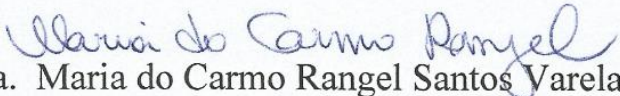
A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação “ISOMERIZAÇÃO DE N-OCTANO SOBRE CATALISADOR PT/H-BEA VISANDO A MELHORIA DA QUALIDADE DA GASOLINA”, de Júlio Viana Machado como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Salvador Ba, 11 de agosto de 2015.

Comissão Examinadora:


Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes
(Orientador-UFBA)


Profª. Dra. Elba Gomes dos Santos
(IFBA)


Profª. Dra. Maria do Carmo Rangel Santos Varela
(UFBA)

O esforço crescente na tentativa de adquirir conhecimento, especializar-se cada vez mais é um exemplo de superação. A vontade foi determinante na tomada de decisões durante todo o mestrado e minha família tem sido a grande inspiração para esta ambição, que tem sido cada vez maior.

Sendo assim, dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais, Magonário e Hilda, que sempre propuseram que eu buscasse sempre mais conhecimento e superasse sempre meus próprios desafios. Dedico também ao meu filho Davi, que possibilita renovar minhas forças todos os dias durante a execução do trabalho.

Obrigado!

Agradecimentos

Ao orientador Professor Dr. Luiz Pontes, por toda a dedicação, apoio e auxílio no projeto e na dissertação.

Ao professor Msc. José Padilha, pelo apoio técnico durante a realização dos experimentos e constante disposição para esclarecimento de dúvidas.

Ao grupo de Catálise da Universidade Federal de São Carlos, pelo apoio na síntese, preparação e caracterização catalisadores, para que fosse desenvolvido o trabalho. Em especial à Professora Dra. Patrícia Lima e ao pesquisador Msc. Gil Franco, que estiveram de perto no desenvolvimento do projeto.

Ao professor Dr. Leonardo Teixeira, pelo apoio e determinação de alguns testes preliminares para caracterização do catalisador.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, pela oportunidade de crescimento através do Mestrado em Engenharia Química.

À Universidade Salvador, pela disponibilização dos laboratórios para realização dos testes

Ao Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação, pelo patrocínio através do projeto RECAT5.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela disponibilização da bolsa de Mestrado, de extrema importância para a maioria dos estudantes.

“A verdadeira viagem do descobrimento não consiste em buscar novas paisagens, mas em ver as coisas com outros olhos.”

Marcel Proust

“Quem quiser serenar sua mente precisa cultivar os elementos da iluminação, que são: o questionamento da realidade, a energia, a alegria, a paz, a concentração e a equanimidade.”

Buda

“Tudo parece impossível até que seja feito.”

Nelson Mandela

Resumo

Visando atender as legislações ambientais, os produtores tem restringido diversos compostos da gasolina, o que tem impactado diretamente na redução da sua octanagem. Uma boa opção para recuperação desta octanagem e manutenção da qualidade perante a legislação vigente seria a isomerização das n-parafinas. Neste sentido, foi estudada a isomerização do n-octano, sobre catalisadores contendo platina sobre zeólita beta.

Foi preparado catalisador Pt/H-BEA, 1% de platina m/m. Utilizou-se n-octano como molécula modelo, em reator de reciclo interno tipo Berty nas seguintes faixas de operação: WHSV 4 a 8 h⁻¹, razão de hidrogênio-parafina de 3 a 9, pressões de 10 a 20 kgf/cm² e temperatura entre 250 e 350 °C, onde foram determinadas as constantes cinéticas da reação de isomerização de n-octano (k_1), craqueamento de n-octano (k_2), seguido da seletividade aos compostos ramificados, principalmente os iso-octanos, frente a variação de temperatura, pressão e a desativação do catalisador. Além disso foi realizada a análise termodinâmica da reação de isomerização do n-octano, visando a determinação do comportamento da constante de equilíbrio e das concentrações dos produtos no equilíbrio químico.

No que diz respeito à análise termodinâmica, constatou-se que a formação de 2,2,4 tri-metil-pentano é desfavorecida no equilíbrio, sendo mais propício a formação de mono e di ramificações em detrimento de tri ramificações. Verificou-se que a reação de isomerização é exotérmica com $\Delta H_0 = -16 \times 10^3$ J/mol, além de determinar uma equação que descreve o comportamento do equilíbrio em função da temperatura.

Dentro da faixa analisada determinou-se k_1 igual a 0,053 [mol kg⁻¹ h⁻¹ (kgf/cm²)⁻¹] e k_2 igual a 21,65 [mol kg⁻¹ h⁻¹ (kgf/cm²)⁻¹]. A seletividade aos ramificados não apresentou alteração quanto à variação da pressão, por outro lado foi evidente a redução da seletividade quanto ao aumento da temperatura. Na temperatura de 250 °C evidenciou-se que 10% dos produtos eram iso-octanos, indicando que processos à temperaturas mais baixas possibilitam uma maior concentração de isômeros. A análise da desativação do catalisador indicou que o catalisador é suficientemente ácido para manter a atividade e a seletividade mesmo após 190 minutos de reação.

Palavras chave: isomerização. n-parafinas. Zeólita. cinética química. octanagem.

Abstract

Environmental legislation has been increasingly stricter, so gas producers have restricted several compounds of gasoline, which has impacted directly on reducing its octane rating. A good option for recovery of this octane and maintain quality before the current legislation would be the isomerization of n-paraffins. In this sense, it studied isomerization of n-octane over catalysts containing platinum on zeolite beta, against cracking.

It was prepared Pt/H-BEA, 1% platinum w/w. Used n-octane as a model molecule in reactor internal recycle, Berty type, under the following operating ranges: WHSV 4 to 8 h⁻¹, hydrogen-paraffin ratio of from 3 to 9, pressure 10 to 20 kgf/cm² and temperature between 250 and 350 °C, where the kinetic constants were determined from the isomerization reaction of n-octane (k_1), n-octane cracking (k_2), followed selectivity to branched, mainly iso-octane, against temperature and pressure variation in addition to the deactivation of the catalyst. Further thermodynamic analysis was carried out the isomerization reaction of n-octane in order to determine the behavior of the equilibrium constant and the concentration of products in chemical equilibrium.

As regards the thermodynamic analysis, it was found that the formation of 2,2,4 trimethyl-pentane is less favored in the equilibrium, and is more propitious to the formation of mono and di branches rather than tri branched. It was found that the isomerization reaction is exothermic with $\Delta H_0 = -16 \times 10^3$ J/mol, and determine an equation that describing the behavior of equilibrium as a function of temperature.

Within the range examined was determined k_1 equals 0.053 [mol kg⁻¹ h⁻¹ (kgf/cm²)⁻¹] and k_2 equals 21.65 [mol kg⁻¹ h⁻¹ (kgf/cm²)⁻¹]. The selectivity to branched no change as to the pressure variation, on the other hand was evident reduction in selectivity as to the temperature increase. The temperature of 250 °C it became clear that 10% of products were iso-octane, indicating that processes the lower temperatures allow a higher concentration of isomers. The analysis of catalyst deactivation indicated that the catalyst is sufficiently acidic to maintain activity and selectivity even after 190 minutes by the reaction.

Keywords: isomerization, n-paraffins, zeolite, chemical kinetics, octane number.

Lista de Figuras

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1. – Consumo dos combustíveis no Brasil em 2013..... | 20 |
| Figura 2.3.1. – A energia de Gibbs total em função da coordenada da reação..... | 30 |
| Figura 2.4.1. – Modelo da isomerização de n-parafinas..... | 36 |
| Figura 2.4.2. – Esquema da formação do complexo ciclo propano formado durante protonação. | 38 |
| Figura 2.6.1. – Tetraedro do tipo TO ₄ | 42 |
| Figura 2.6.2. – Estrutura das redes dos polimorfos A e B da zeólita Beta..... | 44 |
| Figura 2.6.3. – Defeitos gerados na estrutura Beta pelo intercrescimento dos polimorfos A e B. | 44 |
| Figura 2.6.4. (a) (b) e (c) – Sistema de canais da zeólita BEA..... | 45 |
| Figura 2.6.5 a,b. – Micrografia do cristalito Beta. | 46 |
| Figura 2.7.1. – Detalhes do Cesto – BERTY..... | 47 |
| Figura 3.2.1. – DRX padrão da BEA | 56 |
| Figura 3.2.2. – Relação sinal do espectrofotômetro e eficiência de troca. | 60 |
| Figura 3.3.1. – Especificações das condições de temperatura e pressão do reator RGIBBS..... | 61 |
| Figura 3.4.1. – Desenho esquemático da unidade de avaliação de laboratório | 64 |
| Figura 3.4.2. – Processo de calcinação..... | 66 |
| Figura 4.2.1. – Difratoograma NH ₄ -BEA..... | 76 |
| Figura 4.2.2. – TPR da zeólita Pt/H-BEA..... | 77 |
| Figura 4.2.3 a,b. – Micrografias (a) do cristal e (b) do grão da zeólita..... | 78 |
| Figura 4.2.4. – Isoterma de adsorção de nitrogênio da zeólita NH ₄ -BEA. | 79 |
| Figura 4.2.5. – TPD de Amônia no catalisador NH ₄ -BEA | 80 |
| Figura 4.3.1. – Variação da composição dos iso-octanos e n-octano em função da temperatura..... | 82 |
| Figura 4.3.2. – Variação da constante de equilíbrio com temperatura. | 83 |
| Figura 4.3.3. – Variação da fração molar dos principais isômeros de C ₈ com a temperatura..... | 83 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.3.4. – Distribuição termodinâmica do octano. | 84 |
| Figura 4.4.1. – Variação da Seletividade com a variação da pressão total | 90 |
| Figura 4.4.2. – Variação da Seletividade com a variação da pressão de hidrogênio | 91 |
| Figura 4.4.3. – Variação da Seletividade com a variação da pressão de n-octano ... | 91 |
| Figura 4.4.4. – Variação da Seletividade com a variação da temperatura | 92 |
| Figura 4.4.5. – Distribuição de pesos moleculares dos produtos totais (ramificados + lineares) em diversas temperaturas de corrida. | 93 |
| Figura 4.4.6. – Distribuição de pesos moleculares dos produtos ramificados em diversas temperaturas de corrida. | 93 |

Lista de Tabelas

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 2.1.1: Comparação entre aditivos oxigenados | 23 |
| Tabela 2.2.1: Octanagem de hidrocarbonetos. | 28 |
| Tabela 2.8.1: Parâmetros da reação de isomerização e craqueamento de n-octano sobre Pt-Re/ γ -alumina clorada. | 52 |
| Tabela 3.1: Procedência e pureza dos reagentes e gases utilizados no processo de preparação dos catalisadores e na reação..... | 53 |
| Tabela 3.2.3: Condições de mensuração do EDX..... | 60 |
| Tabela 3.3.1: Siglas dos isômeros do octano..... | 62 |
| Tabela 3.4.1: Parâmetros calculados para os testes de isomerização..... | 69 |
| Tabela 3.4.2: Condições da avaliação da seletividade..... | 74 |
| Tabela 4.1.1: Trocas com NH_4Cl | 75 |
| Tabela 4.3.1: Composição no equilíbrio e constante de equilíbrio em função da temperatura. | 81 |
| Tabela 4.3.2: Parâmetros da regressão dos dados da Equação 2.3.15..... | 84 |
| Tabela 4.4.1: Parâmetros utilizados nas determinações das constantes cinéticas ... | 86 |
| Tabela 4.4.2: Dados gerados pela regressão da isomerização..... | 87 |
| Tabela 4.4.3: Dados gerados pela regressão da isomerização..... | 89 |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|-------------------------------------------------------|----|
| 1 | Introdução..... | 16 |
| 1.1 | OBJETIVOS..... | 17 |
| 1.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 17 |
| 2 | Revisão Bibliográfica..... | 19 |
| 2.1 | GASOLINA..... | 19 |
| 2.1.1 | CONTAMINANTES PRESENTES NA GASOLINA..... | 20 |
| 2.1.2 | COMPOSTOS RESTRINGIDOS NA COMPOSIÇÃO DA GASOLINA..... | 21 |
| 2.1.3 | ADITIVOS PRESENTES NA GASOLINA..... | 22 |
| 2.1.4 | TIPIFICAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA GASOLINA..... | 23 |
| 2.1.5 | CARACTERÍSTICAS DA GASOLINA..... | 24 |
| 2.2 | OCTANAGEM..... | 26 |
| 2.3 | ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO..... | 29 |
| 2.3.1 | A ENERGIA DE GIBBS E O EQUILÍBRIO QUÍMICO..... | 29 |
| 2.3.2 | A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO DA REAÇÃO..... | 32 |
| 2.4 | ISOMERIZAÇÃO DE N-PARAFINAS..... | 35 |
| 2.5 | CATALISADORES DE ISOMERIZAÇÃO..... | 39 |
| 2.5.1 | SÍLICA-ALUMINO-FOSFATOS (SAPO)..... | 40 |
| 2.5.2 | ÓXIDOS AMORFOS OU MISTURA DE ÓXIDOS..... | 40 |
| 2.5.3 | MATERIAIS MESOPOROSOS..... | 41 |
| 2.5.4 | ZEÓLITAS..... | 41 |
| 2.6 | ESTRUTURA E PROPRIEDADE DAS ZEÓLITAS..... | 42 |
| 2.6.1 | ZEÓLITA BEA..... | 43 |
| 2.7 | O MICRO REATOR BERTY..... | 47 |
| 2.8 | CINÉTICA DA ISOMERIZAÇÃO DE N-PARAFINAS..... | 49 |
| 3 | Metodologia..... | 53 |
| 3.1 | PREPARAÇÃO DO CATALISADOR..... | 54 |
| 3.1.1 | ELIMINAÇÃO DE Al^{3+} EXTRA ESTRUTURAL..... | 54 |
| 3.1.2 | IMPREGNAÇÃO COM METAL PLATINA..... | 55 |
| 3.2 | CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR..... | 56 |
| 3.2.1 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX..... | 56 |

| | | |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.2 | REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA | 57 |
| 3.2.3 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO EM ALTA DEFINIÇÃO..... | 58 |
| 3.2.4 | FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO – ANÁLISE TEXTURAL | 58 |
| 3.2.5 | DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ..... | 59 |
| 3.2.6 | ANÁLISE DA PLATINA SUPORTADA APÓS TROCA..... | 60 |
| 3.3 | AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DA REAÇÃO..... | 61 |
| 3.4 | AVALIAÇÃO CATALÍTICA..... | 64 |
| 3.4.1 | CALCINAÇÃO | 65 |
| 3.4.2 | REDUÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS..... | 67 |
| 3.4.3 | PROCEDIMENTO DE OPERAÇÃO REACIONAL..... | 67 |
| 3.4.4 | DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO E CRAQUEAMENTO DE N-OCTANO EM REATOR BERTY | 68 |
| 3.4.5 | AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE AOS RAMIFICADOS..... | 73 |
| 4 | Resultados e Discussão | 75 |
| 4.1 | PREPARAÇÃO DO CATALISADOR..... | 75 |
| 4.1.1 | ELIMINAÇÃO DE Al^{3+} EXTRAESTRUTURAL..... | 75 |
| 4.1.2 | IMPREGNAÇÃO DA ZEÓLITA COM PLATINA..... | 75 |
| 4.2 | CHARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR | 76 |
| 4.2.1 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X..... | 76 |
| 4.2.2 | REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA - TPR..... | 77 |
| 4.2.3 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO EM ALTA DEFINIÇÃO..... | 77 |
| 4.2.4 | ANÁLISE TEXTURAL POR FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO | 78 |
| 4.2.5 | DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ..... | 79 |
| 4.3 | AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DA REAÇÃO..... | 81 |
| 4.4 | AVALIAÇÃO CATALÍTICA..... | 86 |
| 4.4.1 | DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS | 86 |
| 4.4.2 | AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE AOS RAMIFICADOS..... | 89 |
| 5 | Conclusões..... | 95 |
| 6 | Sugestões para trabalhos futuros..... | 97 |
| | BIBLIOGRAFIA | 98 |

ANEXO 1: Tabela de Especificação presente na RESOLUÇÃO ANP Nº 40, DE 25.10.2013. 105

ANEXO 2: Limites unilaterais da distribuição F de Fisher-Snedecor ao nível de 5% de probabilidade..... 107

1 Introdução

Desde o século XX, novos veículos movidos a derivados de petróleo têm sido desenvolvidos. A aplicação em massa dos motores Otto e Diesel permitiu uma revolução nos transportes de cargas e passageiros nunca visto antes na história mundial. Entretanto, o uso indiscriminado de fontes fósseis tem provocado sérios danos ao meio ambiente e à saúde da população. Particularmente nas grandes cidades, as emissões danosas vêm sendo limitadas por legislações cada vez mais rigorosas tanto em relação à qualidade dos combustíveis quanto na melhoria da queima e desempenho dos motores.

No mundo atual, há cada vez mais restrições aos teores de compostos aromáticos e olefinas presentes na gasolina. Estes limites implicam na redução da octanagem, exigindo novos processos de obtenção, que atendam às novas especificações (MACHADO *et al.*, 2014; BUSTO *et al.*, 2012; AL-KANDARI; AL-KHARAFI; KATRIB, 2010). Alguns compostos gerados na queima da gasolina, também são nocivos ao meio ambiente e à saúde humana. Óxidos de enxofre e nitrogênio além de compostos orgânicos voláteis - COV's, são alvo das novas legislações.

Desta forma, a produção de gasolina que atenda as normas ambientais e o bom desempenho do motor é um grande desafio para a indústria. A gasolina é obtida no refino do petróleo principalmente por destilação direta, reforma catalítica e craqueamento em leito fluidizado (FCC). Outros processos, como a isomerização e a alquilação, também contribuem para produção de qualidade tanto do ponto de vista ambiental, quanto do ponto de vista mecânico. Dentre os vários processos de refino, a isomerização de n-parafinas tem sido um dos mais promissores, pois os produtos dessa reação são compostos de alta octanagem e baixo impacto ambiental, após a queima. Além disso, as parafinas ramificadas não causam danos à saúde do consumidor.

As correntes de alimentação de processos de isomerização contém hidrocarbonetos da faixa da nafta ($C_5 - C_{10}$). Porém, o hexano leva à formação de benzeno que possui alta restrição devido aos seus efeitos cancerígenos (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012). As cargas na faixa de $C_7 - C_9$ são mais valiosas, pois

seus isômeros possuem octanagem expressiva e os compostos aromáticos resultantes são aceitos pela legislação. Entretanto, moléculas maiores são mais sujeitas a craqueamento com perda de volume e valor comercial do produto. O isômero 2,2,4 tri-metil-pentano possui índice de octanagem igual a cem e é definido como padrão, juntamente com o n-heptano, que tem octanagem igual a zero, no método ASTM D 2699 e ASTM D 2700.

Um dos desafios do processo de isomerização sobre catalisadores sólidos tem sido o equilíbrio entre isomerização e o craqueamento, que é realizado pelo mesmo tipo de sítio ativo presente nos catalisadores, sendo que os produtos de craqueamento possuem menor valor agregado que os isômeros. Na literatura há diversos trabalhos sobre a isomerização de hidrocarbonetos n-C₆ e n-C₇ (LIMA, 2008 e BARSÍ, 2009). Entretanto, a isomerização do n-octano, ainda tem sido pouco estudada (GUO *et al.*, 2013; BUSTO *et al.*, 2012). Estes autores estudaram a isomerização do n-C₈ sobre zircônia sulfatada e sobre SAPO-11.

Por outro lado, catalisadores do tipo zeólita com acidez regulada são promissores, pois apresentam alta área superficial específica além de estabilidade térmica e hidrotérmica. A adição de promotor de platina permite um mecanismo mais rápido para a transformação do n-octano em seus isômeros. A zeólita beta contendo platina é bastante propícia à reação devido a suas propriedades texturais e estruturais que a habilita para transformações de hidrocarbonetos na faixa do C₈ (LIMA *et al.*, 2011).

1.1 Objetivos

Avaliar a isomerização de n-octano sobre catalisador bifuncional do tipo Pt/H-BEA, visando o aumento da octanagem da gasolina para atender as especificações nacionais.

1.2 Objetivos Específicos

- Preparar o catalisador Pt/H-BEA, utilizando sal de platina para troca iônica em catalisador comercial NH₄-BEA;
- Caracterizar o catalisador Pt/H-BEA, quanto às propriedades texturais e estruturais através de FRX, DRX, TPR, HRTEM, Fisissorção de N₂ e TPD;

- Avaliar o equilíbrio termodinâmico dos isômeros C_8 visando calcular a constante e concentração de equilíbrio dos seus isômeros, através de simulador comercial;
- Realizar reação de isomerização do n-octano em Pt/H-BEA, num reator de reciclo interno tipo Berty a altas pressões e temperaturas;
- Determinar as constantes cinéticas das reações de isomerização e craqueamento;
- Avaliar a conversão do n-octano;
- Avaliar a seletividade às parafinas ramificadas;
- Avaliar o comportamento da desativação do catalisador e sua influência frente à conversão e a seletividade;

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, foram estudados aspectos gerais das características da gasolina, dos mecanismos de isomerização de n-parafinas, dos catalisadores utilizados no processo, da termodinâmica da isomerização, do reator de reciclo interno e da cinética de isomerização. O entendimento do produto, dos mecanismos e dos catalisadores, ajudará na análise do desempenho entre os catalisadores selecionados.

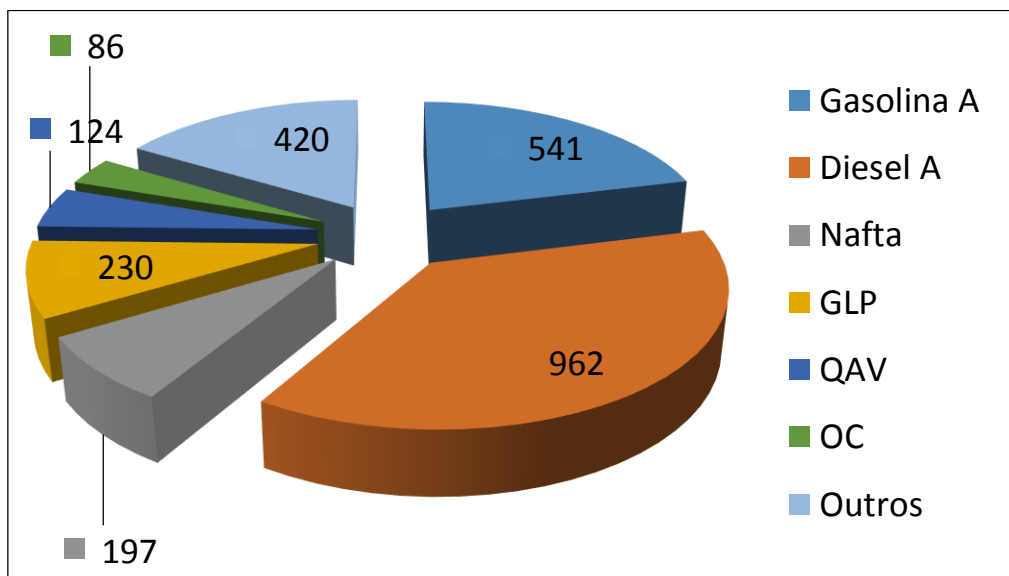
2.1 Gasolina

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, aromáticos e naftênicos, além de pequenas quantidades de compostos oxigenados, nitrogenados, compostos de enxofre e compostos metálicos como contaminantes. Ela possui cadeias carbônicas entre quatro e doze átomos de carbono ($C_4 - C_{12}$). A gasolina automotiva distribuída, além da composição básica, possui aditivos para melhorar propriedades de escoamento e o desempenho no motor. Atualmente, no Brasil, o etanol é adicionado na proporção entre 18 – 28% e varia de acordo com legislações vigentes determinadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Até 1911, a gasolina, era um subproduto do processo de refino, sendo a querosene de iluminação o produto principal. Foi quando o motor de combustão interna tipo Otto, desenvolvido por Nicolaus Otto em 1876, passou a ser utilizado em maior escala nos EUA.

No mundo atual, a utilização da gasolina varia entre automotivo, como empregado em veículos utilitários, carros de passeio, motocicletas e alguns caminhões de carga, mas também como combustível em equipamentos agrícolas, motores marítimos, além de motores de diversas outras aplicações (IBP, 2013). No Brasil, a gasolina é o segundo maior combustível consumido, ficando atrás apenas do diesel, a Figura 2.1 apresenta estes consumos em mil barris por dia. (MME, 2014).

Figura 2.1. – Consumo dos combustíveis no Brasil em 2013.



Fonte: Desenvolvimento Próprio.

Nota: Os dados foram retirados de MME (2014) e apresentam os consumos em mil bpd.

Esse alto consumo da gasolina, nos dias atuais, é fruto do desenvolvimento do motor Otto ao longo do século XX. Porém, no final do século passado, a conscientização de desenvolvimento sustentável e as preocupações com o meio ambiente, despertaram a necessidade de adequação dos combustíveis às novas legislações, cada vez mais rigorosas quanto à presença de alguns contaminantes da gasolina, implicando no desenvolvimento do combustível não só para atender às necessidades dos motores, como também atender às legislações ambientais (SZKLO e ULLER, 2008).

Os compostos de enxofre, os compostos nitrogenados, as olefinas, os compostos orgânicos voláteis e os compostos aromáticos, têm se mostrado bastante nocivos ao meio ambiente e à saúde, sendo restringidos na composição dos combustíveis na legislação vigente.

2.1.1 Contaminantes presentes na gasolina

- **Enxofre**

A presença do enxofre na gasolina varia de acordo com o petróleo que dá origem à gasolina. O enxofre está presente na forma de óxidos e mercaptanos.

A presença dos óxidos de enxofre pode levar à formação dos ácidos sulfurosos e sulfúricos, através da reação com a umidade, provocando corrosão nos componentes mecânicos dos motores, além da eliminação destes óxidos pelo escapamento, contribuindo com o efeito da “chuva ácida” (SZKLO e ULLER, 2008).

No processo de refino, o enxofre, além de ser corrosivo, dita acima, ele é contaminante em catalisadores utilizados nas refinarias e possui características contrárias à propriedade antidetonante procurada na gasolina (IBP, 2013).

Atualmente o processo de remoção do enxofre da gasolina, impacta indiretamente na octanagem, pois a remoção do enxofre se dá através do hidrotreatamento, reduzindo a octanagem do composto gerado (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012).

- **Nitrogenados**

Os compostos nitrogenados atuam na melhoria do desempenho da gasolina, porém no que diz respeito aos aspectos ambientais atua similarmente aos óxidos de enxofre produzidos durante a queima. Uma vez gerado os óxidos de nitrogênio, NO_x, os mesmos em contato com a umidade, se transformam em ácidos, sendo precipitados posteriormente gerando o fenômeno da “chuva ácida”. Portanto restringidos na composição da gasolina (SZKLO e ULLER, 2008).

2.1.2 Compostos restringidos na composição da gasolina

- **Compostos olefínicos**

As olefinas, presentes na gasolina, apresentam problemas devido à formação de goma, uma substância sólida, insolúvel, que possui a característica de impregnar as superfícies metálicas internas do motor, comumente chamado de resíduo, e que pode causar danos físicos ao motor, até mesmo entupimento dos bicos injetores, afetando a durabilidade do motor e seu desempenho (SOUZA, Jurema, 2005). Os metais presentes na gasolina, tais como Pb, Cu, Ni, Fe e Zn, atuam como catalisadores da formação de goma; por conta deste fator, se faz necessário a limitação destes componentes na formulação da gasolina (CARVALHO, 2005).

- **Compostos aromáticos**

Os compostos aromáticos, apesar do alto índice de octanagem, excelente para o desempenho do motor, são altamente tóxicos, principalmente o benzeno e alguns outros derivados, estando associados às doenças sanguíneas, medula óssea, ao nível celular e até mesmo alterando o DNA (RANA e VERMA, 2005).

