MODELAGEM COMPOSICIONAL E CINÉTICA DE HIDROCRAQUEAMENTO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO

RAISSA MARIA COTTA FERREIRA DA SILVA

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.

ESCOLA DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
2007

MODELAGEM COMPOSICIONAL E CINÉTICA DE HIDROCRAQUEAMENTO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO

RAISSA MARIA COTTA FERREIRA DA SILVA

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.

Aprovada por:

Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc – Orientador/Presidente.

Profa. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. – Orientadora.

Evaristo Chalbaud Biscaia Jr, D.Sc.

José Luiz Zotin, D.Sc.

Jorge Navaes Caldas, D.Sc.

Maria Letícia Murta Valle, D.Sc.

André Luiz Hemerly Costa, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Junho de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Raissa Maria Cotta Ferreira da.

Modelagem Composicional e Cinética de Hidrocraqueamento de Frações de Petróleo

Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2007.

xxiii, 379 p. ; il.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2007.

1. Cinética de Hidrocraqueamento de Frações de Petróleo; 2. Modelagem Composicional de Gasóleo Pesado de Vácuo Hidrogenado; 3. Reações de Hidrocraqueamento; 4. Métodos de Contribuição de Grupos.

I. EQ/UFRJ

II.. Título (série)

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho ao meu querido esposo Jefferson Roberto, pelas suas contribuições que são sempre um complemento importante e pelo apoio e incentivo, indispensáveis e confortantes.

Ainda em tempo...

Dizem os experimentadores: “Você deve se apaixonar pelos seus dados e não pelo seu modelo!”. De fato, “O que os dados não vêem, o modelo não sente”. Entretanto, a sensação de ver o modelo se encaixar aos dados é tal, que o risco é eminente...

AGRADECIMENTOS

Com atenção e gratidão, meus agradecimentos àqueles que tanto contribuíram para a realização deste trabalho:

- Aos colegas da biblioteca do CENPES, pela eficiência e rapidez na localização de material técnico publicado.
- Aos colegas das Gerências de Planta Piloto (PP) e Hidrorrefino e Processos Especiais (HPE) do CENPES, que trabalharam no levantamento dos dados experimentais, utilizados nessa tese.
- Aos colegas da Gerência de Química (QM) do CENPES, especialmente ao Flávio Cortiñas Albuquerque, pelas sugestões, informações e discussões de extrema relevância.
- Ao colega Carlos Alberto Dantas Moura da Engenharia Básica (EB) do CENPES, pela colaboração valiosa e auxílio no levantamento de informações utilizadas nesse trabalho.
- Aos meus orientadores José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, parceiros de trabalho nos últimos 10 anos, por terem me ajudado a trilhar esse caminho tão desafiador, porém tão recompensador.
- À PETROBRAS pelo incentivo e apoio no desenvolvimento do trabalho.

RESUMO

As especificações mais restritivas dos derivados de petróleo e as mudanças no perfil de ofertas globais de óleo cru têm levado ao rápido crescimento da área tecnológica de Hidroprocessamento como alternativa para ajustar o parque de refino aos novos cenários.

O presente trabalho tem como objetivo apresentar uma metodologia completa de Modelagem Composicional e Cinética de Hidrocraqueamento de Frações de Petróleo, com uma abordagem a nível composicional discreto.

Os dados experimentais utilizados no desenvolvimento do trabalho foram obtidos em planta piloto de hidrocraqueamento da PETROBRAS. A carga consiste de um gasóleo pesado de vácuo hidrogenado em dois estágios, o qual é oriundo de petróleos nacionais. O primeiro estágio é um hidrotratamento preparatório projetado para remoção de heteroátomos e compostos olefínicos. O segundo estágio corresponde aos experimentos de hidrocraqueamento propriamente ditos.

Embora as frações de petróleo, especialmente as correntes mais pesadas, contenham milhares de componentes moleculares, um número pequeno de substâncias pode ser suficiente para representá-las em termos de suas propriedades físico-químicas. Assim, com base na caracterização analítica do óleo, foram definidos constituintes representativos do gasóleo pesado de vácuo sendo proposto um modelo composicional. A versão reduzida do modelo composicional consiste de um elenco de 39 famílias moleculares compartilhando 5 cadeias laterais alquílicas, totalizando 44 parâmetros. O modelo expandido, que forneceu melhores resultados, utiliza 59 famílias moleculares e 5 ramificações alquílicas, apresentando 64 parâmetros. Em ambos os casos a estimação de parâmetros dos modelos composicionais foi conduzida usando valores experimentais de caracterização do gasóleo pesado, através de otimização não-linear com o algoritmo SIMPLEX Nelder-Mead.

A construção do modelo composicional do gasóleo pesado implicou em diversas modificações em métodos clássicos de predição de propriedades, como o Método Joback-Reid de Contribuição de Grupos, o Método Rackett para Densidade de Líquido Saturado e o Método Orbey-Sandler para Viscosidade de Líquidos. Nestas ações o objetivo foi aprimorar a qualidade preditiva dos métodos – com foco no universo de cargas e produtos de hidrocraqueamento de gasóleos – para temperatura crítica, temperatura normal de ebulição, pressão crítica, densidade de misturas líquidas e viscosidade de misturas líquidas, de modo a obter-se melhor aderência à caracterização do gasóleo.

Com base em um conjunto de 22 regras empíricas, foi proposta uma rede de 232 reações para descrever o hidrocraqueamento, abrangendo 158 espécies químicas

(hidrocarbonetos e hidrogênio), 75 constantes cinéticas e 158 constantes Langmuir de adsorção. Um conjunto reduzido de parâmetros fundamentais do hidrocraqueamento foi formulado de modo a viabilizar o processo de ajuste e calibração deste modelo cinético.

Este conjunto reduzido compreende 17 constantes cinéticas primárias e 2 constantes de adsorção primárias. As restantes 58 constantes cinéticas e 156 constantes de adsorção foram relacionadas às fundamentais através de fatores de proporcionalidade fixos baseados em modelos simples, informações da literatura e ajustes manuais. Na estimação do conjunto reduzido de parâmetros do modelo cinético foi empregado o mesmo algoritmo de otimização anterior, sendo a função objetivo uma medida da aderência das predições da caracterização do produto aos correspondentes experimentais. A função objetivo do ajuste cinético é calculada após integração numérica das equações diferenciais ordinárias do reator com estratégias Runge-Kutta baseadas na metodologia de Bogacki e Shampine.

ABSTRACT

The scenario of more stringent specifications to the petroleum fuels combined with the increasing of heavy crude production, has forced hydroprocessing technologies to improve rapidly in order to cope with these facts.

In this context, the present work is intended to present a complete methodology of Compositional and Kinetic Modeling of Hydrocracking of Petroleum Fractions using a discrete compositional model approach.

The experimental database employed in the development of this work was obtained in a hydrocracking pilot plant at PETROBRAS Company. The feedstock was a heavy vacuum gasoil distilled from heavy Brazilian crude. The gasoil was hydrogenated in two successive stages. The first stage was merely a preparatory hydrotreatment devised to remove S and N heteroatoms and olefinic compounds and the second stage corresponds to the proper hydrocracking.

Although petroleum fractions, specially the heavier ones, contain thousands of different hydrocarbon species, normally a much smaller number of lumped species could be sufficient to represent almost the entire physico-chemistry of the fraction. Based on the analytical characterization of the above mentioned gasoil, it was defined a set of representative lumped species in order to construct an appropriate compositional model. The smaller version of this model consists of a set of 39 representative lumped species sharing 5 lateral paraffinic chains, which give 44 model parameters. The extended version of the compositional model, which gives much better results, was built with 59 lumped species sharing 5 lateral paraffinic chains, totalizing 64 parameters. In both cases, model parameters were estimated applying a non-linear regression with the SIMPLEX Nelder-Mead optimization algorithm using the gasoil characterization data.

The construction of the compositional model for the heavy gasoil, demanded a sort of modifications in the Joback-Reid Group Contribution Method, as well in the Rackett Liquid Density Method and also in the Orbey-Sandler Liquid Viscosity Method. The main intent was to improve the quality of the predictions – in the universe of hydrocracking feeds and products – of critical temperatures, normal boiling temperatures, critical pressures, density of saturated liquid mixtures and viscosity of liquid mixtures, in order to enhance the adherence of the model to the gasoil characterization data.

This work proposes a hydrocracking chemical reaction network with 232 chemical reactions, 158 chemical species (hydrocarbons and hydrogen), 75 kinetic constants and 158 adsorption Langmuir constants. The definition of this network was based on a set of 22

reaction empirical rules. A reduced fundamental set of parameters was formulated in order to allow practical estimation of the kinetic model parameters. This reduced set comprehends 17 primary kinetic constants and 2 primary adsorption constants. The remaining 58 kinetic constants and 156 adsorption constants were supposed linearly related to the corresponding primary ones with proportionality factors estimated with simple models, data found in the literature and manual adjustments.

The parameter estimation for the Hydrocracking Kinetic Model employed also the same SIMPLEX optimization algorithm used before. The objective function for this problem consists of a measure of the adherence to experimental counterparts of predicted properties for the hydrocracked product. This objective function was calculated through numerical integration of reactor ordinary differential equations by Runge-Kutta methods based on the Bogacki and Shampine methodology.

SUMÁRIO

Índice de Figuras xiii
Índice de Tabelas xviii
Lista de Siglas xxi
Nomenclatura xxii
1 – Introdução Geral 1
1.1 – Motivação e Objetivos 1
1.2 – Organização da Tese 4
2 – Revisão Bibliográfica 6
2.1 – Introdução 6
2.2 – Processo de Hidroprocessamento 6
2.2.1 – Processo de Hidrotratamento 9
2.2.2 – Processo de Hidrocraqueamento 11
2.3 – Reações de Hidroprocessamento 25
2.3.1 – Reações de Hidrotratamento 25
2.3.2 – Reações de Hidrocraqueamento 31
2.3.2.1 – Considerações Iniciais 31
2.3.2.2 – Reações com Aromáticos e naftênicos 33
2.3.2.3 – Reações com Parafinas 52
2.3.2.4 – Geração de Metano e Etano 62
2.3.2.5 – Efeito Inibidor dos Compostos Nitrogenados 64
2.4 – Modelagem de Processo 66
2.4.1 – Considerações Iniciais 66
2.4.2 – O Uso de Cinética de Evento Simples 68
2.4.3 – O Uso de Modelagem Híbrida 70
2.4.4 – O Uso de Lumping 73
2.4.5 – O Uso de Modelagem Composicional 81
2.4.6 – Modelos Cinéticos 86
2.5 – A Estimação de Propriedades de Compostos Puros 91
2.5.1 – Considerações Iniciais 91
2.5.2 – Propriedades Críticas e Temperatura Normal de Ebulição 92
2.5.3 – Densidade de Líquidos 103
2.5.4 – Viscosidade de Líquidos 105
2.6 – Os Constituintes e a Caracterização de Frações Pesadas 107

2.7 – Tendências e Considerações Finais 113
3 – Modelagem Composicional da Carga..... 120
3.1 – Introdução 120
3.2 – Vetor de Caracterização de Carga 120
3.3 – Metodologia Empregada..... 123
3.4 – Ajuste do Modelo Composicional 130
3.5 – Considerações Finais 134
4 – As Modificações Propostas para os Modelos de Propriedades 136
4.1 – Introdução 136
4.2 – Os Modelos Originais 136
4.2.1 – Temperatura Normal de Ebulição e Propriedades Críticas 136
4.2.2 – Densidade e Viscosidade Cinemática..... 137
4.3 – Avaliação do Modelo de Temperatura Normal de Ebulição 139
4.4 – Avaliação do Modelo de Temperatura Crítica..... 148
4.5 – Avaliação do Modelo de Pressão Crítica..... 153
4.6 – Avaliação do Modelo de Densidade 159
4.7 – Avaliação do Modelo de Viscosidade Cinemática 169
4.8 – Considerações Finais 171
5 - Resultados da Reconciliação das Cargas 174
5.1 – Introdução 174
5.2 – Reconciliação do Gasóleo Hidrogenado – Carga 1 174
5.3 – Reconciliação do Gasóleo Hidrogenado – Carga 2 185
5.4 – Reconciliação do Gasóleo Hidrogenado – Carga 3 189
5.5 – Considerações Finais 193
6 – Modelagem Cinética do Reator Isotérmico de HCC 195
6.1 – Introdução 195
6.2 – A origem dos Dados Experimentais 195
6.3 – Caracterização dos Produtos e Variáveis Operacionais..... 199
6.4 – Rede de Reações Proposta 200
6.5 – Modelos Cinéticos Utilizados..... 207
6.6 – Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor..... 217
6.7 – Ajuste de Parâmetros dos Modelos Cinéticos 219
6.8 – Considerações Finais 226
7. Resultados da Estimação de Parâmetros do Modelo de HCC 229
7.1 – Introdução 229

7.2 – Resultados do Ajuste Cinético na Temperatura T_1 230
7.3 – Resultados do Ajuste Cinético na Temperatura T_2 236
7.4 – Resultados do Ajuste Cinético na Temperatura T_3 241
7.5 – Ajuste da Expressão de Arrhenius 246
7.6 – Avaliação da Predição do Modelo 253
7.7 – Considerações Finais 255
8. Conclusões e Recomendações 257
8.1 – Conclusões Gerais 257
8.2 – Recomendações para Trabalhos Futuros 263
9. Referências Bibliográficas 266

ANEXOS
ANEXO I – Principais Constituintes das Frações de Petróleo..... I.279
ANEXO II – Método de Contribuição de Grupo Joback e Reid II.281
ANEXO III – Cálculo dos Caracterizadores da Fração de Petróleo..... III.283
ANEXO IV – Valores Experimentais e Calculados das Propriedades TC, PC e TB pelos métodos de Contribuição de Grupos JR, CG, MG e WJ..... IV.291
ANEXO V – Valores Experimentais e Calculados das Densidades pelo método de Contribuição do Programa ACD *Chemsketch* Versão 8.0..... V.298
ANEXO VI – Rede de Reações de HCC..... VI.302
ANEXO VII – Identificação das Cinéticas e dos Compostos Envolvidos na Rede de Reações..... VII.333
ANEXO VIII – Equações de Estado Cúbicas..... VIII.348
ANEXO IX – Principais Resultados de Qualidade dos Produtos Hidrocraqueados IX.354
ANEXO X – Perfis das Taxas dos Principais Componentes no Reator Isotérmico (Temperatura 349,5^{o}C)..... X.356
ANEXO XI – Perfis das Taxas dos Principais Componentes no Reator Isotérmico (Temperatura 359,5^{o}C)..... XI.364
ANEXO XII – Perfis das Taxas dos Principais Componentes no Reator Isotérmico (Temperatura 369,6^{o}C)..... XII.372

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fluxograma Esquemático do Processo de HCC – Estágio Único c/ Reciclo.……..……..… 12

Figura 2.2 – Fluxograma Esquemático do Processo de HCC – Duplo Estágio c/ Reciclo.…….....…….…. 14

Figura 2.3 – Rede de Reações de Hidrogenação de Fluorantreno – Catalisador de NiW/γ-Al_2O_3 ….....…..... 28

Figura 2.4 – Hidrogenação de (a) Fenantreno (b) Pireno e (c) Fluorantreno – Catalisador de NiMo/γ-Al_2O_3 ……..... 29

Figura 2.5 – Hidrogenação de (a) Fenantreno (b) Pireno e (c) Criseno – Catalisador de CoMo/γ-Al_2O_3 ……..... 30

Figura 2.6 – Taxas Relativas das Reações de Hidrocraqueamento.……..... 33

Figura 2.7 – Esquema para Hidrocraqueamento de Alquil-benzeno – Catalisador de NiW /Si_2O_3-Al_2O_3 ……..…..... 36

Figura 2.8 – Isomerização e Hicrocraqueamento de Ciclohexano …….....…..... 38

Figura 2.9 – Esquema para o Hidrocraqueamento de Naftaleno (Qader,1973)..... 39

Figura 2.10 – Hidrocraqueamento de 1-metil-naftaleno e 2-metil-naftaleno – Catalisador de NiMo/γ-Al_2O_3…….……..... 40

Figura 2.11 – Esquema para o Hidrocraqueamento de Tetralina.……..... 42

Figura 2.12a– Esquema para o Hidrocraqueamento de 1-metil-naftalenos – Catalisador de NiW / zeólita USY …….……..... 43

Figura 2.12b– Esquema para o Hidrocraqueamento de Fenantreno – Catalisador de NiW / zeólita USY 44

Figura 2.12c– Esquema para o Hidrocraqueamento de Hexadecil-naftalenos – Catalisador de NiW / zeólita USY.....……..... 44

Figura 2.13 – Esquema para o Hidrocraqueamento de Fenantreno – Catalisador de NiW / zeólita USY (Korre *et al.*, 1997) ……..... 45

Figura 2.14 – Esquema para o Hidrocraqueamento de naftaleno – Catalisador de NiW / zeólita USY (Korre *et al.*, 1997) …….....……... 46

Figura 2.15 – Isômeros de Alquil-Naftalenos – Catalisador de NiW / zeólita USY (Korre *et al.*, 1997)..... 46

Figura 2.16 – Esquema para o Hidrocraqueamento de Antraceno (Qader,1973) 48

Figura 2.17 – Rede de Reações de Hidrocraqueamento de Fluorantreno – Catalisador de NiMo/zeólita tipo Y..... 49
Figura 2.18 – Rede de Reações de Hidrocraqueamento de Criseno – Catalisador de NiMo/zeólita tipo Y ……..……..... 50
Figura 2.19 – Rede de Reações de Hidrocraqueamento de Fluoreno ……..... 51
Figura 2.20 – Reações de Isomerização e Hidrocraqueamento de n-Octano …..... 52
Figura 2.21 – Isomerização e Hidrocraqueamento de íons alquil-carbênio $C_{17}H_{35}^{+}$ 53
Figura 2.22 – Etapas de Isomerização e Hidrocraqueamento de n-octano (Svoboda *et al.*, 1995)….....…..... 54
Figura 2.23 – Efeito dos Compostos Nitrogenados no HCC ……..... 65
Figura 2.24 – Estrutura em Série (a) e em Paralelo (b) para Modelagem Híbrida 71
Figura 2.25 – Esquema de Redução de Ordem de Reações Químicas Complexas..... 74
Figura 2.26 – Esquema de *Lumps* Proposto por Ayasse *et al.* (1997)…..... 78
Figura 2.27 – Esquema de *Lumps* Proposto por Sánchez *et al.* (2005) 79
Figura 2.28 – Esquema de *Lumps* Proposto por Valavarasu *et al.* (2005) ……..... 80
Figura 2.29 – Efeito da Massa Molecular e da Estrutura no Ponto de Ebulição..... 109
Figura 2.30 – Diagrama Químico para Modelagem Composicional de Frações Pesadas.. 113
Figura 3.1a – *Lumps* de Aromáticos e Parafinas do Modelo Composicional Proposto..... 124
Figura 3.1b – *Lumps* de Aromáticos Naftênicos do Modelo Composicional Proposto..... 125
Figura 3.1c – *Lumps* de Aromáticos parcialmente hidrogenados e Modelo Composicional Proposto – Parte 1..... 126
Figura 3.1d – *Lumps* de Aromáticos parcialmente hidrogenados e Modelo Composicional Proposto – Parte 2..... 127
Figura 3.2 – *Lumps* Gerados no HDT a partir de Nitrogenados e Sulfurados..... 128
Figura 3.3 – Fluxograma Esquemático do Processo de Reconciliação da Carga 134
Figura 4.1 – Temp. Normal de Ebulição por Método JR versus Experimental..... 141
Figura 4.2 – Temp. Normal de Ebulição por Método CG versus Experimental..... 141
Figura 4.3 – Temp. Normal de Ebulição por Método MG versus Experimental..... 142
Figura 4.4 – Temp. Normal de Ebulição por Método JR_CG versus Experimental 142
Figura 4.5 – Temp. Normal de Ebulição por Método JR_MG versus Experimental 143
Figura 4.6 – "MELHOR TB" – Método JR_MG versus Temp. Normal de Ebulição por JR..... 145
Figura 4.7 – "MELHOR TB" – Método JR_MG versus Temp. Normal de Ebulição por JRP..... 146