2.1.3 Aditivos presentes na gasolina

Alguns aditivos são adicionados à gasolina, pois auxiliam na característica antidetonante, entre outras propriedades. Estas inclusões são de extrema necessidade e são regulamentados por legislações nacionais através da ANP.

O chumbo tetra etila, $Pb(CH_3)_4$, já banido, era utilizado para aumentar a octanagem, porém devido à sua toxicidade, produção de depósitos corrosivos, que atacavam os cilindros, foi banido da formulação da gasolina, no Brasil em 1989 (IBP, 2013).

Outros compostos que auxiliam a propriedade antidetonante são os compostos oxigenados. Nos EUA utilizava-se MTBE (éter metil-terc-butílico), para aumentar a octanagem e, também, auxiliar na redução de COV's, reduzindo a volatilidade da gasolina. Porém, o MTBE foi banido nos EUA, em 2002, devido à possibilidade de contaminação de lençóis freáticos, causado pela baixa confiabilidade da armazenagem dos tanques dos postos (SZKLO e ULLER, 2008).

No Brasil, o etanol é o composto oxigenado utilizado, possuindo a mesma finalidade do MTBE, pelo aumento da octanagem e redução das emissões de COV's e CO. Foi implantado por lei em 1991, quando foi estabelecida a adição de 22% de álcool anidro à gasolina (UDOP, 2013). Atualmente, a ANP, Agência Nacional do Petróleo e Gás Natural, é quem regulamenta as concentrações dos componentes da gasolina, no Brasil e as concentrações variam entre 18 a 25% em volume (ANP, 2014). Segue na Tabela 2.1.1 a octanagem de alguns aditivos (IBP, 2013; SZKLO e ULLER, 2008).

Tabela 2.1.1: Comparação entre aditivos oxigenados

| Composto | Estrutura | Teor de Oxigênio (p/p) | RON |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|-----|
| Etanol | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | 34,73 | 129 |
| Éter metil tércio-butilico (MTBE) | $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ | 18,15 | 118 |
| Éter etil tércio-butilico (ETBE) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ | 15,66 | 119 |

Fonte: SZKLO e ULLER, 2008.

2.1.4 Tipificação e Características da Gasolina

A gasolina, pode ser tipificada como tipo A e tipo C. Caracteriza-se a origem da gasolina, tipo A é aquela oriunda diretamente de refinaria e plantas petroquímicas; a do tipo C é a gasolina de origem nas distribuidoras, que possui etanol, conforme a especificação da ANP. A gasolina das distribuidoras, além de ser considerada tipo C, ainda possui subtipos e podem ser identificadas como gasolina comum, aditivada e *premium*, indicadas a seguir (ANP, 2014). A especificação completa dos diversos tipos de gasolina, está presente no Anexo 1. Nas gasolinas comuns, o tamanho de cadeia que prevalece é de cinco átomos de carbono (C_5), enquanto na gasolina *Premium* a quantidade encontrada é de oito átomos de carbono (C_8) (SZKLO e ULLER, 2008).

- **Comum:** é uma gasolina mais simples, possui octanagem AKI (do inglês, *anti-knock index*) igual a 87. Possui teor de enxofre de 50 mg/kg de gasolina. Por não receber nenhum aditivo, a sua coloração é a típica da gasolina que varia de incolor à amarelada, de acordo com o petróleo originário.
- **Aditivada:** é a gasolina comum, diferenciada apenas pela presença de detergentes/dispersantes, que ajudam a manter limpos o sistema de combustão. Recebe adição de corante, que faz com que a cor típica seja esverdeada, apenas para diferenciação da gasolina comum.

Premium: é uma gasolina mais complexa, possui octanagem AKI mínimo de 95. Gasolina *Premium* também possui detergentes e dispersantes visando manter o sistema de combustão limpo. A quantidade máxima de enxofre é 30 mg/kg de gasolina. Esta gasolina é mais indicada para motores de alta octanagem, com razões de compressão a partir de (10:1) ou que requeiram combustíveis com alta octanagem (PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2015).

2.1.5 Características da gasolina

Para manter um bom desempenho do motor de ignição por centelha, algumas características são importantes tais como, volatilidade, octanagem, estabilidade química e segurança.

A volatilidade é a tendência de um líquido a evaporar-se. Como é a fase vapor que queima, se faz necessário uma avaliação rápida e simples. Há variação desta propriedade de acordo com o local onde a gasolina vai ser consumida; em locais frios, a gasolina deve ser mais volátil do que locais de clima quente. Afinal, para ter a partida do motor no frio, deve haver uma quantidade suficiente de gases. Já em climas quentes, se a volatilidade for alta, haverá uma grande perda de gases através de emissões evaporativas e o chamado *vapor lock* do motor (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012; SZKLO e ULLER, 2008).

Outro impacto gerado pela volatilidade, além dos impactos gerados pelos COV's, é a formação *smog*, nuvens de compostos orgânicos mais densos que o ar. O *smog* é formado por compostos inflamáveis, podendo entrar em ignição à menor centelha ou aquecimento gerado por motores (SOUZA, Ângela, 2004), sendo que o ponto de fulgor da gasolina é de -43°C , e a explosividade variando entre 1,4% e 7,6% em volume; fora destes limites, a mistura não oferece perigo de inflamação (IBP, 2013).

Quanto à estabilidade química, a gasolina deve ter uma estabilidade, sob condições usuais, suficiente para manuseio, bombeio, abastecimento, transporte, armazenamento e não deve apresentar polimerização (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012; SZKLO e ULLER, 2008).

Sobre a resistência à detonação e octanagem, que é uma característica importante para o trabalho e será discutido no item 2.2 deste trabalho.

A composição da gasolina básica (sem oxigenados) é complexa. A sua formulação pode demandar a utilização de diversas correntes nobres oriundas do processamento do petróleo, como nafta leve (produto da destilação fracionada) e nafta craqueada (que é obtida a partir da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados, gasóleos), entre outros (PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2015; IBP, 2013).

A gasolina isomerizada é uma alternativa a ser estudada e melhorada, pois possui compostos de alta octanagem, mais limpos e com menos COV's, gerando um menor impacto ao ambiente e à saúde. A matéria prima é a nafta leve, uma das correntes das refinarias. Serão submetidos ao processo de isomerização, os alcanos lineares com tamanhos de cadeias entre sete e dez carbonos.

2.2 Octanagem

A octanagem é uma das principais propriedades a ser analisada em um combustível para motores de combustão interna por centelha (Otto). Esta propriedade mede, de forma indireta, a resistência à detonação da mistura combustível e ar em condições padrões, conforme normas ASTM D 2699 e ASTM D 2700. Uma má octanagem pode resultar em ruído, perda de potência do motor, sobreaquecimento e até mesmo danos ao motor. Portanto, o conhecimento prévio de como funciona o ciclo do motor Otto e como quantificar a octanagem são de fundamental importância.

O funcionamento do motor, denominado ciclo Otto, está descrito em Smith, Van Ness e Abbott (2007). Este ciclo é composto por quatro etapas, alimentação à pressão constante, compressão e combustão, geração de trabalho além de exaustão. É importante que o pistão esteja na posição adequada à cada etapa, para que não haja perda de energia no ciclo e, que principalmente o não haja autoignição na etapa de combustão (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007).

A octanagem depende basicamente de sua composição química e também pode ser chamado como número de octanas ou índice de octano. Quanto maior a octanagem, mais severas são as condições de pressão e temperatura que a mistura (combustível + ar) pode ser submetida (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007; SILVA, R *et al.*, 2005; SONNTAG, BORGNAKKE e VAN WYLEN, 2003). Segundo Szklo e Uller (2008, p.194):

“o índice de octano, IO, é uma propriedade da gasolina que indica a qual limite máximo a mistura vapor de combustível-ar pode ser comprimida dentro da câmara de combustão, sem que haja detonação espontânea, ou seja mede a resistência de um combustível a inflamar-se espontaneamente”.

Devido a gasolina ser uma mistura multicomponentes, foi convencionado duas referências para determinar o número de octanas, sendo normal-heptano definido como ZERO, por apresentar baixa resistência à compressão e o iso-octano (2,2,4 tri-metil-pentano) como referência CEM por apresentar alta resistência à compressão.

Uma gasolina com, por exemplo, número de octanas igual a oitenta, 80, se comporta como uma mistura com 80% de iso-octano e 20% de n-heptano em sua composição (BARSÍ, 2009; SZKLO e ULLER, 2008). Os métodos ASTM D2700 e D2699, descrevem o padrão para determinar, de maneira empírica, as octanagens MON e RON.

Método MON (*Motor Octane Number* ou método motor), avalia a resistência à detonação quando o motor está em plena carga e em alta rotação. O procedimento internacional utilizado para esta análise está na norma ASTM D2700.

Método RON (*Research Octane Number* ou método pesquisa), avalia a resistência à detonação quando o motor está carregado e em baixa rotação, até 3000 rpm. ASTM D2699.

Estes métodos são determinados num motor padrão, Co-operative Fuels Research, CFR. O motor CFR possui um monocilindro especial e sua taxa de compressibilidade varia de 4:1 à 18:1. Possui diâmetro do cilindro de 82,5 mm, curso do pistão de 114,3 mm, dando total de 612 cm³ de volume deslocado por ciclo. A cabeça e o cilindro são uma única peça, podendo ser movidos para gerar a taxa de compressão desejada. O motor possui um carburador especial, com quatro cubas, que permite ajustar relações de ar-combustível individualmente em cada cuba, facilitando as análises. Além de vários sensores de pressão e temperatura, que permite analisar o que se passa no cilindro (MORAES, 2003).

Porém determinar os índices de octanagem através de um módulo CFR necessita de muito tempo na execução dos experimentos. Deste modo, visando reduzir o tempo de determinação do número de octanas, vários autores desenvolveram métodos de cálculo através da composição da mistura (LOVASIC *et al.*, 1990; FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012).

Lovasic *et al.* (1990), Fahim, Al-Sahhaf e Elkilani (2012), entre outros grupos de pesquisa vêm estudando métodos de determinação da octanagem através da fração mássica de grupos, onde os hidrocarbonetos presentes na gasolina são agrupados de acordo com tipo e estrutura molecular, chegando à uma boa representação dos dados.

A Tabela 2.2.1, apresenta o número de octanas de vários hidrocarbonetos, onde é possível perceber que olefinas e aromáticos possuem alta octanagem bem como parafinas ramificadas (iso-parafinas), por outro lado, parafinas lineares possuem baixa octanagem. Uma vez havendo restrições para olefinas e aromáticos, uma alternativa viável seria a substituição destas por iso-parafinas, ao ponto de tentar resgatar ao combustível a octanagem que seria reduzida pelas restrições dos compostos de alta octanagem.

Tabela 2.2.1: Octanagem de hidrocarbonetos.

| Composto | Grupo | Número de Octanas |
|----------------------------------------------|---------------------|--------------------------|
| n-pentano | n-parafina | 61,8 |
| n-hexano | n-parafina | 24,8 |
| n-heptano | n-parafina | 0 |
| 2,2-dimetil-1-butano | iso-parafina | 91,8 |
| 2,2-dimetil-1-pentano | iso-parafina | 89 |
| 2,2,4-trimetil-1-pentano (iso-octano) | iso-parafina | 100 |
| 1-penteno | iso-olefina | 152 |
| 2,4,4-trimetil-1-penteno | iso-olefina | 164 |
| Ciclopentano | ciclo-parafina | 141 |
| Ciclohexano | ciclo-parafina | 110 |
| Benzeno | aromático | 106 |
| Tolueno | aromático | 124 |

Fonte: LABVIRTUAL.EQ, 2013; FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2012.

2.3 Análise termodinâmica da reação de isomerização

O conhecimento da termodinâmica da reação de isomerização é necessária para determinar as condições a serem empregadas nos experimentos, além da determinação das concentrações no equilíbrio termodinâmico e assim calcular a constante de equilíbrio que será utilizada no modelo cinético.

A escolha, principalmente, da temperatura e pressão determina as concentrações no equilíbrio, uma vez que a maioria das reações químicas são reversíveis. Porém, a possibilidade de uma reação ocorrer não implica que esta venha a acontecer até atingir o equilíbrio, pois a velocidade da reação depende de outras variáveis como energia de ativação e características do catalisador, que pode facilitar a formação de determinados produtos em detrimento de outros.

Quase todas as reações do processo de isomerização de parafinas são reversíveis e limitadas pelas concentrações de equilíbrio, com exceção do craqueamento. O cálculo da conversão de equilíbrio é feito pela combinação das equações fundamentais de equilíbrio de reações químicas com os dados de energia livre de Gibbs e com o princípio da conservação da massa.

2.3.1 A energia de Gibbs e o equilíbrio químico

De acordo com Smith, Van Ness e Abbott (2007), a energia de Gibbs total, em um sistema fechado, irreversível, e com temperatura e pressão constantes, tende a diminuir quando uma mistura de espécies não está em equilíbrio químico. Este decréscimo tende a se deslocar em direção ao equilíbrio químico. A espontaneidade do equilíbrio termodinâmico da reação é observada neste deslocamento ao equilíbrio, pois as substâncias tendem a passar de um estado inicial de maior energia a um estado final de menor energia. Quando se altera as condições de temperatura e pressão, a mistura tende a atingir um novo valor mínimo da energia de Gibbs na posição de equilíbrio.

A representação matemática a qual demonstra que a condição de equilíbrio foi atingida é observada quando a energia de Gibbs total do sistema alcança seu valor

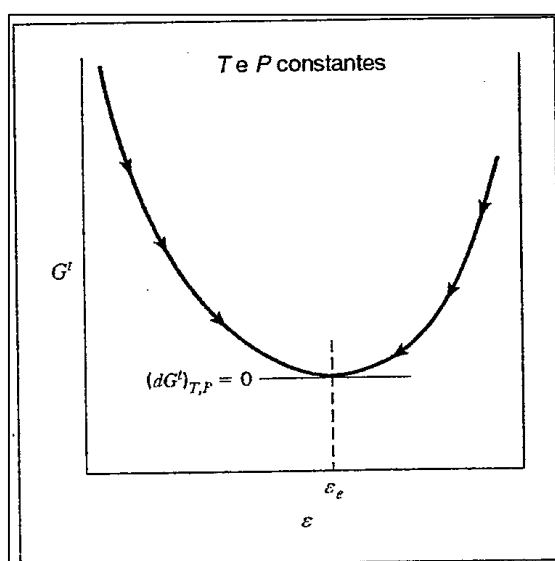
mínimo a T e P definidos, e é mostrada através da Equação 2.3.1, onde o seu significado é que deslocamentos infinitesimais da reação química podem ocorrer no estado de equilíbrio sem causar variações na energia de Gibbs total do sistema.

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (2.3.1)$$

A Figura 2.3.1 mostra as direções das variações dos valores possíveis da energia de Gibbs em função da coordenada da reação, ϵ , que caracteriza o progresso da reação, para T e P definidos. A coordenada de reação tem o seu valor de equilíbrio, ϵ_e , no mínimo da curva, e os caminhos da reação, representados pelas setas na Figura 2.3.1, mostram que o caminho da reação é sempre ao de menor valor de Gibbs total.

Dois critérios podem identificar se a mistura está no equilíbrio termodinâmico, que são: quando a energia de Gibbs total do sistema é um valor mínimo possível ou quando a diferencial da energia de Gibbs é igual a zero, apresentado através da Equação 2.3.1. Cada uma dessas características pode servir como um critério de equilíbrio, uma vez que, o estado de equilíbrio seja atingido, e o sistema continua a existir nesse estado à temperatura e pressão fixas (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007; SONNTAG, BORGNAKKE e VAN WYLEN, 2003).

Figura 2.3.1. – A energia de Gibbs total em função da coordenada da reação



Fonte: Smith, Van Ness e Abbott, 2007.

A energia livre de Gibbs, pode ser calculada através da equação da variação da energia de Gibbs padrão e foi apresentada por Smith, Van Ness e Abbott (2007), conforme apresenta-se nas Equações 2.3.2 a 2.3.10.

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dN_i \quad (2.3.2)$$

Porém $dN_i = v_i d\xi$, sendo $d\xi$ a variação infinitesimal do avanço da reação e v_i o coeficiente estequiométrico. Substituindo estes valores e separando as variáveis, chega-se à Equação 2.3.3. Esta conclusão pode ser obtida pois nG é função de estado e a expressão da Equação 2.3.2 é uma equação diferencial exata, onde uma das soluções é o tempo do somatório dos potenciais químicos.

$$\left[\frac{\partial G}{\partial \xi} \right]_{T,P} = \left[\frac{\partial G^t}{\partial \xi} \right]_{T,P} = \sum_{i=1}^n (\mu_i v_i) \quad (2.3.3)$$

Sabendo que, no equilíbrio, a variação infinitesimal da energia de Gibbs, à pressão e temperatura constantes, é nula, pode-se igualar o somatório ao zero conforme apresentado pela Equação 2.3.4, onde v_i é o coeficiente estequiométrico do componente i , que assume valores positivos para produtos e negativos para reagentes.

$$\sum_{i=1}^n (\mu_i v_i) = 0 \quad (2.3.4)$$

A relação entre o potencial químico (μ_i) variando com a energia de Gibbs padrão (G_i^0) para uma substância é apresentada na Equação 2.3.5, onde há dependência da temperatura e da fugacidade da substância pura (f_i^0) e do efeito da fugacidade na mistura (\hat{f}_i).

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) \quad (2.3.5)$$

Substituindo a expressão do potencial químico (2.3.5) na Equação do equilíbrio químico (2.3.4), podemos definir o equilíbrio em função do potencial químico e da energia de Gibbs padrão, apresentado na Equação 2.3.6.

$$\sum_{i=1}^n v_i \left[G_i^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) \right] = \sum_{i=1}^n v_i G_i^0 + \sum_{i=1}^n v_i RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) = 0 \quad (2.3.6)$$

A partir da Equação 2.3.6, pode-se realizar algumas operações matemáticas e chegar à relação apresentada na Equação 2.3.7, e a partir das propriedades de logaritmo, podemos concluir a Equação 2.3.8.

$$\sum_{i=1}^v \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{v_i} = \frac{-\sum_{i=1}^v v_i G_i^0}{RT} \quad (2.3.7)$$

$$\ln \prod_{i=1}^v \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{v_i} = \frac{-\sum_{i=1}^v v_i G_i^0}{RT} \quad (2.3.8)$$

2.3.2 A constante de equilíbrio da reação

A constante de equilíbrio K , é definida através da Equação 2.3.9, e portanto a relação entre o equilíbrio químico e a variação da energia de Gibbs padrão e temperatura se resumem ao apresentado na Equação 2.3.10.

$$K = \prod_{i=1}^v \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{v_i} \quad (2.3.9)$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad (2.3.10)$$

Por definição, $\Delta G^0 = \sum_i v_i G_i^0$, e como G_i^0 é uma propriedade da espécie pura i no seu estado padrão a uma pressão fixa, ela depende somente da temperatura. Portanto, a variação da energia de Gibbs padrão e, conseqüentemente, a constante de equilíbrio, são funções apenas da temperatura.

A equação de van't Hoff, Equação 2.3.11., relaciona a variação da constante de equilíbrio em função da temperatura, conseqüentemente sobre a conversão no equilíbrio. Se ΔH^0 for negativo, isto é, se a reação for exotérmica, a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, inversamente, em uma reação endotérmica, a constante de equilíbrio aumenta com a temperatura.

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2.3.11)$$

A variação da entalpia padrão (ΔH^0) em função da temperatura, é apresentada na Equação 2.3.12, e é função dos calores específicos das substâncias envolvidas.

$$\Delta H^0 |_{(T)} = \Delta H^0 |_{(T_0)} + \sum_{i=1}^n \nu_i \int_{T_0}^T C_{Pi} dT = \Delta H^0 |_{(T_0)} + \int_{T_0}^T \Delta C_P^0 dT \quad (2.3.12)$$

O calor específico do componente i, pode ser expresso em função da temperatura por uma série de potência, conforme apresentado pela Equação 2.3.13. Substituindo as Equações 2.3.13 e 2.3.12 na Equação 2.3.11 e considerando apenas dois termos da expansão, chegamos à expressão apresentada na Equação 2.3.14, que apresenta o equilíbrio em função da temperatura.

$$C_{Pi} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 \quad (2.3.13)$$

$$\ln K = \frac{-\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta \alpha}{R} \ln T + \frac{\Delta \beta}{2R} T + C \quad (2.3.14)$$

Através da Equação 2.3.14, *softwares* de simulação podem realizar o cálculo da constante de equilíbrio da reação, K. Embora os simuladores comerciais calculem os valores da constante de equilíbrio através da Equação 2.3.14, os *softwares* não explicitam os valores dos parâmetros desta equação. Por esta razão, os valores dos coeficientes da Equação 2.3.14 podem ser correlacionados usando a Equação 2.3.15 de forma a possibilitar a determinação destes coeficientes através de métodos numéricos mais simples, através da regressão de parâmetros.

$$\ln K = A + B \frac{1}{T} + C \ln T + DT \quad (2.3.15)$$

Através da constante de equilíbrio determinada à qualquer temperatura, é possível prever a taxa da reação de isomerização, e portanto determinar melhores condições reacionais para que aumente-se seletividade dos iso-octanos.

2.4 Isomerização de n-parafinas

A isomerização de n-parafinas é uma das alternativas viáveis a ser considerada no processo de obtenção de gasolina de boa qualidade e ambientalmente menos agressiva. Os isômeros possuem alto potencial de aplicação, pois geram compostos mais limpos na queima, que não são prejudiciais ao ser manuseados e possuem alta octanagem.

Durante o processo de isomerização, ocorrem duas reações, a isomerização e o craqueamento, sendo que este último implica numa redução da seletividade aos isômeros. Estas reações ocorrem sobre o mesmo tipo de sítio, que é capaz de isomerizar e craquear a molécula de hidrocarboneto (DELDARI, 2005). O craqueamento é uma reação que fragmenta a cadeia carbônica produzindo cadeias menores.

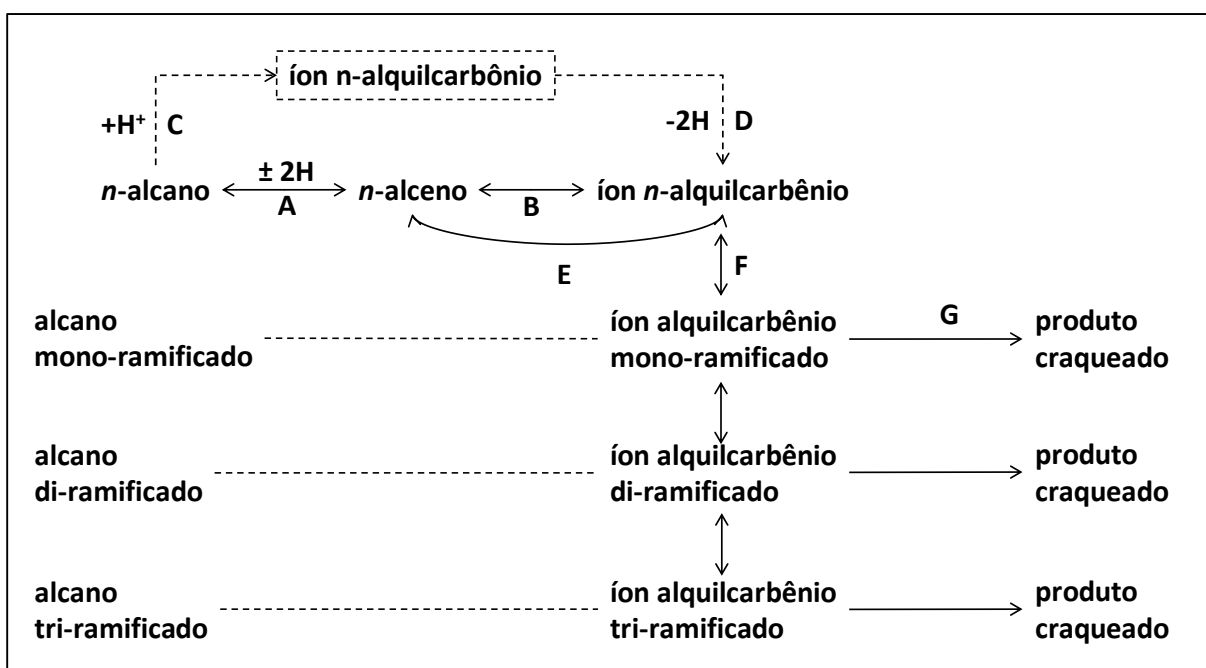
De acordo com vários autores, a reação de craqueamento é posterior à de isomerização, sendo possível limitá-la. Porém, quanto maior o número de carbonos, bem como o número de ramificações, mais facilmente ocorre a quebra da molécula. Sendo assim, isômeros com mais de duas ramificações são difíceis de ser obtidos, diferentemente de isômeros com apenas uma ramificação (DELDARI, 2005; GUINET e RIBEIRO, 2004; STEIJNS e FROMENT, 1981).

Steijns e Froment (1981), propuseram um modelo durante o estudo cinético da reação de isomerização. Vários mecanismos foram estudados, porém os que trouxeram melhor representação foram aqueles em que o craqueamento ocorre após a formação da segunda ramificação.

Doblin e Mathews (1991) realizaram outras análises do comportamento da isomerização frente ao craqueamento e concluíram que compostos com mais de uma ramificação são bastante reativos, reduzindo a seletividade aos isômeros e aumentando a reação de craqueamento, indicando que há necessidade de estudo da reação para o aumento da seletividade aos produtos de melhor octanagem.

Por outro lado, vários outros autores como Lima (2008), Deldari (2005), Thybaut *et al.* (2001), entre outros, propuseram etapas do mecanismo da isomerização de n-parafinas e das reações de craqueamento, que seriam também provenientes do processo de ativação da molécula. Estas etapas são apresentadas na Figura 2.4.1 (DELDARI, 2005), onde as etapas apresentadas representam: A: Hidrogenação – desidrogenação no sítio metálico; B: Protonação – desprotonação no sítio ácido; C: Adição do próton para formar o íon alquilcarbônio no sítio ácido; D: Desidrogenação para formação do íon alquilcarbênio; E: Competição entre adsorção-desorção do alceno e íon carbênio no sítio ácido; F: Rearranjo do íon carbênio; G: Craqueamento do íon carbênio.

Figura 2.4.1. – Modelo da isomerização de n-parafinas



Fonte: adaptado de Deldari, 2005.

Devido à baixa reatividade da molécula de n-parafina, há necessidade de ativação da mesma, o que ocorre através da formação de íon n-alcilcarbênio, que dará origem à formação dos isômeros.

A formação do íon carbênio no estado de transição pode ser submetido a várias reações tais como, desprotonação, transferência de hidrogênio, cisão-beta, oligomerização e a própria isomerização. (CAEIRO *et al.*, 2006).

A ativação, através da formação do íon carbênio, pode ser realizada através de uma etapa bimolecular ou de uma etapa monomolecular, em que ambas as etapas consistem no processo de protonação. A etapa bimolecular gera, após a protonação, o íon carbênio, além de uma molécula neutra de hidrogênio ou um alcano menor. A etapa monomolecular ocorre quando há a geração do íon a partir de uma molécula de alceno, geralmente provenientes de correntes de craqueamento (MOTA, 2000).

Segundo Guisnet e Ribeiro (2004), o mecanismo bimolecular sobre catalisadores zeolíticos se dá através do craqueamento e desidrogenação. Este mecanismo é bastante aceito, uma vez que o craqueamento de alcanos gera duas moléculas, um alcano de cadeia carbônica menor, que pode estar ionizado, e um alceno, passível de protonação.

Porém, segundo Caeiro *et al.* (2006), devido às restrições espaciais, quando se trata de reações catalisadas por zeólitas, o método monomolecular seria mais provável, pois devido às condições estereis, de diâmetros de poros estreitos, seria mais difícil ocorrer a ativação bimolecular.

O próton pode atacar três tipos de carbono da molécula: os carbonos primários, secundários e terciários, sendo que a energia necessária para realizar a protonação é maior nos primários, intermediária no secundário e menor no terciário (MOTA, 2000). De acordo com os estudos de Thybaut *et al.* (2001) e Mota (2000), a ocorrência da ativação em parafinas lineares se dá preferencialmente em carbono secundário sendo bastante improvável que a protonação ocorra em carbono terciário devido a razões estéricas.

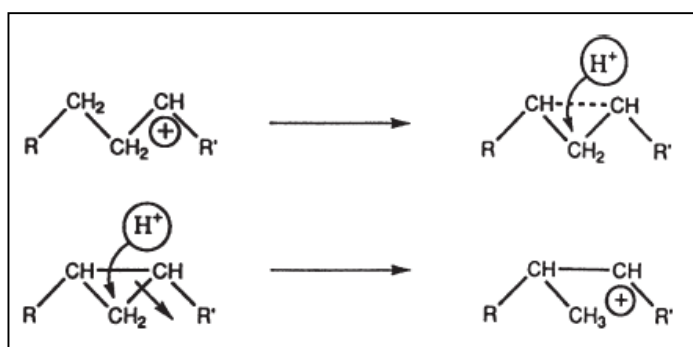
Segundo Mota (2000), devido ao fato das parafinas possuírem baixa reatividade, a formação de íons carbênio se dá apenas em meios superácidos. Atualmente, a maioria dos processos que passam pela etapa do íon carbênio, utiliza zeólitas em altas temperaturas, proporcionando a formação dos íons.

A partir do íon carbênio, pode ocorrer rearranjos e migrações internas e isomerização. A principal migração do carbocátion é a 1,2 de hidreto ou metila. Para que esta ocorra, se faz necessário que o orbital p do carbono ionizado esteja mais coplanar possível com a ligação, σ , sigma do grupo para a qual migrará. O íon

carbênio, no estado de transição, tem caráter iônico, uma vez que é formada uma ligação com três centros e dois elétrons (MOTA, 2000; GUISET e RIBEIRO, 2004).

Adeeva *et al.* (1998), Kuchar *et al.* (1993), Lima (2008) entre outros autores, acreditam que o mecanismo de rearranjo molecular, via protonação, se dá através da formação de um complexo ciclo-propano, conforme a Figura 2.4.2., sendo necessários ao menos cinco átomos de carbono para realizar a protonação. Dessa maneira, as moléculas com menor número de átomos de carbono na cadeia teria coordenação no carbono primário, necessitando substâncias superácidas para realizar a ativação da molécula.

Figura 2.4.2. – Esquema da formação do complexo ciclo propano formado durante protonação.



Fonte: Adeeva *et al.*, 1998.

2.5 Catalisadores de isomerização

Atualmente, diversos processos utilizam catalisadores para aumentar a velocidade da reação e empregar condições mais brandas nos processos. No processo de isomerização, os catalisadores também aumentam a seletividade aos produtos desejados.

O processo de isomerização é exotérmico ($\Delta H = -4$ a -20 kJ mol⁻¹). Portanto, é importante operar a temperaturas mais brandas, favorecendo a termodinâmica. Desta forma, é vantajoso utilizar catalisadores que sejam suficientemente ativos a baixas temperaturas. Os catalisadores de platina suportados em aluminas cloradas (Pt/Al₂O₃) apresentam esta característica, podendo operar entre 100 e 150 °C. Entretanto, além de ser um catalisador bastante corrosivo, ele é sensível a venenos como H₂O e H₂S. Por outro lado, os catalisadores zeolíticos, como Pt/H-MOR, não apresentam as restrições quanto à sensibilidade aos venenos, porém a temperatura de operação é mais alta que aquelas empregadas no caso de aluminas cloradas, sendo em torno de 250 °C (GUINET e RIBEIRO, 2004; GRAU e PARERA, 1997).

Portanto, os catalisadores de isomerização, em sua maioria, são sólidos bifuncionais, possuindo função metálica, responsável pela desidrogenação da parafina e posterior hidrogenação, e função ácida, responsável pelo rearranjo estrutural da molécula. Porém, a função ácida também é responsável pelo craqueamento, indesejável, formando alcanos menores e mais leves, com baixa octanagem, maior volatilidade e menor valor agregado (PADILHA *et al.*, 2004).

O equilíbrio entre as funções metálica e ácida, responsáveis pela isomerização de n-parafinas, tem sido o foco de estudo em diversos centros de pesquisa, visando o maior nível de isomerização e menor nível de craqueamento possível.

Em termos da função metálica, os catalisadores suportados principalmente por platina e paládio apresentaram melhores resultados quanto à conversão da n-parafina e a seletividade aos isômeros. Apesar dos bons resultados estes metais são caros, portanto, estudos tem sido desenvolvido a fim de reduzir o custo com os metais

suportados nas zeólitas. Na literatura outros sítios que desempenham a função hidrogenante e desidrogenante vem sendo desempenhados por sítios bimetálico e gerado por metais de transição. Os pares metálicos mais comuns são: Níquel/Cobalto (Ni/Co), Níquel/Tungstênio (Ni/W), Níquel/Molibdênio (Ni/Mo) e Tungstênio/Molibdênio (W/Mo) têm sido bastante estudados (DELDARI, 2005).

Em termos da função ácida, tem-se vários grupos de catalisadores, segregados principalmente devido à força ácida, que serão apresentados nos itens 2.5.1 até 2.5.4 (DELDARI, 2005; GUISET e RIBEIRO, 2004).

2.5.1 Sílica-alumino-fosfatos (SAPO)

SAPO geralmente possuem atividade mais baixas que os óxidos, mesoporosos e que as zeólitas. SAPO apresenta melhor resultado na isomerização de parafinas de cadeias longas, possuem poros de diâmetros médios, e geram isômeros pouco ramificados e muito pouco di ramificados, que possuem maior octanagem (GUO *et al.*, 2013). Em um trabalho comparativo, Kumar *et al.* (2005), verificaram que a atividade e a seletividade em reações catalisadas por zeólitas, são superiores aos sílica-alumino-fosfatos.

2.5.2 Óxidos amorfos ou mistura de óxidos

Grau e Parera (1997) realizaram testes em comparação de zeólita H-MOR com óxidos superácidos $\text{SO}_2\text{-ZrO}_2$ e função metálica desempenhada por platina e paládio em diversas concentrações. Verificou-se que, nas mesmas condições, reações sobre os compostos de zircônio apresentaram conversões superiores à zeólita. Porém, apesar de as conversões terem sido altas, houve baixa seletividade devido à força ácida elevada gerada pela zircônia.

Em outro experimento, Deldari (2005) evidenciou que reações onde a função metálica foi desempenhada pela platina, apresentaram melhores resultados que outros metais. As conversões foram mais elevadas quando utilizou-se platina, comparado ao paládio.

2.5.3 Materiais mesoporosos

Os materiais mesoporosos, baseados em sílica e alumina, possuem baixa acidez, o que leva a uma baixa conversão no processo de isomerização de n-parafinas leves, a utilização de mesoporosas na atualidade foca em cadeias longas, a partir de dez átomos de carbonos (AKHMEDOV; AL-KHOWAITER, 2007). Para que ocorra a isomerização de n-parafinas leves, é necessário altas temperaturas, gerando também produtos de craqueamento.

2.5.4 Zeólitas

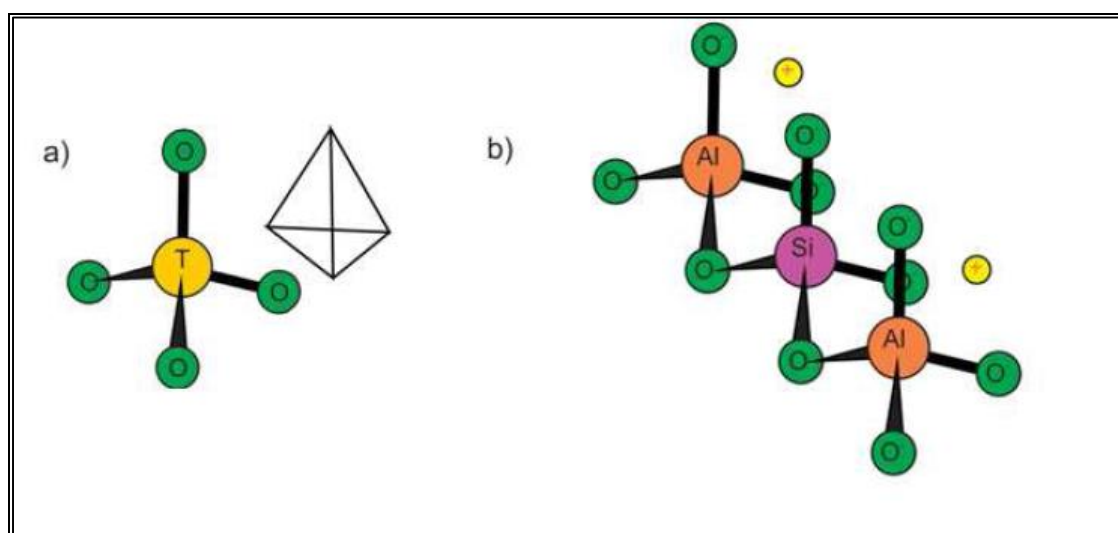
Deldari (2005) observou que zeólitas possuem uma acidez mais adequada à isomerização de alcanos leves, C₅ à C₈. Gerando uma alta conversão e alta seletividade.

Desta maneira, devido às propriedades já estudadas em diversos trabalhos, os catalisadores zeolíticos constituem uma opção atrativa a ser considerada no processo de isomerização.

2.6 Estrutura e propriedade das zeólitas

As zeólitas são materiais cristalinos, formados por uma rede tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , ligados entre si por átomos de oxigênio, como mostra a Figura 2.6.1, possuindo tamanho médio de poro, variando de 5 a 9 Å. Os materiais desta categoria, empregados tipicamente em isomerização de alcanos leves, são do tipo, mordenita (MOR), beta (BEA) e faujasita (FAU), que são estruturas diferentes formada por tetraedros de alumino-silicatos (GUISNET e RIBEIRO, 2004; LIMA, 2008).

Figura 2.6.1. – Tetraedro do tipo TO_4 .



Fonte: Franco, 2013.

Nota: (T = silício ou alumínio) (a) e uma cadeia de três tetraedros (b) contendo silício, alumínio e respectivos cátions de compensação

Em geral, a formação de metil ramificados aumenta com tamanho do poro. Os testes realizados com Pt/ZSM-5, Pt/Beta, Pt/ZSM-22 e Pt/Y mostraram que a atividade catalítica é reduzida nesta ordem, sendo a atividade dependente da força ácida do catalisador. Em contrapartida, a seletividade acompanha a seguinte ordem, Pt/Y, Pt/Beta, Pt/ZSM-22 e Pt/ZSM-5, quando se utilizou a molécula modelo n-C16. A seletividade mais alta se deve ao sítio ácido fraco e à dispersão do metal sobre a zeólita (DELDARI, 2005). Estes resultados indicaram que catalisadores do tipo Pt/Beta, seriam os melhores para o estudo da isomerização de parafinas leves, pois

possuem alta seletividade e alta atividade, comparado com os demais catalisadores. Além disso, Taylor e Petty (1994), realizaram testes com Pd em zeólitas, utilizando n-C16 como molécula modelo, encontrando máxima isomerização sobre as zeólitas Beta e Mordenita, alcançando 58% em peso. Estas zeólitas superaram a isomerização em relação às zeólitas USY, SDUSY, ZSM-5.

Lima (2008), utilizou Pt-Ni/H-BEA nanocristalina, observando atividade superior em relação à zeólita do tipo Pt-Ni/H-USY com tamanho de cristais normais, atribuindo esse fato ao tamanho das partículas. No caso da Pt-Ni/H-BEA as partículas são menores, reduzindo problemas de transferência de massa, até à superfície do catalisador.

A revisão bibliográfica sobre os catalisadores mostrou, que o estudo da isomerização de n-parafinas sobre catalisadores tipo platina suportada em zeólita beta é bastante promissor. A utilização de nanocristais tem despertado o interesse de estudo devido à sua alta atividade frente aos cristais maiores.

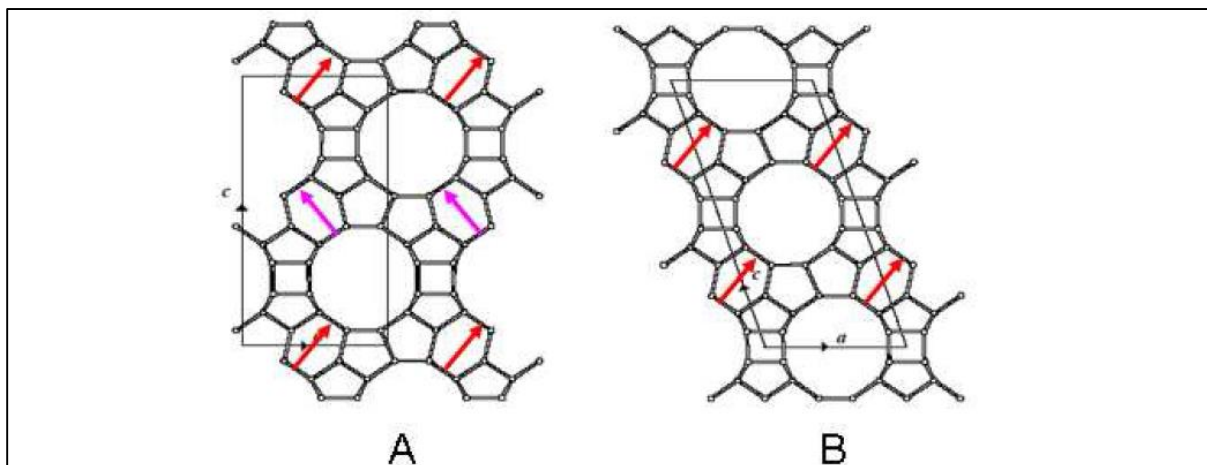
2.6.1 Zeólita BEA

A zeólita Beta (BEA) foi sintetizada em 1967, porém sua estrutura só foi determinada por Newsan *et al.* (1988). Este longo período, até à determinação da estrutura, deu-se ao fato da zeólita beta possuir dois polimorfos, que provocam problemas de pureza da fase, homogeneidade e desordem de empilhamento, dificultando a aplicação dos métodos tradicionais de caracterização de estruturas (FRANCO, 2013).

Esta zeólita possui dois polimorfos predominantes, que possuem um sistema tridimensional de canais, apresentando anéis de doze tetraedros interconectados, representados pelas letras A e B. Os polimorfos são estruturados a partir de anéis de seis e quatro tetraedros, associados por anéis de cinco membros, representados na Figura 2.6.2. Os polimorfos A e B, são predominantes, durante o intercrescimento da Beta e são formados pela mesma unidade de construção terciária, dispondo-se em camadas que são interconectadas sucessivamente, em qualquer uma das direções, direita (D) ou esquerda (E). Polimorfo A possui sequência de empilhamento direita (DDDD...) ou esquerda (EEEE...), o polimorfo B possui uma sequência alternada (DEDEDE...). Ambos polimorfos possuem praticamente a mesma probabilidade de

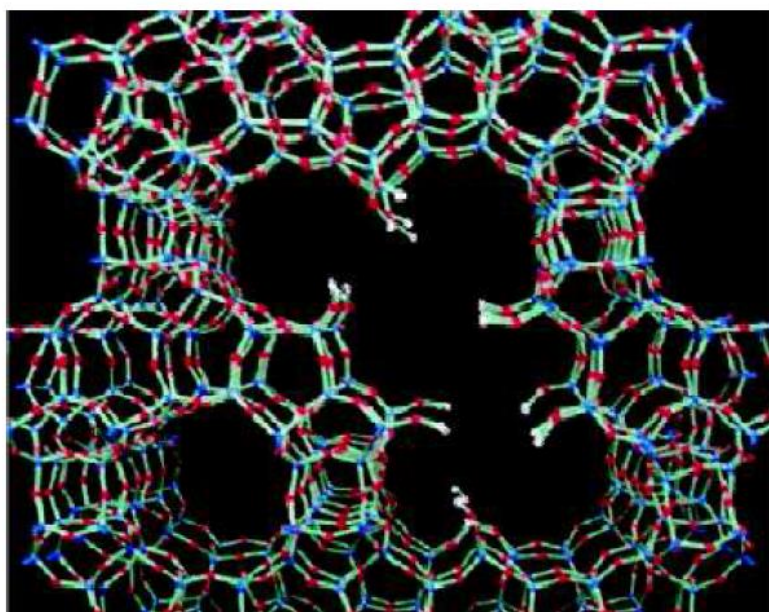
ocorrer, podendo ocasionar falhas aleatórias no empilhamento interplanar. Estes defeitos, representados pela Figura 2.6.3, não afetam o volume de poros acessíveis de maneira significativa, mas influenciam na tortuosidade da conectividade dos poros (IZA, 2014).

Figura 2.6.2. – Estrutura das redes dos polimorfos A e B da zeólita Beta.



Fonte: IZA, 2014.

Figura 2.6.3. – Defeitos gerados na estrutura Beta pelo intercrescimento dos polimorfos **A e B**.

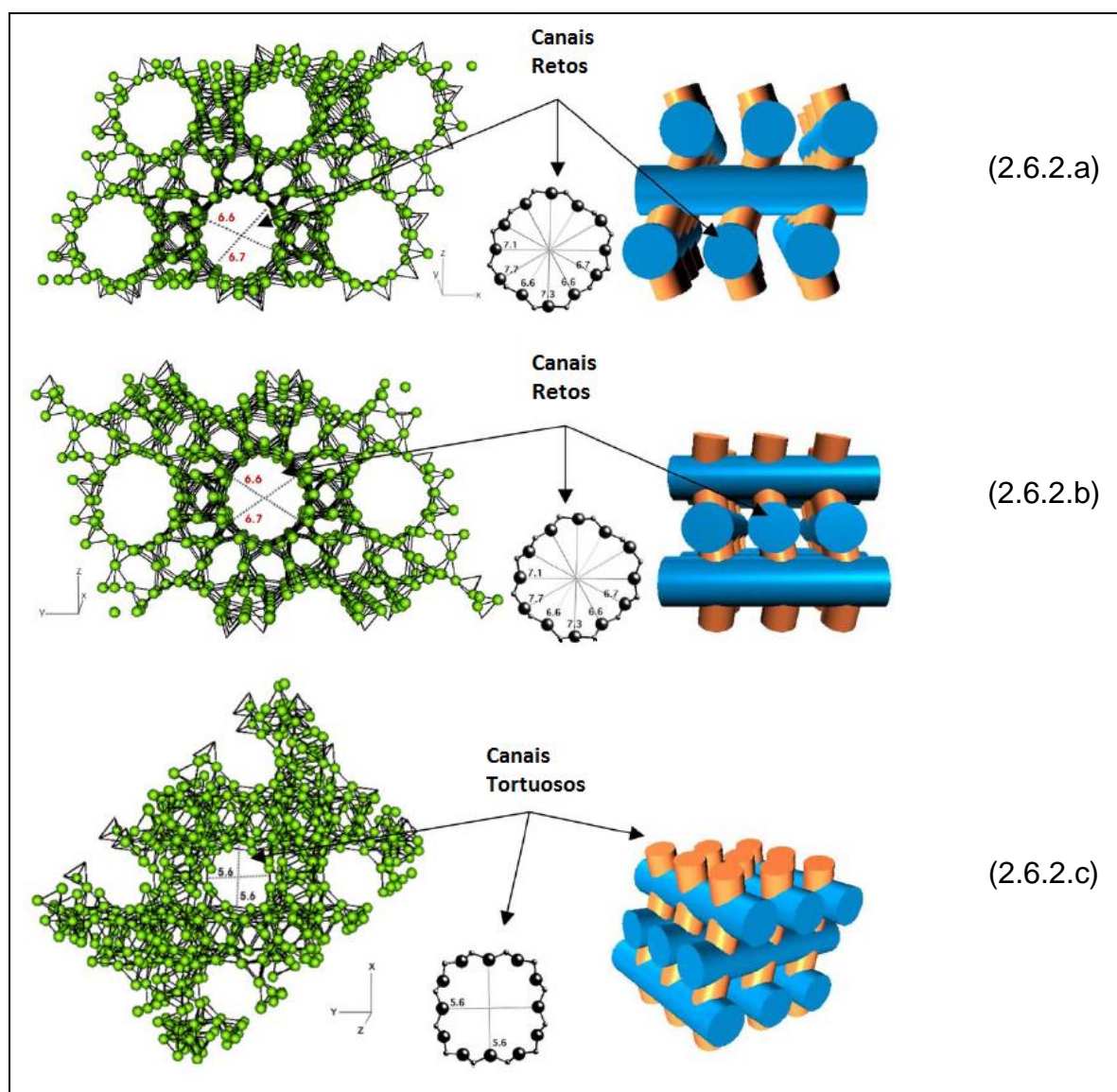


Fonte: WRIGHT *et al.*, 2005.

A Figura 2.6.4, apresenta a estrutura da zeólita Beta em perspectiva, podendo observar que os diâmetros dos canais variam de 0,55 a 0,76 nm.

Dentre as características da zeólita Beta, estão a alta acidez, a estabilidade térmica, hidrotérmica, mecânica e a estabilidade ácida (BARSÍ, 2009; LIMA, 2011). Estas características são importantes no nível industrial. As estabilidades térmica, hidrotérmica e mecânica conferem ao catalisador o poder de regeneração, mantendo a estrutura original da BEA, enquanto a estabilidade ácida e a alta acidez confere alta atividade à zeólita nos diversos processos.

Figura 2.6.4. (a) (b) e (c) – Sistema de canais da zeólita BEA

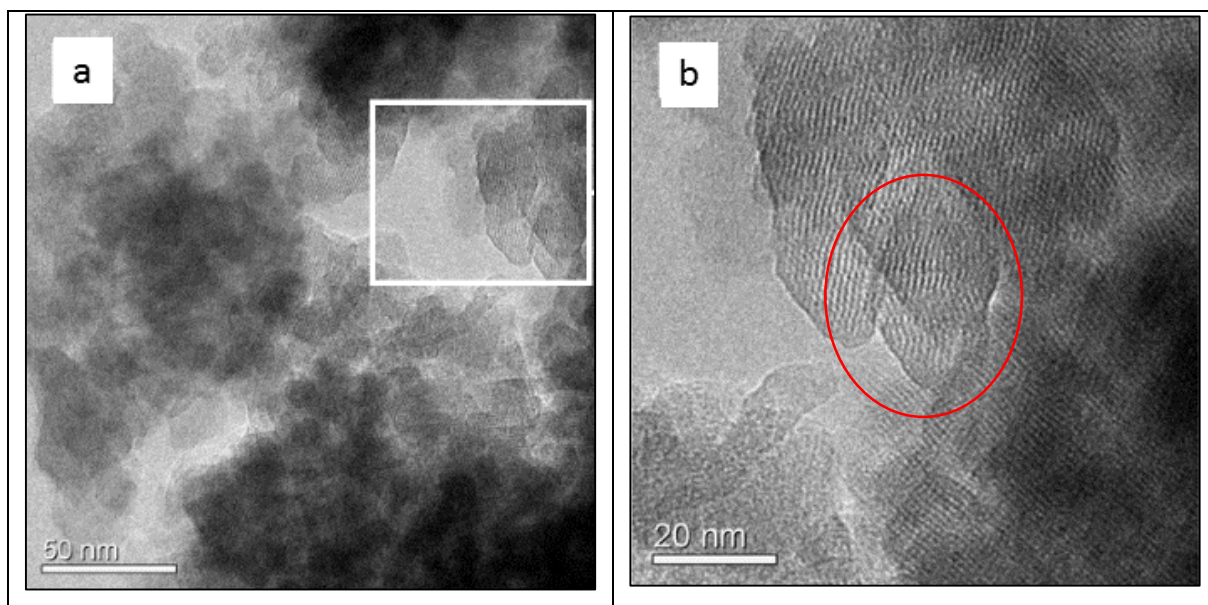


Fonte: Bácia *et al.*, 2004.

As zeólitas Beta nanocristalinas foram estudadas por HRTEM, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, apresentadas nas Figuras 2.6.5a e

2.6.5b. Observa-se que as partículas são formadas por cristais entre 20 e 30 nm, sendo alguns com morfologia octaédrica, típica da zeólita Beta (LIMA *et al.*, 2011).

Figura 2.6.5 a,b. – Micrografia do cristalito Beta.



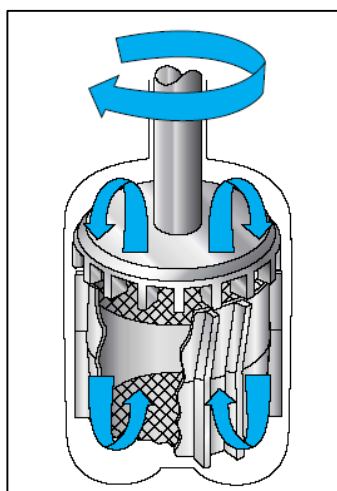
Fonte: Lima *et al.*, 2011.

2.7 O micro reator Berty

O reator Berty é um sistema de reciclo interno, onde o leito catalítico permanece estático enquanto a fase gasosa é recirculada através do leito catalítico, conforme mostrado na Figura 2.7.1. De acordo com a Autoclave Engineers (2014), este reator simula as características de um reator de mistura perfeita em fase gás/sólido. A unidade Berty permite a análise de uma ampla variedade de sistemas químicos, pois possui características específicas como:

- a) Operação sob alta pressão (até 5000 psig);
- b) Operação de agitação de leito de até 5000 rpm;
- c) Operação à alta temperatura, até 538 °C;
- d) Ausência de gradiente de temperatura e concentração, facilitando as transferências de calor e massa no leito;
- e) Projeto próprio para que a perda de carga seja baixa;

Figura 2.7.1. – Detalhes do Cesto – BERTY.



Fonte: Autoclave Engineering, 2014.

Vários autores utilizaram unidades Berty em seus experimentos. Padilha *et al.* (2004) verificou a influência da acidez de óxidos na reação de isomerização de n-decano, Grau *et al.* (2007) verificou a isomerização do n-octano e n-decano quando alterada a acidez de óxidos, Machado *et al.* (2014) verificou a influência de

catalisadores mesoporosos frente à isomerização de n-decano. Além destes autores, vários trabalhos foram publicados desde antes de 1988, indicando que o reator Berty é uma unidade confiável e aceitável no meio acadêmico. (Science Direct, 2014).

As condições operacionais foram analisadas por Hannoun e Regalbutto (1992). Neste experimento foram determinadas as influências da velocidade do impelidor, pressão, fluxo e tamanho das partículas, num micro reator Berty da Autoclave Engineers. Verificou-se que sistemas com pressões maiores que 5 bar, velocidade de impelidor maiores que 1000 rpm e qualquer tamanho de partículas, não alteravam significativamente a cinética da reação. Pontes (1997) confirmou através dos testes em reator Berty, que as velocidades de rotação do impelidor acima de 1000 rpm não interferiam significativamente na taxa de reação, indicando, então, que o valor mínimo da velocidade de rotação do impelidor, em reações de isomerização, seria de 1000 rpm.

2.8 Cinética da isomerização de n-parafinas

A cinética da reação descreve as velocidades das reações envolvidas no processo, para tanto é necessário determinar as fases do processo o tipo do reator e o mecanismo de reação proposto.

Nas reações de isomerização o processo é heterogêneo. O catalisador aparece na forma sólida e geralmente os reagentes aparecem na fase gasosa. Dada esta informação, surge alguns passos para que ocorra a reação (FOGLER, 2002; STEIJNS e FROMENT, 1981):

- 1- Transferência de massa dos reagentes do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula de catalisador;
- 2- Difusão do reagente da entrada do poro, até a superfície interna do catalisador;
- 3- Adsorção dos reagentes sobre a superfície catalítica;
- 4- Reação na superfície do catalisador;
- 5- Dessorção dos produtos da superfície catalítica;
- 6- Difusão dos produtos do interior da partícula até a entrada do poro na superfície externa;
- 7- Transferência de massa dos produtos, da superfície externa até o interior da fase fluida.