Figura 4.8 – Temp. Normal de Ebulição por JR_M versus “MELHOR TB” - Método JR_MG..... 146
Figura 4.9 – Temp. Normal Ebulição por Método JRM versus Experimental..... 147
Figura 4.10 – Temp. Crítica por Método JR versus Experimental..... 149
Figura 4.11 – Temp. Crítica por Método CG versus Experimental..... 149
Figura 4.12 – Temp. Crítica por Método MG versus Experimental..... 150
Figura 4.13 – Temp. Crítica por Método WJ versus Experimental..... 150
Figura 4.14 – Temp. Crítica por Método JR_CG versus Experimental..... 151
Figura 4.15 – Temp. Crítica por Método JR_MG versus Experimental..... 151
Figura 4.16 – Temp. Crítica por Método JRM versus Experimental..... 152
Figura 4.17 – Pressão Crítica por Método JR versus Experimental..... 154
Figura 4.18 – Pressão Crítica por Método CG versus Experimental..... 154
Figura 4.19 – Pressão Crítica por Método MG versus Experimental..... 155
Figura 4.20 – Pressão Crítica por Método WJ versus Experimental..... 155
Figura 4.21 – Pressão Crítica por Método JR_CG versus Experimental..... 156
Figura 4.22 – Pressão Crítica por Método JR_MG versus Experimental..... 156
Figura 4.23 – Pressão Crítica por JRM versus “MELHOR PC” - Método JR_MG..... 158
Figura 4.24 – Pressão Crítica por JRM versus Experimental 158
Figura 4.25 – Densidade por Rackett (Propriedades JR) versus Experimental..... 159
Figura 4.26 – Densidade por Rackett (Propriedades JRM) versus Experimental..... 160
Figura 4.27 – Densidade por Rackett (Propriedades JRM2_R) versus Experimental..... 161
Figura 4.28 – Densidade pelo ACD Chemsketch versus Experimental..... 163
Figura 4.29 – Fator Acêntrico de Lee-Kesler versus Fator Acêntrico de Edmister..... 164
Figura 4.30 – Massa Molecular de Hidrocarbonetos versus Fator Acêntrico de Edmister. 164
Figura 4.31 – Densidade - Método Rackett Modificado versus Experimental..... 167
Figura 4.32 – Densidade Rackett c/ Modelos JR versus Densidade CS..... 168
Figura 4.33 – Densidade Rackett c/ Modelos JRM versus Densidade CS..... 168
Figura 4.34 – Densidade Rackett Modificada c/ Modelos JRM versus Densidade CS..... 169
Figura 4.35 – Viscosidade por Método Orbey-Sandler versus Experimental..... 170
Figura 4.36 – Viscosidade por Método Orbey-Sandler Modificado versus Experimental. 171
Figura 5.1 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais (Carga 1 – Caso 1 - Fase 1) 177
Figura 5.2 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais (Carga 1 – Caso 2 - Fase 1) 177

Figura 5.3 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais (Carga 1 – Fase 3) 183
Figura 5.4 – % Molar de Hidrocarbonetos dentro das Categorias de Nº de Carbonos (Carga 1 – Fase 3) 183
Figura 5.5 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais (Carga 2)..... 187
Figura 5.6 – % Molar de Hidrocarbonetos dentro das Categorias de Nº de Carbonos (Carga 2) 187
Figura 5.7 – LogLog dos Valores Experimentais versus Calculados (Carga 3 – Modelos Modificados de Propriedades) 192
Figura 5.8 – % Molar de Hidrocarbonetos dentro das Categorias de Nº de Carbonos (Carga 3 – Modelos Modificados de Propriedades) 192
Figura 6.1 – Desenho Esquemático da Unidade Piloto de Hidrogenação..... 196
Figura 6.2 – Rede Simplificada das Reações de Hidrocraqueamento..... 204
Figura 6.3 – Fluxograma Esquemático do Processo de Estimação dos Parâmetros Cinéticos..... 225
Figura 7.1 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais - Produto de Hidrocraqueamento – Teste 1 – T_1 =349,5°C 230
Figura 7.2 – % Molar de Hidrocarbonetos dentro das Categorias de Nº de Carbonos Produto de Hidrocraqueamento – Teste 1 - T_1 =349,5°C..... 231
Figura 7.3 – Perfis de Consumo de Hidrogênio Total e por Classe de Reações – Teste 1 232
Figura 7.4 – Perfil de % Mássica Vaporizada ao Longo do Reator – Teste 1 233
Figura 7.5 – Perfis de Temperaturas de Destilação Simulada ao Longo do Reator – Teste 1 234
Figura 7.6 – Perfis de Composição (%m) pelo Método SFC ao Longo do Reator – Teste 1 234
Figura 7.7 – Perfis de Rendimentos de Gases Leves ao Longo do Reator - Teste 1..... 235
Figura 7.8 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais - Produto de Hidrocraqueamento – Teste 2 – T_2 =359,5°C..... 236
Figura 7.9 – % Molar de Hidrocarbonetos dentro das Categorias de Nº de Carbonos Produto de Hidrocraqueamento – Teste 2 – T_2 =359,5°C..... 237
Figura 7.10 – Perfil de Consumo de Hidrogênio Total e por Classe de Reações – Teste 2 238
Figura 7.11 – Perfil de % Mássica Vaporizada ao Longo do Reator – Teste 2..... 239
Figura 7.12 – Perfis de Temperaturas de Destilação Simulada no Reator – Teste 2..... 239

Figura 7.13 – Perfis de Composição em %m pelo Método SFC no Reator – Teste 2..... 240
Figura 7.14 – Perfis de Rendimentos de Gases Leves ao Longo do Reator – Teste 2..... 241
Figura 7.15 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais - Produto de Hidrocraqueamento – Teste 3 – T_3 =369,6^{o}C..... 242
Figura 7.16 – % Molar de Hidrocarbonetos dentro das Categorias de Nº de Carbonos Produto de Hidrocraqueamento – Teste 3 – T_3 =369,6^{o}C 242
Figura 7.17 – Perfil de Consumo de Hidrogênio Total e por Classe de Reações – Teste 3..... 243
Figura 7.18 – Perfil de % Mássica Vaporizada ao Longo do Reator – Teste 3..... 244
Figura 7.19 – Temperaturas da Curva de Destilação ao Longo do Reator – Teste 3..... 244
Figura 7.20 – Perfis de Composição em %m pelo Método SFC ao Longo do Reator..... 245
Figura 7.21 – Perfis de Rendimentos de Gases Leves ao Longo do Reator – Teste 3..... 245
Figura 7.22 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais – Teste 4..... 253
Figura 7.23 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais – Teste 5..... 253
Figura 7.24 – Desvios entre as Equações de Estado Cúbicas – SRK e PR..... 255

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Capacidade de Hidrocraqueamento no Mundo……..…… 2

Tabela 2.1 – Processos de Hidroprocessamento.…….....…..... 7

Tabela 2.2 – Comparação de Processos de Hidrocraqueamento……..... 17

Tabela 2.3 – Comparação entre Catalisadores Amorfos e Zeolíticos.……..... 20

Tabela 2.4 – Comparação entre Mecanismos de Abertura de Anel Naftênico…..... 34

Tabela 2.5 – Características e Notações para os Modos de Cisão Beta para Alquil Carbênio Não-Cíclicos.……...……..... 55

Tabela 2.6 – Efeito da Amônia na Atividade de Hidrocraqueamento.……..... 64

Tabela 2.7 – Principais Modelos de Langmuir-Hinshelwood Empregados em HCC 87

Tabela 2.8 – Constantes de Adsorção para Naftênicos e Aromáticos (Temperatura de 350°C).…….....…..... 89

Tabela 2.9 – Energias de Ativação para Reações de Hidrocraqueamento..... 90

Tabela 2.10 – Características Gerais dos Principais Métodos de CdG ……..... 94

Tabela 2.11 – Comparação entre Métodos de CdG Disponíveis para Propriedades Críticas (Tb Recomendado pelo TRC, Poling *et al.*, 2001)..... 97

Tabela 2.12 – Comparação entre Métodos de CdG Disponíveis para Cálculo de Tb (Poling *et al.*, 2001)…….....…..... 98

Tabela 2.13 – Comparação entre Métodos de CdG Disponíveis para Cálculo de Tb (Yan *et al.*, 2003)……..…….....….... 98

Tabela 2.14 – Comparação entre Métodos de CdG Disponíveis para Cálculo de Tc (Tb Recomendado pelo TRC, Yan *et al.*, 2003).....……..... 99

Tabela 2.15 – Comparação entre Métodos de CdG Disponíveis para Cálculo de Tc (Tb Calculado por Método de Contribuição de Grupos, Yan *et al.*, 2003). 100

Tabela 2.16 – Comparação entre Métodos de CdG Disponíveis para Cálculo de Tc e Pc (Nannoolal *et al*, 2007)…….…….....…..... 101

Tabela 2.17 – Comparação entre Métodos de CdG Disponíveis para Cálculo de Tc e Pc - (Separação por Classe de Compostos) ……...….....…. 102

Tabela 2.18 – Métodos Empíricos de Estimação de Viscosidade de Líquidos ……..... 105

Tabela 2.19 – Estimação de Viscosidade Líquido por Yinghua *et al.* (2002) ….....….. 107

Tabela 2.20 – Características das Frações de Petróleo - Ponto de Ebulição, Números de Carbonos e de Isômeros …….....… 108

Tabela 3.1 – Vetor Experimental de Caracterização do GOPVH 121

Tabela 3.2 – Definições da Análise de RMN 122

Tabela 3.3 – DP% dos Caracterizadores no Processo de Reconciliação de Carga..... 132
Tabela 4.1 – Comparação entre Métodos de CdG para Cálculo de Tb 140
Tabela 4.2 – Resultados do Modelo de Tb por JR Ajustado com CdG 144
Tabela 4.3 – Comparação entre Métodos de CdG JR e JRM para Cálculo de Tb..... 147
Tabela 4.4 – Comparação entre Métodos de CdG para Cálculo de Tc..... 148
Tabela 4.5 – Comparação entre Métodos de CdG JR e JRM para Cálculo de Tc..... 153
Tabela 4.6 – Comparação entre Métodos de CdG para Cálculo de Pc..... 153
Tabela 4.7 – Resultados do Modelo de Pc por JR Ajustado com CdG 157
Tabela 4.8 – Comparação entre Métodos de CdG para Cálculo de Pc 159
Tabela 4.9 – Resultados do Modelo de n de Rackett Ajustado com CdG JR (Modelo Completo)..... 165
Tabela 4.10 – Resultados do Modelo de n de Rackett Ajustado com CdG JR (Modelo Incompleto)..... 166
Tabela 4.11 – Modelo de μ0 de Orbey-Sandler em Função da Destilação D-2887..... 170
Tabela 5.1 – Propriedades Físico-Químicas Calculadas para a Carga 1 (Fase 1: Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Originais de Propriedades)..... 175
Tabela 5.2 – Composição para a Carga 1 – Caso 1/Caso 2 – 44 Parâmetros (Fase 1: Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Originais de Propriedades) 176
Tabela 5.3 – Propriedades Físico-Químicas Calculadas para a Carga 1 (Fase 1: Correção com os Modelos Modificados de Propriedades) 178
Tabela 5.4 – Propriedades Físico-Químicas Calculadas para a Carga 1 – 44 parâmetros (Fase 2: Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Modificados de Propriedades) 178
Tabela 5.5 – Composição Calculada para a Carga 1 – 44 parâmetros (Fase 2: Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Modificados de Propriedades) 179
Tabela 5.6 – Propriedades Físico-Químicas Calculadas para a Carga 1 – 64 parâmetros (Fase 3: Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Modificados de Propriedades) 181
Tabela 5.7 – Composição Calculada para a Carga 1 (Fase 3: Modelos Modificados de Propriedades – 64 parâmetros) 182
Tabela 5.8 – Representação Molecular da Carga 1 184
Tabela 5.9 – Representação Molecular de Gasóleo Pesado de Vácuo por Hou *et al.*, 1997 184

Tabela 5.10 – Propriedades Físico-Químicas Calculadas para a Carga 2 – 64 parâmetros (Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Modificados de Propriedades) 186
Tabela 5.11 – Lumps Moleculares das Cargas 1 e 2 188
Tabela 5.12 – Propriedades Físico-Químicas Calculadas para a Carga 3 – 64 parâmetros (Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Modificados de Propriedades) 190
Tabela 5.13 – Composição Calculada para a Carga 3 – 64 parâmetros (Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Modificados de Propriedades) 191
Tabela 6.1 – Condições Operacionais dos Testes de HCC 200
Tabela 6.2 – Cinéticas Fundamentais..... 205
Tabela 6.3 – Cinéticas Secundárias..... 206
Tabela 6.4 – Consumo Químico de Hidrogênio..... 220
Tabela 6.5 – DP% dos Caracterizadores no Processo de Estimação de Parâmetros do Modelo Cinético de HCC..... 224
Tabela 7.1 – Parâmetros Cinéticos das Cinéticas Fundamentais..... 246
Tabela 7.2a – Parâmetros Cinéticos das Cinéticas Secundárias – 1ª. Parte 248
Tabela 7.2b – Parâmetros Cinéticos das Cinéticas Secundárias – 2ª. Parte..... 249
Tabela 7.3 – Parâmetros de Adsorção do Hidrogênio e Benzeno..... 249
Tabela 7.4a – Parâmetros de Adsorção dos Hidrocarbonetos – 1ª. Parte..... 250
Tabela 7.4b – Parâmetros de Adsorção dos Hidrocarbonetos – 2ª. Parte..... 251
Tabela 7.4c – Parâmetros de Adsorção dos Hidrocarbonetos – 3ª. Parte..... 252

LISTA DE SIGLAS

AB	: Método de Contribuição de Grupos de Ambrose.
ASTM	: American Society for Testing and Materials.
C.E.I	: Comunidade dos Estados Independentes.
CdG	: Contribuição de Grupos.
CF	: Cinéticas Fundamentais.
CG	: Método de Contribuição de Grupos de Constantinou e Gani.
CS	: Cinéticas Secundárias.
DB	: Método de Contribuição de Grupos de Daubert.
GOPVH	: Gasóleo pesado de vácuo hidrogenado, carga do HCC.
HC	: Hidrocraqueamento.
HCC	: Hidrocraqueamento Convencional.
HDA	: Reação de Hidrogenação de Aromáticos.
HDC	: Hidroconversão.
HDM	: Reação de Hidrodesmetalização.
HDN	: Reação de Hidrodesnitrogenação.
HDO	: Reação de Hidrodesoxigenação.
HDR	: Hidroprocessamento.
HDS	: Hidrodessulfurização
HDT	: Processo de Hidrotratamento.
HO	: Reação de Hidrogenação de Olefinas.
HPC	: Hydrocarbon Publishing Company.
JR	: Método de Contribuição de Grupos de Joback-Reid.
KR	: Método de Contribuição de Grupos de Klincewicz e Reid.
LD	: Método de Contribuição de Grupos de Lydersen.
MG	: Método de Contribuição de Grupos de Marrero e Gani.
MHC	: Processo de Hidrocraqueamento Brando.
MP	: Método de Contribuição de Grupos de Marrero e Pardillo.
NRR	: Método de Contribuição de Grupos de Yash Nannoolal *et al.*
PH	: Produto hidrocraqueado.
RMN	: Ressonância magnética nuclear.
SFC	: Cromatografia em fluido supercrítico.
SJ	: Método de Contribuição de Grupos de Somayajulu.
WJ	: Método de Contribuição de Grupos de Wilson e Jasperson.
WQ	: Método de Contribuição de Grupos de Wen e Qiang.

NOMENCLATURA

C_i	: Número de moles do *lump* molecular i.
CPci1	: Coeficiente de CdG do grupo i p/ Pressão Crítica, 1ª. ordem.
CPcj2	: Coeficiente de CdG do grupo j p/ Pressão Crítica, 2ª. ordem.
CPck2	: Coeficiente de CdG do grupo k p/ Pressão Crítica, 3ª. ordem.
CTbi1	: Coeficiente de CdG do grupo i p/ Temperatura Normal de Ebulição, 1ª. ordem.
CTbj2	: Coeficiente de CdG do grupo j p/ Temperatura Normal de Ebulição, 2ª. ordem.
CTbk2	: Coeficiente de CdG do grupo k p/ Temperatura Normal de Ebulição, 3ª. ordem.
CTci1	: Coeficiente de CdG do grupo i p/ Temperatura Crítica, 1ª. ordem.
CTcj2	: Coeficiente de CdG do grupo j p/ Temperatura Crítica, 2ª. ordem.
CTck2	: Coeficiente de CdG do grupo k p/ Temperatura Crítica, 3ª. ordem.
$\underline{E}_P$	: Vetor de caracterizadores experimentais p/ o produto hidrocraqueado (PH).
$\underline{E}$	: Vetor de caracterizadores experimentais da carga do HCC.
EA	: Erro absoluto p/ temperatura em K e p/ pressão em bar.
EAM	: Erro absoluto médio p/ temperatura em K e p/ pressão em bar.
EAmax	: Erro absoluto máximo p/ temperatura em K e p/ pressão em bar.
$\hat{f}_i$	: fugacidade do *lump* molecular i, bar.
J(i)	: Vetor JR do *lump* molecular i.
J1, J2, J3, J4, J11, J12, J14 e J15	: Os grupos do Método de Contribuição de Grupos Joback-Reid, para o universo do HCC.
$\underline{K}(T)$	: Vetor de Constantes Cinéticas de tamanho (*nk* x 1).
$\underline{K}^{AD}(T)$	: Vetor de Constantes de Adsorção de tamanho (*nc* x 1).
LHSV	: *Liquid Hourly Space Velocity* – velocidade espacial volumétrica, $m^3/(m^3$ cat.h).
MT	: Massa total da mistura, g.
nc	: Número de componentes do modelo composicional (carga e produto, incluindo hidrogênio).
nk	: Número de cinéticas do modelo reacional.
nr	: Número de reações.

Pc(i)	: Pressão Crítica do *lump* molecular i, bar.
PCCG	: Pressão crítica calculada pelo método CG, bar.
PCEXP	: Valor experimental da pressão crítica (Fonte: TRC), bar.
PCJR	: Pressão crítica calculada pelo método JR, bar.
PCMG	: Pressão crítica calculada pelo método MG, bar.
PCWJ	: Pressão crítica calculada pelo método WJ, bar.
$\underline{R}(T, \underline{\hat{f}})$	: Vetor de taxas das reações de tamanho (*nr* x 1).
R	: Constante de Gases Ideais, 83,14 bar.cm^3/(mol.K).
$R_1(x)$, $R_2(x)$, $R_3(x)$, $R_4(x)$ e $R_5(x)$	: Ramificações alquílicas lineares.
Tb(i)	: Temperatura normal de ebulição do *lump* molecular i, K.
TBCG	: Temperatura normal de ebulição calculada pelo método CG, K.
TBEXP	: Valor experimental da temperatura de ebulição (Fonte: TRC), K.
TBJR	: Temperatura normal de ebulição calculada pelo método JR, K.
TBMG	: Temperatura normal de ebulição calculada pelo método MG, K.
Tc(i)	: Temperatura crítica do *lump* molecular i, K.
TCCG	: Temperatura crítica calculada pelo método CG, K.
TCEXP	: Valor experimental da temperatura crítica (Fonte: TRC), K.
TCJR	: Temperatura crítica calculada pelo método JR, K.
TCMG	: Temperatura crítica calculada pelo método MG, K.
TCWJ	: Temperatura crítica calculada pelo método WJ, K.
VT	: Volume da mistura, cm^3.
$\underline{V}(\underline{\hat{\theta}})$	: Vetor de caracterizadores estimados p/ a carga do HCC.
$\underline{V}_P(\underline{\hat{\theta}})$	: Vetor de caracterizadores estimados p/ o produto hidrocraqueado (PH).
WHSV	: *Weight Hourly Space Velocity* – velocidade espacial mássica, kg/(kg.h).
μ	: Viscosidade dinâmica, cP.
ν	: Viscosidade cinemática, cSt.
ω_i	: Fator acêntrico do *lump* molecular i .

1 – INTRODUÇÃO GERAL

1.1 – MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Por várias décadas, as operações tradicionais das refinarias no Brasil e em outros países do mundo, baseavam-se no processamento de óleos crus leves, contendo altos teores de enxofre e baixos de nitrogênio e metais. Nesta última década, especialmente no Brasil, o elenco de petróleos processados tem-se voltado para óleos pesados, que exibem menor ^{o}API, menor relação hidrogênio por carbono, altos teores de nitrogênio, metais e asfaltenos. Outrossim, a demanda por frações pesadas como óleo combustível diminui, ao passo que cresce a demanda por destilados médios, tais como querosene e óleo diesel. Paralelamente, as regulamentações da legislação relativa à comercialização de derivados de petróleo, evoluem notoriamente, no sentido da imposição de especificações cada vez mais severas aos combustíveis automotivos, tais como a gasolina e óleo diesel. Sob o ponto de vista do refino, esse cenário tem incentivado modificações tecnológicas no parque de refino, implicando em permanente crescimento de custos de produção de combustíveis, o que nem sempre pode resultar em aumento de preços ao consumidor. Este quadro impõe à indústria redução de margens de lucro e, portanto, a constante necessidade de operar em estrita proximidade às condições ótimas (Dufresne *et al.*, 1987).

O crescimento da área de Hidroprocessamento como alternativa tecnológica, para ajustar o parque de refino aos novos cenários, é um dos maiores impactos provocados pelas mudanças no perfil de matéria-prima e na legislação. A área de Hidroprocessamento engloba diversos processos catalíticos de hidrogenação, dentre os quais o Hidrocraqueamento (HCC), que trabalham com cargas em condições severas de operação (temperaturas e pressões elevadas) e consomem um insumo de alto custo de produção como o hidrogênio. As vantagens alcançadas com esta etapa do refino estão ligadas ao melhor aproveitamento de cargas pesadas, maior flexibilidade na produção de derivados, melhoria da qualidade do produto e proteção ambiental, através de remoção de poluentes como enxofre e nitrogênio. Assim, a resistência criada aos processos da área de Hidroprocessamento, por estes possuírem elevados custos de investimentos e operacionais, vem sendo superada pelos benefícios obtidos. A Tabela 1.1 mostra a capacidade instalada de Hidrocraqueamento no mundo, ressaltando o volume destinado à produção de destilados médios. Os Estados Unidos lideram em termos de processamento total por Hidrocraqueamento, respondendo por cerca de 33,2%v do processamento mundial. Entretanto, o Canadá é o país que envia o maior percentual da produção de petróleo para unidades de Hidrocraqueamento (13,2%v).

Tabela 1.1 – Capacidade de Hidrocraqueamento no Mundo

Região	Processamento de Petróleo x 10^3 b/d	Capacidade de HCC x 10^3 b/d	Capacidade de HCC p/ Destilados Médios x 10^3 b/d
Ásia e Pacífico	20.205	782	180
Estados Unidos	16.623	1.475	120
Europa Ocidental	14.583	891	608
Europa Oriental/ Central e C.E.I.	10.617	212	99
América Latina e Caribe	8.334	183	0
Oriente Médio	6.319	608	417
África	3.213	29	2
Canadá	1.983	262	59
Total	81.877	4.442	1.485

Obs.: C.E.I = Comunidade dos Estados Independentes.