Dentre estas etapas geralmente assume-se que as etapas difusivas (1, 2, 6 e 7) são muito mais rápidas que as outras etapas, de maneira que a velocidade da reação global não é limitada pelas etapas difusivas, salvo quando há problemas difusivos (FOGLER, 2002).

Portanto, considera-se o modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) para determinar o modelo cinético para reações catalíticas heterogêneas. O modelo LHHW considera os princípios de adsorção ativada e reação em superfície e possui melhor aproximação aos dados (FOGLER, 2002; PONTES, 1997). O modelo da isomerização e craqueamento descrito por Deldari (2005) considera que o sítio metálico desidrogena a n-parafina transformando em uma n-olefina, em seguida a n-

olefina é isomerizada no sítio ácido e após a iso-olefina é hidrogenizada no sítio metálico. Desta forma é possível visualizar que a reação ocorre em dois sítios, portanto a equação da lei de velocidade possui o termo dos sítios elevado à segunda potência (FOGLER, 2002). As equações das taxas de isomerização e craqueamento do n-octano estão apresentadas nas Equações 2.8.3 até 2.8.5.

Ainda em relação à cinética, para que seja possível realizar a regressão de dados e determinação dos parâmetros cinéticos, se faz necessário a equação de projeto do reator Berty (Equação 2.8.1) o qual se comporta como um reator de mistura perfeita na fase gasosa (LEVENSPIEL, 2000), onde: a taxa de reação (r_A) é dada em função do fluxo de entrada do reagente (F_{A0}), da conversão do reagente (X_{A0}) e da massa de catalisador (W).

$$-r_A = \frac{F_{A0}X_{A0}}{W} \quad (2.8.1)$$

O processo de isomerização de n-parafinas conta com uma grande variedade de produtos, gerados através das reações de isomerização e craqueamento. Devido estas reações serem paralelas, a taxa de reação global (Equação 2.8.2) é descrita como a soma entre a taxa de isomerização e a taxa de craqueamento (LEVENSPIEL, 2000). Desta forma é possível descrever e modelar mais facilmente o processo de isomerização através das reações de isomerização e de craqueamento.

$$r_G = r_1 + r_2 \quad (2.8.2)$$

Na tentativa de descrever modelos cinéticos que possibilitem a representação das reações de isomerização e craqueamento, diversos autores têm estudado e desenvolvido modelos fenomenológicos e semi-fenomenológicos (RÜFER *et. al.*, 2013; KHURSHID e AL-KHATTAF, 2009; BRITO *et. al.*, 2008; BÁRCIA *et. al.*, 2005; ALHUMAIZI *et. al.*, 2001; THYBAUT *et. al.*, 2001; PONTES, 1997; van TRIMPONT *et. al.*, 1988; MARIN e FROMENT, 1982; STEIJNS e FROMENT, 1981). Devido à complexidade de produtos, estes são agrupados geralmente em três grupos distintos, produtos leves (gerados pelo craqueamento), produtos isomerizados (isômeros da

parafina analisada) e parafina não reagida, estes grupos descreverão as constantes de adsorção para as reações de isomerização e craqueamento.

Através do estudo desenvolvido por diversos autores, foi possível determinar diferentes modelos para descrever as reações de isomerização e de craqueamento, um dos principais fatores é o tamanho da normal-parafina. Marin e Froment (1982) desenvolveram um modelo fenomenológico para a isomerização do n-hexano, além disso Van Trimont *et al.* (1988) utilizaram a molécula de n-heptano como modelo, Pontes (1997) utilizou a molécula de n-octano como modelo. Estes autores realizaram o estudo da reforma catalítica da nafta e consideraram a isomerização e o craqueamento como etapas do processo. Além disso, Pontes (1997) considerou a adsorção de todos os grupamentos possíveis nos sítios catalíticos.

As equações das taxas de isomerização e craqueamento foram descritas por Pontes (1997), estas equações foram adaptadas apenas para o processo de isomerização e são apresentadas pelas Equações 2.8.3 até 2.8.5.

$$r_1 = A_1^0 e^{\left(\frac{-E_1}{RT}\right)} \left(\frac{P_{nC8} - \frac{P_{iC8}}{K_{nC8 \rightarrow iC8}}}{\theta} \right) \quad (2.8.3)$$

$$r_2 = A_2^0 e^{\left(\frac{-E_2}{RT}\right)} \left(\frac{P_{nC8} * P_{H_2}}{\theta} \right) \quad (2.8.4)$$

$$\theta = (1 + K_{nC8}P_{nC8} + K_{iC8}P_{iC8} + K_{C7^-}P_{C7^-})^2 \quad (2.8.5)$$

- r_1 : taxa de reação de isomerização;
- r_2 : taxa de reação de craqueamento;
- θ : concentração de sítios ativos livres para a reação;
- A_1^0 e A_2^0 : constantes de reação;
- E_1 e E_2 : energias de ativação das reações;
- T : temperatura;
- P_{nC8} : pressão parcial de n-parafina;
- P_{iC8} : pressão de parcial iso-parafina;

- $K_{nC8 \rightarrow iC8}$: constante de equilíbrio da reação;
- P_{H_2} : pressão parcial de hidrogênio;
- P_{C7^-} , P_{iC8} e P_{nC8} : pressões parciais de leves (craqueados), iso-octanos e n-octano respectivamente;
- K_{C7^-} , K_{iC8} e K_{nC8} : constantes de adsorção dos leves, iso-octanos e n-octano respectivamente.

Os parâmetros determinados por Pontes (1997) estão apresentados na Tabela 2.8.1. A determinação dos parâmetros foi realizada após levantamento dos dados das concentrações após a reação e dos parâmetros de temperatura e pressões. Foram utilizados os métodos numéricos Simplex e Levenberg-Marquardt, no *software* Matlab.

Tabela 2.8.1: Parâmetros da reação de isomerização e craqueamento de n-octano sobre Pt-Re/ γ -alumina clorada.

| | A^0 (mol h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹ atm ⁻¹) | E (J/mol) |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| Isomerização (r ₁) (mol h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹) | 2,53 x 10 ⁷ | 73.800 |
| Craqueamento (r ₂) (mol h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹) | 2,57 x 10 ¹³ | 167.000 |
| Componente da reação global | | K Adsorção (atm ⁻¹) |
| leves | | 0,36 |
| n-octano | | 6,233 |
| iso-octano | | 17,482 |

Fonte: Pontes, 1997.

3 Metodologia

A preparação do catalisador foi realizada no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar. As caracterizações do catalisador foram realizadas no Laboratório de Catálise e nos Laboratório de Microscopia do Departamento de Engenharia de Materiais e Análise Química no Departamento de Química da UFSCar.

Os testes catalíticos foram realizados na unidade Berty, que fica localizada no Laboratório de Catálise e Ambiente – CATAM, na Universidade Salvador, que faz parte do Doutorado Multi-institucional em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia – UFBA, em parceria ampla com Universidade Salvador – UNIFACS.

A procedência e pureza dos reagentes e gases utilizados durante a preparação de catalisadores e reação, são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Procedência e pureza dos reagentes e gases utilizados no processo de preparação dos catalisadores e na reação.

| NOME | FÓRMULA | FABRICANTE | PUREZA (%) | LOTE |
|----------------------------------------|---------------------|----------------------------------|------------|----------|
| Cloridrato de tetra-amino-platina (II) | $Pt(NH_3)_4Cl.H_2O$ | Aldrich | 98% | MKBB0253 |
| Ácido Nítrico | HNO_3 | Qhemis | 65% PA | Q0001 |
| Zeólita Beta | | Zeolyst | 99,95% | CP814 |
| Cloreto de Amônio | NH_4Cl | F.Maia Indústria e Comércio Ltda | 99,5% | 32555 |
| n-octano | C_8H_{18} | Vetec | 99% | 0801147 |
| Ar Sintético gc* | $N_2 + O_2$ | White Martins | 99,999% | 04560/14 |
| Nitrogênio gc | N_2 | White Martins | 99,999% | 03213/14 |
| Hidrogênio gc | H_2 | White Martins | 99,999% | 10942/13 |
| Hidrogênio gr | H_2 | White Martins | 99,999% | 0140/14 |

Fonte: Desenvolvimento Próprio.

Nota: O Ar sintético é constituído de uma mistura de $20\% \pm 5\%$ de O_2 e $80\% \pm 5\%$ N_2 . gc: gases do cromatógrafo. gr: gás de reação.

3.1 Preparação do Catalisador.

A zeólita beta foi adquirida comercialmente, na forma amoniacal, NH₄-BEA. Esta zeólita foi submetida a uma preparação para obtenção da forma ácida do catalisador, H-BEA e, posteriormente do suporte do sítio metálico de platina e obtenção do catalisador Pt/H-BEA.

3.1.1 Eliminação de Al³⁺ extra estrutural

No processo de síntese da zeólita, é possível restar íons alumínio, Al³⁺, fora da estrutura do tetraedro, além de possíveis sítios protônicos, H⁺, que iriam dificultar a impregnação da zeólita com o metal (LIMA, 2008). Para eliminação desses íons, se faz necessária troca iônica com cátions NH₄⁺ (LIMA, 2008; BARSI, 2009).

- a) Preparação de solução 1 mol/L NH₄Cl, 1400 mL para 100g de zeólita;
- b) Realizar as trocas sob rotação de 400 rpm, permanecendo nesta rotação e zeólita em suspensão durante 24 h;
- c) Medir pH antes e depois da troca;
- d) Quando pH reduzir menos que 1%, parar;
- e) Após cada troca, realizar lavagem com água deionizada para retirada dos íons cloreto, sob filtração à vácuo.

Após cada lavagem, foi analisado qualitativamente a presença de íons cloreto, através de precipitação de cloreto de prata (AgCl₂), conforme seguem as etapas:

- a) Acidificação do meio, filtrado, inserindo 3 gotas de solução de HNO₃, (6 mol/L);
- b) Em seguida, adicionou-se 5 gotas de solução de AgNO₃, (0,2 mol/L);
- c) Caso houvesse íons cloreto, a confirmação se daria após a turbidez do filtrado aumentar, devido a formação de AgCl₂.

Após as trocas e confirmação pelo pH de que não há alumínio extraestrutural, a zeólita foi levada à estufa e permaneceu durante 2h à uma temperatura de 110°C.

Após a secagem da zeólita a impregnação com platina pode ser realizada. Caso os íons alumínio extra estrutural não fossem retirados, haveria competição com os íons platina na troca posterior (LIMA, 2008; BARSI, 2009).

3.1.2 Impregnação com metal platina

Após assegurar que não haveria íons extra rede presentes na zeólita, foi realizada a impregnação com a platina. Após estudos Barsi (2009) verificou que a troca iônica seria um bom método de suporte do metal, pois permite uma melhor distribuição sobre a superfície do catalisador. A troca iônica foi realizada com solução de 0,005 mol/L de platina e pH 10, como melhor condição para troca.

- a) Preparação da solução com íons platina, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$;
 - a. Foi misturado em um béquer 0,6597 g de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ e 1,0702 g NH_4Cl ;
 - b. Em seguida foi dissolvido a mistura em 200 mL de água deionizada, gerando uma solução com concentração de platina de 0,010 mol/L.
- b) Após a formação da solução, uma alíquota de 56,4 mL da solução de platina foi diluída em 56,4 mL de água deionizada, formando assim uma solução com concentração de platina de 0,005 mol/L.
- c) Em seguida foi realizado a mistura de 11 g da zeólita à solução de platina;
- d) Mediu-se o pH e ajustou-se à 10 utilizando NH_4OH concentrado, para melhor ajuste, realizou-se o ajuste gota a gota;
- e) Realizou-se a troca sob agitação;
- f) O tempo de contato foi de 5h;
- g) Após troca, realizou-se a lavagem da zeólita com água desmineralizada;
- h) Secou-se a zeólita em estufa a uma temperatura de 110°C durante 1h.

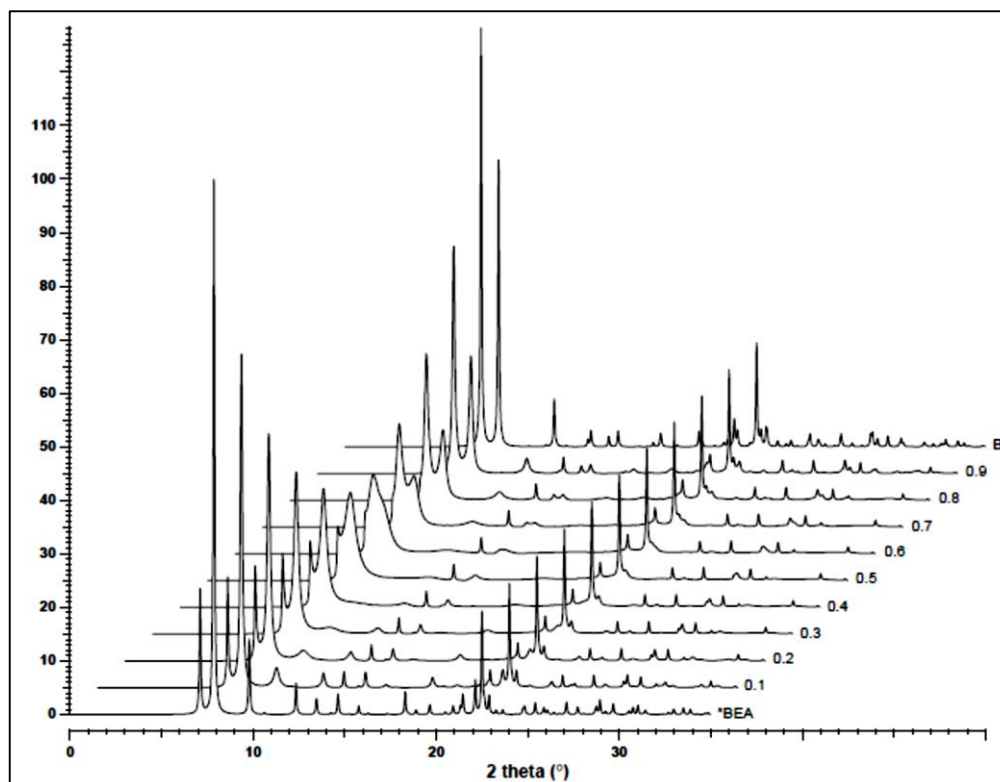
3.2 Caracterização do catalisador

3.2.1 Difração de Raios X – DRX

As zeólitas são materiais cristalinos, portanto a determinação das suas fases é comumente realizada através de DRX.

A técnica consiste em submeter a amostra a um feixe de raios X, monocromático, que é espalhado em várias direções pela nuvem eletrônica dos átomos, sendo registrado em um gráfico de intensidade de reflexão (raios refletidos ao detector) versus ângulo de Bragg (2θ), conhecido como difratograma. A determinação das fases é realizada de modo comparativo através de difratogramas padrões. O International Zeolite Association (IZA, 2014), possui um banco de dados com difratograma de diversas zeólitas. A Figura 3.2.1 apresenta uma simulação de DRX, em várias concentrações das fases polimorfos A e polimorfos B, que compõem a zeólita Beta. Os picos característicos da estrutura cristalina da zeólita BEA, são 2θ : $13,4^\circ$, $22,4^\circ$, $25,3^\circ$, $27,1^\circ$ (HIGGINS *et al.*, 1989).

Figura 3.2.1. – DRX padrão da BEA



Fonte: IZA, 2014

Foi analisada a incidência de raios X sobre a amostra na forma de pó compacto depositado em um suporte, num difratômetro Rigaku (Multiflex) com tubo de Cu e filtro de Ni, operando a 40 kV e 30 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1542$ nm). Velocidade do oniômetro de $2^\circ (2\theta)\cdot\text{min}^{-1}$, com variação do ângulo na faixa de 5° a $45^\circ (2\theta)$.

A partir da difração de raios X, também foi determinado o diâmetro médio das partículas, através da Equação 3.2.1, de Scherrer, (ASKELAND e WRIGHT, 2014).

$$D = \frac{K\lambda}{B(2\theta) \cos \theta} \quad (3.2.1)$$

Em que θ é o ângulo de Bragg ($^\circ$); λ é o comprimento da radiação (nm); $B(2\theta)$ é a largura na metade da linha de difração (rad); D é a dimensão dos cristais (nm); K é a constante de proporcionalidade que depende da forma do cristal, geralmente assumida como esférica (0,90).

Devido aos erros instrumentais gerados pelas dimensões de colimador, velocidade de varredura, não paralelismo do feixe entre outros, deve-se realizar uma correção que consiste em eliminar a interferência instrumental. Foi medido a meia altura de uma amostra sem microdeformações (SiO_2), onde a largura à meia altura da amostra sem efeito instrumental foi determinada pela relação apresentada na Equação 3.2.2.

$$B(2\theta)^2 = B_a^2 - B_r^2 \quad (3.2.2)$$

Em que B_a é a largura à meia altura relativa à amostra (utilizada em relação ao pico mais intenso apresentado) e B_r é a largura à meia altura relativa ao padrão.

3.2.2 Redução à temperatura programada

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) é uma ferramenta importante no que diz respeito à determinação de quantidade de agente redutor, presença de espécies com diferentes redutibilidades e o intervalo no qual ocorre a redução (SILVA, Caio, 2012).

As análises de TPR foram realizadas em um equipamento Micromeritics Auto Chem II, modelo 2920, fabricante Analyser, localizado no Laboratório de Catálise (LabCat) do DEQ – UFSCar. Antes da realização das análises, a amostra (100 mg) foi submetida a um processo de pré-tratamento a 200 °C por 1 h sob fluxo de N₂, a uma vazão de 30 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Esse processo tem como finalidade a remoção de água adsorvida fisicamente na zeólita. Terminado o pré-tratamento, o forno foi resfriado até à temperatura ambiente e o fluxo substituído por uma mistura gasosa contendo 10 % (v/v) de H₂ em N₂ a uma vazão de 30 mL/min. As análises foram realizadas sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até à temperatura de 1000 °C. Na saída do reator está localizada uma armadilha fria (*trap*), imersa em uma mistura de nitrogênio líquido e álcool, para reter a água produzida durante a redução, evitando sua passagem para o detector.

3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão em alta definição

Para a determinação da morfologia e dimensão dos cristais da zeólita Beta, foi utilizado a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que é a técnica utilizada para tamanhos de cristais menores que 50 nm. Este método também permite estimar a concentração dos átomos presentes nas amostras e foi utilizada para estimar a razão Si/Al presente na amostra e confirmar o valor fornecido pelo laudo da Zeolyst.

Na preparação das amostras, alguns miligramas da zeólita foram dispersos em acetona, em um banho de ultra-som, por aproximadamente 10 min. Algumas gotas dessa suspensão foram depositadas através de uma pipeta de Pasteur em um porta-amostra de alumínio de 2,5 cm de diâmetro. Em seguida a amostra foi submetida a um revestimento de ouro e mantida 24 h em dessecador a vácuo, antes da realização das análises. As análises foram realizadas em um Microscópio FEI TECNAI G² F20, operando a 200 kV.

3.2.4 Fisissorção de Nitrogênio – Análise Textural

A análise textural foi realizada através da obtenção das isotermas de adsorção de nitrogênio das zeólitas Beta obtidas a -196 °C em um equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosimetry*), Micromeritics modelo 2400. As isotermas foram obtidas após pré-tratamento das zeólitas a 200 °C e vácuo por 2 h.

O volume de poros foi determinado pelo método *t-plot*, a partir do coeficiente linear do gráfico do volume adsorvido em função de *t* (espessura estatística do filme formado por um adsorbato sobre um adsorvente não poroso a uma determinada pressão).

O valor de *t* foi determinado pela equação de Harkins e Jura, apresentado na Equação 3.2.3.

$$t = \left(\frac{13,99}{0,0340 - \log \frac{P}{P_0}} \right)^{0,5} \quad (3.2.3)$$

O método BET foi utilizado na determinação da área superficial externa.

3.2.5 Determinação da Acidez

A acidez foi medida através do método de dessorção à temperatura programada (TPD). As análises de TPD foram realizadas em um equipamento Micromeritics Auto Chem II, modelo 2920, fabricante Analyser, localizado no Laboratório de Catálise (LabCat) do DEQ – UFSCar.

Antes da realização das análises, a amostra (100 mg) foi submetida a um processo de pré-tratamento a 200 °C por 1 h sob fluxo de N₂, a uma vazão de 30 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Esse processo tem como finalidade a remoção de água adsorvida fisicamente na zeólita.

Após o pré-tratamento, o forno foi resfriado até temperatura ambiente e a adsorção da amônia foi realizada através de uma dosagem de pressão de 1 torr por 10 min. Após passar o tempo de adsorção da amônia, houve início a dessorção, que foi realizada sob um fluxo de mistura gasosa contendo 10 % (v/v) de H₂ em N₂ a uma vazão de 30 mL/min. As análises foram realizadas sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 550 °C.

3.2.6 Análise da platina suportada após troca

A determinação de platina suportada após a troca iônica, foi realizada através de fluorescência de raios X, no intuito de determinar a eficiência de troca iônica e a concentração efetiva de platina suportada no catalisador em termos de concentração mássica.

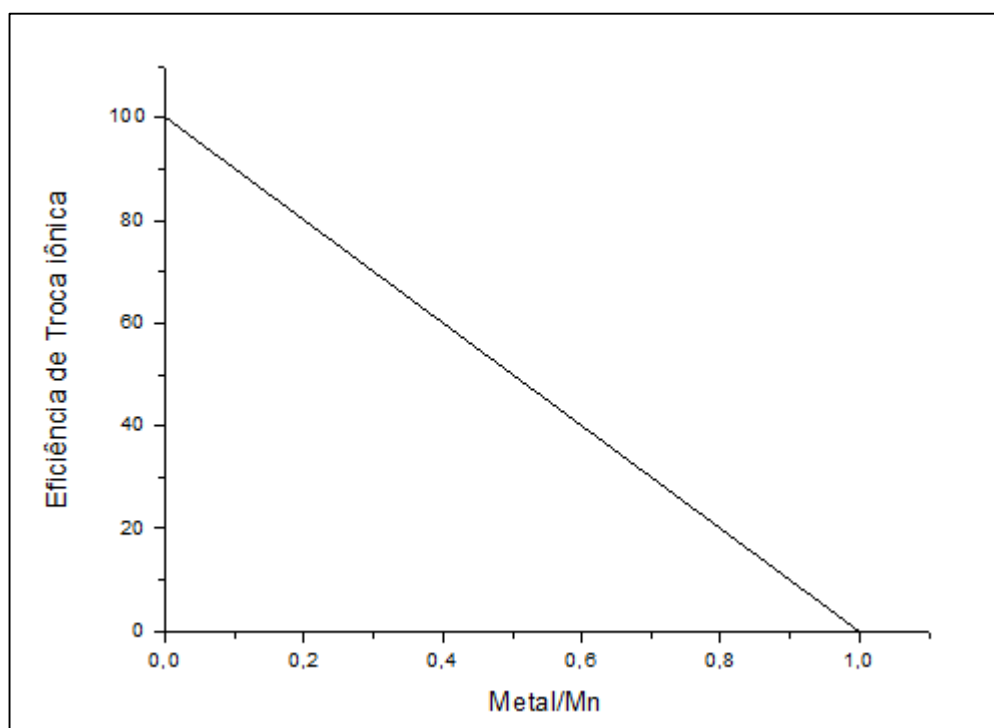
Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X, fabricante Shimadzu, modelo EDX 720. Foi utilizado o manganês (Mn) como metal de referência. A Tabela 3.2.3, apresenta as condições nas quais foram realizadas as análises da determinação da concentração da platina no catalisador. A Figura 3.2.2, apresenta a relação do sinal do espectrofotômetro e a eficiência de troca.

Tabela 3.2.3: Condições de mensuração do EDX.

| Analyte | TG | kV | uA | Acq. (keV) | Anal. (keV) | Time (s) | DT(%) |
|---------|----|----|---------|------------|-------------|----------|-------|
| Mn | Rh | 50 | 32-Auto | 0-40 | 5,70-6,10 | Live-100 | 42 |
| Pt | Rh | 50 | 32-Auto | 0-40 | 9,18-9,68 | Live-100 | 42 |

Fonte: Desenvolvimento Próprio.

Figura 3.2.2. – Relação sinal do espectrofotômetro e eficiência de troca.



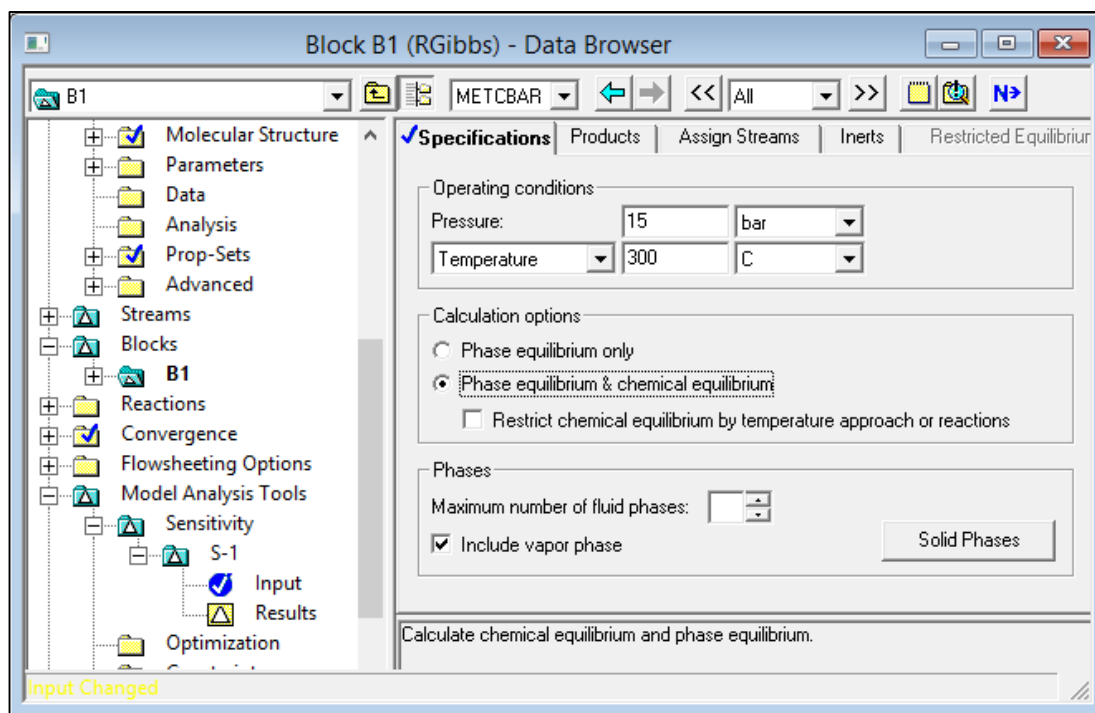
Fonte: Desenvolvimento Próprio.

3.3 Avaliação termodinâmica do equilíbrio da reação

Foi utilizado o *software* Aspen Plus, licenciado à Universidade Salvador, como meio de simulação e determinação dos parâmetros termodinâmicos do equilíbrio da reação de isomerização. A Figura 3.31 apresenta o fluxograma dos passos seguidos no desenvolvimento da avaliação termodinâmica.

No *software*, foi montado o fluxograma, adicionando as correntes de entrada e saída no reator baseado na energia livre de Gibbs, denominado de RGibbs. Na simulação, foi utilizado o modelo de gás ideal, que descreve razoavelmente o comportamento termodinâmico dos isômeros do n-octano. As condições inseridas no reator para efeito de cálculo do equilíbrio, pode ser visualizado na Figura 3.3.1 e foram de: fluxo de reagente de 1 kmol/h, para facilidade nos cálculos; temperatura de 300 °C e pressão de 15 bar, considerando as condições apresentadas por Padilha *et al.* (2004) e Machado *et al.* (2014), que apresentaram reação de isomerização em reator Berty, com boas indicações de formação de produtos ramificados.

Figura 3.3.1. – Especificações das condições de temperatura e pressão do reator RGIBBS.



Fonte: Desenvolvimento Próprio.