Fonte: Hydrocarbon Publishing Company (2004)

Hidrocraqueamento é uma tecnologia que tem recebido considerável atenção como uma opção viável na produção de combustíveis de mais baixo teor de enxofre. Enquanto os destilados médios produzidos são de alta qualidade para serem comercializados como óleo diesel e querosene de aviação, a nafta produzida por HCC é mais apropriada como matéria-prima da indústria petroquímica. Além disso, o resíduo produzido em HCC é de excelente qualidade para a unidade de craqueamento catalítico fluido (*Fluid Catalytic Cracking* - FCC), que é um processo voltado para produção de gasolina (nafta craqueada). Dessa forma, o hidrocraqueamento deve ser avaliado em um esquema de refino integrado na refinaria, de maneira a explorar suas maiores vantagens.

No setor de refino, existe uma pressão crescente para produzir produtos de mais alta qualidade com menores custos. Daí, os processos da refinaria devem manter grande flexibilidade nas operações de produção, devido às requisições ambientais mais restritivas. Nesse sentido, a modelagem, simulação e otimização são vistas, cada vez mais, como atividades essenciais e um diferencial competitivo significativo entre as indústrias de refino para alcançar esses desafios.

Quando um refinador necessita ampliar sua capacidade de instalação, é prudente avaliar a refinaria de forma global, a fim de determinar se seria mais apropriado promover modificações das unidades já existentes ou adicionar uma nova unidade. Outra vez, a

modelagem, simulação e otimização de processo são fundamentais na tomada de decisão dos melhores investimentos, já que promovem um melhor conhecimento do sistema.

A otimização de plantas, por outro lado, requer a adoção de modelos com maior confiabilidade e precisão, vantagens que podem ser mais facilmente alcançadas, com a incorporação dos fundamentos de química, termodinâmica, cinética e fenômenos de transporte. Assim, a modelagem detalhada de sistemas reacionais complexos, torna-se cada vez mais importante no desenvolvimento, análise, projeto, controle e otimização destes processos. Nesse contexto, o problema básico para a aplicação de modelos mais sofisticados, consiste na determinação composicional das correntes, uma vez que o número de compostos é avassalador, mesmo em frações resultantes de cortes estreitos (Quann e Jaffe, 1996).

A evolução das técnicas de análises físico-químicas e computacionais vem criando condições para o desenvolvimento da área de modelagem, permitindo a proposição de modelos mais detalhados para previsão de rendimento e qualidade de produtos, como uma função das condições operacionais e do catalisador do processo. Este fato coloca a modelagem composicional de misturas derivadas de petróleo, como uma das ferramentas mais poderosas na área, que emergiram na última década.

O presente trabalho tem como objetivo a Tese de Doutorado "Modelagem Composicional e Cinética de Hidrocraqueamento de Frações de Petróleo", com uma abordagem a nível composicional discreto. A metodologia pode ser aplicada a qualquer fração de petróleo, mas está descrita para o hidrocraqueamento de gasóleo pesado de vácuo hidrogenado, oriundo de petróleos pesados nacionais. Assim, pretende-se apresentar um simulador de processo com capacidade para identificar um elenco de substâncias representativas do gasóleo, simular uma rede de reações pré-definidas entre esses compostos e gerar a composição e propriedades do produto hidrocraqueado.

1.2 – ORGANIZAÇÃO DA TESE

A Revisão Bibliográfica descrita no Capítulo 2 foi elaborada com os seguintes objetivos: (i) situar o processo de Hidrocraqueamento (HCC) dentro da área de Hidroprocessamento (HDR), bem como ressaltar suas características e complexidades; (ii) identificar as principais reações envolvidas no processo de Hidrocraqueamento, com o objetivo de dar subsídios ao processo de geração de uma rede de reações, que possa representar as transformações mais relevantes do sistema; (iii) discutir as diversas tendências da área de modelagem, suas vantagens e desvantagens, com a finalidade de destacar a escolha da modelagem composicional; (iv) analisar os principais métodos de contribuição de grupos utilizados para estimação de propriedades termodinâmicas de substâncias puras, destacando as vantagens e limitações do método de Joback-Reid escolhido com ferramenta de modelagem composicional nessa tese; (v) apresentar sucintamente os métodos de cálculo de densidade e viscosidade cinemática, ressaltando a posição na literatura dos modelos de Rackett para densidade e Orbey-Sandler para viscosidade e (v) destacar os principais constituintes de frações de petróleo e as diferentes abordagens para suas caracterizações.

Posteriormente, no Capítulo 3, a metodologia de modelagem composicional empregada é apresentada, contemplando os seguintes tópicos: (i) o vetor de caracterização de cargas, ou seja, os recursos disponíveis em termos experimentais e suas limitações; (ii) a metodologia de modelagem composicional e (iii) o ajuste do modelo composicional.

O Capítulo 4 traz uma avaliação dos diversos modelos de propriedades para cálculo de temperatura de ebulição e propriedades críticas (temperatura e pressão) de Joback-Reid e descreve as propostas de modificação dos métodos, bem como as transformações realizadas nos modelos de densidade de Rackett e Orbey-Sandler, que também foram analisados. Os resultados são apresentados, com destaque para o processo de construção dos modelos, trazendo o procedimento utilizado para vencer alguns dos obstáculos que são inerentes à área de modelagem de substâncias puras.

No Capítulo 5 são discutidos os resultados do processo de reconciliação de três cargas diferentes, com o objetivo de destacar as vantagens e limitações da ferramenta de modelagem composicional. Explorações realizadas com a ampliação do número de componentes químicos no modelo composicional são apresentadas. Os resultados são comparados com informações disponíveis em literatura.

No Capítulo 6, referente à modelagem cinética do reator isotérmico de Hidrocraqueamento, são abordados alguns aspectos sobre a origem dos dados experimentais, com o objetivo de destacar a eficiência e qualidade com que foram levantados. Em seguida,

apresenta-se a caracterização disponível para os produtos e as variáveis operacionais controladas no processo. Posteriormente, uma rede de reações é proposta com o detalhamento das regras utilizadas, baseadas em informações de literatura e nas necessidades inerentes da metodologia. Por último, os modelos cinéticos utilizados são descritos, bem como os procedimentos para o ajuste de seus parâmetros são discutidos.

No Capítulo 7 são apresentados os resultados da estimação dos parâmetros cinéticos e de adsorção em três temperaturas diferentes, incluindo a qualidade de previsão das propriedades do produto. Outrossim, um estudo de evolução das propriedades do produto e do consumo de hidrogênio ao longo do reator é descrito. Os valores dos parâmetros estimados são comparados com as escassas informações disponíveis em literatura sobre o assunto.

Por último, as principais conclusões do trabalho são discutidas no Capítulo 8, bem como as sugestões para trabalhos futuros.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – INTRODUÇÃO

A modelagem composicional e a cinética de hidrocraqueamento de frações de petróleo abrem várias áreas de conhecimento e exigem um maior aprofundamento em alguns tópicos essenciais. Esse capítulo foi elaborado com o objetivo de apresentar o estado da arte em algumas dessas áreas.

Inicialmente, o processo catalítico de Hidrocraqueamento é descrito e situado na área de refino de petróleo, incluindo aspectos relacionados com as configurações existentes, as variáveis e condições operacionais, os principais catalisadores e as reações químicas. Especial atenção foi dada às reações que os constituintes da carga podem sofrer, visando dar subsídios à construção da rede de reações proposta nessa tese.

Em seguida, um resumo das principais abordagens em modelagem de processo é apresentado, com o objetivo de ressaltar suas vantagens e desvantagens, situando a proeminente e promissora metodologia de modelagem composicional na área. As aplicações apresentadas estão voltadas para o processo de Hidrocraqueamento, já que as referências são bastante extensas nesse campo de conhecimento.

Outro aspecto importante relacionado com o tema escolhido é a definição do universo dos constituintes moleculares das frações de petróleo e da metodologia para a estimação da composição da carga do processo, etapa que exige investigações na área de cálculo de propriedades de compostos puros. Assim, por último, uma breve revisão é apresentada da área de métodos de contribuição de grupos para estimação de propriedades termodinâmicas e das técnicas de cálculo de densidade e viscosidade cinemática.

2.2 – PROCESSO DE HIDROPROCESSAMENTO

O Hidroprocessamento é um processo de hidrogenação catalítica, através do qual frações de petróleo são hidrogenadas sob certas condições operacionais de pressão e temperatura elevadas, em presença de catalisadores específicos, escolhidos em função do objetivo que se tem com essa etapa do refino.

Na indústria de refino, o Hidroprocessamento recebe diferentes denominações em função das reações predominantes e das condições operacionais empregadas. A Tabela 2.1 mostra uma classificação e uma comparação entre os vários processos existentes,

considerando os níveis de conversão, condições operacionais (temperatura, pressão e velocidade espacial), faixa de consumo de hidrogênio e tipo de catalisador.

Tabela 2.1 – Processos de Hidroprocessamento

Condições Gerais Processos	Conversão (%v)	Temperatura (^oC)	Pressão (bar)	LHSV (h^{-1})	Consumo de H_2 (Nm^3/m^3)	Catalisador Típico
Hidrotratamento	<5	260-400	34-69	2-5	36-89	CoMo ou NiMo em Al_2O_3
Hidrogenação	25-65	200-370	41-83	1,0-5,0	125-140	metal nobre em SiO/Al_2O_3 ou zeólita
Hidrorrefino	25-65	230-455	96-165	0,5-1,0	89-267	CoMo ou NiMo em Al_2O_3
Hidrocraqueamento Brando	20-40	400-425	55-83	0,5-1,0	89-267	NiMo em Al_2O_3 ou SiO/Al_2O_3
Hidrocraqueamento Parcial	30-70	425-480	96-104	1,0-1,5	178-445	NiMo e NiW em SiO/Al_2O_3 ou zeólita
Hidrocraqueamento Convencional	>50	425-480	121-172	1,0-1,5	178-445	NiMo e NiW em SiO/Al_2O_3 ou NiW, Pt ou Pd em zeólita
Hidroconversão	50-95	400-455	103-241	0,1-1,0	89-267	CoMo ou NiMo em leito expandido FeS ou MoS em leito de lama

Obs.: LHSV – *Liquid Hourly Space Velocity* – velocidade espacial volumétrica, $m^3/(h.m^3 cat)$

Fonte: Hydrocarbon Publishing Company (2000).

A classificação apresentada nesse contexto não é absoluta, tendo em vista que existe certa confusão de termos nessa área. Entretanto, optou-se por utilizar as denominações estabelecidas pela *Hydrocarbon Publishing Company*. Vale a pena ressaltar que a conversão é definida como a percentagem volumétrica da carga, que forma produtos mais leves do que o ponto de ebulição estabelecido como padrão. Na Tabela 2.1 a conversão da unidade é definida como o percentual volumétrico da carga com destilação acima de 343^oC que é convertido em frações mais leves.

Com o objetivo de distinguir o papel do processo de Hidrocraqueamento dentro da área de Hidroprocessamento, passamos a descrever alguns dos processos mais importantes de hidrogenação catalítica, destacando suas principais diferenças.

O processo de Hidrotratamento (HDT) tem como finalidade melhorar as propriedades da fração de petróleo, permitindo a sua utilização direta na produção de derivados ou em processos catalíticos subseqüentes. O produto da unidade tem essencialmente a mesma faixa de destilação da carga, embora possa existir a produção secundária de produtos mais leves por

Hidrocraqueamento. No processo de HDT podem ocorrer as reações de hidrodessulfurização (HDS), Hidrodesnitrogenação (HDN), hidrodesoxigenação (HDO) hidrodesmetalização (HDM), hidrogenação de aromáticos (HDA) e hidrogenação de olefinas (HO). Entretanto, o grau de extensão das reações, depende das características da carga, severidade da unidade e do catalisador. As cargas típicas destas unidades variam desde a faixa da nafta até de gasóleo pesado de vácuo.

O processo de Hidrogenação visa à produção de óleo diesel por saturação de correntes aromáticas, sendo geralmente realizado com catalisador de metal nobre em condições mais severas do que o Hidrotratamento. Neste processo, além da reação de hidrogenação de aromáticos (HDA) propriamente dita, pode ocorrer a reação de hidrocraqueamento de anéis naftênicos, visando ao aumento da qualidade da corrente em termos de número de cetano.

O processo de Hidrocraqueamento (HC) tem como objetivo produzir frações mais leves do que a carga e, eventualmente, melhorar a qualidade da fração não convertida ou preparar cargas para outros processos de refino. Pela classificação da *Hydrocarbon Publishing Company* (HPC, 2000), este processo pode ser subdividido em Hidrorrefino, Hidrocraqueamento Brando, Hidrocraqueamento Parcial, Hidrocraqueamento Convencional e Hidroconversão.

O Hidrorrefino é a denominação dada para hidroprocessamento de correntes residuais diversas que podem ser cargas de processos tais como: craqueamento catalítico fluido e coqueamento retardado. O Hidrocraqueamento Parcial corresponde ao pré-tratamento de gasóleo pesado de vácuo para craqueamento catalítico fluido. O Hidrocraqueamento convencional (HCC) opera com severidades mais altas e visa converter gasóleo pesado de vácuo em produtos destilados, tais como: nafta, querosene de aviação e óleo diesel. Ao passo que o Hidrocraqueamento Brando (MHC) foi concebido para operar em condições menos severas em termos de pressão, temperatura e atividade do catalisador, que permitem a maximização de destilados médios (querosene de aviação e óleo diesel). O processo de Hidroconversão (HDC) é a designação dada aos casos de conversão de frações pesadas, tais como resíduos atmosféricos e a vácuo, em produtos mais leves. Na PETROBRAS, a comunidade técnica costuma designar o Hidroprocessamento por Hidrorrefino e não faz distinção entre os processos os processos de Hidrorrefino e Hidrocraqueamento Brando (MHC) da classificação mencionada na Tabela 2.1.

O Hidroprocessamento é conduzido em leito fixo, que pode levar a um sistema gás-sólido, no caso de correntes leves, ou a um sistema gás-líquido-sólido, em que a carga é parcialmente vaporizada (reatores *trickle bed*). A única exceção é o processo de

Hidroconversão, em que a tecnologia empregada normalmente é de leito de lama ou leito expandido.

Várias revisões têm sido reportadas na literatura sobre a tecnologia de hidroprocessamento e, mais especificamente, sobre o processo de Hidrocraqueamento (Dufresne *et al.*, 1987; Mohanty *et al.*, 1990; Minderhoud e van Veen, 1993; Ward, 1993; Stork, 1997; Wang e Gala, 2004). A seguir são apresentadas algumas configurações industriais e suas aplicações, tipos de catalisadores, peculiaridades do processo e variáveis operacionais.

2.2.1 – PROCESSO DE HIDROTRATAMENTO

O processo de hidrotratamento (HDT) tem como objetivo a hidrogenação de aromáticos e remoção de heteroátomos da corrente, que ocorrem através da reação química da carga com hidrogênio, na presença de um catalisador específico, sob condições de alta temperatura e pressão. A indústria de refino realiza o hidrotratamento de cargas basicamente por dois motivos:

(i) Obter a especificação de produtos, através de reações de hidrodessulfurização, hidrodesnitrogenação, hidrogenação de aromáticos e de olefinas, dependendo das características da corrente a ser hidrogenada.

(ii) Obter a proteção de catalisadores de diversos processos, através do pré-tratamento da carga.

Diversas reações podem ser consideradas durante o processo de HDT, dependendo da severidade da unidade, podemos destacar:

(i) Hidrogenação de compostos organo-sulfurados (hidrodessulfurização – HDS), organo-nitrogenados (hidrodesnitrogenação – HDN) e organo-oxigenados (hidrodesoxigenação – HDO), o que leva à geração dos hidrocarbonetos livres dos heteroátomos e à formação de H_2S, NH_3 e H_2O, respectivamente.

(ii) Hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos em hidrocarbonetos cíclicos saturados (HDA), os quais são chamados de naftênicos.

(iii) Hidrogenação de olefinas e diolefinas (HO), ou seja, saturação de hidrocarbonetos com duplas ligações simples e conjugadas, respectivamente.

(iv) Hidrogenação de compostos hidrocarbonetos organo-metálicos com remoção dos metais, que ficam depositados no catalisador.

A severidade da unidade é função de três parâmetros operacionais do reator: temperatura média de operação, pressão parcial de hidrogênio e velocidade espacial. Quanto

maiores a temperatura e a pressão parcial de hidrogênio e quanto menor a velocidade espacial, maior será a severidade de operação. As restrições cinéticas determinam um limite inferior para a temperatura, enquanto que as restrições metalúrgicas, os danos ao catalisador e as limitações termodinâmicas das reações reversíveis de desidrogenação impõem um limite superior.

O processo de Hidrotratamento é aplicado em uma grande variedade de frações do petróleo, visando obter um produto mais adequado à finalidade a que se destina. Estas cargas incluem derivados leves como naftas, médios como querosene de aviação, gasóleos leves e lubrificantes, bem como pesados da faixa de gasóleos pesados e resíduos. Cada uma das reações envolvidas no processo está relacionada com alguma característica importante de especificação dos derivados.

Os efeitos positivos na qualidade dos derivados são imensos. Os compostos organo-nitrogenados são causadores de instabilidade quanto à oxidação em derivados de petróleo, conduzindo à formação de borras durante a estocagem. As reduções dos teores de enxofre e de aromáticos, especialmente dos teores de poliaromáticos, são consideradas imprescindíveis na redução de emissões veiculares de SOx e NOx. Alguns compostos sulfurados, além de serem fontes de poluição ambiental, também são causadores de corrosão. Por outro lado, a hidrogenação de aromáticos leva à melhoria do óleo diesel em termos de número de cetano, que mede a qualidade de ignição do combustível. A hidrogenação do óleo diesel também implica na redução da viscosidade e da densidade. A diminuição da densidade está ligada à redução do consumo e, além disso, a viscosidade mais baixa favorece a melhor atomização do combustível, assim, essas propriedades estão associadas à performance e eficiência do motor (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

O nitrogênio existe principalmente em óleos crus como moléculas aromáticas condensadas. Estas moléculas estão presentes em maior quantidade nas frações mais pesadas do petróleo, os gasóleos atmosféricos e de vácuo, assim como os resíduos. Compostos nitrogenados, especialmente aqueles denominados básicos, podem causar envenenamento de catalisadores com sítios ácidos utilizados em processos de refino, tais como de craqueamento catalítico, reforma catalítica e hidrocraqueamento. No processo de Hidrocraqueamento com catalisadores contendo sítios ácidos fortes, o hidrotratamento é usado como primeiro estágio para remoção de nitrogênio.

Por outro lado, os compostos organo-sulfurados também atuam como venenos de catalisadores metálicos como os de platina (empregados na reforma catalítica para produção de aromáticos e gasolina de alta octanagem ou em catalisadores de hidrocraqueamento

convencional) e de níquel (empregados na produção de gás de síntese e hidrogênio através de reforma a vapor).

Os catalisadores mais utilizados nos processos de HDT são os sulfetos mistos de um metal do grupo VIB (Mo ou W) e um metal do grupo VIII (Co ou Ni), sendo as combinações mais comuns Co-Mo, Ni-Mo e Ni-W. O suporte mais empregado é a γ-alumina e freqüentemente são adicionados promotores para melhorar o seu desempenho, sendo os mais comuns sílica e fósforo. De uma maneira geral, os catalisadores de Co-Mo normalmente apresentam maior atividade para HDS, ao passo que os de Ni-Mo e Ni-W são mais seletivos para HDN e HDA.

2.2.2 – PROCESSO DE HIDROCRAQUEAMENTO

Nesse tópico, apresenta-se o processo de Hidrocraqueamento como alternativa tecnológica para produção de derivados de petróleo, destacando-se algumas de suas características mais importantes, tais como configurações típicas de processo e efeito da variação de qualidade da carga. Em seguida, são discutidos os principais aspectos com relação ao envenenamento de catalisadores, bem como suas implicações no esquema de processo. Posteriormente, apresenta-se uma descrição resumida dos catalisadores utilizados e, finalmente, destacam-se as principais variáveis operacionais de processo.

Produtos pesados podem ser convertidos em produtos leves através do Hidrocraqueamento catalítico brando (MHC) ou severo (HCC), em presença de hidrogênio. A redução de disponibilidade de petróleos leves, associada com a crescente demanda por combustíveis de melhor qualidade, fornece o incentivo para refino de cargas pesadas através do processo de Hidrocraqueamento. Devido aos altos teores de compostos pesados e contaminantes destes óleos, os refinadores têm sido forçados por fatores ambientais, a impor restrições mais fortes na qualidade dos produtos. O desenvolvimento tecnológico, nas áreas de processo e catalisador, tem permitido o processamento de cargas com ponto final de ebulição mais alto, ou seja, cargas de mais baixa qualidade, com maior flexibilidade e seletividade de produtos (Ward,1993).

No mundo inteiro, o processo de Hidrocraqueamento tem sido usado para aumentar o valor agregado de destilados tais como: correntes de destilação direta, óleos de reciclo do craqueamento catalítico, óleos desasfaltados, gasóleos de craqueamento térmico e coqueamento retardado. O processo de Hidrocraqueamento pode ser usado em refino de petróleo para produzir nafta petroquímica de alta qualidade, óleo diesel, querosene de aviação e óleo lubrificante (Ward,1993).

Existem várias configurações para o processo de Hidrocraqueamento, sendo que os esquemas típicos usam reatores adiabáticos em leito fixo, com escoamento descendente de gás e líquido, em um ou dois estágios, ambos com ou sem reciclo. A opção mais apropriada é selecionada com base em aspectos econômicos e na flexibilidade desejada em relação à seleção de carga, rendimento e qualidade de produtos. A distinção entre sistemas em um ou dois estágios é a adição de uma etapa de fracionamento intermediária no estágio duplo. A necessidade de incluir essa separação tem suas origens nos efeitos nocivos dos compostos contendo heteroátomos, sob a atividade do catalisador de hidrocraqueamento empregado no segundo estágio (Dufresne *et al.*, 1987; Minderhoud e van Veen, 1993; Ward, 1993; Stork, 1997; Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

Os esquemas em estágio único ou simples, algumas vezes, possuem múltiplos reatores com diferentes catalisadores, entretanto essas configurações normalmente utilizam um catalisador de hidrocraqueamento (HCC) em todos os reatores ou dois catalisadores, um de hidrotratamento (HDT) no primeiro reator e outro de hidrocraqueamento (HCC) nos demais reatores. O pré-tratamento da carga, realizado com catalisador convencional de HDT, é usado para transformar o nitrogênio orgânico em amônia, menos nociva ao catalisador de HCC. Assim, quando o teor de nitrogênio da carga não é elevado, a amônia formada não é separada e o estágio único pode ser usado. A Figura 2.1 mostra o fluxograma esquemático do processo de hidrocraqueamento em estágio único com reciclo e dois reatores.

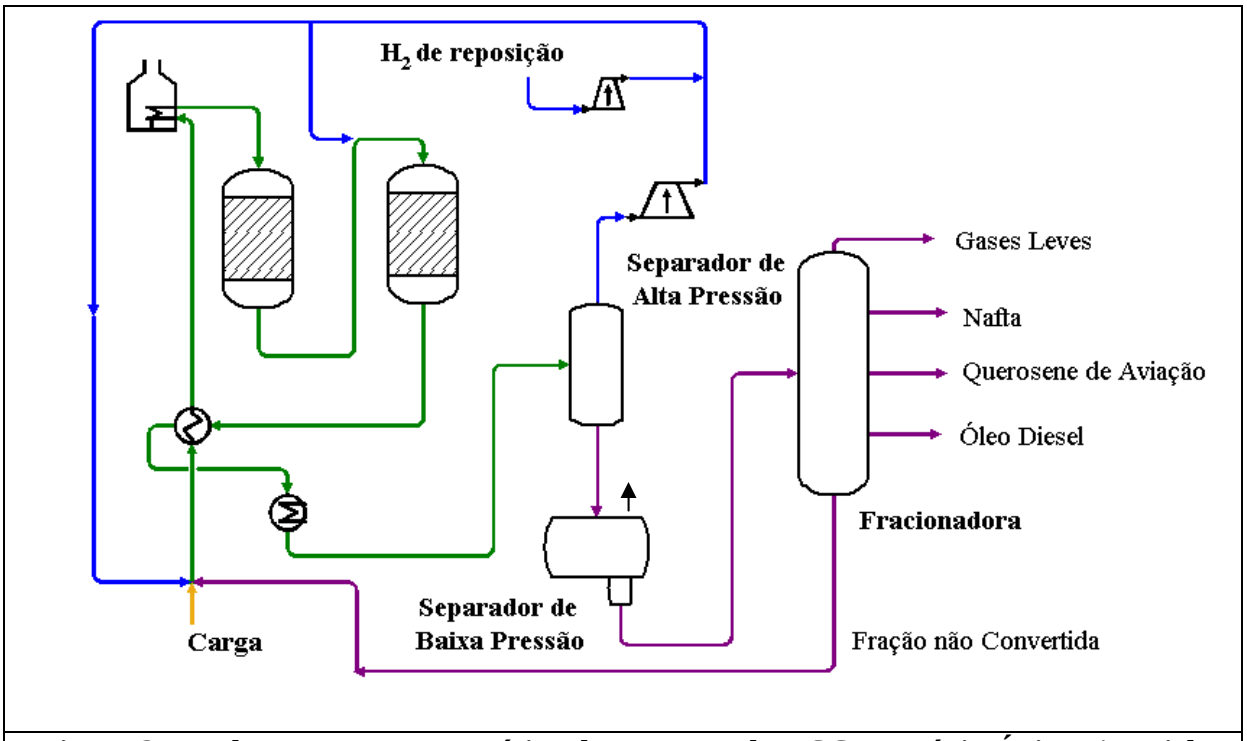


Figura 2.1 – Fluxograma Esquemático do Processo de HCC – Estágio Único c/ Reciclo (Fonte: Minderhoud e van Veen, 1993)

No estágio único ou simples com reciclo, a mistura composta da carga, da fração não convertida e do hidrogênio, passa sobre os leitos catalíticos dos reatores em escoamento descendente, após ser aquecida até a temperatura de entrada do primeiro reator, em um sistema de recuperação de calor que utiliza o próprio produto da unidade. O efluente dos reatores é resfriado e passa pelos separadores de alta e baixa pressão para recuperação de hidrogênio. O hidrogênio separado se combina com o de reposição e é recirculado para os reatores. O produto líquido dos separadores segue para a torre fracionadora, onde os cortes típicos (gases leves C1, C2, C3 e C4; naftas leve e pesada; querosene de avião e óleo diesel) são separados da fração não convertida, que retorna ao primeiro reator. O processo é caracterizado por conversão de 100%v ou conversão total, como é normalmente conhecido. Quando o primeiro reator é de hidrotratamento, a fração não convertida pode retornar ao segundo reator, já que essa corrente tem percentuais baixos de heteroátomos (Minderhoud e van Veen, 1993; Ward, 1993; Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

As unidades com estágio único sem reciclo são opções de menor custo, pois, geralmente, operam com vazões de carga e em pressões parciais de hidrogênio mais baixas, menores taxas de desativação catalítica e mais baixo consumo de hidrogênio. Entretanto, esses esquemas têm menor flexibilidade na variação dos rendimentos de produtos, além de produzir destilados médios com mais altos teores de aromáticos e mais baixa qualidade de ignição. Outrossim, a fração não convertida pode ser utilizada como óleo combustível de baixo teor de enxofre, carga de craqueamento catalítico fluido (FCC), carga para produção de etileno por craqueamento a vapor ou na produção de óleos lubrificantes (Ward, 1993; Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

O processo de hidrocraqueamento em dois estágios com reciclo exige um investimento elevado, porém oferece a mais alta flexibilidade operacional. A Figura 2.2 mostra o fluxograma esquemático do processo de hidrocraqueamento em duplo estágio com reciclo.

As unidades industriais têm empregado tanto catalisadores amorfos como zeolíticos no processo de HCC em dois estágios. Nesse caso, catalisadores amorfos podem ser usados com a função de realizar o hidrotratamento e o hidrocraqueamento, no primeiro e segundo estágio, respectivamente (Minderhoud e van Veen, 1993; Ward, 1993; Hydrocarbon Publishing Company, 2000). Quando catalisador zeolítico é usado em processo de dois estágios, o catalisador do primeiro estágio é de hidrotratamento convencional.

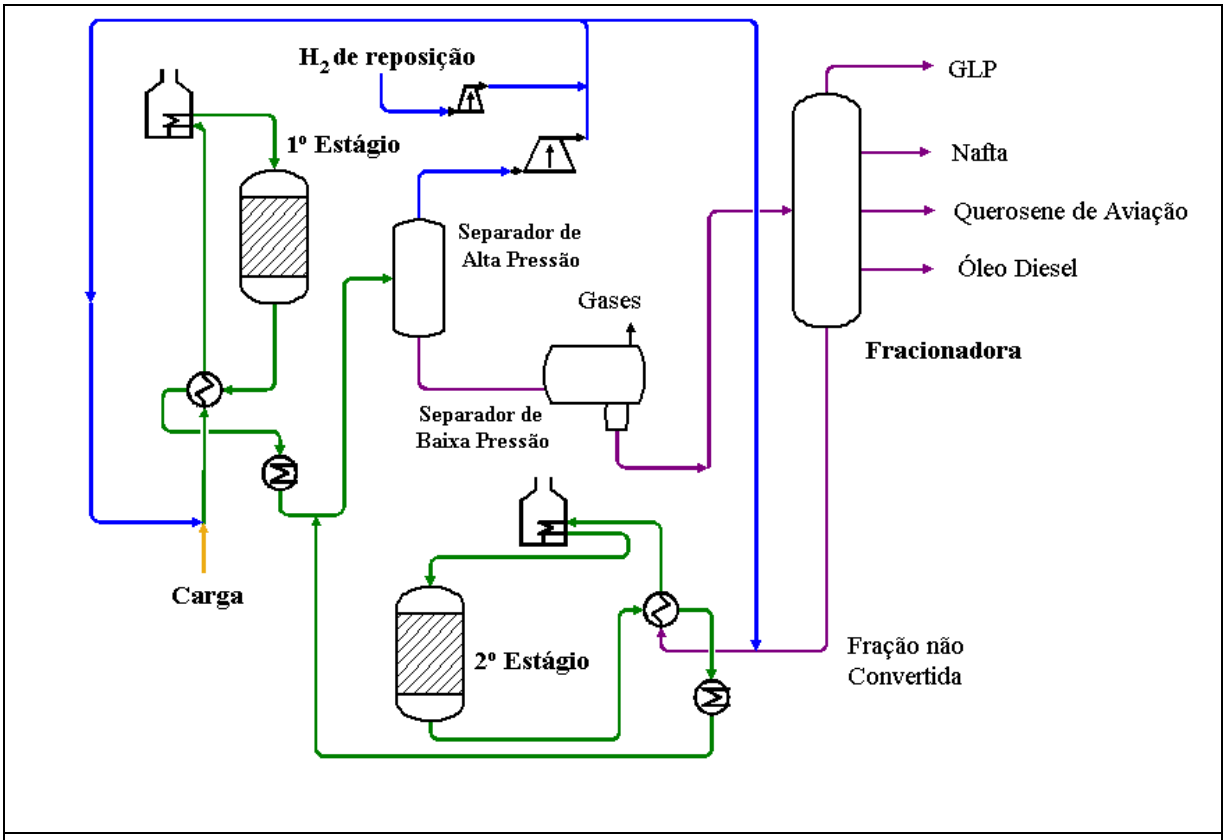


Figura 2.2 – Fluxograma Esquemático do Processo de HCC – Duplo Estágio c/ Reciclo (Fonte: Minderhoud e van Veen, 1993)

No processo em dois estágios com reciclo, a carga é misturada com hidrogênio e enviada ao primeiro reator, após aquecimento até a temperatura de entrada desse equipamento. O efluente do primeiro reator é resfriado e segue para um separador de alta pressão, onde o hidrogênio é recuperado e recirculado para o primeiro estágio do processo. O produto líquido do separador de alta pressão segue para o vaso separador de baixa pressão e, em seguida, para a fracionadora, onde os derivados são recuperados (gases C1 a C4, GLP, nafta leve, nafta pesada, querosene de avião, óleo diesel e combustível pesado). O produto de fundo da coluna de fracionamento é misturado com hidrogênio e aquecido, sendo, em seguida, transferido para o segundo estágio do processo. O efluente do segundo estágio é combinado com o do primeiro estágio, seguindo para o vaso de separação de alta pressão (Minderhoud e van Veen, 1993; Ward, 1993; Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

Uma questão importante nas unidades de hidrocraqueamento com reciclo de carga não convertida, é o acúmulo de aromáticos polinucleares pesados, contendo frequentemente mais de 11 anéis. Acredita-se que esses poliaromáticos pesados são formados de poliaromáticos mais leves contidos na carga, através de uma série de reações químicas que ocorrem em condições típicas de hidrocraqueamento. Trabalhos publicados na literatura (Sullivan *et al.*, 1989; Fetzer, 1995) sugerem mecanismos para formação desses compostos ultrapesados pela

condensação seqüencial de naftalenos a pirenos, o qual produz condensação a coronenos (7 anéis) ou ovalenos (10 anéis) e assim por diante.

Quanto mais pesada a carga, maior a tendência de formar tais compostos poliaromáticos, que devido ao seu alto ponto de ebulição, tendem a se concentrar no fundo da fracionadora. Esses indesejáveis produtos, normalmente, são menos substituídos ou contém cadeias laterais alquílicas mais curtas, comparativamente aos poliaromáticos de massa molecular mais baixa. Quando as condições são tais que a concentração dos poliaromáticos pesados ultrapassa o seu limite de solubilidade na carga, esses compostos pesados precipitam, causando entupimento de linhas e equipamentos da unidade, depósito de coque nos poros do catalisador, bem como oxidação e coloração no produto hidrogenado. A formação de poliaromáticos pesados é tradicionalmente controlada, limitando-se o ponto final de ebulição da carga ou realizando-se purga do reciclo de líquido, onde esses compostos se concentram (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

Os reatores de hidrocraqueamento contêm vários leitos de catalisadores separados por seções com sistema de redistribuição de carga e adição de corrente de hidrogênio para resfriamento da zona de reação. A minimização de gradientes radiais de temperatura no reator ajuda a reduzir a taxa de desativação do catalisador e a formação de coque. Normalmente, processos que buscam maximizar destilados médios, são projetados com quatro leitos catalíticos e três seções de adição de hidrogênio, enquanto que para maximizar nafta, em geral são empregados cinco ou seis leitos com quatro ou cinco adições intermediárias de hidrogênio. Os reatores de hidrocraqueamento podem alcançar 4,5m de diâmetro e 28cm de espessura de parede, dependendo da pressão de operação, ao passo que os leitos de catalisadores podem ter até 6m (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

Os reatores de hidrotratamento empregados no primeiro estágio do processo de hidrocraqueamento, geralmente possuem dois leitos catalíticos separados pela adição de hidrogênio. Entretanto, cargas contendo percentuais elevados de gasóleos de coqueamento retardado ou óleos de reciclo de craqueamento catalítico (LCO ou HCO), requerem três ou quatro leitos com duas ou três adições intermediárias de hidrogênio. Nos reatores de hidrotratamento o comprimento total dos leitos catalíticos pode chegar a 12m (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

Ambas as unidades de HCC e MHC possuem adição de água na entrada do último trocador de calor, localizado antes do separador de alta pressão. Essa adição de água tem como objetivo remover os sais de amônio, que se formam do NH_3 proveniente da reação de hidrodesnitrogenação, sendo que os sais se formam em temperaturas mais baixas, daí o ponto de injeção de água ser no último trocador. Os sais de amônio depositam-se nos tubos dos

trocadores na região de temperatura mais baixa, levando a um aumento da perda de carga do sistema e, até mesmo, ao entupimento dos trocadores. A incidência de formação dos sais é proporcional ao nível de remoção de HDN (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

O processo de hidrocraqueamento brando (MHC) foi criado nos anos 70 como uma rota econômica para aumentar a conversão de óleos combustíveis em destilados médios ou produtos mais leves. A maior vantagem desse processo reside no fato de que unidades existentes a alta pressão podem facilmente ser convertidas ou reestruturadas para operar em condições de MHC. Ao longo da última década, algumas unidades de pré-tratamento de carga de craqueamento catalítico fluido (FCC) ou de hidrocraqueamento (HCC) em estágio único sem reciclo, também foram convertidas em MHC. Com esse processo é possível produzir óleo diesel com 50 ppm de enxofre em início de campanha, podendo atingir 200ppm próximo à parada da unidade. O resíduo da unidade é uma carga parcialmente hidrogenada de excelente qualidade para o processo de FCC (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

Dufresne *et al.* (1987) apresentam uma ampla discussão sobre as diferenças entre o processo de Hidrocraqueamento Brando (MHC) e Severo (HCC). O processo de hidrocraqueamento brando possue limitações que podem ser enumeradas da seguinte forma:

(i) Como a severidade do processo de MHC é mais baixa em relação à do HCC, existem maiores restrições quanto à qualidade da carga a ser processada, com relação ao conteúdo de S, N e metais.

(ii) A qualidade obtida para o produto hidrogenado pode ser insuficiente para atingir as especificações do derivado, dependendo do ponto de partida e das condições operacionais.

(iii) O processo de MHC gera um produto não convertido que deve ser destinado à outra unidade de processamento.

(iv) As condições de temperaturas de operação mais altas levam a uma desativação mais rápida do catalisador e mais baixa seletividade aos destilados. Assim, a temperatura inicial de operação deve estar no nível mais baixo possível, tendo em vista que a temperatura adiabática média ponderada (WABT) deve aumentar com o tempo para compensar a desativação.

(v) O catalisador deve ter bom desempenho para hidrocraqueamento a baixas temperaturas, devendo ser projetado para ter mais alta resistência à formação de coque, visando aumentar o tempo de campanha. As campanhas operacionais das unidades de MHC variam entre 6 meses e 1 ano, enquanto que as de HCC podem chegar a 2 anos.

O processo de MHC produz óleo combustível com baixo conteúdo de enxofre, entretanto o HCC convencional produz frações com os maiores teores de hidrogênio, o que é

especialmente desejável para querosene de aviação, destilados médios e óleos lubrificantes. A Tabela 2.2 apresenta uma comparação entre os processos de hidrocraqueamento brando (MHC) e severo (HCC).

Tabela 2.2 – Comparação de Processos de Hidrocraqueamento

Processo de MHC: 1 estágio	**Processo de HCC:** 1 ou 2 estágios
Carga(*): gasóleo de vácuo, óleos de reciclo de craqueamento catalítico, gasóleo de coqueamento retardado ou óleos desasfaltados	**Carga(*):** gasóleo de vácuo, óleos de reciclo de craqueamento catalítico , gasóleo de coqueamento retardado ou óleos desasfaltados
Catalisador(**): Estágio Único: um ou dois catalisadores NiMo ou CoMo em alumina ou NiMo ou CoMo em sílica-alumina	**Catalisador(**):** Estágio Único: um catalisador (CoMo ou NiMo em sílica-alumina) ou dois catalisadores (um catalisador de CoMo ou NiMo em alumina e um catalisador de NiMo ou NiW em zeólita) Duplo Estágio: 2 catalisadores ((i) CoMo ou NiMo em alumina e NiMo ou NiW em sílica-alumina ou (ii) CoMo ou NiMo em alumina e NiMo ou NiW em zeólita ou (iii) CoMo ou NiMo em alumina e metal nobre em zeólita)
Produtos (maximização de destilados médios)(*): óleos combustíveis com baixo teor de enxofre (60–80%v) e destilados médios (40–20%v)	**Produtos (maximização de destilados médios com catalisadores amorfos ou de nafta com catalisadores zeolíticos)(*):** óleos básicos lubrificantes, destilados médios (óleo diesel + querosene de aviação), nafta e propano + butano
Condições de Operação(*): Temperatura: 380-440°C Pressão parcial de hidrogênio: 30 a 70bar LHSV: 0,2 a 1,5 (m^3/h)/m^3 Vazão de hidrogênio: 300 a 1000 Nm^3 de H_2 / m^3 de carga	**Condições de Operação(*):** Temperatura: 350-450°C Pressão parcial de hidrogênio: 80 a 150bar LHSV: 0,3 a 1,5 (m^3/h)/m^3 Vazão de hidrogênio: 1000 a 1500 Nm^3 de H_2 / m^3 de carga

Fontes: (*) Dufresne *et al.*, (1987); (**) Hydrocarbon Publishing Company, (2000).

O processo de MHC pode ser projetado com 1, 2 ou mais reatores, podendo operar com 1 ou 2 catalisadores, mas é sempre do tipo estágio único. Isto significa que os catalisadores são colocados em leitos em série, situando-se a seção de fracionamento após os leitos catalíticos. No caso de utilização de dois catalisadores, o segundo catalisador com função ácida mais forte, deve ser capaz de operar de forma eficiente, na presença de quantidades

relativamente altas de NH_3 e H_2S. O processo de MHC trabalha sob baixa pressão de hidrogênio, o que implica em mais baixo nível de hidrogenação de aromáticos e, conseqüentemente, a conversão é inferior à do HCC convencional.

A mudança do modo de hidrotratamento para o de hidrocraqueamento brando (MHC), normalmente, é realizada com a troca do catalisador convencional de HDT por um catalisador mais específico de MHC. A troca do catalisador tradicional de HDT por um catalisador levemente ácido, permite uma maior conversão pelo hidrocraqueamento de íon carbênio, sendo o procedimento mais empregado. Além disso, vale a pena ressaltar que tal alteração na unidade de hidroprocessamento, normalmente vem acompanhada de modificações na unidade de geração de hidrogênio e na área de separação de produtos.

As cargas pesadas normalmente utilizadas no processo de HCC, apresentam percentual elevado de aromáticos policíclicos e se caracterizam por altos teores de nitrogênio e enxofre. A experiência mostra que cargas mais parafínicas geram produtos mais parafínicos e consomem menos hidrogênio, em comparação com as cargas aromáticas. Cargas com densidade mais alta são mais aromáticas e requerem uma pressão mais alta de operação, para alcançar o mesmo grau de saturação. Quando a carga contém um percentual mais elevado de óleo leve de reciclo de craqueamento catalítico, os maiores efeitos são o aumento do calor liberado no reator e produção de querosene de aviação com mais baixo ponto de fuligem (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

O hidrocraqueamento aumenta a relação hidrogênio por carbono e reduz a massa molecular do óleo. Combinado com o hidrotratamento, o hidrocraqueamento fornece produtos de alta qualidade. O processo combinado é especialmente apropriado para aumentar o valor agregado de correntes com alto teor de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares. Estes compostos aparecem originalmente no óleo cru representando cerca de 40-50% das cargas pesadas, além de serem formados durante o processamento do petróleo. Ao contrário de produtos parafínicos, informações sobre o hidrocraqueamento destes compostos são escassas na literatura (Korre *et al.*, 1997).