Foram inseridos no simulador, todos os isômeros do n-octano conforme Tabela 3.3.1, que indica qual a sigla utilizada de cada substância. Através da ferramenta de convergência Sensitivity, do próprio Aspen Plus, foi analisado como a constante de equilíbrio se comporta com a variação da temperatura, na faixa de 200 °C a 400 °C, com incremento de temperatura de 10 °C. Através desses pontos, foi gerado o gráfico da constante de equilíbrio como ordenada e temperatura como abcissa.

Tabela 3.3.1: Siglas dos isômeros do octano.

| | Sigla | Substância |
|----|----------|----------------------------|
| 1 | NC8 | n-octano |
| 2 | 2MC7 | 2-metil-heptano |
| 3 | 3MC7 | 3-metil-heptano |
| 4 | 4MC7 | 4-metil-heptano |
| 5 | 3EC6 | 3-etil-hexano |
| 6 | 22DMC6 | 2,2-di-metil-hexano |
| 7 | 23DMC6 | 2,3-di-metil-hexano |
| 8 | 24DMC6 | 2,4-di-metil-hexano |
| 9 | 25DMC6 | 2,5-di-metil-hexano |
| 10 | 33DMC6 | 3,3-di-metil-hexano |
| 11 | 34DMC7 | 3,4-di-metil-hexano |
| 12 | 2M3EC5 | 2-metil-3-etil-pentano |
| 13 | 3M3EC5 | 3-metil-3-etil-pentano |
| 14 | 223TMC5 | 2,2,3-tri-metil-pentano |
| 15 | 224TMC5 | 2,2,4-tri-metil-pentano |
| 16 | 233TMC5 | 2,3,3-tri-metil-pentano |
| 17 | 234TMC5 | 2,3,4-tri-metil-pentano |
| 18 | 2233TMC4 | 2,2,3,3-tetra-metil-butano |

Fonte: Desenvolvimento Próprio.

No ajuste dos parâmetros da Equação 2.3.15, utilizou-se o método de sistemas lineares no MS Excel, que efetua cálculos de operações de matrizes. Foram selecionados quatro pontos de temperatura, (473 K, 533 K, 633 K e 673 K), de modo a representar o cálculo dos parâmetros num sistema de quatro equações e quatro incógnitas, conforme Equações 3.3.1 a 3.3.3.

$$\ln K = A + B \frac{1}{T} + C \ln T + DT \quad (2.3.15)$$

$$\begin{cases} \ln(K_1) = A + \frac{B}{T_1} + C \cdot \ln(T_1) + D \cdot T_1 \\ \ln(K_2) = A + \frac{B}{T_2} + C \cdot \ln(T_2) + D \cdot T_2 \\ \ln(K_3) = A + \frac{B}{T_3} + C \cdot \ln(T_3) + D \cdot T_3 \\ \ln(K_4) = A + \frac{B}{T_4} + C \cdot \ln(T_4) + D \cdot T_4 \end{cases} \quad (3.3.1)$$

$$\begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{T_1} & \ln(T_1) & T_1 \\ 1 & \frac{1}{T_2} & \ln(T_2) & T_2 \\ 1 & \frac{1}{T_3} & \ln(T_3) & T_3 \\ 1 & \frac{1}{T_4} & \ln(T_4) & T_4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \ln(K_1) \\ \ln(K_2) \\ \ln(K_3) \\ \ln(K_4) \end{bmatrix} \quad (3.3.2)$$

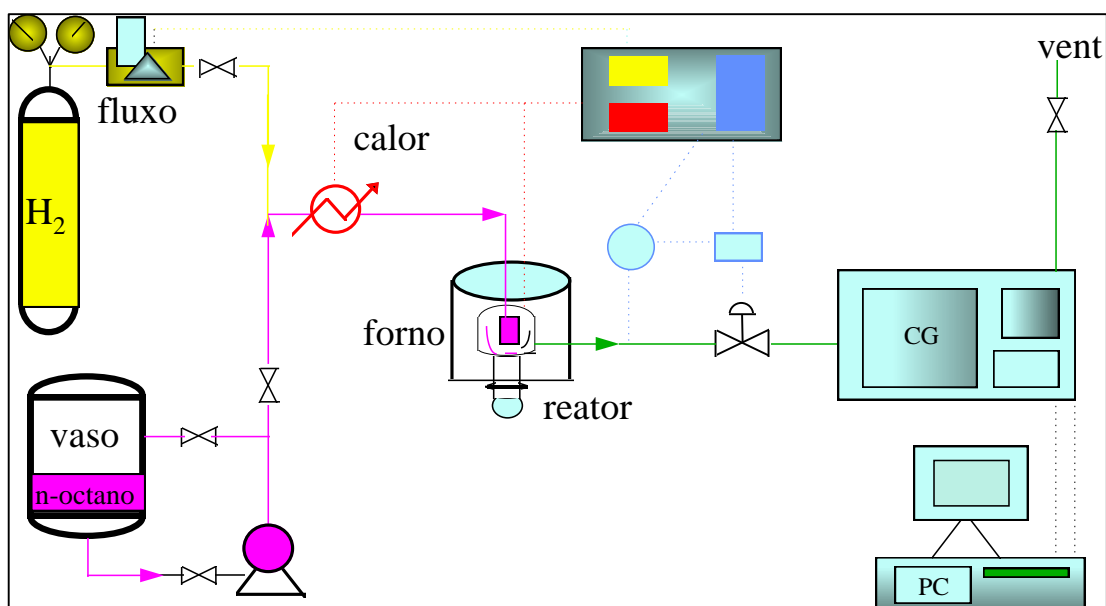
$$\begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{T_1} & \ln(T_1) & T_1 \\ 1 & \frac{1}{T_2} & \ln(T_2) & T_2 \\ 1 & \frac{1}{T_3} & \ln(T_3) & T_3 \\ 1 & \frac{1}{T_4} & \ln(T_4) & T_4 \end{bmatrix}^{-1} \cdot \begin{bmatrix} \ln(K_1) \\ \ln(K_2) \\ \ln(K_3) \\ \ln(K_4) \end{bmatrix} \quad (3.3.3)$$

Os valores dos parâmetros encontrados pelo método de sistemas lineares foram utilizados a fim de determinar se eles são confiáveis. Desta maneira foi calculado os valores de $\ln(K)$ em todas as temperaturas simuladas e, então, foi determinado o erro entre o $\ln(K)$ calculado com os parâmetros da regressão e o $\ln(K)$ determinado na simulação.

3.4 Avaliação catalítica

O catalisador foi avaliado na reação de isomerização do n-octano, em alta pressão. Os testes de avaliação catalítica foram realizados em uma unidade automatizada contendo um reator tipo Berty, de reciclo interno, que tem a vantagem de minimizar os efeitos de transporte de calor e massa no filme. Um cromatógrafo a gás, em linha, realizou a análise dos produtos e do reagente não convertido. Uma representação da unidade está apresentada na Figura 3.4.1 (PONTES, 1997).

Figura 3.4.1. – Desenho esquemático da unidade de avaliação de laboratório



Fonte: Pontes, 1997

A unidade de reação do micro reator BERTY conta com os seguintes componentes:

- Vaso de carga de 1000 mL;
- Vaso de desumidificação, recheado com zeólita 3A, de 250 mL;
- Bomba Gilson, modelo 307;
- Controlador e medidor de fluxo de massa, *Mass Flow Meter*, da Bronkhorst, modelo F-201CV-200-AAD-22-V;

- Reator de reciclo interno, tipo Berty, com controle de temperatura, rotação e pressão da AutoclaveEngineers,
- Cromatógrafo à gás Shimadzu, modelo GC-17A, com coluna Supelco Petrocol DH100 (100 m x 0,25 mm x de 0,5 µm de fase de metil silicone), nas condições descritas no método ASTM D5134, mas com hidrogênio como gás de arraste, utilizando-se detector FID.

Para se utilizar o reator é necessário que o catalisador esteja com granulometria variando 1,18mm e 0,42mm, visando evitar perdas do catalisador através das grades do cesto para as linhas de processo e assim iniciando processo de obstrução da linha de efluente do reator. Portanto, o catalisador foi granulado seguindo os passos de: prensagem do pó, transformando o catalisador numa pastilha, seguida da quebra e passagem em peneiras especificadas para resultar na granulometria desejada.

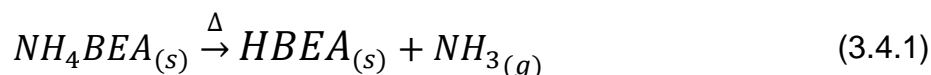
A quantidade de massa inserida no reator foi de aproximadamente 0,5 g.

Após a introdução do catalisador, o reator foi fechado e foram iniciadas as etapas de calcinação e redução realizadas *in situ*.

Por se tratar um reator de mistura perfeita, antes de qualquer procedimento, é necessário ajustar a velocidade de rotação do impelidor. Foi utilizado uma rampa de agitação de 100 rpm/min, até alcançar à rotação de 3000 rpm, esta velocidade garante a redução significativa das resistências de transferência de calor e massa no filme, além de ter sido utilizada em outros experimentos desenvolvidos neste reator com diferentes características de catalisador e moléculas na carga (MACHADO *et al.*, 2014; PADILHA *et al.*, 2004; GRAU *et al.*, 2007; HANNOUN e REGALBUTO, 1992).

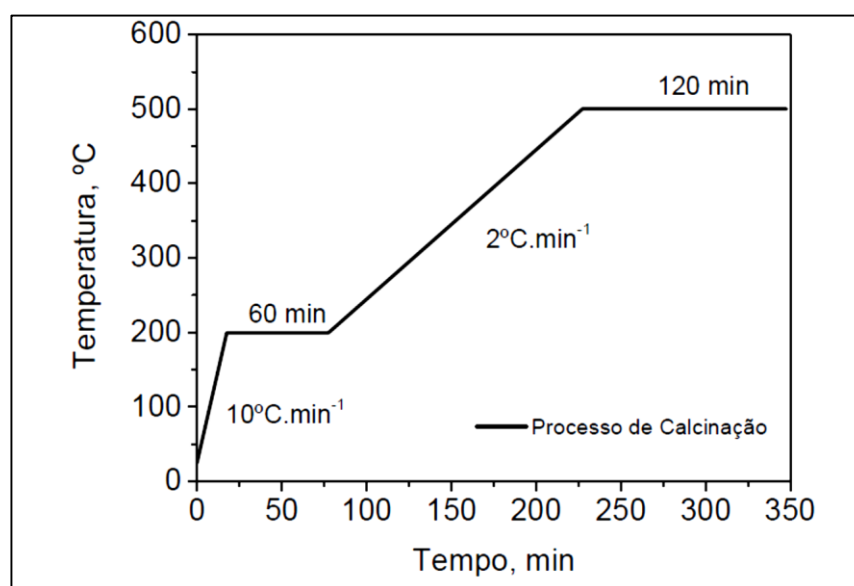
3.4.1 Calcinação

O processo de calcinação é necessário para eliminar as possíveis moléculas de água e direcionadores adsorvidos nos poros da zeólita, além dos ligantes adsorvidos aos sítios ácidos do catalisador. No caso em que a zeólita tem como ligante o íon amônio, a Equação 3.4.1, representa esta ativação.



A calcinação foi realizada em duas etapas, na primeira ocorre a dessorção de água dos poros, e na segunda ocorre liberação da amônia e formação da zeólita protônica. Estas etapas estão esquematizadas na Figura 3.4.2.

Figura 3.4.2. – Processo de calcinação



Fonte: Lima, 2008.

- Etapa I: A amostra foi aquecida até à temperatura de 200 °C, sob fluxo de nitrogênio de 100 mL/(min.g_{cat}) com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/ min, permanecendo nessa temperatura por 1 h;
- Etapa II: O gás nitrogênio foi trocado por ar comprimido mantendo-se a vazão de 100 mL/(min.g_{cat}). A amostra então foi aquecida até 500 °C a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 2 h.

Após a eliminação da água residual e do ligante, o catalisador passou pela fase de redução dos íons metálicos.

3.4.2 Redução dos íons metálicos

A redução do íon do metal foi realizada através da passagem de hidrogênio, onde acontece a reação de redução, conforme Equação 3.4.2, onde M^{2+} é o metal com valência 2+



O procedimento de redução utilizado tem sido usualmente utilizado pelo Laboratório de Catálise e Ambiente da Universidade Salvador e utilizado em diversos trabalhos desenvolvidos neste laboratório (PADILHA *et al.*, 2004; GRAU *et al.*, 2007; MACHADO *et al.*, 2014).

Devido ao processo de calcinação e ativação serem *in situ*, logo após o processo de calcinação foi realizado um resfriamento até 300°C, sob fluxo de N_2 a uma vazão de 100 mL/(min.g_{cat}). Após atingir a temperatura de 300°C, iniciou-se o fluxo de H_2 a uma vazão de 100 mL/(min.g_{cat}), permanecendo nesta temperatura e vazão durante 1h, de modo a garantir a redução de todas as formas de íons de platina presentes no catalisador.

3.4.3 Procedimento de operação reacional

Após a redução da platina a temperatura do reator é de 300 °C, a partir desta temperatura houve três procedimentos diferentes para o ajuste dela:

- Manteve-se a temperatura em 300 °C;
- Elevou-se a temperatura à uma taxa de 10 °C/min até 350 °C;
- Reduziu-se a temperatura de maneira natural até 250 °C.

A taxa de aquecimento de 10 °C/min visa a redução da desativação do catalisador por degradação térmica. Devido não haver sistema de controle de resfriamento, este foi realizado naturalmente.

Os sistemas de entrada de gás e de líquido da unidade BERTY são diferentes, sendo necessário ajuste separadamente antes de direcioná-los ao reator.

A pressão total do sistema e vazão de hidrogênio foram ajustadas através de uma válvula tipo agulha, micrométrica, na saída do reator. O ajuste foi realizado passando-se hidrogênio e ajustando a abertura da válvula, onde a vazão é verificada através de um *mass flow meter*, e conferido através da vazão de uma bolha em pipeta de 10 mL. O ajuste da vazão do líquido foi realizado em reciclo com o vaso de armazenamento de n-octano e foi verificado através do fluxo em uma pipeta graduada de 10 mL conectada ao vaso de n-octano. Além disso, o ajuste da pressão do líquido foi realizado bloqueando-se a válvula de entrada do sistema de líquido para o reator até atingir-se a pressão de descarga desejado.

Concluindo-se os ajustes de pressão e vazão do gás e do líquido, houve o direcionamento da vazão de líquido para o reator, que já estava em plena condição para reação ser iniciada.

3.4.4 Determinação dos parâmetros cinéticos da reação de isomerização e craqueamento de n-octano em reator BERTY

A definição das constantes cinéticas, são determinantes para a verificação do comportamento reação, possibilitando uma análise qualitativa e quantitativa das variações das condições impostas pelo sistema reacional.

A determinação das constantes cinéticas foi realizada utilizando os parâmetros WHSV, pressão total, relação de hidrogênio sobre n-parafina alimentada e temperatura, conforme Tabela 3.4.1, que em seguida foi efetuado cálculo para determinação dos parâmetros a serem utilizados nas Equações 2.8.3 a 2.8.5 (PONTES, 1997), para determinarmos as constantes cinéticas.

A Tabela 3.4.1, foi criada de modo a analisar os efeitos de WHSV, relação de hidrogênio, pressão e temperatura, uma a uma, em torno de um ponto central, onde é representado pelos testes 5 e 6. As análises foram realizadas verificando níveis superiores e inferiores ao ponto central, todos para 0,5 g de catalisador. Cada teste foi realizado ao menos duas vezes, de modo a ter reprodutibilidade.

Tabela 3.4.1: Parâmetros calculados para os testes de isomerização.

| Teste | PARÂMETROS CALCULADOS | | | |
|-------|-------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------|
| | WHSV (h ⁻¹) | H ₂ /nC ₈ | P (kgf/cm ²) | T (°C) |
| 1 | 4 | 6 | 15 | 300 |
| 2 | 4 | 6 | 15 | 300 |
| 3 | 8 | 6 | 15 | 300 |
| 4 | 8 | 6 | 15 | 300 |
| 5 | 6 | 6 | 15 | 300 |
| 6 | 6 | 6 | 15 | 300 |
| 7 | 6 | 9 | 15 | 300 |
| 8 | 6 | 9 | 15 | 300 |
| 9 | 6 | 9 | 15 | 300 |
| 10 | 6 | 9 | 15 | 300 |
| 11 | 6 | 3 | 15 | 300 |
| 12 | 6 | 3 | 15 | 300 |
| 13 | 6 | 6 | 20 | 300 |
| 14 | 6 | 6 | 20 | 300 |
| 15 | 6 | 6 | 10 | 300 |
| 16 | 6 | 6 | 10 | 300 |
| 17 | 6 | 6 | 15 | 250 |
| 18 | 6 | 6 | 15 | 250 |
| 19 | 6 | 6 | 15 | 350 |
| 20 | 6 | 6 | 15 | 350 |

Fonte: Desenvolvimento Próprio.

A partir dos dados da Tabela 3.4.1 e dos dados gerados após as reações pode-se determinar os parâmetros pressão de n-octano (P_{nC8}), pressão de iso-octano (P_{iC8}), pressão de hidrogênio (P_{H2}), pressão de octanos (P_{C7-}), além das taxas calculadas a partir da Equação 2.8.1, que utiliza o conceito da conversão de n-octano, para determinar posteriormente determinar os parâmetros cinéticos a partir das Equações 3.4.5 e 3.4.6.

$$-r_A = \frac{F_{A0}X_{A0}}{W} \quad (2.8.1)$$

A conversão molar (X_{A0}) foi calculada utilizando a composição molar de n-octano não reagido, presente no efluente do reator (y_{nC8}), que foi obtido através de cromatografia gasosa, conforme Equação 3.4.3.

$$X = 1 - y_{nC8} \quad (3.4.3)$$

Porém, utilizando apenas as Equações 2.8.1 e 3.4.3, obtém-se apenas a taxa de reação global. Portanto, visando determinar as taxas de reação de isomerização e de craqueamento, foi utilizada a seletividade conforme Equação 3.4.4. Esta foi utilizada para determinar as concentrações de isômeros do octano (iC_8), n-octano (nC_8) e leves totais (C_7). A seletividade foi aplicada à Equação 2.8.1, substituindo o valor da conversão, de modo a determinar as taxas das reações de isomerização (Equação 3.4.5) e de craqueamento (Equação 3.4.6). Na Equação 3.4.4, a seletividade (S) é função da composição molar (y) do grupamento de parafinas (i) e da conversão molar de n-octano (X).

$$S = \frac{y_i}{X} \quad (3.4.4)$$

$$-r_1 = \frac{F_{A0} S_{iC8}}{W} \quad (3.4.5)$$

$$-r_2 = \frac{F_{A0} S_{C7-}}{W} \quad (3.4.6)$$

Por outro lado, visando a facilidade da regressão dos dados e determinação dos parâmetros cinéticos, a partir das leis de velocidade, foi levado em consideração a seguinte equivalência, Equações 3.4.7 e 3.4.8 e substituída nas Equações 2.8.3 e 2.8.4.

$$k_1 = A_1^0 e^{\left(\frac{-E_1}{RT}\right)} \quad (3.4.7)$$

$$k_2 = A_2^0 e^{\left(\frac{-E_2}{RT}\right)} \quad (3.4.8)$$

Após a substituição das Equações 3.4.7 e 3.4.8 nas Equações 2.8.3 e 2.8.4, obteve-se as equações das taxas de reação de isomerização e craqueamento

(Equação 3.4.9 e 3.4.10, respectivamente). O termo dos sítios ativos (Equação 2.8.5) permaneceu o mesmo.

$$r_1 = k_1 \left(\frac{P_{nC8} - \frac{P_{iC8}}{K_{nC8 \rightarrow iC8}}}{\theta} \right) \quad (3.4.9)$$

$$r_2 = k_2 \left(\frac{P_{nC8} * P_{H_2}}{\theta} \right) \quad (3.4.10)$$

$$\theta = (1 + K_{nC8}P_{nC8} + K_{iC8}P_{iC8} + K_{C7-}P_{C7-})^2 \quad (2.8.5)$$

Desta forma é possível determinar parâmetros cinéticos da reação de isomerização de parafinas e assim pode-se ajustar as condições reacionais para que haja favorecimento da reação de isomerização frente ao craqueamento.

Após o levantamento de dados das reações, foi realizado uma análise de regressão através do método de mínimos quadrados, utilizando-se a ferramenta REGRESSÃO do MS Excel, para estimar a equação, foi analisado como o coeficiente de determinação do modelo (R^2), para verificar a significância da regressão. Porém, visando facilitar a regressão dos dados, as equações da taxa de isomerização e craqueamento foram ajustadas. Foi utilizado técnicas algébricas dos termos de θ e, separando as variáveis, até chegarmos numa equação linear multivariáveis, Equações 3.4.11 e 3.4.12. Os termos A_1 , B_1 , C_1 , D_1 , E_1 , F_1 , G_1 , H_1 , I_1 e J_1 são constantes que envolvem constantes cinéticas e de equilíbrio de adsorção cinéticas (Equações 3.4.15 até 3.4.24). Os termos X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 , X_8 e X_9 são as variáveis, em função das pressões parciais (Equações 3.4.25 até 3.4.33), conforme Equações 3.4.9 e 2.8.5.

$$\frac{P_{nC8} - \frac{P_{iC8}}{K_{nC8 \rightarrow iC8}}}{r_1} = Multi1 \quad (3.4.11)$$

$$Multi2 = A_1 + B_1X_1 + C_1X_2 + D_1X_3 + E_1X_4 + F_1X_5 + G_1X_6 + H_1X_7 + I_1X_8 + J_1X_9 \quad (3.4.12)$$

Similarmente pode-se determinar uma equação linear multivariáveis para a taxa de reação de craqueamento, conforme Equações 3.4.13 e 1.4.14. Os termos A_2 , B_2 , C_2 , D_2 , E_2 , F_2 , G_2 , H_2 , I_2 e J_2 são constantes que envolvem constantes cinéticas e de equilíbrio de adsorção cinéticas (Equações 3.4.15 até 3.4.24). Os termos Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 , Y_6 , Y_7 , Y_8 e Y_9 são as variáveis, em função das pressões parciais (Equações 3.4.25 até 3.4.33), conforme Equações 3.4.10 e 2.8.5.

$$\frac{P_{nC8} * P_{H_2}}{r_2} = Multi2 \quad (3.4.13)$$

$$Multi2 = A_2 + B_2Y_1 + C_2Y_2 + D_2Y_3 + E_2Y_4 + F_2Y_5 + G_2Y_6 + H_2Y_7 + I_2Y_8 + J_2Y_9 \quad (3.4.14)$$

A determinação das constantes e das variáveis são apresentadas nas Equações 3.4.15 até 3.4.33.

$$A_1 = A_2 = \frac{1}{k_1} \quad (3.4.15)$$

$$B_1 = B_2 = \frac{2K_{nC8}}{k_1} \quad (3.4.16)$$

$$C_1 = C_2 = \frac{2K_{iC8}}{k_1} \quad (3.4.17)$$

$$D_1 = D_2 = \frac{2K_{C7^-}}{k_1} \quad (3.4.18)$$

$$E_1 = E_2 = \frac{2K_{nC8}K_{iC8}}{k_1} \quad (3.4.19)$$

$$F_1 = F_2 = \frac{2K_{nC8}K_{C7^-}}{k_1} \quad (3.4.20)$$

$$G_1 = G_2 = \frac{2K_{iC8}K_{C7^-}}{k_1} \quad (3.4.21)$$

$$H_1 = H_2 = \frac{(K_{nC8})^2}{k_1} \quad (3.4.22)$$

$$I_1 = I_2 = \frac{(K_{ic8})^2}{k_1} \quad (3.4.23)$$

$$J_1 = J_2 = \frac{(K_{C7^-})^2}{k_1} \quad (3.4.24)$$

$$X_1 = Y_1 = P_{nc8} \quad (3.4.25)$$

$$X_2 = Y_2 = P_{ic8} \quad (3.4.26)$$

$$X_3 = Y_3 = P_{C7^-} \quad (3.4.27)$$

$$X_4 = Y_4 = P_{nc8}P_{ic8} \quad (3.4.28)$$

$$X_5 = Y_5 = P_{nc8}P_{C7^-} \quad (3.4.29)$$

$$X_6 = Y_6 = P_{ic8}P_{C7^-} \quad (3.4.30)$$

$$X_7 = Y_7 = (P_{nc8})^2 \quad (3.4.31)$$

$$X_8 = Y_8 = (P_{ic8})^2 \quad (3.4.32)$$

$$X_9 = Y_9 = (P_{C7^-})^2 \quad (3.4.33)$$

Na determinação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção foi realizado um cálculo algébrico entre as constantes determinadas pela regressão e os termos gerados nas Equações 3.4.15 até 3.4.24.

3.4.5 Avaliação da seletividade aos ramificados

A seletividade aos ramificados (S) foi analisado conforme Equação 3.4.4, onde as concentrações molares foram verificadas no efluente do reator, através de análise cromatográfica.

A seletividade foi analisada para as variáveis pressão e temperatura, mantendo-se constantes WHSV e relação de hidrogênio nos pontos centrais

apresentados conforme Tabela 3.4.2, e variando pressão e temperatura, uma por vez, para verificação isolada da influência destas variáveis.

Tabela 3.4.2: Condições da avaliação da seletividade

| | WHSV (h^{-1}) | H_2/nC_8 | P (kgf/cm^2) | T ($^\circ\text{C}$) |
|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|
| Seletividade X Pressão total | 6 | 6 | 20 | 300 |
| | 6 | 6 | 20 | 300 |
| | 6 | 6 | 10 | 300 |
| | 6 | 6 | 10 | 300 |
| | 6 | 6 | 15 | 300 |
| | 6 | 6 | 15 | 300 |
| Seletividade X Temperatura | 6 | 6 | 15 | 250 |
| | 6 | 6 | 15 | 250 |
| | 6 | 6 | 15 | 300 |
| | 6 | 6 | 15 | 300 |
| | 6 | 6 | 15 | 350 |
| | 6 | 6 | 15 | 350 |

Fonte: Desenvolvimento Próprio.

4 Resultados e Discussão

4.1 Preparação do Catalisador.

4.1.1 Eliminação de Al^{3+} extraestrutural

Observa-se, através da Tabela 4.1.1, que ao adicionar a solução de NH_4Cl à zeólita Beta, ocorreu uma queda no pH, indicando que houve liberação de íons H^+ .

Tabela 4.1.1: Trocas com NH_4Cl

| | Tempo de troca | pH inicial | pH final |
|----------|----------------|------------|----------|
| 1ª TROCA | 5 h | 4,50 | 4,02 |
| 2ª TROCA | 24 h | 4,36 | 4,23 |

Fonte: Desenvolvimento Próprio.

Foram realizadas duas trocas sucessivas com duração de 24 h, cada troca, procedimento semelhante já havia sido realizado por Lima (2008). Foi verificado que, com duas trocas, os íons extra reticulares eram eliminados e a alteração do pH seria menor que 10%.

Durante a troca dos cátions amônio com a zeólita $\text{NH}_4\text{-BEA}$, observou-se a liberação de íons H^+ na solução. Estes prótons possivelmente são devido à uma troca incompleta na obtenção do catalisador no processo industrial e/ou à presença de cátions Al^{3+} extrareticulares, que após adição da solução, foram hidrolisados e liberaram íons H^+ na solução.

4.1.2 Impregnação da zeólita com platina

Os resultados da análise da determinação da concentração de platina na zeólita, através de EDX, mostrou que a massa presente foi equivalente a 0,96% de platina na zeólita. Este resultado mostra que a eficiência da troca foi de 96%, resultado muito próximo do calculado, indicando uma boa troca iônica, e bastante próxima da eficiência encontrada por Lima (2008), que conseguiu 97,8% de eficiência de troca.