Óleos residuais e crus reduzidos também podem ser processados através do hidrocraqueamento para gerar produtos mais leves. Entretanto, a tecnologia de processamento pode requerer catalisadores e reatores diferentes, assim como condições especiais das variáveis operacionais, em função dos elevados teores de metais e asfaltenos na carga. Por essa razão, esse esquema de refino é sempre reportado na área de hidroconversão de resíduos e está fora do escopo desse trabalho.

Como mencionamos anteriormente, o catalisador de hidrocraqueamento é suscetível ao envenenamento por metais, compostos organo-nitrogenados e, em alguns casos, por

compostos sulfurados. O hidrotratamento utilizado como pré-tratamento, é recomendado para reduzir esses contaminantes a níveis toleráveis pelos catalisadores de HCC (Ward, 1993). Passaremos a detalhar um pouco mais os efeitos da presença desses contaminantes na carga.

Compostos organo-metálicos são hidrocraqueados e os metais retidos no catalisador, envenenando-o irreversivelmente. Em conseqüência, ocorre redução no rendimento de gasolina e aumento de gases leves e deposição de coque. Comercialmente, um limite máximo de 2 ppm de metais na carga é aceitável (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

É bem conhecido que compostos nitrogenados orgânicos presentes na carga, reduzem a atividade do catalisador de HCC, através do envenenamento de seus sítios ácidos. O pontencial de desativação dos hidrocarbonetos nitrogenados é superior ao da amônia, produto de hidrogenação (Dufresne *et al.*, 1987). Um máximo de 10 a 20 ppm de nitrogênio é normalmente recomendado para um bom desempenho do catalisador de HCC. Contudo, catalisadores zeolíticos com alta acidez, podem operar em presença de uma quantidade apreciável de NH_3 em contraste com os catalisadores amorfos de sílica-alumina, que são fortemente envenenados por NH_3, ainda que esse processo não seja permanente (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

Compostos organo-sulfurados presentes na carga envenenam catalisadores de HCC a base de metal nobre. Esses compostos são hidrocraqueados a H_2S, que desativam o metal nobre ou reduzem drasticamente a sua atividade. Catalisadores de metal nobre sulfetados são menos ativos do que os catalisadores de metal de transição sulfetados. Os esquemas de hidrocraqueamento com metal nobre no segundo estágio devem prever, além do pré-tratamento do primeiro estágio, uma separação intermediária eficiente que impeça a passagem de sulfeto de hidrogênio para o segundo estágio (Ward, 1993; Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

Os catalisadores de HCC com metal de transição, tais como, os pares de metais de transição NiMo e NiW, são ativos na forma de sulfetos. Esses catalisadores têm uma resposta inerentemente diferente na presença de enxofre, desde que certa quantidade mínima de H_2S é necessária para mantê-los no estado sulfetado mais ativo. Dessa forma, esses catalisadores podem trabalhar em atmosfera de baixas concentrações de H_2S (Ward, 1993; Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

A presença de água na carga deve ser mantida abaixo de 25 ppm, pois seu vapor leva ao colapso da estrutura cristalina do catalisador por degradação hidrotérmica e os metais ativos dispersos no suporte sofrem aglomeração. Por outro lado, estudos sugerem que a água em pequenas concentrações pode promover um aumento da atividade do catalisador, ao passo que

um aumento na sua concentração levará a uma competição com os hidrocarbonetos pelos sítios ativos, resultando em perda de atividade (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

Asfaltenos agem como precursores de coque, reduzindo a performance e o tempo de campanha do catalisador e, por isso, um limite máximo de 500 ppm é comumente especificado para a carga do processo (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

Os catalisadores de hidrocraqueamento são bifuncionais, associando uma função de hidrogenação produzida por um metal nobre ou sulfetos mistos do grupo VIB e VIII, com uma função ácida promovida por sílica-alumina amorfa ou zeólitas. A Tabela 2.3 traz uma comparação entre catalisadores amorfos e zeolíticos.

Tabela 2.3 – Comparação entre Catalisadores Amorfos e Zeolíticos

Catalisadores Amorfos de sílica – alumina (SiO_2 - Al_2O_3)
Alta seletividade para querosene de aviação e óleo diesel (destilados médios), devido a mais baixa atividade para hidrocraqueamento.
Mais baixo custo.
Não pode ser regenerado.
Mais baixa tolerância ao envenenamento por compostos nitrogenados.
Operações em temperaturas mais altas (até 40°C acima dos zeolíticos para uma dada conversão em início de campanha) com mais altas taxas de desativação. Tempo de operação mais curto.
Dificuldade de produzir destilado médio com baixo teor de aromáticos a partir de cargas refratárias com alto conteúdo de compostos cíclicos.
Diâmetro de poros distribuídos entre 4 e 20 nm.
Catalisadores Zeolíticos - Estrutura Cristalina
Alta seletividade para nafta, devido a mais alta atividade para hidrocraqueamento.
Mais alto custo.
Pode ser termicamente regenerado com remoção de coque e recuperação de boa parte da atividade.
Mais alta tolerância ao envenenamento por compostos nitrogenados. Catalisadores com sítios fortemente ácidos, que permitem aplicações em presença de NH_3 em estágio único.
Maior flexibilidade na seleção de cargas e na maximização de produtos, podendo promover diferentes perfis de produção pela variação das condições operacionais.
Operações em temperaturas mais baixas com mais baixas taxas de desativação, devido à maior estabilidade térmica, o que leva a um tempo de operação mais longo com menor tendência a formação de coque.
Zeólita Y diâmetro de poros entre 0,7 e 0,9 nm. Zeólitas comerciais tratadas: distribuição de micro e mesoporos.

Fonte: Hydrocarbon Publishing Company (2000).

Tendo em vista que a função ácida é responsável pelas reações de isomerização e craqueamento, a atividade do catalisador é primariamente determinada pela sua acidez total, acidez forte, número de sítios ácidos e acessibilidade aos sítios ácidos. A função mais

importante do metal é promover a hidrogenação. Uma função hidrogenante forte reduz a formação de coque e satura os produtos de craqueamento primário, reduzindo a probabilidade de craqueamento secundário. De fato, o craqueamento ideal é alcançado quando a atividade do metal é suficiente para garantir que todos os eventos de craqueamento sejam primários (Wang e Gala, 2004).

Existe um consenso na literatura de que a estabilidade, a atividade e a seletividade dos catalisadores são decididamente governadas pelo balanceamento entre as suas funções hidrogenantes e ácidas (Guisnet *et al*., 1995, Alvarez *et al.*, 1996; Calemma *et al.*, 2000). O desempenho do processo de hidrocraqueamento é altamente dependente da natureza, do número e do balanço de sítios metálicos e ácidos dos catalisadores amorfos e zeolíticos. A localização e força dos sítios ácidos dentro da estrutura, bem como o tipo e a intensidade da atividade hidrogenante, imposta pela escolha do componente metálico, determinam os rendimentos e as qualidades dos produtos. Além disso, a estrutura dos poros tem influência no modo de circulação das moléculas reagentes e exerce impedimento estérico na migração, na formação e na reatividade dos intermediários (Guisnet *et al*., 1995).

A seletividade do produto depende da geometria dos poros do suporte bem como da sua acidez, conforme já foi mencionado anterormente. Diferentes seletividades originam-se quando as dimensões das moléculas aproximam-se ou excedem o tamanho dos poros do catalisador. Moléculas grandes pode ser craqueadas em sítios ácidos em macroporos ou na entrada dos poros. Os produtos de craqueamento podem difundir nos microporos, onde eles podem encontrar outros sítios ativos em temperaturas mais altas, e, sofrer craqueamento secundário formando parafinas mais leves (C_3´s, C_4´s e C_5´s).

Os suportes utilizados em hidrocraqueamento podem ser de três tipos: amorfo de sílica-alumina, zeólita ou uma mistura de amorfo e zeólita em diferentes proporções. A acidez dos diversos suportes aumenta na seguinte seqüência: alumina < sílica-magnésia < sílica-alumina < sílica-zircônia-titânia < zeólita com Na < zeólita com Ca, Mg < zeólitas com terras raras < zeólita protônicas ou *hydrogen zeolite* (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

A primeira família de catalisadores de HCC comercialmente desenvolvida foi baseada nas zeólitas tipo X contendo terras raras, com razão molar de $SiO_2/A\ell_2O_3$ em torno de 2,5. As terras raras da zeólita X foram substituídas por sódio na estrututa cristalina, pela técnica de troca iônica, o que promove melhorias na acidez e estabilidade a envenenamento do catalisador. Porteriormente, zeólitas tipo Y contendo sódio, com razão molar de $SiO_2/A\ell_2O_3$ entre 4,5 e 5,5, receberam atenção especial pelos fabricantes de catalisadores (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

Modificações nas zeólitas Y por tratamento hidrotérmico e com reagentes químicos, são extensamente publicadas na literatura e levam a uma grande variedade de catalisadores. Enquanto que o tratamento hidrotérmico (tratamento com vapor) não afeta a relação global sílica/alumina, pois os átomos de alumínio são removidos da estrutura cristalina e depositados na superfície, os tratamentos químicos podem promover a desaluminização, com remoção da alumina da estrutura. Além disso, tratamento químico também pode promover a inserção de silício (catalisadores zeolíticos com alta sílica – HSY) ou outros elementos na estrutura. A maioria das zeólitas é sintetizada com diâmetro de poros bem definido entre 0,7 e 0,9 nm. No processo de modificação das zeólitas Y ocorre o surgimento de poros maiores chamados de mesoporos, o que aumenta a acessibilidade das moléculas mais pesadas (Ward,1993).

Muitos catalisadores são relatados como provedores de acidez adequada para aplicações comerciais. Entretanto, as zeólitas ultra-estáveis (USY) são as mais utilizadas na indústria, por serem mais resistentes à desativação e, por isso, são mais apropriadas para gasóleos pesados. Esses catalisadores contêm baixos teores de sódio e são estabilizados em tratamento hidrotérmico, possuindo tamanho de unidade de célula tipicamente na faixa de 2,44 a 2,47nm. Nos catalisadores zeolíticos comerciais de HCC, geralmente se utiliza uma mistura de zeólita com um óxido amorfo ou uma combinação de zeólita com sílica-alumina. Os catalisadores zeolíticos mais ativos para produção de nafta têm concentrações de zeólita na faixa de 60 a 80%p/p, ao passo que os catalisadores utilizados para produção de destilados médios têm concentrações de zeólita na faixa de 30 a 50%p/p. (Wang e Gala, 2004).

A seleção do componente do catalisador que exercerá a função hidrogenante, depende principalmente da carga, do suporte escolhido para a função de craqueamento e da distribuição de produtos desejada. Os pares de metais de transição como NiMo, CoMo e NiW são os mais comumente usados em uma etapa de pré-tratamento, necessária quando a carga contém altos teores de nitrogênio e enxofre. Historicamente, catalisadores amorfos de metais de transição suportados em alumina são usados no primeiro estágio, enquanto que catalisadores de metais de transição ou de metal nobre (Pt, Pd) suportados em zeólita são carregados no segundo estágio. A atividade de hidrogenação dos catalisadores cresce na seguinte ordem: CoW< CoMo < NiMo < NiW < Pd < Pt. O conteúdo de metal nobre é normalmente inferior a 1%p, ao passo que para os metais de transição, as concentrações de óxido de Co ou Ni variam de 3 a 8%p e as de óxidos de Mo ou W ficam entre 10 e 30%p (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

Tradicionalmente, os catalisadores de NiMo ou CoMo em alumina ou sílica-alumina são utilizados em MHC, dependendo das características da carga, com o objetivo de maximizar óleo diesel. Atualmente, alguns catalisadores foram modificados com adição de fluoretos para

aumentar a acidez ou alterados em termos de estrutura de poros para facilitar a remoção de nitrogênio, enxofre ou metais.

Uma breve descrição das principais variáveis operacionais do hidrocraqueamento é apresentada a seguir. A temperatura é a principal variável no controle da conversão do processo de hidrocraqueamento. O craqueamento de parafinas e naftênicos nos sítios ácidos é precedido da desidrogenação nos sítios metálicos, como será visto em maiores detalhes. O aumento da temperatura acelera as reações de craqueamento de parafinas e naftênicos nos sítios ácidos e desloca o equilíbrio das reações de hidrogenação nos sítios metálicos em direção à desidrogenação. Entretanto, acima de determinada temperatura, os sítios metálicos tornam-se incapazes de hidrogenar os alcenos produzidos pelos sítios ácidos, o que pode levar à polimerização dos alcenos e formação de coque. O nível de temperatura em que esse fato ocorre depende da natureza da carga, da pressão parcial de hidrogênio, da relação molar entre hidrogênio e hidrocarbonetos e do tipo de catalisador, ou seja, da atividade dos sítios metálicos. Por outro lado, o hidrocraqueamento de aromáticos é precedido pela hidrogenação, que é favorecida em baixas temperaturas (Raseev, 2003). Um aumento da temperatura do reator muda a distribuição de produtos, levando a um aumento do redimento de nafta e frações mais leves em detrimento do rendimento de destilados médios.

A pressão parcial de hidrogênio é outro parâmetro chave no hidrocraqueamento. O hidrocraqueamento brando (MHC) opera com pressões de hidrogênio inferiores a 80bar. O hidrocraqueamento convencional ou severo (HCC) opera a mais de 100bar. A pressão de operação requerida é função das propriedades da carga, tipo de catalisador e restrições de qualidade do produto. A conversão cresce com a elevação da pressão total, sendo que para esquemas de processo com reciclo de líquido, altas pressões são necessárias, a fim de reduzir a taxa de desativação do catalisador.

No processo de hidrocraqueamento em dois estágios, uma redução da pressão parcial de hidrogênio no primeiro estágio, leva a uma diminuição da performance do segundo estágio, pois a concentração de aromáticos do segundo estágio cresce, sendo que estes não podem ser diretamente hidrocraqueados.

Em uma operação integrada, o primeiro estágio deve operar a mesma pressão do segundo estágio. Nas pressões típicas de operação em HCC, a unidade é projetada para iniciar a sua campanha com temperaturas mais baixas, sendo que a velocidade espacial é ajustada para se atingir objetivo proposto em termos de remoção de nitrogênio no primeiro estágio e conversão no segundo estágio. Além disso, durante a operação da unidade é necessário aumentar a temperatura para compensar a perda de atividade do catalisador, o que recomenda as temperaturas mais baixas em início de campanha.

Deufresne *et al.* (1987) estudaram o hidrocraqueamento de n-heptano a 390°C, com catalisador de NiMo suportado em zeólita. Os resultados indicam que a taxa de reação diminui quando a pressão parcial de hidrogênio aumenta na faixa de 40 a 65bar. Os autores ressaltam que existe uma competição entre dois efeitos, são eles: o efeito positivo da redução da pressão parcial de hidrogênio na taxa de reação de hidrocraqueamento e o efeito negativo devido ao aumento de deposição de coque na superfície do catalisador. No processamento de cargas parafínicas predomina o primeiro efeito, o que torna possível operar em pressões mais baixas e obter elevados índices de conversão com satisfatória estabilidade do sistema catalítico. Entretanto, no hidrocraqueamento de cargas aromáticas ou pesadas, o segundo efeito torna-se importante e a pressão parcial de hidrogênio deve ser mais alta. Essas colocações estão em acordo com a avaliação do processo realizada por Raseev (2003).

Os efeitos da pressão parcial de hidrogênio nas diferentes reações de hidrocraqueamento estão sumarizados a seguir (Dufresne *et al.*, 1987; Raseev, 2003):

(i) Do ponto de vista termodinâmico, a hidrogenação de aromáticos nos sítios metálicos torna-se mais difícil à medida que a pressão de hidrogênio diminui ou quando a temperatura aumenta.

(ii) Pressões elevadas favorecem a hidrogenação dos alcenos produzidos nos sítios ácidos. Daí, o aumento da pressão libera esses sítios, aumentando a taxa global da reação e produzindo uma redução dos gases gerados.

(iii) Do ponto de vista cinético, a taxa de hidrogenação aumenta com a pressão parcial de hidrogênio, e quando cresce o número de carbonos da molécula.

(iv) A taxa de isomerização e craqueamento decrescem com o aumento da pressão de hidrogênio se os efeitos de deposição de coque no catalisador não forem considerados. O decréscimo da conversão em altas pressões pode ser explicado pelo efeito de redução da taxa de desidrogenação, que precedem o craqueamento nos sítios ácidos.

A conclusão global é que geralmente as variáveis de processo podem afetar tanto a função ácida de craqueamento como a função hidrogenante do metal. As combinações de baixas velocidades espaciais (alto tempo de contato) com altas temperaturas resultam em mais altas conversões. A função hidrogenante do catalisador é mais fortemente afetada pela pressão parcial de hidrogênio e pela razão hidrogênio por carga. Pressões parciais elevadas promovem melhor hidrogenação dos compostos aromáticos.

2.3 – REAÇÕES DE HIDROPROCESSAMENTO

2.3.1 – REAÇÕES DE HIDROTRATAMENTO

Para um melhor entendimento sobre a composição da carga do processo de Hidrocraqueamento (HCC), torna-se necessário apresentar as principais características das reações que ocorrem no Hidrotratamento (HDT), que é o primeiro estágio do HCC.

As reações de hidrogenação de olefinas e diolefinas (HO) são altamente exotérmicas, desta forma quando o teor desses hidrocarbonetos na carga é alto, deve-se dar atenção especial ao controle de temperatura do reator. As reações de HO são rápidas e tornam-se muito importante quando a carga é proveniente de processos como craqueamento térmico brando, coqueamento retardado e mesmo o craqueamento catalítico fluido, pois estas unidades produzem correntes ricas em olefinas, originando frações instáveis, que em contato com o ar sofrem oxidação com formação de polímeros. A carga que sai do primeiro estágio e segue para o segundo estágio do HCC, não possui olefinas e diolefinas, que são totalmente hidrogenadas nas condições normais de operação do HDT.

As reações de Hidrodessulfurização (HDS) são exotérmicas e irreversíveis. Os compostos sulfurados como mercaptans, sulfetos e dissulfetos alifáticos são mais reativos do que os sulfetos aromáticos. Porém, existem grandes divergências entre os resultados encontrados pelos pesquisadores com relação à comparação da reatividade dos diversos compostos cíclicos, o que sugere uma forte dependência com as condições da reação, tais como: pressão, temperatura, concentração de reagentes, hidrogênio e presença de prováveis compostos inibidores da reação, como o sulfeto de hidrogênio.

De acordo com a revisão bibliográfica feita por Girgis e Gates (1991), é forte a inibição das reações de HDS por H_2S e compostos organo-nitrogenados básicos. Apesar do efeito inibidor do H_2S relatado por diversas referências, sabe-se que uma determinada pressão parcial de H_2S é requerida para manter a atividade do catalisador.

A etapa de rompimento da ligação C - S é conhecida como reação de hidrogenólise, ao passo que as reações de saturação de dupla ligação são chamadas de hidrogenação. Se a adsorção ocorre através do átomo de enxofre, podemos esperar uma etapa primária de hidrogenólise. Entretanto, se a adsorção for através da ligação π é provável que a etapa inicial seja a de hidrogenação seguida da hidrogenólise.

De uma maneira geral, as pesquisas têm indicado que a hidrogenólise e a hidrogenação ocorrem em sítios separados, ou seja, a reação na superfície envolve um sítio no qual o

composto de enxofre e H_2S são adsorvidos competitivamente e outro sítio no qual o hidrogênio é adsorvido (Girgis e Gates,1991).

As reações de Hidrodesoxigenação (HDO) são exotérmicas e irreversíveis. Apenas as etapas de hidrogenação dos anéis insaturados dos compostos organo-oxigenados são reversíveis. Os compostos oxigenados são relativamente fáceis de serem hidrodesoxigenados, porém estas reações não são muito estudadas porque os teores de oxigênio nos petróleos convencionais são mais baixos, exceção pode ser feita aos petróleos nacionais. Convém lembrar que resinas complexas e asfaltenos, ambos contendo oxigênio, não podem ser hidrodesoxigenados em reações de HDT. Além disso, o enxofre e o nitrogênio contidos nestas estruturas complexas também não são removidos em Hidrotratamento.

Segundo Girgis e Gates (1991), grande parte dos estudos desenvolvidos com compostos organo-oxigenados, reporta-se ao fenol e seus derivados, 1-naftol, benzofurano e dibenzofurano. As etapas da reação propostas pelos diferentes autores, indicam que a remoção do oxigênio pode ocorrer tanto via hidrogenação do anel insaturado como via hidrogenólise direta.

As reações de hidrodesnitrogenação (HDN) também são exotérmicas e irreversíveis. A grande maioria dos pesquisadores concorda que, para a HDN de compostos organo-nitrogenados contendo o heteroátomo no anel aromático, a remoção do nitrogênio envolve a etapa hidrogenação do anel heterocíclico, antes de ocorrer a hidrogenólise da ligação carbono-nitrogênio, principalmente quando se utiliza catalisador Ni-Mo/γ-$A\ell_2O_3$. A hidrogenação do anel heterocíclico é necessária para reduzir a energia de ligação entre o nitrogênio e o carbono e, assim, permitir mais facilmente a quebra da ligação entre esses átomos. Esta característica das reações de HDN implica que a posição do equilíbrio da reação de hidrogenação pode afetar a taxa de remoção de nitrogênio, assim um equilíbrio de hidrogenação desfavorável resultaria em mais baixas quantidades de compostos nitrogenados hidrogenados que sofreriam hidrogenólise. Desta forma, a prática comum é usar pressões parciais de hidrogênio mais elevadas para se obter taxas mais altas de HDN.

As aminas alifáticas cíclicas ou de cadeia aberta, bem como as nitrilas, estão presentes em pequena quantidade nas frações e são rapidamente hidrodesnitrogenadas. As aminas aromáticas, tais como a anilina, seriam menos reativas do que as aminas alifáticas e mais reativas do que organo-nitrogenados de caráter aromático, contendo o heteroátomo no anel (Girgis e Gates,1991). Estudos de literatura indicam que a acridina é consideravelmente menos reativa do que a quinolina. Para os compostos nitrogenados não básicos, a conversão diminui na ordem pirrol > indol > carbazol (Minderhoud e van Veen, 1993).

Os aditivos inibidores das reações de hidrodesnitrogenação mais estudados são os compostos de enxofre e oxigênio, tendo em vista que as pesquisas realizadas em presença de aromáticos têm revelado que é fraco o efeito inibidor destes compostos sobre as reações de HDN.

Para reações irreversíveis as conversões dos reagentes podem, em princípio, aumentar até a conversão total em uma dada temperatura de reação. Isto não ocorre com as reações reversíveis, onde existe uma conversão máxima que pode ser atingida em cada condição de temperatura e pressão parcial de H_2.

As reações de hidrogenação de aromáticos (HDA) são reversíveis. A conversão de equilíbrio depende da temperatura e da pressão parcial de H_2. Sendo estas reações exotérmicas, o aumento da temperatura resulta em conversões de equilíbrio mais baixas. Por outro lado, o aumento da pressão parcial de H_2 favorece ao aumento da conversão de equilíbrio (Stanislaus e Cooper, 1994).

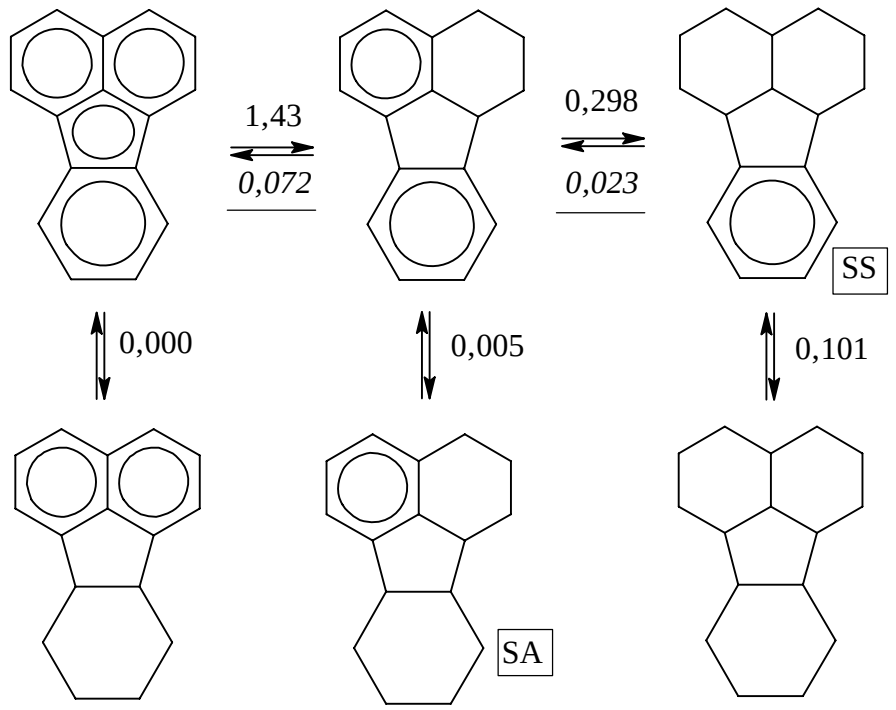
O equilíbrio da reação de hidrogenação de aromáticos é tão mais deslocado no sentido dos reagentes, quanto mais condensada for a molécula. Para a pressão parcial de H_2 de 100bar e temperatura de 425°C, a conversão de equilíbrio do fenantreno é de aproximadamente 0,29, a do naftaleno fica em torno de 0,90 e de benzeno é 0,98. Nas mesmas condições de temperatura e pressão indicadas anteriormente, o composto tolueno possui conversão de equilíbrio de aproximadamente 0,95, o valor para o paraxileno é de 0,73 e para o mesitileno é 0,60. Desta maneira, pode-se observar que a presença de grupos metil-substituídos diminui a conversão de equilíbrio, devido aos impedimentos estéricos gerados por estes grupos (Cooper e Donnis, 1996; Stanislaus e Cooper, 1994).

Sapre e Gates (1981) publicaram as constantes das taxas de reação pseudo-primeira-ordem para hidrogenação de benzeno, bifenil, naftaleno e 2-fenilnaftaleno a 325°C e 75bar, em catalisador de Co-Mo/γ-Aℓ_2O$_3$, as quais são 2,8 x 10^{-6}, 3,00 x 10^{-6}, 5,78 x 10^{-5} e 7,04 x 10^{-5} m^3/(kg de catalisador . s), respectivamente. Baseado nestes resultados, observa-se que o naftaleno e os compostos de naftaleno substituídos são uma ordem de grandeza mais reativos do que o benzeno e os compostos de benzeno substituídos. Além disso, de acordo com o trabalho de Lapinas *et al.* (1991), a hidrogenação do anel naftalênico do fluorantreno é uma ordem de grandeza mais rápida do que a hidrogenação do anel de benzênico do fluoreno.

A maioria dos dados publicados sobre a reatividade de aromáticos à hidrogenação é referente às reações destes hidrocarbonetos individuais com hidrogênio. Poucos trabalhos reportam-se às misturas de hidrocarbonetos. Isto mostra que os efeitos de inibição têm sido desprezados. O efeito inibidor dos compostos de oxigênio sobre a reatividade dos aromáticos à hidrogenação é normalmente mais fraco do que o efeito dos demais contaminantes de S e N.

A hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos polinucleados processa-se em diversos estágios. Entretanto, com aromáticos policíclicos com núcleos não conjugados, tal como o difenil, a hidrogenação se processa em um único estágio.

Lapinas *et al.* (1987) estudaram a hidrogenação de fluorantreno em um reator autoclave na faixa de temperatura de 310 a 380°C e pressão total de 153bar, usando um catalisador de NiW/γ-$Al\ell_2O_3$ (4,46%m Ni, 27,2%m W, 0,11%m SiO_2 , 58,2%m $A\ell_2O_3$). A Figura 2.3 mostra a rede de reações propostas, onde são apresentadas as constantes de taxas de reação obtidas na temperatura de 380°C. Na hidrogenação de fluorantreno com catalisador de NiW/γ-$A\ell_2O_3$, foram identificados os compostos 4H-fluorantreno, (SS)10H-fluorantreno e (SA)10H-fluorantreno, porém 6H-fluorantreno e 16H-fluorantreno estavam presentes em quantidades desprezíveis (ver Figura 2.3).



Obs.: constantes da taxa em cm^3/(g de catalisador.s)

Figura 2.3 – Rede de Reações de Hidrogenação de Fluorantreno Catalisador de NiW/γ-$A\ell_2O_3$ (Fonte: Lapinas *et al.*, 1987)

Girgis e Gates (1994) apresentaram um estudo sobre reatividade de diversos aromáticos (fenantreno, pireno e fluorantreno) na temperatura de 350°C e pressão de 171bar, usando catalisador de NiMo/γ-$A\ell_2O_3$. A Figura 2.4 mostra as redes de reações propostas, com as constantes da taxa estimadas em ℓ/(g de catalisador . h). Na rede de reações do fenantreno,

destaca-se que o composto 2H-fenantreno (com saturação do anel do meio) não é convertido em 8H-fenantreno.

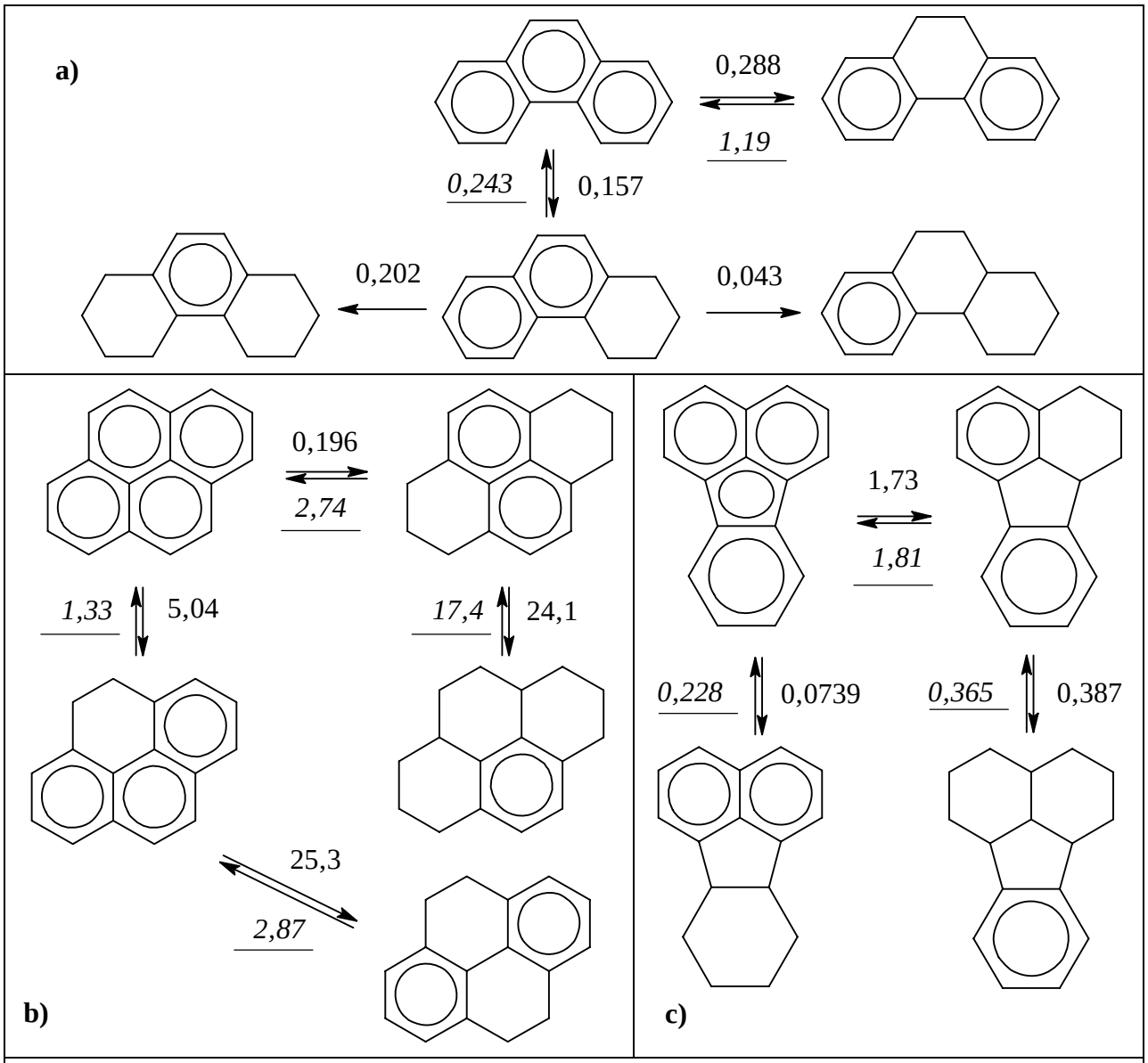


Figura 2.4 – Hidrogenação de (a) Fenantreno (b) Pireno e (c) Fluorantreno Catalisador de NiMo/γ-Aℓ_2O_3 (Fonte: Girgis e Gates, 1994)

Korre *et al.* (1995) avaliaram a hidrogenação de diversos compostos aromáticos (nafataleno, fenantreno, antraceno, pireno e criseno) na temperatura de 350°C e pressão de 68bar, usando catalisador de CoMo/γ-Aℓ_2O_3. Para todos os aromáticos estudados, as seqüências de reações propostas indicam uma hidrogenação preferencial de fora para dentro, ou seja, com os anéis externos sendo os primeiros a serem convertidos em naftênicos. A Figura 2.5 apresenta as redes de reações propostas para fenantreno, pireno e criseno, com suas constantes da taxa estimadas em ℓ/(g de catalisador . h).

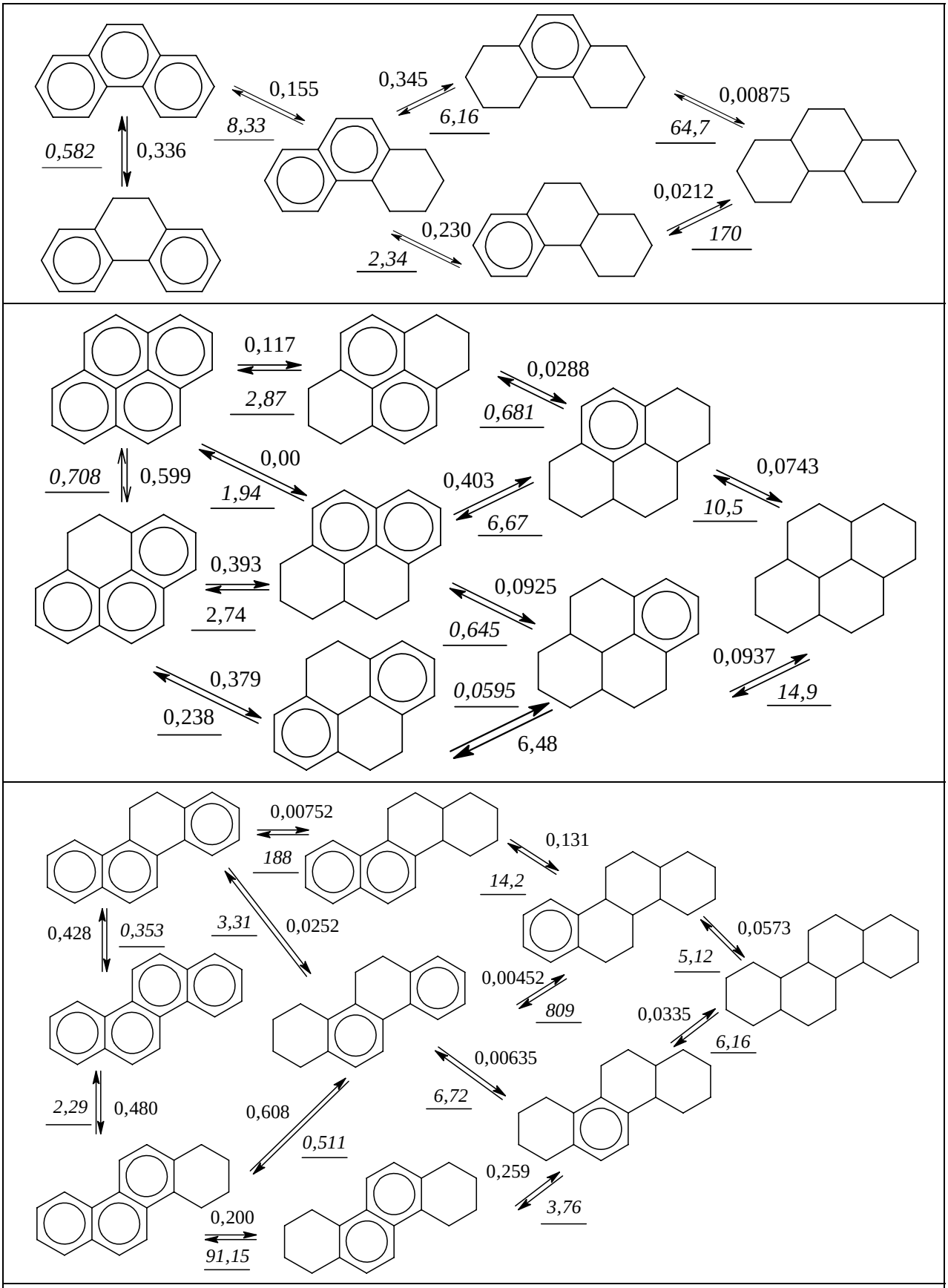


Figura 2.5 – Hidrogenação de (a) Fenantreno (b) Pireno e (c) Criseno Catalisador de CoMo/γ-Al_2O_3 (Fonte: Korre *et al.*, 1995)

Dentro da mesma classe de hidrocarbonetos, as diferenças encontradas nas taxas das reações, analisadas de forma relativa, sugerem uma forte dependência com as condições operacionais e/ou com o tipo de catalisador utilizado.

De acordo com Minderhoud e van Veen (1993), a inibição nas taxas de reação promovida pela competição entre os compostos pelos sítios ativos do catalisador, é um dos mais importantes efeitos observados no processo de hidrotratamento. Como resultado desse fenômeno, as equações da taxa de Langmuir-Hinshelwood são frequentemente mais apropriadas para expressar a cinética das reações de hidrotratamento.

2.3.2 – REAÇÕES DE HIDROCRAQUEAMENTO

2.3.2.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O processo de Hidrocraqueamento envolve a utilização de catalisadores bifuncionais com sítios metálicos e ácidos, onde os sítios ácidos catalisam as reações de craqueamento, isomerização e desalquilação, enquanto que os sítios metálicos promovem as reações de desidrogenação, hidrogenação e hidrogenólise.

No hidrocraqueamento, os compostos aromáticos devem ser inicialmente hidrogenados, pois eles não são diretamente craqueados. As reações de hidrocraqueamento e isomerização envolvem as seguintes etapas: (i) desidrogenação da parafina ou do anel naftênico com formação de olefina; (ii) formação de íon carbênio intermediário a partir da olefina (iii) cisão beta do íon carbênio com formação de outro íon carbênio de menor massa molecular e de olefina (iv) hidrogenação das olefinas. Na reação de hidrocraqueamento, a queda da ligação carbono-carbono por hidrogenação endotérmica produz olefinas, ao passo que a hidrogenação dessas olefinas promove liberação de calor, de tal maneira que o processo global é exotérmico, levando a um aumento de temperatura no reator industrial adiabático.

As funções de hidrogenação e desidrogenação são promovidas pelos componentes metálicos tais como Pd, Pt, NiMo e NiW, enquanto que a atividade de craqueamento é realizada pelo suporte de sílica-alumina ou zeólita de caráter ácido. O suporte do catalisador se comporta como um ácido de Brönsted, ou seja, aceptor de um par de elétrons. No catalisador, o átomo responsável pela característica ácida é o alumínio. A geração do íon carbênio é realizada por adsorção de um íon hidreto, proveniente do hidrocarboneto, pelo catalisador.

A isomerização consiste no deslocamento de um íon hidreto (H^+) ou de um grupamento (CH_3^+) para outro carbono na molécula, próxima do ponto de ocorrência da carga positiva. A tendência é de transformação de íons carbênios primários em secundários ou terciários. Desde que a formação do íon carbênio terciário mais estável é favorecida, as taxas de reação de hidrocraqueamento são muito maiores para componentes cíclicos na carga positiva, onde o íon carbênio pode ser formado diretamente por desidrogenação no sítio metálico. Por outro lado, as parafinas necessitam passar por rearranjos ou isomerização, a fim de alcançar uma condição mais estável do íon carbênio. Daí, o processo de hidrocraqueamento tenderá a formar um produto de hidrocraqueamento não convertido mais concentrado em parafinas, em relação à composição da carga, em outras palavras, quando a conversão aumenta, todos os produtos de HCC tornam-se mais parafínicos e menos aromáticos e naftênicos (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

A cisão beta é a reação de ruptura da ligação C-C do carbono localizado em posição β em relação ao carbono onde está localizada a carga (carbono α). Quando há várias possibilidades de ruptura, esta irá se efetuar no sentido de formar o íon carbênio mais estável.

As reações de isomerização de parafinas e naftênicos são reversíveis e a quantidade de isômeros formados decresce com o aumento da temperatura. Dufresne *et al.* (1987) ressaltam que a seletividade é alta na faixa de temperatura mais baixa (150 a 300°C), o que tem conseqüências importantes no processo de isomerização. Entretanto, a seletividade é menos significativa na região de temperatura de operação do hidrocraqueamento (350 a 450°C).

Durante o processamento de gasóleos pesados de destilação a vácuo, as reações preferenciais no processo de hidrocraqueamento severo são as de profunda saturação de aromáticos, desalquilação, abertura de anéis cíclicos e hidrocraqueamento de parafinas. Por outro lado, no processo de hidrocraqueamento brando, as reações de saturação parcial de aromáticos e desalquilação são mais importantes. A desalquilação de cadeias laterais em compostos naftênicos e aromáticos, bem como, a reação de abertura de anéis de polinaftênicos são as mais rápidas do HCC. Stork (1997) destaca que os poliaromáticos são convertidos preferencialmente em relação aos polinaftênicos, que, por sua vez, são mais reativos do que as parafinas.

Um aspecto importante nos estudos de cinética das reações é o efeito de seletividade de forma. Conforme mencionado anteriormente, a quebra das ligações carbono-carbono ocorre nos sítios ácidos do catalisador, sendo que em catalisadores zeolíticos a maioria desses sítios encontra-se dentro dos poros da estrutura cristalina. Essencialmente, as parafinas da faixa de gasóleo de vácuo difundem mais facilmente dentro dos poros, enquanto compostos aromáticos e naftênicos pesados com mais de 4 anéis têm taxas de difusão mais lenta. Na

ausência de limitações difusionais, a taxa de craqueamento ou desalquilação normalmente aumenta com o aumento da massa molecular. A Figura 2.6 ilustra as taxas relativas das principais reações de HCC para os compostos encontrados nas cargas.