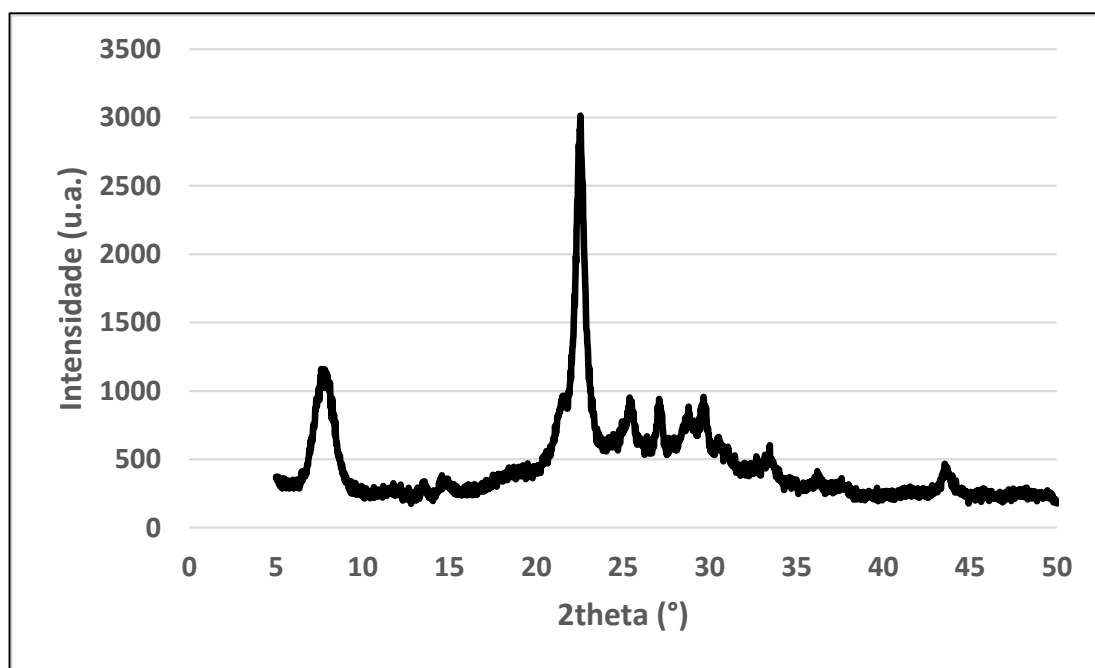
4.2 Caracterização do catalisador

4.2.1 Difração de Raios X

O difratograma apresentado na Figura 4.2.1, exibe os picos mais intensos de difração na região 2θ compreendida entre 20 e 32°, confirmando a estrutura BEA da zeólita (HIGGINS *et al.*, 1989).

Através da Equação de Scherrer, mostrada no item 3.2.1, determinou-se o diâmetro médio dos cristais. Foi utilizado a largura à meia altura do pico mais intenso de $2\theta = 22,4^\circ$ relativo às amostras e largura à meia altura relativa ao padrão de Br = $0,19^\circ$. O valor obtido foi de 14 nm, que está de acordo com Lima (2011), que obteve mesmo resultado para a zeólita $\text{NH}_4\text{-BEA}$, de mesmo fabricante e lote utilizado nos experimentos e também de acordo com os dados obtidos por Camblor, Corma e Valencia (1998) com diâmetro médio dos cristalitos entre 15 e 20 nm. Caracteriza-se, então, o material como nanocristalino, devido o diâmetro médio dos cristais serem menores que 100 nm (IZA, 2014).

Figura 4.2.1. – Difratograma $\text{NH}_4\text{-BEA}$

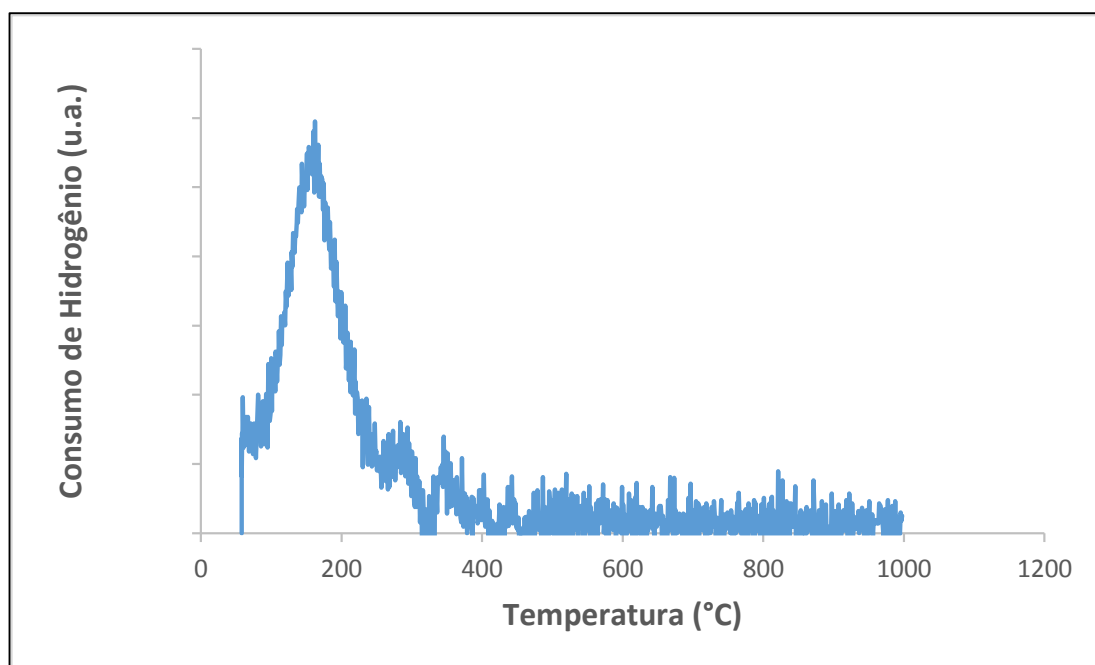


Fonte: Desenvolvimento Próprio.

4.2.2 Redução à temperatura programada - TPR

A Figura 4.2.2 apresenta o perfil de redução à temperatura programada obtido com o catalisador Pt/H-BEA. Há apenas um pico característico em 160 °C, que representa a redução de íons Pt^{2+} ligados aos ânions aluminatos, AlO^4 , que são facilmente reduzidos (LIMA, 2008). Conforme análise do perfil de redução, conclui-se que não há outra forma de interação entre os íons Pt^{2+} presentes na zeólita.

Figura 4.2.2. – TPR da zeólita Pt/H-BEA

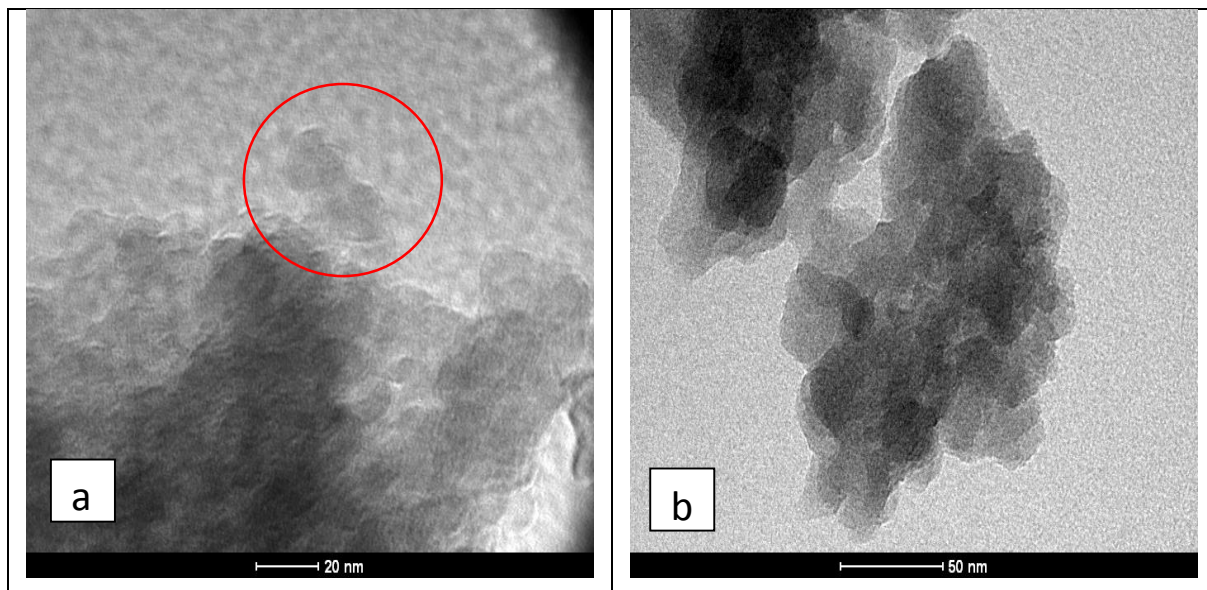


Fonte: Desenvolvimento Próprio.

4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão em alta definição

A micrografia de HRTEM está apresentada na Figura 4.2.3a, observa-se que as partículas são formadas por cristais na ordem de 20 nm. Este tamanho está dentro da faixa dos cristais observados por Lima *et al.* (2011) e Cambor, Corma e Valencia (1998), os quais determinaram mesma ordem de grandeza para os tamanhos dos cristais de zeólita beta com razão Si/Al igual a 9. Esta micrografia (Figura 4.2.3a) confirma a estimativa realizada com a equação de Scherrer, que apresentou tamanho de cristal de 14 nm. A Figura 4.2.3b apresenta o tamanho de um dos grãos formados.

Figura 4.2.3 a,b. – Micrografias (a) do cristal e (b) do grão da zeólita.



Fonte: Desenvolvimento Próprio.

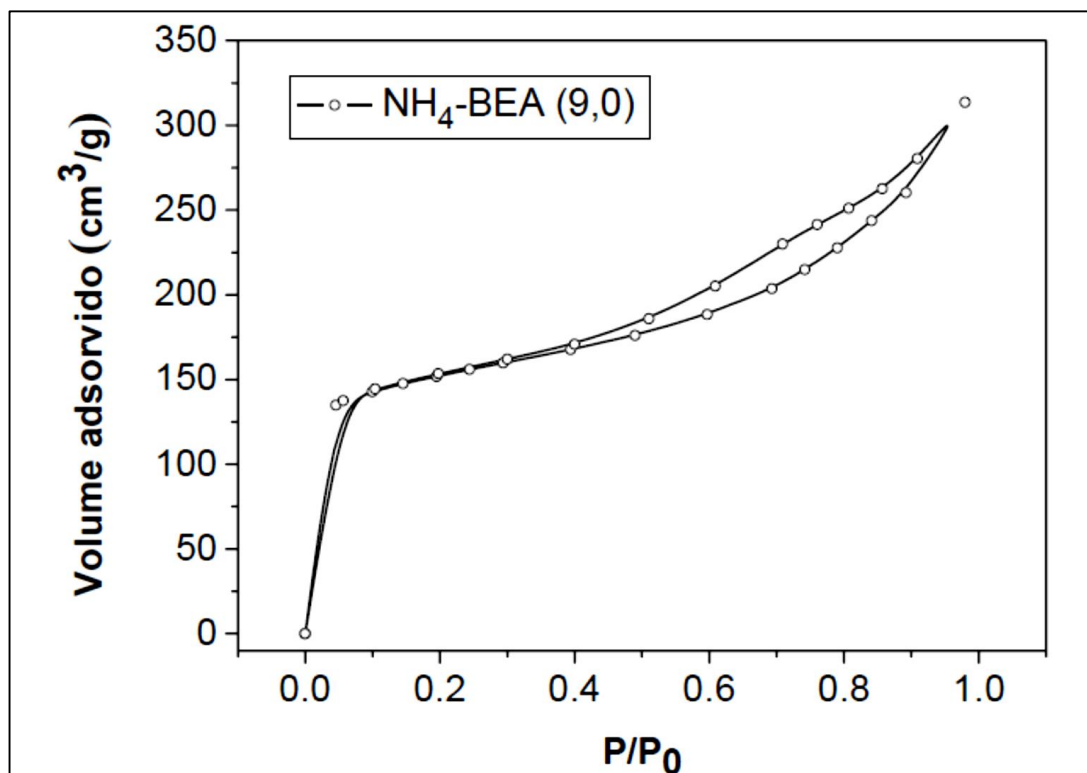
Por outro lado, a estimativa da razão Si/Al foi realizada por cinco réplicas durante as tentativas de capturar alguma imagem representável e a média da razão Si/Al foi igual à 8,99, confirmando aos laudos apresentados pelo fornecedor do catalisador NH₄-BEA, lote CP814. Este valor está próximo ao valor determinado por Lima (2008), que utilizou ressonância magnética nuclear de ²⁹Si e ²⁷Al, para determinar a razão Si/Al_{REDE}, da zeólita BEA de mesmo fornecedor e lote, observando um valor de 9,6.

Além disso, devido a análise da razão Si/Al apresentar valor próximo do valor Si/Al_{GLOBAL} fornecido pelo fabricante, mostra que a maioria dos Al presentes da zeólita estão na rede cristalina da zeólita BEA.

4.2.4 Análise Textural por Fisissorção de Nitrogênio

Observou-se que as isotermas da zeólita Beta, apresentada na Figura 4.2.4, corresponde a uma isoterma de zeólita com cristalitos muito pequenos, apresentaram patamares de P/P₀ entre 0,05 e 0,40 e depois um ramo de histerese, típico de mesoporos, supõe que isto acontece devido aos espaços entre os cristalitos, uma vez que a zeólita Beta não possui mesoporos (LIMA *et al.*, 2011). Além de apresentar área superficial externa de 214,4 m²/g e volume de microporos de 0,14 cm³/g.

Figura 4.2.4. – Isoterma de adsorção de nitrogênio da zeólita NH₄-BEA.

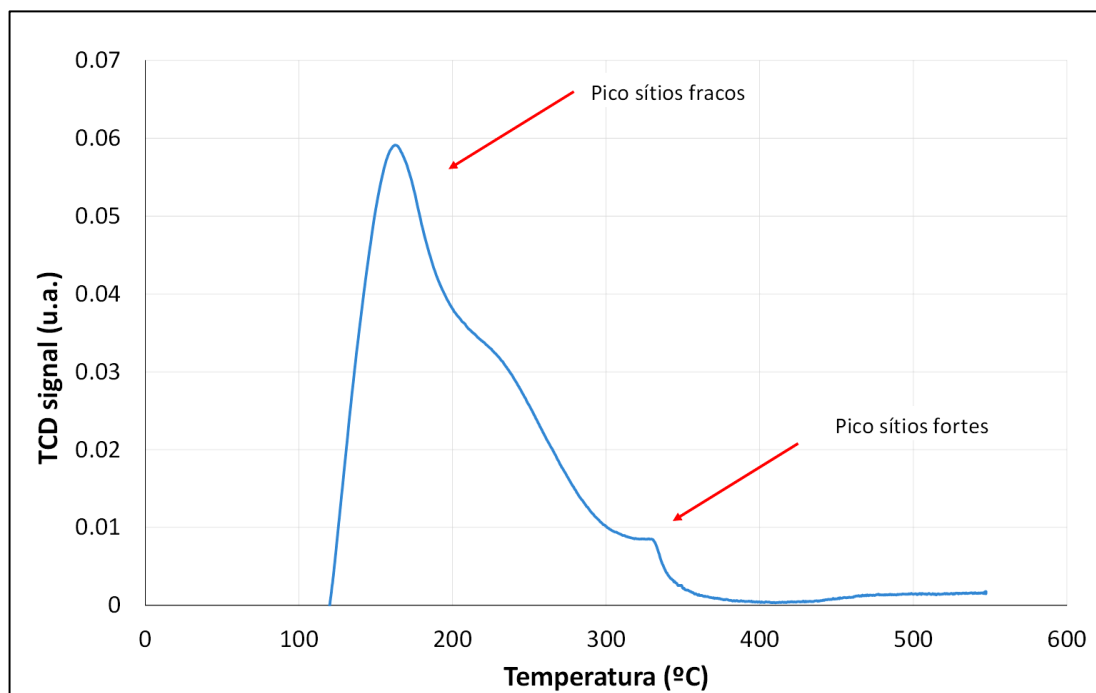


Fonte: Lima, 2008.

4.2.5 Determinação da Acidez

A análise de TPD apresentou dois picos característicos, um a 160 °C e outro a 320 °C (Figura 4.2.5). A integração da área foi realizada no equipamento e determinou que o volume de amônia é de 31,9347 cm³/g_{cat}. Aplicando a equação dos gases ideais, considerando CNTP obtém-se a quantidade de NH₃ é 1,4255 mmol/g_{cat}. Como cada mol de NH₃ é adsorvido por um mol de alumínio, que é o sítio ácido, e no catalisador H-BEA com razão Si/Al igual a 9, temos 1,6445 mmol de Al/g_{cat}, assim sabemos dos átomos de alumínio presentes no catalisador 86,68% refere-se a sítios ácidos.

Através de ferramenta de integração em software comercial, verificou-se que dentre os dois picos característicos apresentados no gráfico a área de sítios ácidos fracos equivale a 7,5471, e que 2,6667 equivale à área dos sítios ácidos fortes. A área total do gráfico é 10,2138, desta forma podemos inferir que 73,89% dos sítios ácidos são fracos e que 26,11% são fortes.

Figura 4.2.5. – TPD de Amônia no catalisador NH₄-BEA

Fonte: Desenvolvimento Próprio.

4.3 Avaliação termodinâmica do equilíbrio da reação

Após a simulação do equilíbrio químico, foram geradas a composição de iso-octanos e n-octano no equilíbrio, bem como a constante de equilíbrio termodinâmico, K, apresentadas na Tabela 4.3.1.

Tabela 4.3.1: Composição no equilíbrio e constante de equilíbrio em função da temperatura.

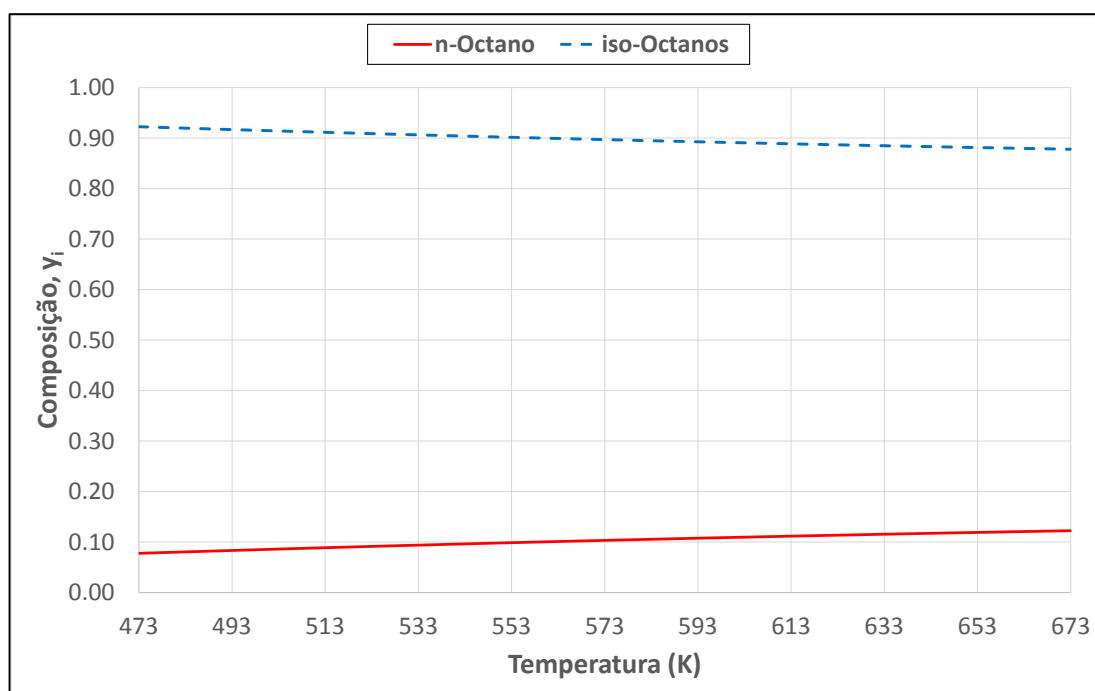
| Temperatura (K) | iso-octano | n-octano | K_{sim} |
|-----------------|------------|----------|-----------|
| 473 | 0,9224 | 0,0776 | 11,8921 |
| 483 | 0,9195 | 0,0805 | 11,4280 |
| 493 | 0,9167 | 0,0833 | 11,0069 |
| 503 | 0,9140 | 0,0860 | 10,6236 |
| 513 | 0,9113 | 0,0887 | 10,2734 |
| 523 | 0,9087 | 0,0913 | 9,9526 |
| 533 | 0,9062 | 0,0938 | 9,6577 |
| 543 | 0,9037 | 0,0963 | 9,3860 |
| 553 | 0,9013 | 0,0987 | 9,1350 |
| 563 | 0,8990 | 0,1010 | 8,9026 |
| 573 | 0,8968 | 0,1032 | 8,6868 |
| 583 | 0,8946 | 0,1054 | 8,4862 |
| 593 | 0,8925 | 0,1075 | 8,2991 |
| 603 | 0,8904 | 0,1096 | 8,1245 |
| 613 | 0,8884 | 0,1116 | 7,9612 |
| 623 | 0,8865 | 0,1135 | 7,8082 |
| 633 | 0,8846 | 0,1154 | 7,6646 |
| 643 | 0,8828 | 0,1172 | 7,5297 |
| 653 | 0,8810 | 0,1190 | 7,4027 |
| 663 | 0,8793 | 0,1207 | 7,2831 |
| 673 | 0,8776 | 0,1224 | 7,1703 |

Fonte: Desenvolvimento Próprio.

Pode-se perceber, através dos dados gerados, que o equilíbrio é desfavorecido com o aumento da temperatura da reação, indicando que em temperaturas mais baixas, a reação de isomerização é favorecida

termodinamicamente. Um ponto positivo de se usar menores temperaturas é que além do favorecimento aos isômeros as reações de craqueamento serão reduzidas, pois à menores temperaturas a atividade do catalisador é reduzida (DELDARI, 2005; CHICA e CORMA, 2007). É apresentada na Figura 4.3.1 a variação da composição de n-octanos e iso-octanos em função da temperatura.

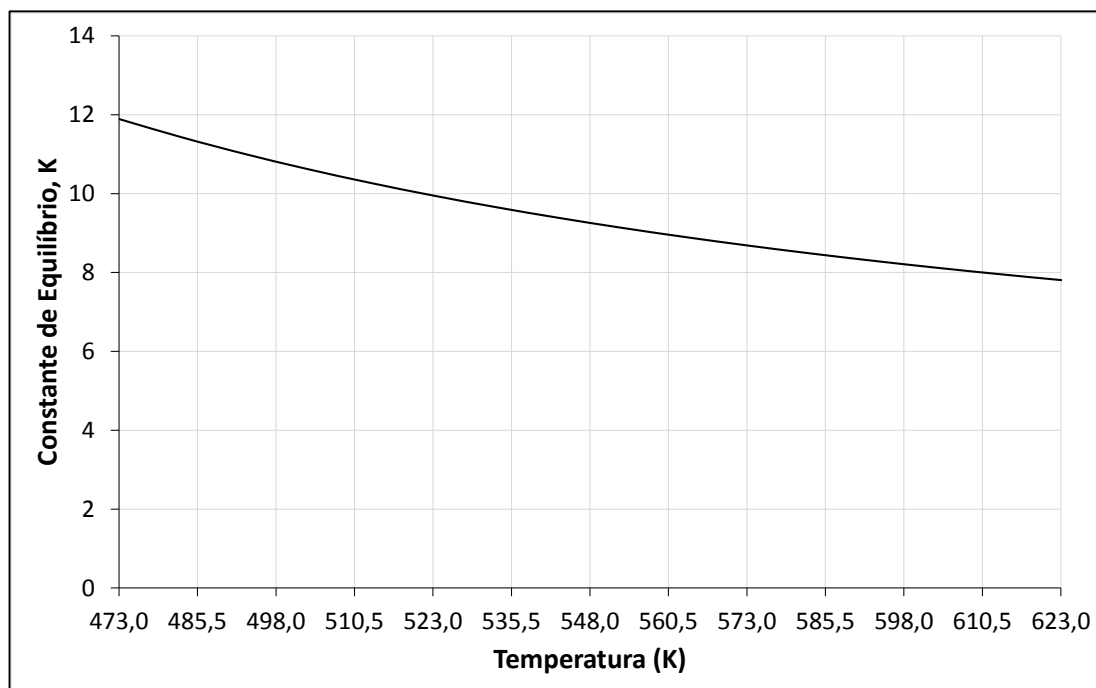
Figura 4.3.1. – Variação da composição dos iso-octanos e n-octano em função da temperatura.



Fonte: Desenvolvimento Próprio.

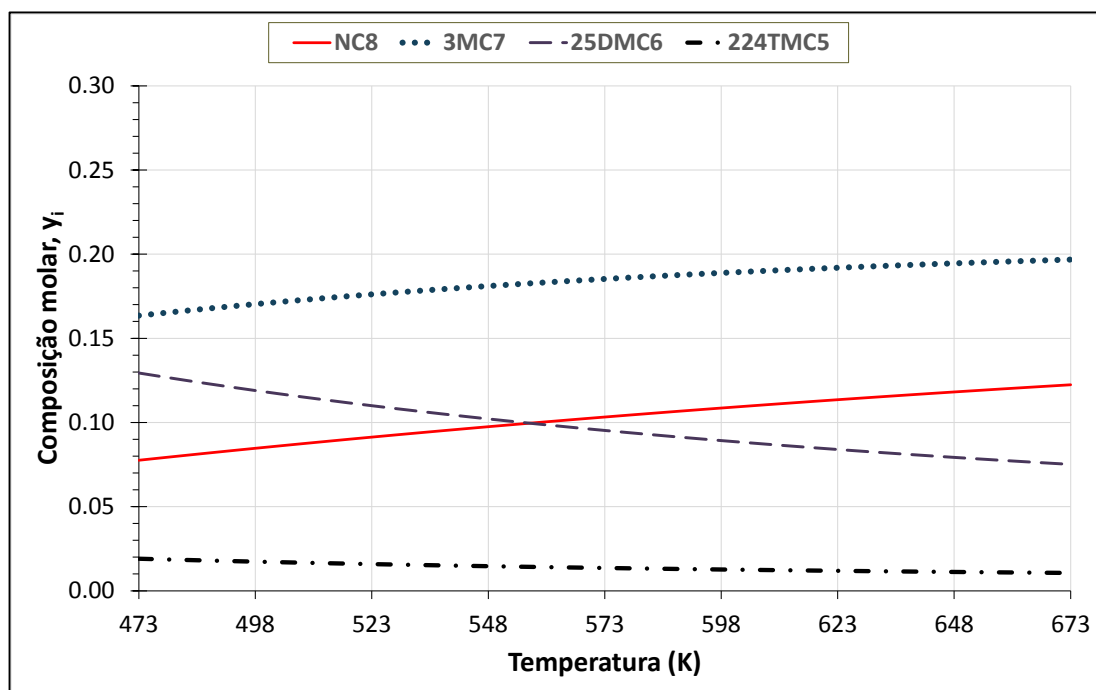
Na Figura 4.3.2 é mostrada a representação gráfica da variação da constante de equilíbrio com a temperatura, através da simulação no Aspen plus. A constante de equilíbrio, K , sofre redução com o aumento da temperatura, que é o comportamento esperado, uma vez que a concentração dos produtos, iso-octanos, também sofre redução, conforme análise da Figura 4.3.1. Outra análise termodinâmica é explicada pelo calor da reação, por ser uma reação exotérmica, quando há aumento da temperatura a concentração do produto é reduzida. A Figura 4.3.3 apresenta a variação da composição de equilíbrio dos principais isômeros, mono-ramificados, di-ramificados e tri-ramificados, além do n-octano. É possível perceber que quanto mais ramificações, menores são as concentrações no equilíbrio, indicando o desfavorecimento da termodinâmica de produzir compostos com multi-ramificações.

Figura 4.3.2. – Variação da constante de equilíbrio com temperatura.



Fonte: Desenvolvimento Próprio.