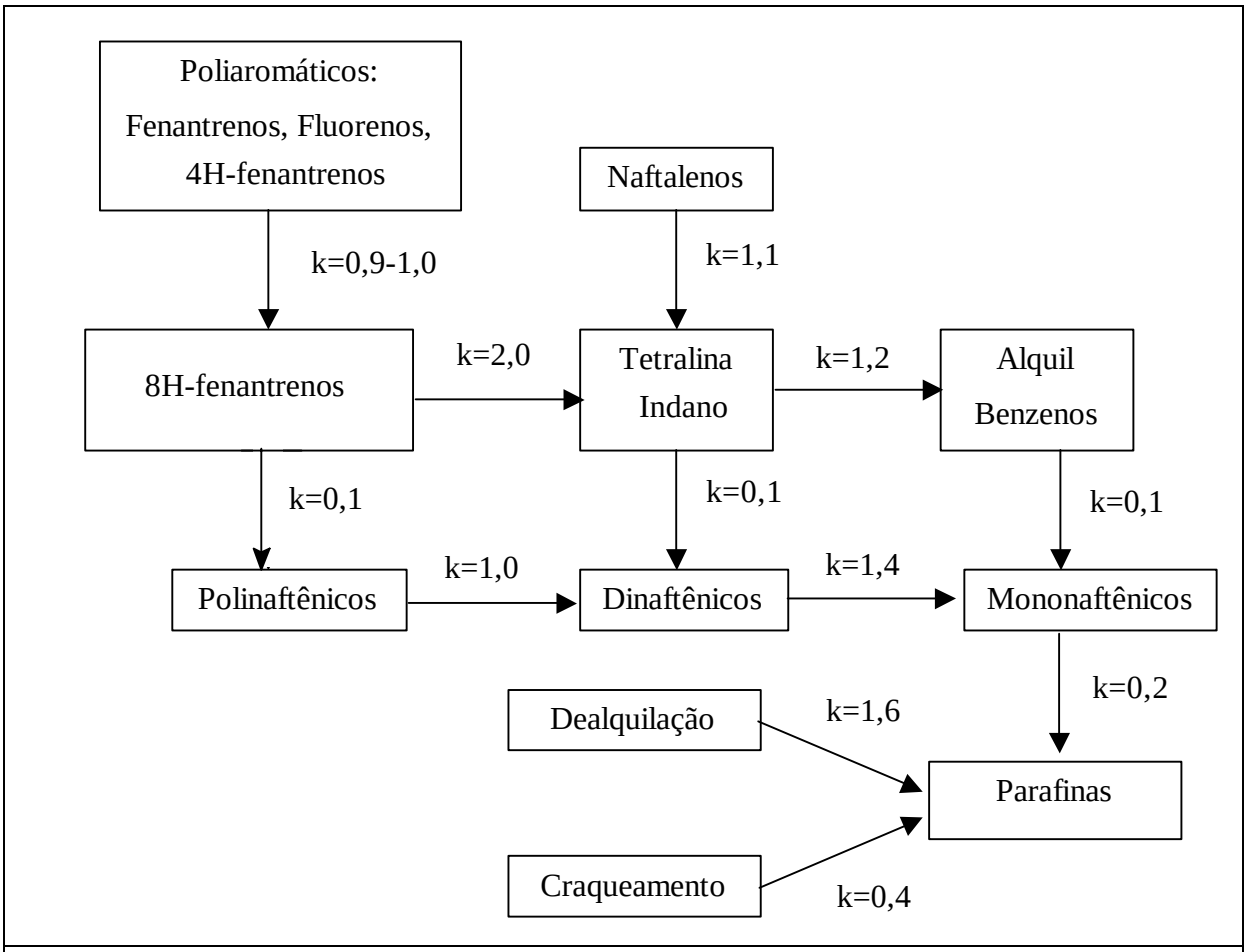


Figura 2.6 – Taxas Relativas das Reações de Hidrocraqueamento
(Fonte: Hydrocarbon Publishing Company, 2000)

2.3.2.2 – REAÇÕES COM AROMÁTICOS E NAFTÊNICOS

No hidrocraqueamento de aromáticos, as reações que ocorrem nas condições de hidrocraqueamento podem ser resumidas como: saturação parcial ou completa dos anéis aromáticos, transferência de grupo alquil (transalquilação), isomerização, ciclização e desalquilação. A extensão da saturação sofrida pelos aromáticos depende do equilíbrio hidrogenação-desidrogenação, o que reflete as condições operacionais. A atividade extremamente alta exibida pelos catalisadores comerciais zeolíticos permite trabalhar sob condições operacionais apropriadas a uma saturação profunda dos aromáticos (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

A abertura de anel naftênico em hidrocraqueamento resulta de múltiplos eventos. O hidrocraqueamento de compostos naftênicos é realizado através de uma série de reações de isomerização, abertura de anel e desalquilação (Hydrocarbon Publishing Company, 2000). É amplamente aceito que quanto menor o tamanho do anel naftênico mais fácil é rompê-lo. Assim, ciclopentanos são mais reativos do que ciclohexanos (Santikunaporn *et al.*, 2004). De fato, o anel de cinco carbonos sofre abertura direta no sítio ácido ou metálico (craqueamento primário), enquanto que os compostos cíclicos de seis carbonos requerem uma função ácida para isomerização ao anel de cinco carbonos com posterior craqueamento (Du *et al.*, 2005). A abertura de anel naftênico tem sido proposta através de três mecanismos distintos, que estão resumidos na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Comparação entre Mecanismos de Abertura de Anel Naftênico

Rota de Conversão	Tipo de Catalisador	Razão entre Abertura de Anel e Desalquilação
Radical Livre	Nenhum, térmico	< 1,0
Íon carbênio	Sólidos ácidos	<<1,0
Hidrogenólise	Metais	>1,0

Fonte: McVicker *et al.* (2002)

O mecanismo de abertura de anel por formação de radical livre ocorre especialmente por pirólise a alta temperatura e deve ser desprezível em condições de hidrocraqueamento catalítico. O segundo mecanismo mencionado para abertura de anel naftênico com catalisadores com suporte ácido consiste das seguintes etapas: (i) ativação inicialmente do anel naftênico nos sítios ácidos com formação do íon carbênio ou uma protonação de um intermediário olefínico formado pela desidrogenação do anel naftênico na função metálica e (ii) contração do anel naftênico e hidrocraqueamento por cisão beta. E, finalmente, existe o mecanismo de abertura de anel por hidrogenólise que é catalisada pelo metal e produz menores taxas de desalquilação (McVicker *et al.*, 2002, Du *et al.*, 2005).

Catalisadores do tipo metal nobre (Pt, Ir) suportados em óxidos ácidos são mais efetivos na abertura seletiva de anel naftênico, caracterizada por craqueamento endocíclico sem perda de massa molecular. De fato, a introdução do metal nobre em zeólitas leva à redução da força dos sítios ácidos de Brönsted e, portanto, aumentam a isomerização e abertura seletiva do anel, enquanto que a desalquilação é desfavorecida (Du *et al.*, 2005).

Alguns trabalhos publicados na literatura consideram os produtos de isomerização formados por contração do anel naftênico como primários e outros como secundários (Santikunaporn *et al.*, 2004, Du *et al.*, 2005). Segundo a revisão cuidadosa realizada por

Du *et al.* (2005), sobre a química da abertura seletiva de anel naftênico, o mecanismo de hidrocraqueamento da decalina, com a formação dos isômeros intermediários de anéis com cinco átomos de carbono, predomina em reações com zeólitas ZSM-5, MCM-22, H-Y, H-β, H-Mordenita e H-MCM-41.

O hidrocraqueamento convencional de aromáticos polinucleares produz hidrocarbonetos cíclicos de mais baixa massa molecular com pequenas quantidades de parafinas. Moléculas condensadas contidas nos gasóleos pesados são parcialmente hidrocraqueadas na superfície externa do catalisador, levando à formação de hidrocarbonetos de mais baixa massa molecular (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

As reações de grupos alquil ligados aos anéis aromáticos dependem fundamentalmente do tamanho da sua cadeia. Aromáticos contendo grupo metil ou etil são saturados parcialmente ou completamente aos compostos naftênicos, sendo que a desalquilação pode suceder-se em pequena extensão. Entretanto, cadeias laterais contendo grupos C_{3+} sofrem desalquilação e esses compostos aparecem no produto como parafinas. Por exemplo, o composto tetrametil-benzeno e moléculas substituídas similares passam por desalquilação, na qual o grupo alquil é removido do anel cíclico e eliminado na forma de isobutano, embora pouca ou nenhuma abertura de anel possa ocorrer (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

Aromáticos e naftênicos com cadeias mais longas também sofrem desalquilação, porém, nesse caso, produtos de reações de ciclização são encontrados em quantidades consideráveis. Esse fenômeno é bem conhecido e foi publicado por Sullivan *et al.* (1964). Os autores realizam experimentos com alquil-benzenos em catalisador de Ni suportado em sílica-alumina (pressão de 82bar e temperatura de 288°C), variando o tamanho da cadeia lateral (n-decil-benzeno, hexaetil-benzeno, hexametil-benzeno, n-butil-benzeno). Os principais produtos formados foram tetralina e indanos de massa molecular inferior aos reagentes. Sullivan *et al.* destacaram que apesar de 39%m do n-decil-benzeno ter sido convertido em produtos de ciclização, o composto n-butil-benzeno não sofre essa reação em grandes extensões e produz preferencialmente metil-indano. Sullivan *et al.* verificaram que a hidrogenação de hexaetil-benzeno produz principalmente maiores quantidades de etano, butano, isobutano e tetraetil-benzeno, ao passo que hexametil-benzeno gera mais isobutano em relação aos outros compostos.

Russell *et al.* (1994) enfatizaram que tanto alquil-aromáticos de cadeia longa, como de cadeia curta estão presentes em frações de petróleo. Os alquil-aromáticos de cadeia curta (C1 a C3) têm recebido mais atenção na literatura, que tem revelado a desalquilação completa do grupo alquil, como a principal reação para esses compostos. Entretanto, os autores revelaram que o hidrocraqueamento de n-alquil-benzenos (n entre 4 e 15 carbonos), com catalisador de

NiW/zeólita USY, pode levar a três tipos de reações diferentes: (i) desalquilação para formar benzeno; (ii) reações na cadeia lateral para formar ramificações mais curtas; e (iii) ciclização da cadeia lateral. Os autores explicam que a reação de ciclização de cadeia lateral também já foi mencionada na literatura com catalisador de NiW/Si_2O_3–Al_2O_3. Os estudos foram conduzidos à temperatura de 350°C e pressão de 69bar, sendo que a Figura 2.7 mostra o esquema de reações proposto. As reações (6) e (7) são desprezíveis para comprimento de cadeia n=15. As constantes cinéticas mais altas são (1), (9), (10) e (11).

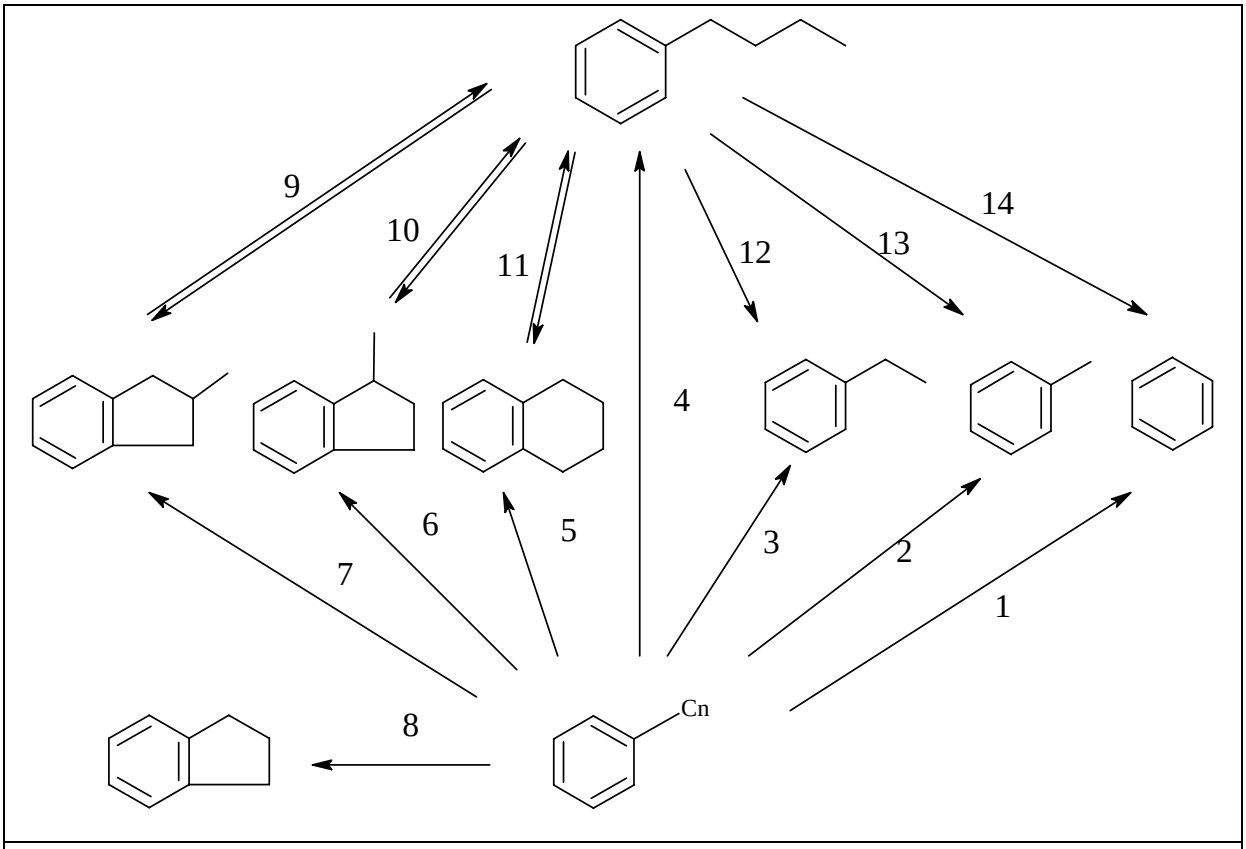


Figura 2.7 – Esquema para Hidrocraqueamento de Alquil-benzeno Catalisador de NiW/ Zeólita USY (Fonte: Russell *et al*., 1994)

Russell *et al.* (1994) concluíram que a reatividade global de alquil-benzenos é afetada pelo comprimento da cadeia. A taxa de reação aumenta quando o número de carbonos da cadeia cresce até nove carbonos. A partir de cadeias com 9 carbonos as diferenças não são significativas. Os autores ressaltam ainda que o comprimento da cadeia exerce um efeito importante na seletividade. Especificamente, a ciclização de butil-benzeno resulta em metil-indano, ao passo que a ciclização de pentil-benzeno resulta em metil-tetralina e etil-indano. Em contraste, alquil-benzenos entre C7 e C15 resultam em tetralinas e indanos.

Poucos trabalhos têm sido publicados sobre estudos de hidrocraqueamento de mistura de parafinas e aromáticos. Guisnet *et al.* (1995) realizaram um estudo cinético da mistura de

n-heptano e ***o-xileno*** sob catalisador de NiMo em zeólita Y. Os autores concluíram que a isomerização de *o*-xileno em *m*- e *p*-xileno, pode ocorrer por mecanismo ácido ou bifuncional, o último caso gerando também etil-benzeno. A formação de tolueno e trimetil-benzenos em quantidades praticamente equimolares, resultam da reação entre duas moléculas de *o*-xileno, através de um mecanismo ácido. Nas condições operacionais estudadas (pressão de 57bar e temperatura de 380°C), ocorreu também a formação de metil-ciclohexano, dimetil-ciclohexano, tolueno, trimetil-benzeno e trimetil-ciclopentano. A reação de isomerização de dimetil-ciclohexano em trimetil-pentano ocorre através do mecanismo bifuncional.

Lemberton *et al.* (1997) estudaram as reatividades de ***n-butil-ciclohexano***, ***t-butil-ciclohexano***, ***n-butil-benzeno*** e ***tetralina***, com catalisador de NiMo/zeólita Y, com pressão parcial de hidrogênio igual a 57bar e temperatura de 380°C. Com a hidrogenação de n-butil-ciclohexano, os autores obtiveram os produtos de isomerização dialquil-ciclopentanos (metil-butil-ciclopentano) e dialquil-hexanos (metil-propil-ciclohexano), bem como os produtos de hidrocraqueamento, especialmente ciclohexano, metil-ciclopentano, n-butano e isobutano. O composto isobutano é formado em quantidades maiores do que n-butano, pois a isomerização do cátion n-butil em cátion i-butil é extremamente favorável (transformação de alquil-carbênio secundário em alquil-carbênio terciário). Nesse caso, traços de alquil-benzenos foram observados e, além disso, nenhuma abertura significativa de anel naftênico foi verificada.

Com a hidrogenação de t-butil-ciclohexano, Lemberton *et al.* (1997) verificaram a formação de dialquil-ciclopentano predominante entre os isômeros e principalmente metil-ciclopentano e isobutano como produtos de hidrocraqueamento. Pequenas quantidades de n-butano e de alquil-benzeno foram observadas. Os resultados com n-butil-benzeno mostram a predominância de n-butil-ciclohexano, dialquil-pentanos, dialquil-ciclohexanos, benzeno, metil-ciclopentano, ciclohexano, bem como n-butano e isobutano, com a razão iC4/nC4 é de 0,6. Por último, tetralina produz principalmente decalina, metil-indano, naftaleno, n-butil-benzeno, n-butil-ciclohexano, ciclohexano, metil-ciclopentano, butano e isobutano, onde nesse caso a razão iC4/nC4 é de 1,5.

McVicker *et al.* (2002) apresentam um estudo de seletividade das reações de abertura de anéis naftênicos com diversos catalisadores (Pt ou Ru em SiO_2 e Pt, Ir ou Ni em Al_2O_3). Compostos alquil-ciclohexanos são isomerizados a alquil-ciclopentanos, que são de uma a duas ordens de grandeza mais reativos à abertura de anel. Os autores verificaram que a seletividade à abertura cresce, quando a contração do anel ocorre de maneira a não aumentar o grau de ramificação, conforme indicado na Figura 2.8. As taxas das reações de hidrocraqueamento exocíclico (desalquilação) em naftênicos com alquil substituídos com 3 ou

mais átomos de carbono são similares em magnitude ao hidrocraqueamento de parafinas mono- e di-ramificadas. Em contraste, as taxas das reações de cisão endocíclica dos anéis naftênicos são 2 a 3 ordens de grandeza mais lentas.

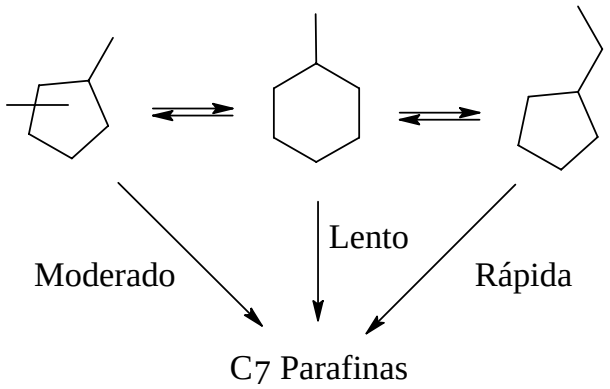


Figura 2.8 – Isomerização e Hicrocraqueamento de Ciclohexano
(Fonte: McVicker *et al.* , 2002)

A abertura de anel naftênico de ***tetralina***, ***trans-decalina*** e ***cis-decalina*** foi investigada por Santikunaporn *et al.* (2004), utilizando um catalisador de Pt/zeólita HY e suportes de zeólita HY com diferentes teores de acidez na forma protônica (sem metal depositado). As condições dos testes foram pressão de 20bar e temperaturas de 260 e 327 ^{o}C. De acordo com os estudos, a hidrogenação de uma mistura de 63,0% de trans-decalina e 37% de cis-decalina forma principalmente os seguintes compostos: (i) produtos de craqueamento na faixa de C1 a C5 (isobutano e 2-metil-butano) e na faixa de C6 a C9 (metil-ciclopentano, metil-ciclohexano, benzeno, tolueno, xileno, etil-benzeno, etil-ciclohexano e dimetil-benzeno); (ii) isômeros com contração de anéis, por exemplo, compostos com anéis de 5 átomos de carbono ligados a anéis de 6 (metil-indano); (iii) produtos derivados da abertura de um anel naftênico (alquil-ciclopentanos, alquil-ciclohexanos, benzeno, butil-ciclohexano etc.) e (iv) tetralina e naftaleno, sendo que esse último agrupamento de compostos é encontrado em menor quantidade. Os autores verificaram que a conversão de cis-decalina foi muito maior do que de trans-decalina e atribuíram esse fato a duas causas: a primeira é a isomerização de cis a trans-decalina e a segunda a maior reatividade de cis em relação à trans-decalina. Entretanto, Santikunaporn *et al.* reconhecem que as diferenças encontradas para esses dois isômeros da decalina são menos significativas para catalisadores com suporte de sílica-alumina. Outrossim, a seletividade de cis-decalina aos compostos agrupados em (iii) é maior do que a de trans-decalina. Esses resultados foram confirmados por outros trabalhos, segundo a revisão elaborada por Du *et al.* (2005).