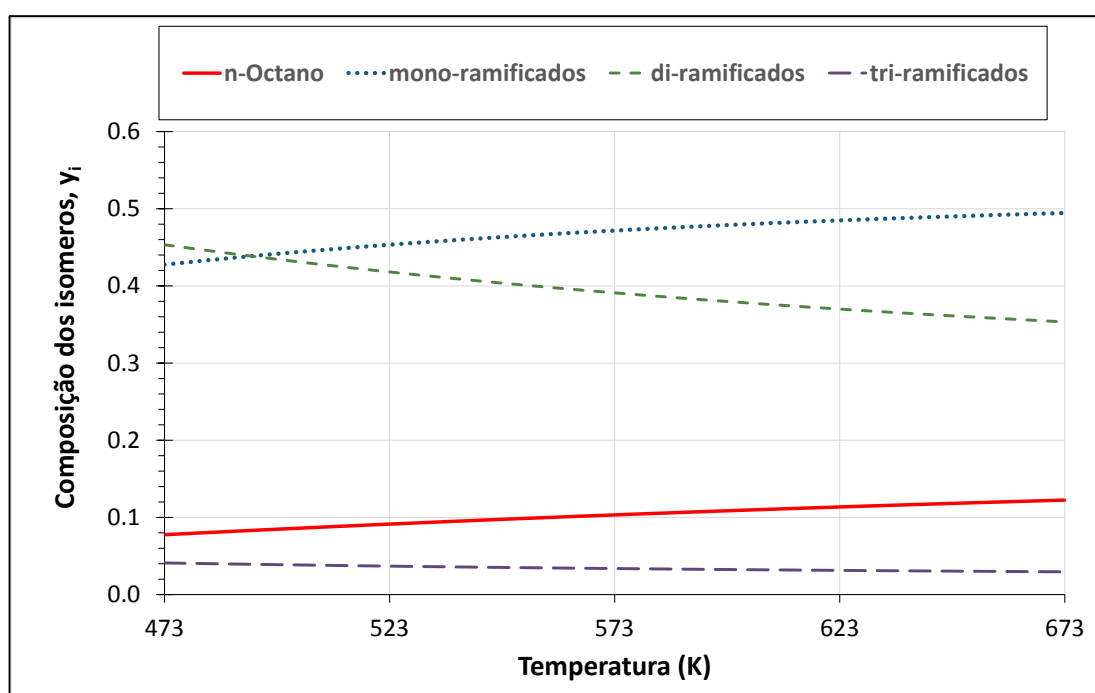
Figura 4.3.3. – Variação da fração molar dos principais isômeros de C₈ com a temperatura.



Fonte: Desenvolvimento Próprio.

Analisando a Figura 4.3.4, nota-se que os isômeros tri-ramificados são desfavorecidos pela termodinâmica, porém é possível produzir parafinas com uma ou duas ramificações, observação também constatada por Chica e Corma (1999), quando realizou estudo termodinâmico da isomerização de n-heptano. Desta forma fica evidente que há um desfavorecimento termodinâmico quanto a produção do iso-octano.

Figura 4.3.4. – Distribuição termodinâmica do octano.



Fonte: Desenvolvimento Próprio.

A determinação dos parâmetros da Equação 2.3.15, foi realizada através de regressão linear dos dados da Tabela 4.3.1, gerando uma boa aproximação dos dados, os parâmetros da regressão são apresentados na Tabela 4.3.2.

Tabela 4.3.2: Parâmetros da regressão dos dados da Equação 2.3.15.

| Parâmetros | |
|------------|-----------|
| A | -20,5101 |
| B | 2013,5404 |
| C | 3,1800 |
| D | -0,0018 |

Fonte: Desenvolvimento Próprio.

De acordo com a correlação da equação, o parâmetro B, está relacionado à entalpia de formação dos isômeros. Desta forma, é possível determinar o calor envolvido através da Equação 2.3.14 e Equação 2.3.15, e determina-se a Equação 4.3.1, e por consequência a entalpia de formação $\Delta H_0 = - 16 \times 10^3 \text{ J/mol}$.

$$\frac{-\Delta H_0}{RT} = B \frac{1}{T} \quad (4.3.1)$$

4.4 Avaliação catalítica

4.4.1 Determinação dos parâmetros cinéticos

Durante a execução dos experimentos, foram registrados os valores das vazões, pressões e temperatura, com base nos parâmetros WHSV, massa de catalisador, H_2/nC_8 , pressão e temperatura, estimados na Tabela 3.4.1. Estes parâmetros estão apresentados na Tabela 4.4.1, bem como as taxas de isomerização (r_1) e craqueamento (r_2), que foram calculadas através da equação de projeto do reator (Equação 2.8.1) e das seletividades aos isômeros (S_i) e aos craqueados (S_c), calculados a partir da Equação 3.4.4.

Tabela 4.4.1: Parâmetros utilizados nas determinações das constantes cinéticas

| Teste | r_1 | r_2 | P_{H_2} | P_{nC_8} | P_{iC_8} | P_{C_8-} | S_i | S_c |
|-------|-------|-------|-----------|------------|------------|------------|-------|-------|
| 1 | 0,00 | 35,09 | 12,794 | 0,075 | 0,000 | 2,131 | 0,00 | 1,00 |
| 2 | 0,00 | 35,09 | 12,793 | 0,167 | 0,000 | 2,040 | 0,00 | 1,00 |
| 3 | 0,78 | 69,29 | 12,858 | 1,341 | 0,009 | 0,791 | 0,01 | 0,99 |
| 4 | 0,54 | 69,53 | 12,858 | 1,406 | 0,006 | 0,730 | 0,01 | 0,99 |
| 5 | 0,00 | 52,63 | 12,935 | 0,343 | 0,000 | 1,723 | 0,00 | 1,00 |
| 6 | 0,00 | 52,63 | 12,935 | 0,355 | 0,000 | 1,711 | 0,00 | 1,00 |
| 7 | 0,00 | 52,63 | 13,437 | 0,277 | 0,000 | 1,286 | 0,00 | 1,00 |
| 8 | 0,00 | 52,63 | 13,446 | 0,309 | 0,000 | 1,245 | 0,00 | 1,00 |
| 9 | 0,00 | 52,63 | 13,521 | 0,298 | 0,000 | 1,181 | 0,00 | 1,00 |
| 10 | 0,00 | 52,63 | 13,329 | 0,362 | 0,000 | 1,309 | 0,00 | 1,00 |
| 11 | 0,00 | 52,63 | 11,111 | 0,116 | 0,000 | 3,772 | 0,00 | 1,00 |
| 12 | 0,01 | 52,62 | 11,239 | 0,209 | 0,001 | 3,551 | 0,00 | 1,00 |
| 13 | 0,00 | 52,63 | 16,968 | 0,153 | 0,000 | 2,880 | 0,00 | 1,00 |
| 14 | 0,00 | 52,63 | 17,014 | 0,167 | 0,000 | 2,820 | 0,00 | 1,00 |
| 15 | 0,11 | 52,52 | 8,473 | 0,531 | 0,002 | 0,994 | 0,00 | 1,00 |
| 16 | 0,27 | 52,36 | 8,424 | 0,652 | 0,005 | 0,919 | 0,01 | 0,99 |
| 17 | 3,80 | 48,83 | 12,872 | 0,501 | 0,118 | 1,510 | 0,07 | 0,93 |
| 18 | 3,86 | 48,78 | 12,890 | 0,479 | 0,119 | 1,511 | 0,07 | 0,93 |
| 19 | 0,00 | 52,63 | 12,642 | 0,255 | 0,000 | 2,103 | 0,00 | 1,00 |
| 20 | 0,00 | 52,63 | 12,920 | 0,126 | 0,000 | 1,954 | 0,00 | 1,00 |

Fonte: Desenvolvimento Próprio.

A determinação dos parâmetros cinéticos das reações de isomerização e craqueamento foram determinados através do modelo de Pontes (1997), utilizando a ferramenta REGRESSÃO do MS Excel aplicado às Equações 3.4.15 a 3.4.33.

- **Determinação dos parâmetros cinéticos da isomerização**

Foi realizada a regressão dos dados para determinação dos parâmetros cinéticos da isomerização, com base na Tabela 4.4.1, das condições dos testes realizados.

Os coeficientes gerados na regressão dos dados estão apresentados na Tabela 4.4.2, conforme Equações 3.4.15 até 3.4.24. O valor encontrado de R^2 para isomerização é significativamente alto, apresentando 94,44% da variação total em torno da média é explicada pela regressão.

Tabela 4.4.2: Dados gerados pela regressão da isomerização

| | <i>Coeficientes</i> |
|----------------|---------------------|
| A ₁ | -18,87 |
| B ₁ | 58,64 |
| C ₁ | 862,41 |
| D ₁ | 12,61 |
| E ₁ | 2438,68 |
| F ₁ | -25,01 |
| G ₁ | -4247,72 |
| H ₁ | -29,18 |
| I ₁ | 36812,27 |
| J ₁ | -1,73 |

Fonte: Desenvolvimento Próprio.

Considerando o R^2 alto, não há necessidade de ajuste da equação e, portanto, pode-se considerar os coeficientes significativos. Após aplicação dos coeficientes às Equações 3.4.15 até 3.4.24, determinou-se os parâmetros cinéticos da isomerização, k_1 , K_{nC8} , K_{iC8} e K_{C7-} , conforme apresentados a seguir.

$$k_1 = 0,053 \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{h} \cdot \left(\frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2}\right)} \right] :$$

Constante cinética da reação de isomerização.

$$K_{nC_8} = 1,55 :$$

Constante de equilíbrio de adsorção n-octano/zeólita.

$$K_{iC_8} = 22,85$$

Constante de equilíbrio de adsorção iso-octanos/zeólita.

$$K_{C_7-} = 0,33 :$$

Constante de equilíbrio de adsorção leves/zeólita.

- **Determinação dos parâmetros cinéticos do craqueamento**

Seguindo análise similar ao tratamento utilizado na determinação dos parâmetros cinéticos da isomerização, após regressão dos dados verificou-se o coeficiente de determinação do modelo, R^2 , e gerou-se os coeficientes da regressão (Tabela 4.4.3).

O coeficiente de determinação do modelo, R^2 , determinado foi alto, apresentando 80,54% da variação total em torno da média sendo explicada pela regressão.

Tabela 4.4.3: Dados gerados pela regressão da isomerização

| | <i>Coefficientes</i> |
|----------------|----------------------|
| A ₂ | -18,87 |
| B ₂ | 58,64 |
| C ₂ | 862,41 |
| D ₂ | 12,61 |
| E ₂ | 2438,68 |
| F ₂ | -25,01 |
| G ₂ | -4247,73 |
| H ₂ | -29,18 |
| I ₂ | 36812,27 |
| J ₂ | -1,73 |

Fonte: Desenvolvimento Próprio.

Através da análise aritmética dos valores apresentados na regressão, com as Equações 3.4.15 à 3.4.24, e considerando os valores já estabelecidos de K_{nC8} , K_{iC8} e K_{C7-} , pode-se determinar o valor da constante cinética da reação de craqueamento (k_2), conforme apresentado abaixo.

$$k_2 = 21,65 \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{h} \cdot \frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2}} \right]; \quad \text{Constante cinética da reação de craqueamento.}$$

4.4.2 Avaliação da seletividade aos ramificados

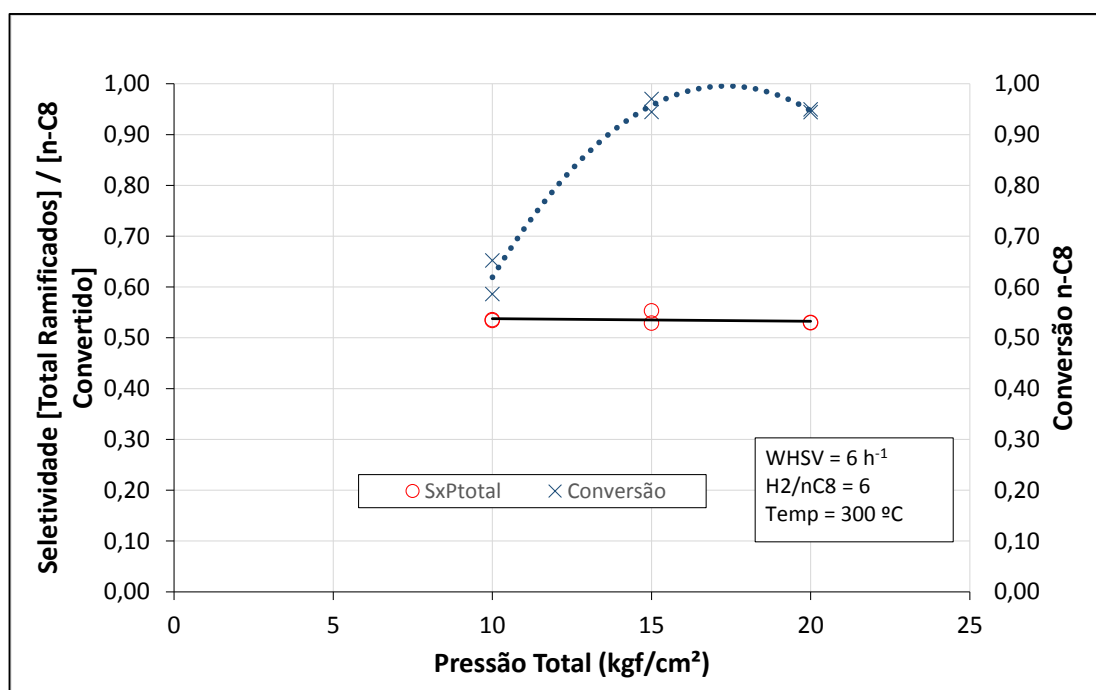
A análise da seletividade aos ramificados é importante, pois são os ramificados que irão gerar a octanagem necessária para a gasolina. Neste caso foram analisadas isoladamente o comportamento da seletividade com a variação da pressão total (Figura 4.4.1) e, em seguida, a variação da seletividade com a temperatura do sistema reacional (Figura 4.4.4).

A partir de análise da Figura 4.4.1, é possível perceber que nas faixas entre 10 e 20 kgf/cm², não há variação significativa da seletividade, permanecendo praticamente a mesma, cerca de 55%. Isto indica que a seletividade é independente da pressão total do sistema na faixa avaliada. Este comportamento poderia ser o efeito

conjunto das pressões parciais de n-octano e hidrogênio (Figuras 4.4.2 e 4.4.3), porém ao analisar as variações das pressões parciais, percebeu-se que a pressão não é significativa para o resultado da seletividade.

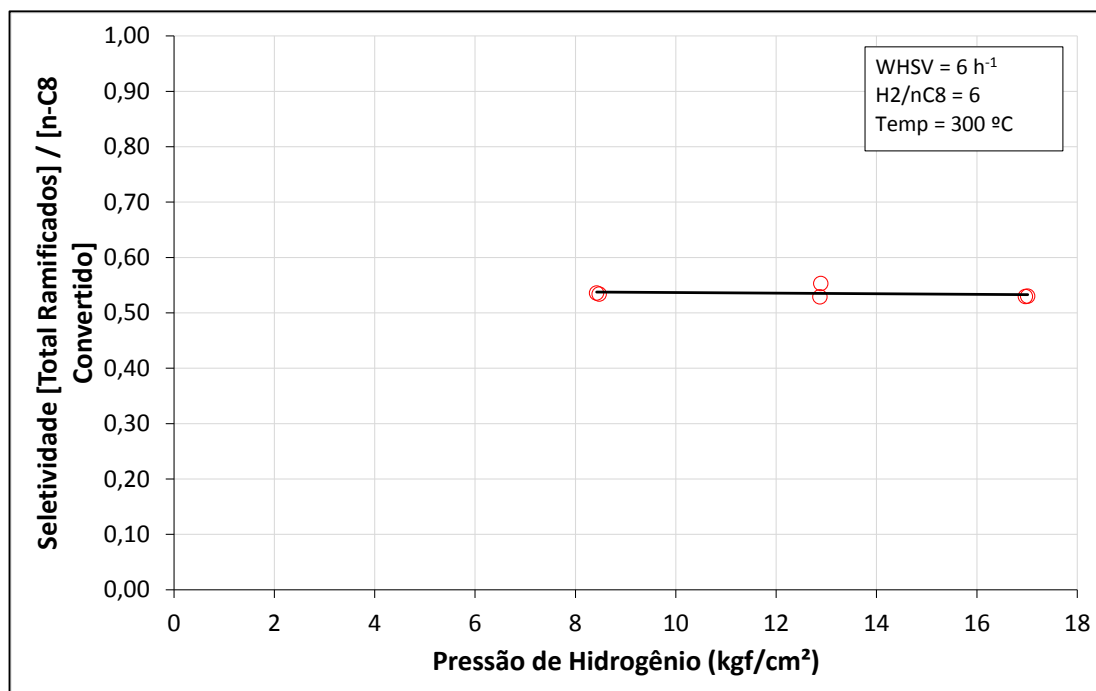
Por outro lado, a análise da conversão frente a pressão é altamente influenciada, indicando um máximo em torno de 17 kgf/cm². Este efeito indica um total de ramificados significativamente superior às pressões mais altas, aumentando a conversão em torno de 30% para 45%.

Figura 4.4.1. – Variação da Seletividade com a variação da pressão total



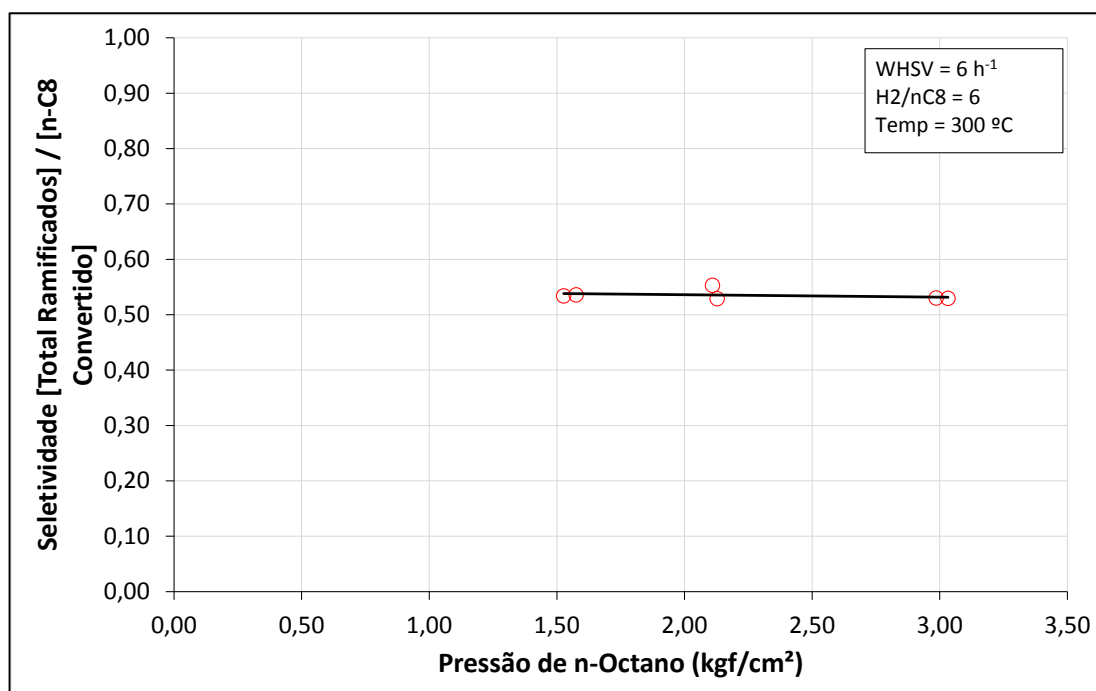
Fonte: Desenvolvimento Próprio.

Figura 4.4.2. – Variação da Seletividade com a variação da pressão de hidrogênio



Fonte: Desenvolvimento Próprio.

Figura 4.4.3. – Variação da Seletividade com a variação da pressão de n-octano

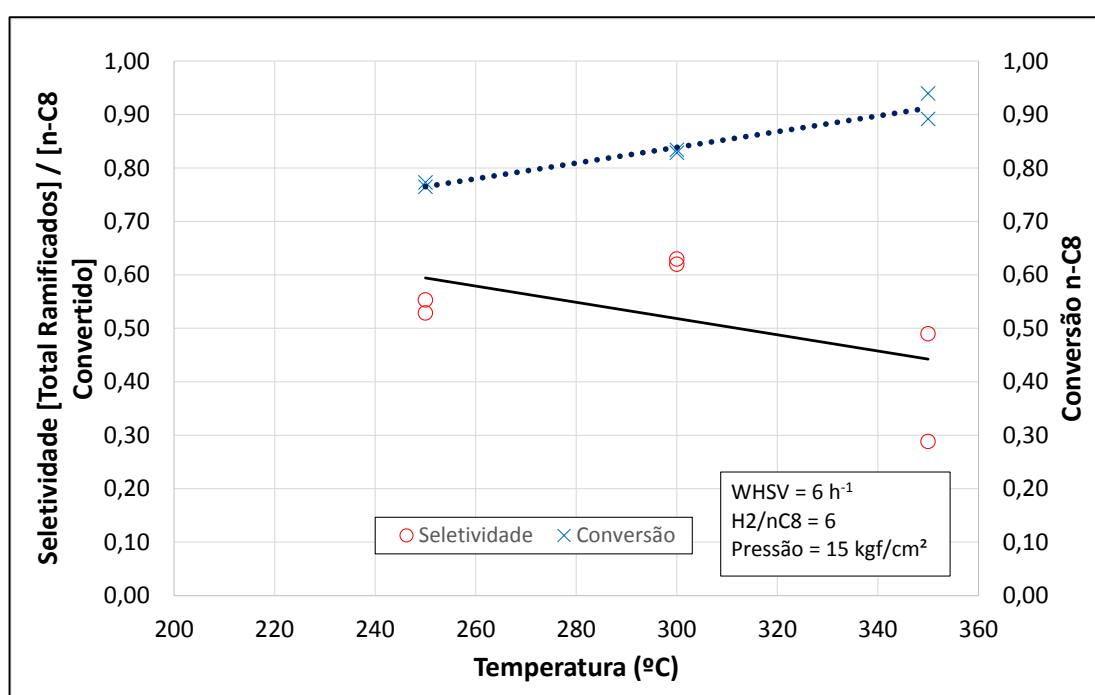


Fonte: Desenvolvimento Próprio.

Por outro lado, quando se analisa o comportamento da seletividade aos ramificados frente a variação da temperatura (Figura 4.4.4), percebe-se que apesar

da conversão aumentar diretamente com a temperatura, o efeito da temperatura à seletividade é inverso e a geração de ramificados fica prejudicada. O impacto do aumento da temperatura após levar em conta a conversão e a seletividade indica uma redução de maneira geral da formação de produtos ramificados, cerca de 45 % à 250 °C reduzida para cerca de 40% à 350 °C, indicando que o processo de isomerização é mais eficiente à temperaturas mais brandas (AL-KANDARI, AL-KHARAFI e KATRIB, 2010).

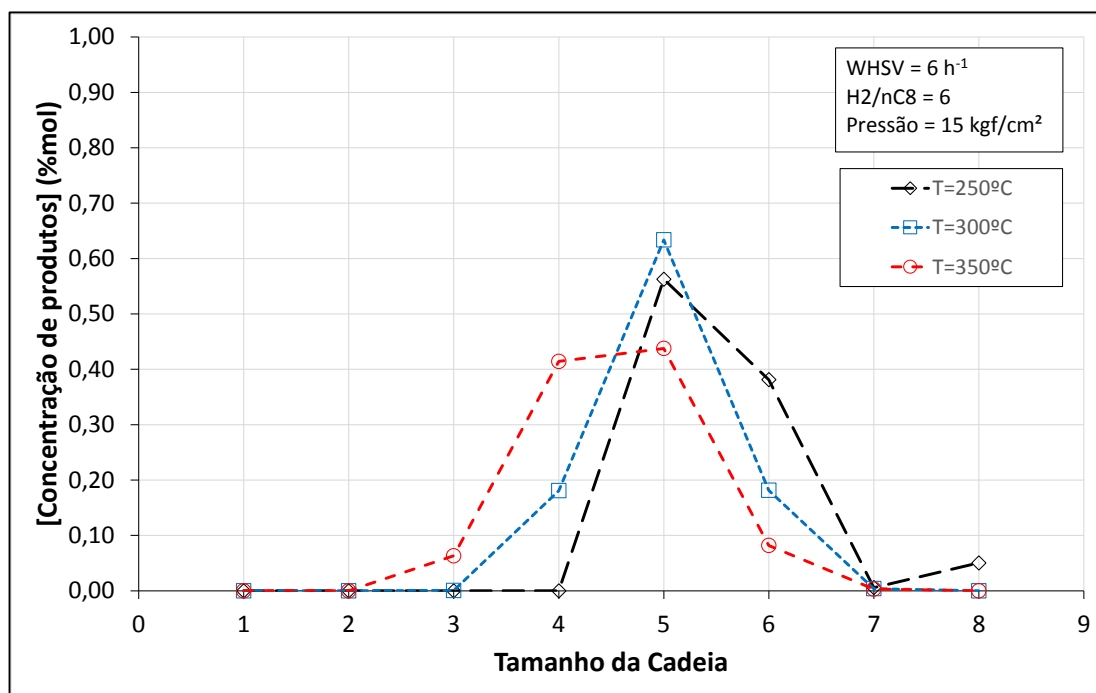
Figura 4.4.4. – Variação da Seletividade com a variação da temperatura



Fonte: Desenvolvimento Próprio.

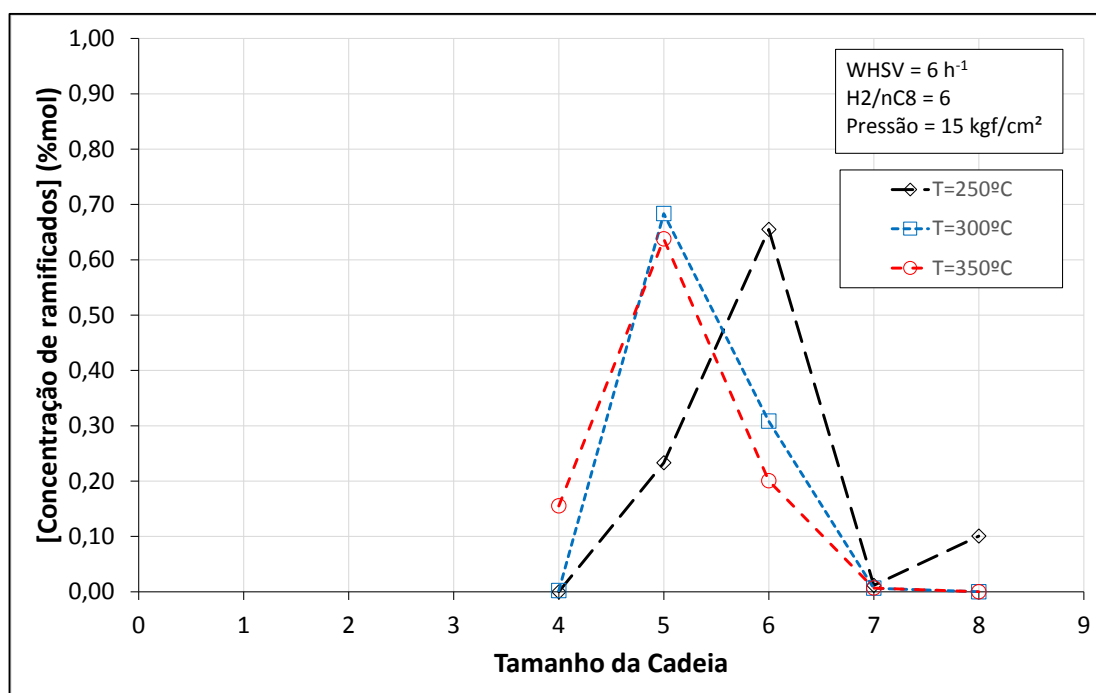
Analisando as Figuras 4.4.5 e 4.4.6 é possível visualizar a distribuição do tamanho de cadeia formados na reação. Há maior concentração nos pentanos, independente da temperatura, indicando que possivelmente o catalisador ainda é bastante ácido e, portanto, deveríamos controlar a acidez de alguma maneira. Por outro lado, há um fenômeno interessante a ser analisado, que é a formação de iso-octanos à temperatura de 250 °C, indicando que nesta temperatura, o craqueamento não é mais tão predominante quanto nas temperaturas de 300 e 350 °C, onde não há formação de iso-octanos, além de gerar mais produtos leves propano e butanos à temperaturas maiores.

Figura 4.4.5. – Distribuição de pesos moleculares dos produtos totais (ramificados + lineares) em diversas temperaturas de corrida.



Fonte: Desenvolvimento Próprio.

Figura 4.4.6. – Distribuição de pesos moleculares dos produtos ramificados em diversas temperaturas de corrida.



Fonte: Desenvolvimento Próprio.

No caso de reações à temperaturas mais baixas, como 250 °C, a maior vantagem é a formação de iso-octanos, que é um indicativo de qual melhor temperatura devemos operar uma reação para que possamos gerar iso-octanos, favorecendo a reação de isomerização em detrimento da reação de craqueamento.

Numa visão geral, o efeito da temperatura sobre a seletividade aos ramificados na reação de isomerização de n-octano sobre zeólita beta, ficou evidente que à temperaturas mais brandas, a geração total de produtos ramificados é maior, contribuindo para a octanagem do *pool* da gasolina. Outra inferência importante é sobre o equilíbrio das reações de isomerização e craqueamento, quanto menor a temperatura, menor são os produtos do craqueamento, indicando melhores condições à reação de isomerização.

5 Conclusões

A preparação do catalisador através do método de troca iônica apresentou bons resultados, indicando 96% de eficiência de troca, evidenciado por FRX, apresentando um catalisador Pt/H-BEA com 0,96% de platina m/m. As fases polimorfo A e polimorfo B, da zeólita beta foram mantidas conforme indicou o DRX. Os sítios metálicos foram caracterizados por estarem ligados aos ânions aluminatos, indicado pelo TPR. O formato do cristalito foi mantido conforme análise em HRTEM, mantendo cristais entre 20 e 30 nm. O volume de microporos foi de $0,14 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$, enquanto a área superficial externa foi de $214,4 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$. A concentração de sítios ácidos foi de $1,4255 \text{ mmol}/\text{g}_{\text{cat}}$ de NH_3 , sendo 73,89% deles caracterizados como sítios ácidos fracos e 26,11% sítios ácidos fortes.

A análise termodinâmica do equilíbrio químico da reação de isomerização do n-octano indicou um desfavorecimento da formação de isômeros tri-ramificados, indicando a dificuldade de formar o composto 2,2,4 tri-metil-pentano, que possui RON de cem. Através da termodinâmica foi verificado que a maior possibilidade de formação de isômeros são os mono-ramificados, e que devido à reação de isomerização ser exotérmica, $\Delta H_0 = -16 \times 10^3 \text{ J/mol}$, o equilíbrio é desfavorecido pelo aumento da temperatura, indicando que a temperaturas mais baixas há possibilidade de formação de compostos com mais ramificações e melhores octanagem.

As constantes cinéticas foram determinadas utilizando um modelo de Pontes (1997), sendo k_1 constante de isomerização de $0,053 \text{ mol} (\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h kgf}/\text{cm}^2)^{-1}$, k_2 a constante de craqueamento de $21,65 \text{ mol} (\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h kgf}/\text{cm}^2)^{-1}$, K_{nC8} equilíbrio de adsorção do grupamento n-octano de 1,55, K_{iC8} equilíbrio de adsorção do grupamento de iso-octanos de 22,85 e K_{C7} equilíbrio de adsorção do grupamento de leves de 0,33, com boa representatividade dos dados.

Dentro da faixa analisada, WHSV igual a 6 h^{-1} , razão de hidrogênio/n-octano igual a 6, a seletividade aos ramificados em função da pressão, na faixa de 10 a 20 kgf/cm^2 à $300 \text{ }^\circ\text{C}$, não foi alterada, mantendo-se no mesmo patamar de aproximadamente 55%, diferentemente da seletividade em função da temperatura, que apresentou um decréscimo quanto ao aumento da temperatura, na faixa de 250 a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ a pressão de $15 \text{ kgf}/\text{cm}^2$. Na temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorreu a formação de

iso-octanos, representando 10% da concentração de iso-parafinas formadas, indicando uma condição que deve ser melhor explorada em trabalhos posteriores, uma vez que evidencia a formação de compostos com maior octanagem.

6 Sugestões para trabalhos futuros

O estudo da avaliação da isomerização de n-octano sobre catalisador Pt/H-BEA visando a melhoria da qualidade da gasolina, foi capaz de direcionar uma possível região de ótima condição, com indicação de formação de iso-octanos em torno de 250 °C, para próximos trabalhos são sugeridas as seguintes propostas:

- Utilização de planejamento estatístico de experimentos fatorial para descrição da superfície de resposta das variáveis WHSV, H₂/n-octano e temperatura na reação de isomerização de octano;
- Otimizar a reação de isomerização de n-octano visando a seletividade aos iso-octanos;
- Modificar a acidez da zeólita H-BEA através de trocas iônicas, visando obter uma acidez menor e ideal para o processo de isomerização de n-octano;
- Investigar o comportamento da isomerização de octano frente a outros catalisadores, H-MOR, H-USY, visando melhor seletividade e conversão.

BIBLIOGRAFIA

ADEEVA, V.; LIU, H.-Y.; XU, B.-Q.; SACHTLER, W. M. H.. Alkane isomerization over sulfated zirconia and other solid acids. **Topics in Catalysis**, [S.l.], v.6, n.1, p.61-76, junho, 1998.

AKHMEDOV, Vagif M.; AL-KHOWAITER, Soliman H.. Recent Advances and Future Aspects in the Selective Isomerization of High n-Alkanes. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, Londres, v.49, n.1, p.33-139, fev. 2007.

ALHUMAIZI, K. I.; AKHMEDOV, V. M.; AL-ZAHRANI, S. M.; AL-KHOWAITER, S. H.. Low temperature hydrocracking of n-heptane over Ni-supported catalysts: study of global kinetics. **Applied Catalysis A**, [S.l.], v 219, n 1, p. 131-140, 2001.

AL-KANDARI, H.; AL-KHARAFI, F.; KATRIB, A.. Hydroisomerization of n-octane on molybdenum based catalyst. **Applied Catalysis A: General**, [S.l.], v.383, n.1, p.141-148, Julho. 2010.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Legislação – Qualidade de produtos e biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acessado em: 06 mai. 2014.

ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J.. **Ciência e engenharia dos materiais**. 1 ed. São Paulo. Cengage Learning, 2014. 672 p.

AUTOCLAVE ENGINEERS. **Micro-Berty Catalyst Testing Reactor**. Disponível em: <<http://www.autoclaveengineers.com>> Acessado em: 03 jan. 2014.

BÁRCIA, P. S.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E.. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S.l.], v 79, n 1, p. 145-163. 2005.

BARSI, Fabício Ventura. **Isomerização do n-heptano sobre catalisadores bifuncionais Pt-Ni suportados em zeólitas BEA e FAU**. 2009. 150 f. Tese (Doutorado) Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

BRITO, K. D.; SOUSA, B. V.; RODRIGUES, M. G. F.; ALVES, J. J. N.. Kinetic modelling of the isomerization of n-hexane using bifunctional Pt-Ni/MOR catalysts. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, [S.l.], v. 2, n. 1, p. 1-8, 2008.

BUSTO, M.; DOSSO, L. A.; VERA, C. R.; GRAU, J. M.. Composite catalysts of Pt/SO₄²⁻ – ZrO₂ and Pt/WO₃ – ZrO₂ for producing high octane isomerizate by isomerization-cracking of long paraffins. **Fuel Processing Technology**, [S.l.], v.104, n.1, p.128-135, Maio. 2012.

CAEIRO, G.; CARVALHO, R. H.; WANG, X.; LEMOS, M. A. N. D. A.; LEMOS, F.; GUISET, M.; RIBEIRO, F. R.. Activation of C₂–C₄ alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts. **Journal of Molecular Catalysis**. [S.l.], v.255, n.1, p.131-158, Maio. 2006.

CAMBLOR, M.A.; CORMA, A.; VALENCIA, S.. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S.l.], v 1, n 25, p 59–74. 1998.

CARVALHO, Luciene S de; SANTOS, Hilda C. dos.; COSTA, Antonio C. S.; CARVALHO, Jéssica S. de; CIRNE, Kelly M.; MATOS, Flávio P.; LOPEZ, Ricardo V.; TEIXEIRA, Leonardo S.G.. Estudo do efeito da adição de zinco e níquel nas características físico-químicas da gasolina automotiva. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3, 2005, Salvador. **Anais...**[S.l.]: IBP, 2005, [S.p]..

CHICA, A.; CORMA, A.. Comparison of large pore zeolites for n-octane hydroisomerization: Activity, Selectivity and Kinetic features. **Chemie Ingenieur Technik**. [S.l.], v 79, n 6, p 857-870. 2007.

CHICA, A.; CORMA, A.. Hydroisomerization of pentane, hexane, and heptane for improving the octane number of gasoline. **Journal of Catalysis**. [S.l.], v 187, n 1, p 167-176. 1999.

DELDARI, H.. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins. **Applied Catalysis**, [S.l.], v 293, n 1, p.1-10. 2005.

DOBLIN, C.; MATHEWS, J. F.. Hydrocracking and isomerization of n-octane and 2,2,4-trimethylpentane over a platinum/alumina-pillared clay. **Applied Catalysis**, Clayton, v.70, n.1, p. 197-212, 1991.

FAHIM, M. A.; AL-SAHHAF, T.; ELKILANI, A. S.. **Introdução ao Refino de Petróleo**. 2012. 1 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012. 457 p

FOGLER, H. S.. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3 ed. Rio de Janeiro. LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2002, 892 p.

FRANCO, Gil César Pereira. **Estudos sobre a síntese da zeólita beta na presença de íons fluoreto**. 2013. 92 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

GRAU, J. M.; BENITEZ, V. M.; YORI, J. C.; VERA, C. R.; PADILHA, J. F.; PONTES, L. A. M.; SILVA, A. O. S.. Isomerization Cracking of n-Octane and n-Decane on Regulated Acidity Pt/WO_x-SO₄-ZrO₂ Catalysts. **Energy & Fuels**, [S.l.], v.21, n.3, p.1390-1395, Março. 2007.

GRAU, J.M.; PARERA, J. M..Single and composite bifunctional catalysts of H-MOR or SO₂⁻-ZrO₂ for n-octane hydroisomerization—cracking: influence of the porosity of the acid component. **Applied Catalysis**, [S.l.], v 162, n 1, p. 17-27. 1997.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R.. **Zeólitos**: Um nanomundo ao serviço da catálise. 1 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 221 p.

GUO, L.; FAN, Y.; BAO, X.; SHI, G.; LIU, H.. Two-stage surfactant-assisted crystallization for enhancing SAPO-11 acidity to improve n-octane di-branched isomerization. **Journal of Catalysis**, [S.l.], v 301, n 1, p. 162-173. 2013.

HANNOUN, H.. REGALBUTO, J. R.. Mixing Characteristics of a Micro-Berty Catalytic Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v 1, n. 31, p.1288-1292. 1992.

HIGGINS, J. B.; LaPIERRE, J. L.; SCHLENKER, J. L.; ROHRMAN, J. D.; WOOD, G. T.; ROHRBAUGH, K.; ROHRBAUGH, W. J.. The framework topology of zeolite beta. **Zeolites**, [S.l.], v. 8, , n 1, p. 446-452. 1989.

HINES, W. W.; MONTGOMERY, D. C.; GOLDSMAN, D. M.; BORROR, C. M..
Probabilidade e estatística na engenharia. 4 ed. [S.l.]. LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2006, 604 p.

IBP - INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCMBUSTIVEIS.
Gasolina automotiva. Disponível em: < <http://www.ibp.org.br/>> Acessado em: 07 mar 2013.

IZA - INTERNACIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Structure database**. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: 27 mai.2014.

KHURSHID, M.; AL-KHATTAF, S. S.. n-Heptane isomerization over Pt/WO₃-ZrO₂: A kinetic study. **Applied Catalysis A**, [S.l.], v 368, n 1, p. 56-64, 2009.

KUCHAR, P. J; BRICKER, J. C.; RENO, M. E.; HAIZMANN, R. S.. Paraffin isomerization innovations. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v.35, n.1, p 183-200, abril 1993.

KUMAR, N.; VILLERGAS, J. I.; SALMI, T.; MURZINA, D. Y.; HEIKKILA, T..
Isomerization of *n*-butane to isobutane over Pt-SAPO-5, SAPO-5, Pt-H-mordenite and H-mordenite catalysts. **Catalysis Today**. [S.l.], v 100, n 3-4, p 355-361, 2005.

LABVIRTUAL.EQ - PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. **Índice de octanas**. Disponível em: < <http://labvirtual.eq.uc.pt>> Acessado em: 12 mar 2013.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3^a ed. São Paulo: Blucher, 2000, 634 p.

LIMA, P. M.; GARETTOB, T.; CAVALCANTE JR, C. L.; CARDOSO, D.. Isomerization of n-hexane on Pt-Ni catalysts supported on nanocrystalline H-BEA zeolite. **Catalysis Today**. [S.l.], v 172, n 1, p 195-202. 2011.

LIMA, Patrícia Moreira. **Isomerização do n-hexano sobre catalisadores Pt-Ni suportados na zeólita H-BEA nanocristalina**. 2008. 167 f. Tese (Doutorado). Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

LOVASIC, G. P.; JAMBREC, N.; SIFTAR, D. D.; PROSTENIK, M. V.. Determination of catalytic reformed gasoline octane number by high resolution gas chromatography. **Fuel**, [S.l.], v 69, n 7, p 525-528. 1990.

MACHADO, J. V.; PERGHER, S. B. C.; PADILHA, J. F.; PONTES, L. A. M.. Avaliação de catalisadores do tipo Pt/MCM-22 e Pt/MCM-36 para isomerização de n-decano; In RIO OIL & GAS, 2014, Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro. [S.n.], 2014, [S.p.]..

MARIN, G. B.; FROMENT, G. F.. Reforming of C6 hydrocarbons on a Pt/Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v 37, n 5, p. 759-773, 1982.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Política Energética Nacional**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>> Acessado em: 03 jan. 2014.

MORAES, José Eduardo Barbosa. **Módulo experimental para determinação da octanagem de combustíveis**. 2003. 78 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

MOTA, C. J. A.. ÍONS CARBÔNIO. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.3, p.338-345, Maio, 2000.

NEWSAN, J. M.; TREACY, M. M. J.; KOETSIER, W. T.; de GRUNIER C. B.. Structural characterization of zeolite beta. **Proceedings of The Royal Society of London: Series A**, Grã Bretanha, v. 420, n 1, p. 375-405, 1988.

PADILHA, J. F.; GRAU, J. M.; SILVA, A. M. C.; PONTES, L. A. M.; YORI, J. C.. Isomerização-craqueamento de n-Decano sobre Pt/WO_x-ZrO₂ em Micro-Reactor Bertly. In: SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, 19., 2004, Mérida. **Anais...**[S.l.]: [S.n.], 2004, [S.p.]..

PETROBRAS DISTRIBUIDORA. **Gasolina**. Apresenta informações sobre a gasolina. Disponível em: <www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/gasolina> Acessado em: 16 mai. 2015.

PONTES, Luiz Antônio Magalhães. **Reforma catalítica do n-octano visando a produção de aromáticos**. 1997. 105 f. Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

RANA, S. V.; VERMA, Y.. Biochemical toxicity of benzene. **Journal of Environmental Biology**, [S. l.], v 26, n 2, p 157-168. 2005.

RÜFER, A.; WERNER, A.; RESCHETILOWSKI, W.. A study on the bifunctional isomerization of n-decane using a superior combination of design of experimentes and kinetic modeling. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 87, n. 1, p. 160–172, 2013.

SCIENCE DIRECT. **Berty reactor**. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>> Acessado em: 31 out. 2014.

SILVA, Caio Luis Santos. **Efeito do Gadolínio nas Propriedades Catalíticas de Óxidos de Ferro na Reação de WGS**. 2012. 100f, Dissertação (Mestrado) Programa de Pós Graduação em Química – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

SILVA, R. da; CATALUÑA, R.; MENEZES, E. W. de; SAMIOS, D.; PIATNICKI, C. M. S.. Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline. **Fuel**, [S.l.], v 84, n 1, p 951-959, 2005.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2007. 626 p.

SONNTAG, R. E.; BORGNACKE, C.; VAN WYLEN, G. J.. **Fundamentos da termodinâmica**. 1 ed. São Paulo. Edgard Blücher, 2003. 577 p.

SOUZA, Ângela Martins de.. **Estudo de emissões de vapores orgânicos no carregamento de gasolina em caminhões-tanque**. 2004. 169 f. Dissertação (Mestrado) Gerenciamento e Tecnologia Ambiental no Processo Produtivo – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.

SOUZA, Jurema de C.; SANTOS, Hilda C. dos.; SOBRINHO, Eledir V.; GUIMARÃES, Paulo R. B.; PONTES, Luiz A. M.; VIANNA, Regina; TEIXEIRA, Leonardo S. G..

Aplicação da análise de variância para avaliação da influencia da presença de metais na formação da goma em gasolinas automotivas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. **Anais...**[S.l.]: IBP, 2005, [S.p.]..

STEIJNS, M.; FROMENT, G. F.. Hydroisomerization and Hydrocracking. 3. Kinetic Analysis of Rate Data for n-Decane and n-Dodecane. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v.20, n.4, p.660-668. 1981.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.. **Fundamentos do Refino de Petróleo: tecnologia e economia**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. 285 p.

TAYLOR, R. J.; PETTY, R. H.. Selective hydroisomerization of long chain normal paraffins. **Applied Catalysis**, [S.l.],v 119, n 1, p. 121-138. 1994.

THYBAUT, J. W.; MARIN, G. B.; BARON, G. V.; JACOBS, P. A.; MARTENSZ, J. A.. Alkene Protonation Enthalpy Determination from Fundamental Kinetic Modeling of Alkane Hydroconversion on Pt/H-(US)Y-Zeolite. **Journal of Catalysis**, [S.l.], v.202, n.1, p.324-339. 2001.

UDOP - UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA. **Álcool: História de um combustível sustentável**. Disponível em: <<http://www.udop.com.br>> Acessado em: 05 jan. 2013.

VAN TRIMPONT, P. A.; MARIN, G. B.; FROMENT, G. F.. Reforming of C7 Hydrocarbons on a Sulfided Commercial Pt/Al₂O₃ Catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v 27, n 1, p. 51-57, 1988.

WRIGHT, P. A.; ZHOU, W.; PÉREZ-PARIENTE, J.; ARRANZ, M.. Direct Observation of Growth Defects in Zeolite Beta. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v 127, n 1, p. 494-495. 2005.

ANEXO 1: Tabela de Especificação presente na RESOLUÇÃO ANP Nº 40, DE 25.10.2013.

| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | ESPECIFICAÇÃO | | | | MÉTODO | |
|------------------------------------------|-------------------|----------------|-------------|------------------|-------------|-------------------------|-----------------------------------|
| | | Gasolina Comum | | Gasolina Premium | | ABNT NBR | ASTM |
| | | Tipo A | Tipo C | Tipo A | Tipo C | | |
| Teor de Metanol, máx (1) | % volume | - | 0,5 | - | 0,5 | Cromatografia | |
| Cor | - | (2) | (3) | (2) | (3) | 14954 | D4176 |
| Aspecto | - | (4) | | | | | |
| Etanol Anidro Combustível | % volume | 1 (máx.) (1) | (5) | 1 (máx.) (1) | (5) | Cromatografia/ 13992 | - |
| Massa específica a 20 °C | kg/m ³ | anotar | | | | 7148, 14065 | D1298, D4052 |
| Destilação | | | | | | | |
| 10 % evaporado, máx. | °C | 65,0 | | | | 9619 | D86 |
| 50 % evaporado, máx. | | 120,0 | 80,0 | 120,0 | 80,0 | | |
| 90 % evaporado, máx. | | 190,0 | | | | | |
| PFE, máx. | | 220,0 | | | | | |
| Resíduo, máx. | % volume | 2,0 | | | | | |
| Nº de Octano Motor - MON, mín. | - | (6) | 82,0 | - | - | - | D2700 |
| Índice Antidetonante - IAD, mín. (7) | - | (6) | 87,0 | (6) | 91,0 | - | D2699, D2700 |
| Pressão de Vapor a 37,8 °C (8) | kPa | 45,0 a 62,0 | 69,0 (máx.) | 45,0 a 62,0 | 69,0 (máx.) | 14149 14156 | D4953, D5190, D5191, D5482, D6378 |
| Goma Atual Lavada, máx. | mg/100 mL | 5 | | | | 14525 | D381 |
| Período de Indução a 100 °C, mín. | min | (9) | 360 | (9) | 360 | 14478 | D525 |
| Corrosividade ao Cobre a 50 °C, 3h, máx. | - | 1 | | | | 14359 | D130 |
| Enxofre, máx. | mg/kg | - | 800 (10) | - | 800 (10) | 14533 | D1266, D2622, D3120, D4294, D5453 |
| Benzeno, máx. | % volume | - | 1,0 (10) | - | 1,5 (10) | - | D3606, D5443, D6277 |
| Chumbo, máx. (1) | g/L | 0,005 | | | | - | D3237 |
| Aditivos (11) | - | - | | | | - | - |
| Hidrocarbonetos: (12) | | | | | | | |
| Aromáticos, máx. | % volume | - | 45 (10) | - | 45 (10) | 14932 | D1319 |
| Olefínicos, máx. | % volume | - | 30 (10) | - | 30 (10) | | |

Fonte: ANP, 2014.

(1) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

(2) De incolor a amarelada, isenta de corante.

(3) De incolor a alaranjada, se isenta de corante, cuja utilização é permitida no teor máximo de 50 ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação.

(4) Límpido e isento de impurezas.

(5) O etanol anidro combustível a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade no teor e na especificação estabelecidos pelas legislações em vigor.

(6) Os ensaios de octanagem MON e RON deverão ser realizados com a adição de etanol anidro combustível à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina A.

(7) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.

(8) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.

(9) O ensaio de Período de indução deverá ser realizado após a adição de etanol anidro combustível à gasolina A, no teor de um ponto percentual acima do valor em vigor na data da produção da gasolina A.

(10) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos devem ser atendidos após a adição de etanol anidro combustível à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina.

(11) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos que apresentam compostos químicos à base de metais pesados.

(12) Alternativamente, é permitida a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados, prevalecerão os valores determinados pelo ensaio realizado conforme a norma ABNT NBR 14932 ou ASTM D1319.

ANEXO 2: Limites unilaterais da distribuição F de Fisher-Snedecor ao nível de 5% de probabilidade

| GL | V1 | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| V2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 20 |
| 1 | 161.40 | 199.50 | 215.70 | 224.60 | 230.20 | 234.00 | 236.80 | 238.90 | 240.50 | 241.90 | 243.00 | 243.90 | 244.70 | 245.40 | 245.90 | 248.00 |
| 2 | 18.513 | 19.000 | 19.164 | 19.247 | 19.296 | 19.329 | 19.353 | 19.371 | 19.385 | 19.396 | 19.405 | 19.412 | 19.419 | 19.424 | 19.429 | 19.446 |
| 3 | 10.128 | 9.552 | 9.277 | 9.117 | 9.013 | 8.941 | 8.887 | 8.845 | 8.812 | 8.785 | 8.763 | 8.745 | 8.729 | 8.715 | 8.703 | 8.660 |
| 4 | 7.709 | 6.944 | 6.591 | 6.388 | 6.256 | 6.163 | 6.094 | 6.041 | 5.999 | 5.964 | 5.936 | 5.912 | 5.891 | 5.873 | 5.858 | 5.803 |
| 5 | 6.608 | 5.786 | 5.409 | 5.192 | 5.050 | 4.950 | 4.876 | 4.818 | 4.772 | 4.735 | 4.704 | 4.678 | 4.655 | 4.636 | 4.619 | 4.558 |
| 6 | 5.987 | 5.143 | 4.757 | 4.534 | 4.387 | 4.284 | 4.207 | 4.147 | 4.099 | 4.060 | 4.027 | 4.000 | 3.976 | 3.956 | 3.938 | 3.874 |
| 7 | 5.591 | 4.737 | 4.347 | 4.120 | 3.972 | 3.866 | 3.787 | 3.726 | 3.677 | 3.637 | 3.603 | 3.575 | 3.550 | 3.529 | 3.511 | 3.445 |
| 8 | 5.318 | 4.459 | 4.066 | 3.838 | 3.688 | 3.581 | 3.500 | 3.438 | 3.388 | 3.347 | 3.313 | 3.284 | 3.259 | 3.237 | 3.218 | 3.150 |
| 9 | 5.117 | 4.256 | 3.863 | 3.633 | 3.482 | 3.374 | 3.293 | 3.230 | 3.179 | 3.137 | 3.102 | 3.073 | 3.048 | 3.025 | 3.006 | 2.936 |
| 10 | 4.965 | 4.103 | 3.708 | 3.478 | 3.326 | 3.217 | 3.135 | 3.072 | 3.020 | 2.978 | 2.943 | 2.913 | 2.887 | 2.865 | 2.845 | 2.774 |
| 11 | 4.844 | 3.982 | 3.587 | 3.357 | 3.204 | 3.095 | 3.012 | 2.948 | 2.896 | 2.854 | 2.818 | 2.788 | 2.761 | 2.739 | 2.719 | 2.646 |
| 12 | 4.747 | 3.885 | 3.490 | 3.259 | 3.106 | 2.996 | 2.913 | 2.849 | 2.796 | 2.753 | 2.717 | 2.687 | 2.660 | 2.637 | 2.617 | 2.544 |
| 13 | 4.667 | 3.806 | 3.411 | 3.179 | 3.025 | 2.915 | 2.832 | 2.767 | 2.714 | 2.671 | 2.635 | 2.604 | 2.577 | 2.554 | 2.533 | 2.459 |
| 14 | 4.600 | 3.739 | 3.344 | 3.112 | 2.958 | 2.848 | 2.764 | 2.699 | 2.646 | 2.602 | 2.565 | 2.534 | 2.507 | 2.484 | 2.463 | 2.388 |
| 15 | 4.543 | 3.682 | 3.287 | 3.056 | 2.901 | 2.790 | 2.707 | 2.641 | 2.588 | 2.544 | 2.507 | 2.475 | 2.448 | 2.424 | 2.403 | 2.328 |
| 16 | 4.494 | 3.634 | 3.239 | 3.007 | 2.852 | 2.741 | 2.657 | 2.591 | 2.538 | 2.494 | 2.456 | 2.425 | 2.397 | 2.373 | 2.352 | 2.276 |
| 17 | 4.451 | 3.592 | 3.197 | 2.965 | 2.810 | 2.699 | 2.614 | 2.548 | 2.494 | 2.450 | 2.413 | 2.381 | 2.353 | 2.329 | 2.308 | 2.230 |
| 18 | 4.414 | 3.555 | 3.160 | 2.928 | 2.773 | 2.661 | 2.577 | 2.510 | 2.456 | 2.412 | 2.374 | 2.342 | 2.314 | 2.290 | 2.269 | 2.191 |
| 19 | 4.381 | 3.522 | 3.127 | 2.895 | 2.740 | 2.628 | 2.544 | 2.477 | 2.423 | 2.378 | 2.340 | 2.308 | 2.280 | 2.256 | 2.234 | 2.155 |
| 20 | 4.351 | 3.493 | 3.098 | 2.866 | 2.711 | 2.599 | 2.514 | 2.447 | 2.393 | 2.348 | 2.310 | 2.278 | 2.250 | 2.225 | 2.203 | 2.124 |

Fonte: HINES *et al.*, 2006.