Nos estudos realizados com a tetralina, Santikunaporn *et al.* verificaram que a presença de Pt garante um aumento drástico na conversão, ou seja, na produção dos compostos agrupados em (ii) e (iii), devido à hidrogenação de tetralina a decalina. Comportamento inverso foi observado com a decalina, já que nesse último caso, a deposição do metal nobre na zeólita diminui sensivelmente sua acidez e reduz a conversão da decalina.

A Figura 2.9 mostra o esquema de reações proposto por Qader (1973) para hidrocraqueamento de ***naftaleno***, com catalisadores de metais de transição suportados em sílica-alumina, com temperatura de 475°C e pressão total de 68bar. Os estudos indicam que inicialmente ocorre a hidrogenação desse composto a tetralina. Tetralina é posteriormente isomerizada a metil-indano, a qual subseqüentemente sofre desalquilação a indano. Benzeno pode ser formado preferencialmente a partir de indano ou metil-indano por cisão beta da ligação carbono-carbono, ao passo que decalina e propilbenzeno não foram encontrados.

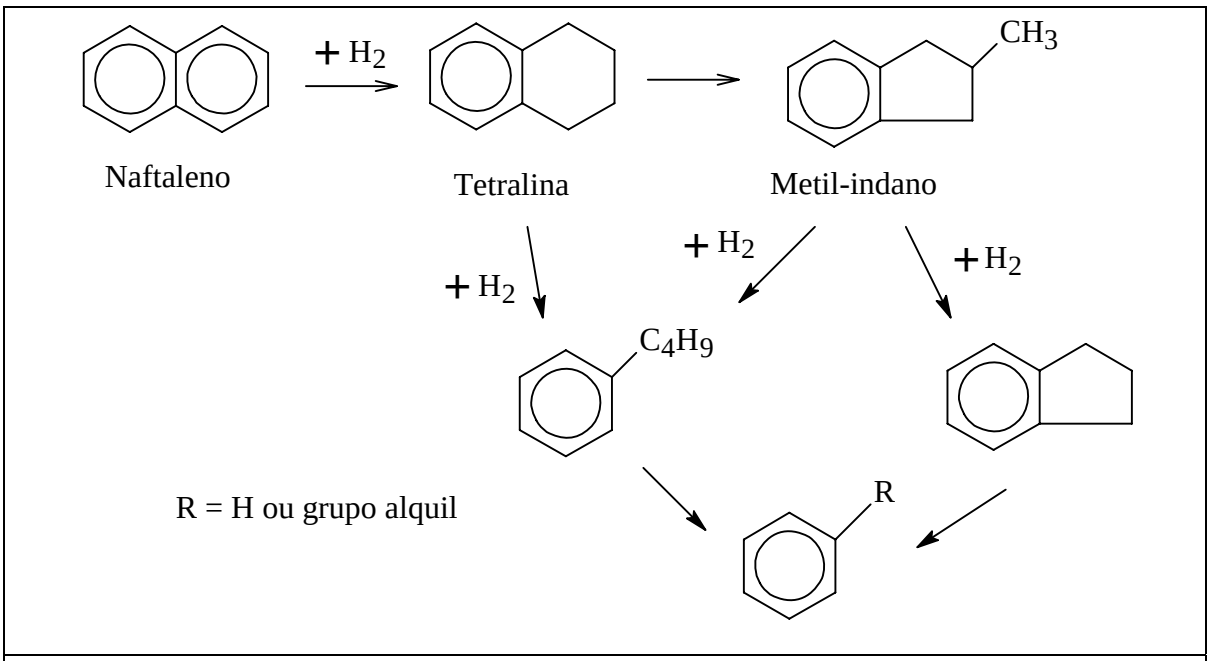


Figura 2.9 – Esquema para o Hidrocraqueamento de Naftaleno
(Fonte: Qader,1973)

O hidrocraqueamento de ***1-metil-naftaleno*** e ***2-metil-naftaleno*** foi estudado por Miki e Sugimoto (1995), usando catalisador de NiMo/alumina pressão de 60bar e temperatura na faixa de 390 a 450°C. Os principais produtos encontrados foram: metil-tetralina, metil-decalina, monocíclicos e monoaromáticos. A Figura 2.10, apresentada a seguir, mostra a seletividade de abertura de anel naftênico dos isômeros do composto metil-tetralina em percentagem mássica, através dos seus rendimentos na temperatura de 450°C.

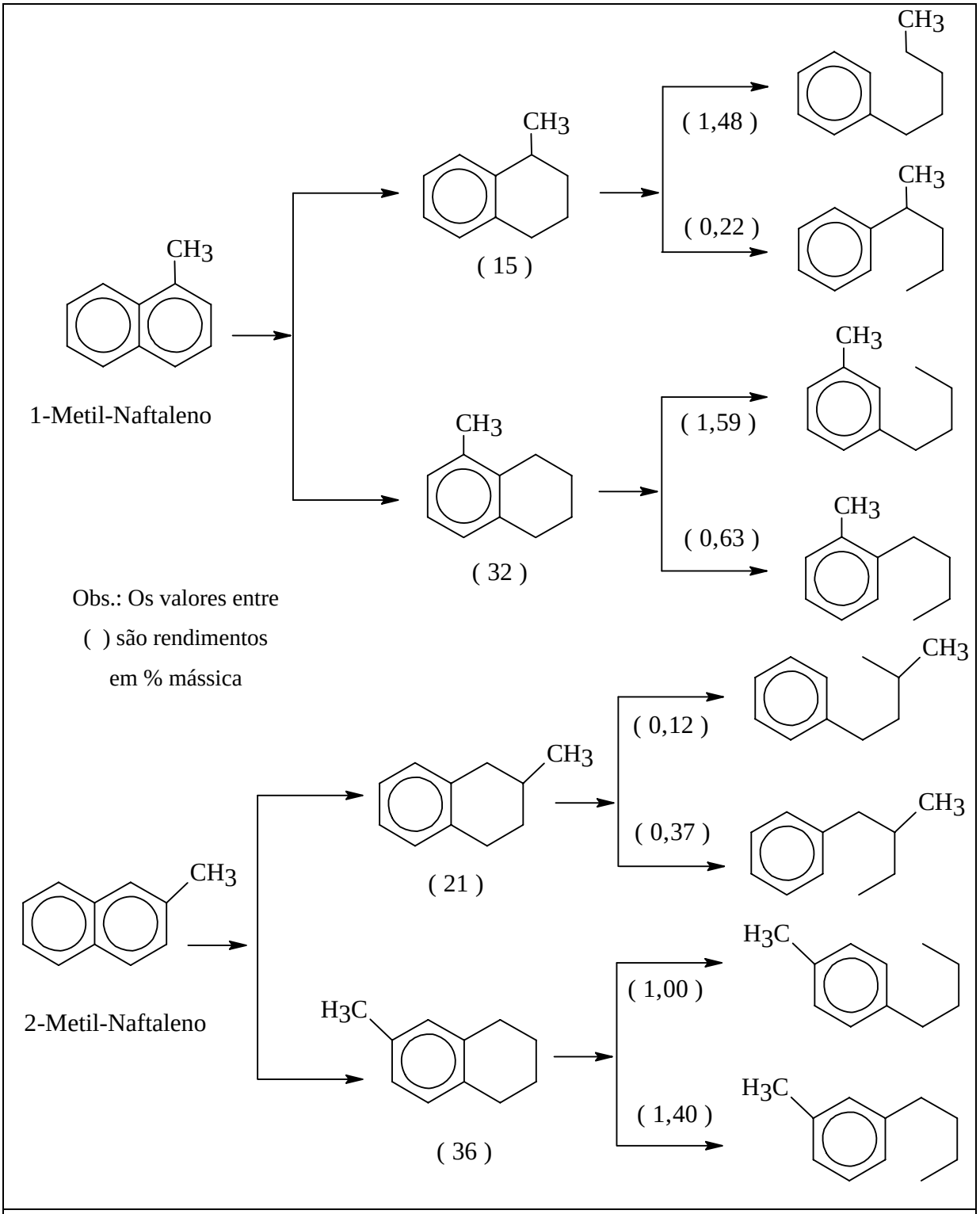


Figura 2.10 – Hidrocraqueamento de 1-metil-naftaleno e 2-metil-naftaleno

Catalisador de NiMo//γ-Al_2O_3 (Fonte: Miki e Sugimoto, 1995)

Miki e Sugimoto (1995) identificaram como produtos predominantes das reações de 1-metil-naftaleno os seguintes compostos: (1-metil-butil)benzeno, pentil-benzeno, 1-butil-2-metil-benzeno e 1-butil-3-metil-benzeno, sendo que os predominantes de 2-metil-naftaleno

foram: (2-metil-butil)benzeno, (3-metil-butil)benzeno, 1-butil-3-metil-benzeno e 1-butil-4-metil-benzeno.

O hidrocraqueamento de ***1-metil-naftaleno*** também foi pesquisado por Arias *et al.* (2000), usando catalisador de Pt/HY-alumina na pressão total de 60bar e faixa de temperatura de 225 a 275°C. Dentre os produtos identificados estão a metil-tetralina, metil-indano, decalina e alquil-benzenos. O composto metil-tetralina foi rapidamente formado, sendo que os demais produtos apareceram posteriormente em reações mais lentas.

Sato *et al*.(1998) estudaram o hidrocraqueamento de ***difenil-metano*** e ***tetralina*** com três tipos de zeólita (em ordem decrescente de acidez: mordenita > USY > HY) com e sem NiW, com a finalidade de investigar as regras da bifuncionalidade catalítica. As condições operacionais usadas foram: pressão total de 61bar e temperatura de 350 ^{o}C. Os principais produtos de conversão do difenil-metano foram: benzeno, tolueno, ciclohexil-fenil-metano, ciclohexano e compostos pesados, entretanto significantes diferenças foram observadas na distribuição dos produtos entre os catalisadores. Com os catalisadores de NiW/USY e NiW/HY o rendimento de benzeno e tolueno foi de 80% e a conversão de aproximadamente 99 e 91%, respectivamente. Por outro lado, o catalisador de NiW/mordenita apresentou um rendimento de 40% de benzeno e tolueno com 20% de conversão e alta produção de gases leves (C <5) e compostos pesados oriundos de condensação de benzenos.

Com relação ao hidrocraqueamento de tetralina, Sato e seus colaboradores encontraram como produtos principais os seguintes compostos: alcanos (<C5), benzeno, alquil-benzenos, alquil-ciclohexanos, decalina, indano, metil-indano, naftaleno e compostos mais pesados (hidrofenantrenos e tetralina oligomerizada). Com catalisadores sem NiW, os autores encontraram a seguinte ordem de conversão: USY > mordenita > HY, ao passo que para catalisadores com NiW a ordem obtida foi USY > HY > mordenita. Na verdade, o carregamento do suporte com NiW produziu melhorias apenas nos catalisadores de USY e HY. A Figura 2.11 apresenta o esquema da rede de reações do hidrocraqueamento de tetralina. O suporte USY apresentou mais alto rendimento dos compostos decalina e mononaftênicos, além de mais alto rendimento de n-butil-benzeno em relação ao isobutil-benzeno. Em contraste, o suporte mordenita alcançou baixo rendimento de produtos de hidrocraqueamento, alto rendimento de metil-indanos e indanos, bem como maior rendimento de isobutil-benzeno em comparação com n-butil substituído.

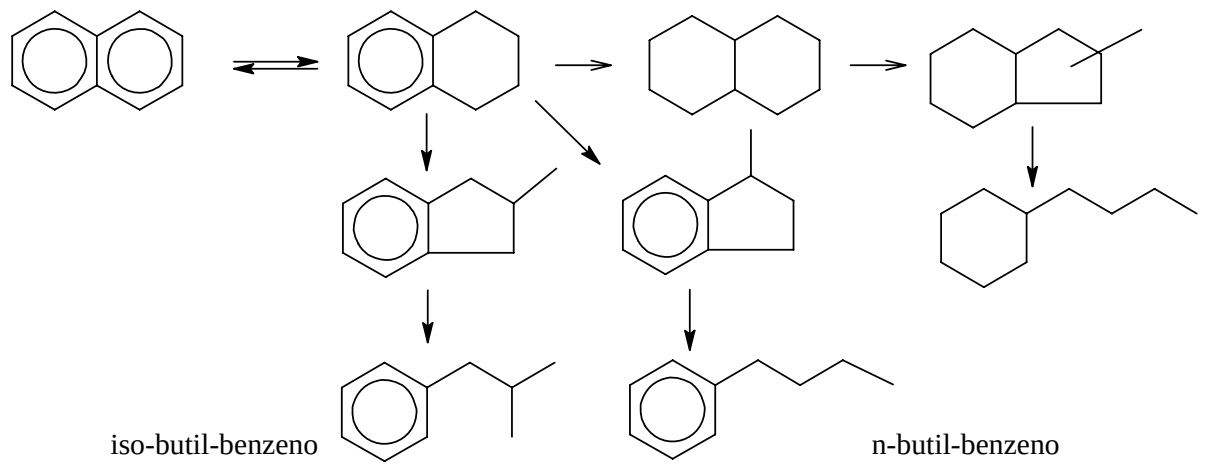


Figura 2.11 – Esquema para o Hidrocraqueamento de Tetralina (Fonte: Sato *et al.*, 1999)

Em outra publicação Sato *et al.* (1999) investigaram o hidrocraqueamento de ***tetralina*** usando um catalisador de NiW (NiO = 3,5%m e WO_3 = 24,0%m) suportado em zeólita tipo USY. Nesse caso, os estudos foram focados na proposição de mecanismos para a formação de compostos pesados. Nas condições de pressão total igual a 61bar e temperatura de 350 ^oC, foram identificados mais de 300 produtos, incluindo os isômeros, os quais podem ser resumidos em seis grupos de compostos leves, a saber: (i) gases alcanos; (ii) benzeno e alquil-benzenos; (iii) monocicloparafinas; (iv) decalina; (v) isômeros da decalina; e (vi) indanos e metil-indanos. Foram também identificados quatro grupos de compostos mais pesados, são eles: (vii) naftaleno; (viii) alquil-tetralina; (ix) 8H-fenantreno e 8H-antraceno; (x) isômeros de 8H-fenantreno e 8H-antraceno; (xi) 4H-fenantreno e 4H-antraceno. Segundo Sullivan *et al.* (1964) a formação de fenantrenos parcialmente hidrogenados a partir de tetralina, demonstra que ocorre transferência de grupo alquil seguida de ciclização.

Landau (1991) estudou a cinética de hidrocraqueamento de ciclohexano, fenantreno, 1-metil-naftalenos, hexadecil-naftalenos, mesitileno (1,3,5-trimetil-benzeno), cis e trans-decalina e n-octano, usando catalisador NiW suportado em zeólita USY com temperatura de 350^oC e pressão total de 69bar. O autor ressalta que a taxa de hidrogenação de fenantreno a 4H-fenantreno é cerca de 4 vezes maior do que a de hidrogenação de 1-metil-naftalenos a metil-tetralinas. Além disso, a taxa de reação de abertura de anel naftênico diminui com a redução do número de anéis. A taxa de desalquilação aumenta com o aumento do comprimento da cadeia. Ciclohexano sofre principalmente isomerização a metil-ciclopentano. Entretanto, Landau sugere a ocorrência de reações de desproporcionamento entre ciclohexano e metil-ciclopentano e, também, entre duas moléculas de ciclopentano, formando

principalmente os pares metil-ciclohexanos e pentanos, e, ainda, etil-ciclohexanos e butanos, preferencialmente sobre os reações que levam a geração de propano e etano.

Com relação às reações de fenantreno, Landau propõe a formação de 2H-fenantreno e 4H-fenantreno como produtos primários, sendo que 4H-fenantreno é sequencialmente hidrogenado a 8H-fenantreno ou hidrocraqueado a butil-naftalenos. Quando fenantreno é misturado com ciclohexano, Landau verificou uma mudança significativa na seletividade das reações e atribuiu esse fato às diferenças entre as taxas de adsorção das moléculas. No caso, a mais forte adsorção do fenantreno limita as reações do ciclohexano e uma maior seletividade a ciclopentanos foi observada com redução das reações de desproporcionamento.

As reações de 1-metil-naftalenos, nas condições estudadas por Landau, produziram principalmente metil-tetralina, tetralina e metil-decalina, com baixas concentrações de pentil-benzenos. Hexadecil-naftalenos reagem produzindo principalmente naftaleno, tetralina, decalina e butil-benzenos. Os compostos de hexadecanos formados também reagem, mas as taxas são mais baixas em relação a naftalenos.

Landau concluiu que mesilenos sofrem principalmente isomerização e transalquilação formando alquil-benzenos, dialquil-benzenos e tetraalquil-benzenos. As decalinas sofreram isomerização formando ciclopentanos, entretanto a abertura de anel não foi significativa. E, por último, as reações de n-octano foram insignificantes nas condições estudadas. As Figuras 2.12a a 2.12c mostram as principais reações com as constantes da taxa obtidas para 1-metil-naftalenos, fenantrenos e hexadecil-naftalenos.

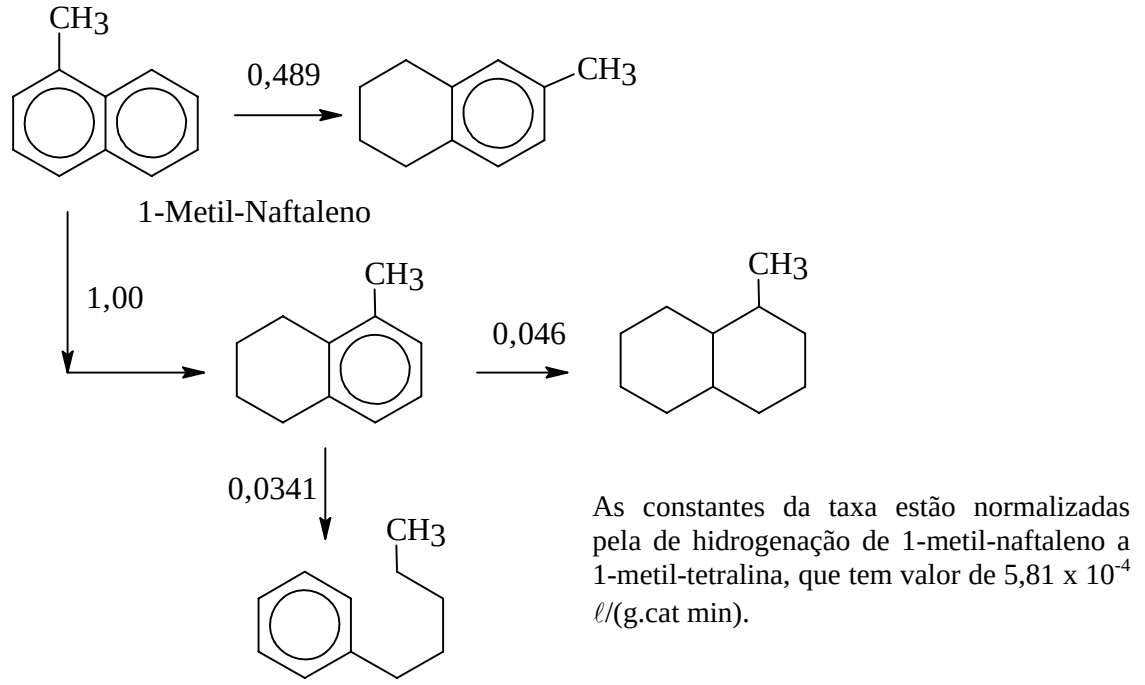
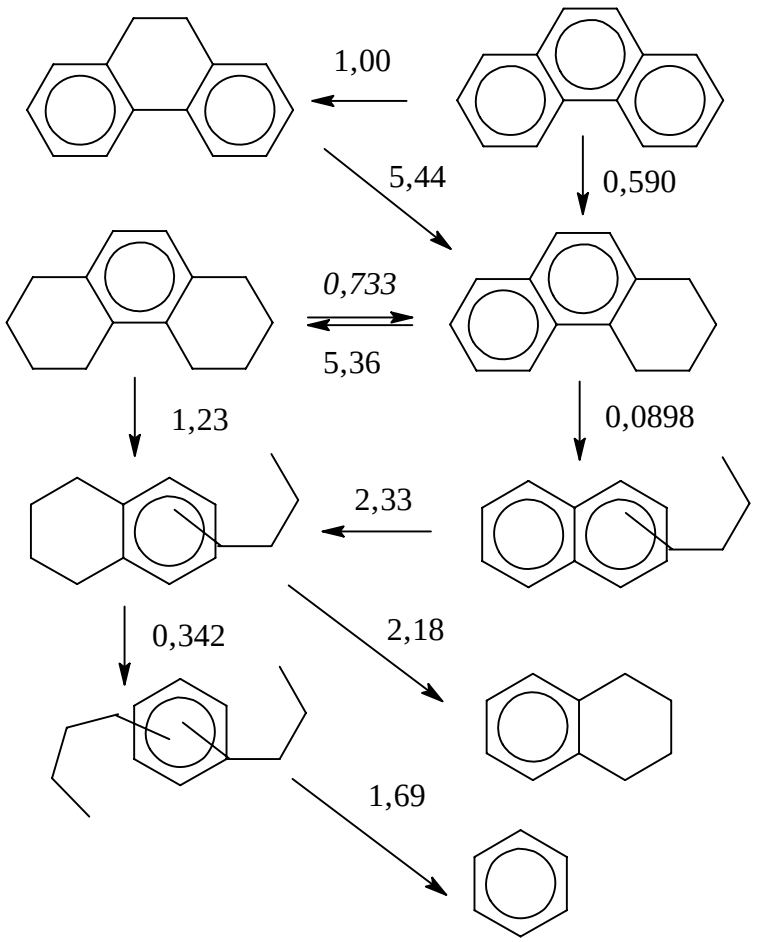
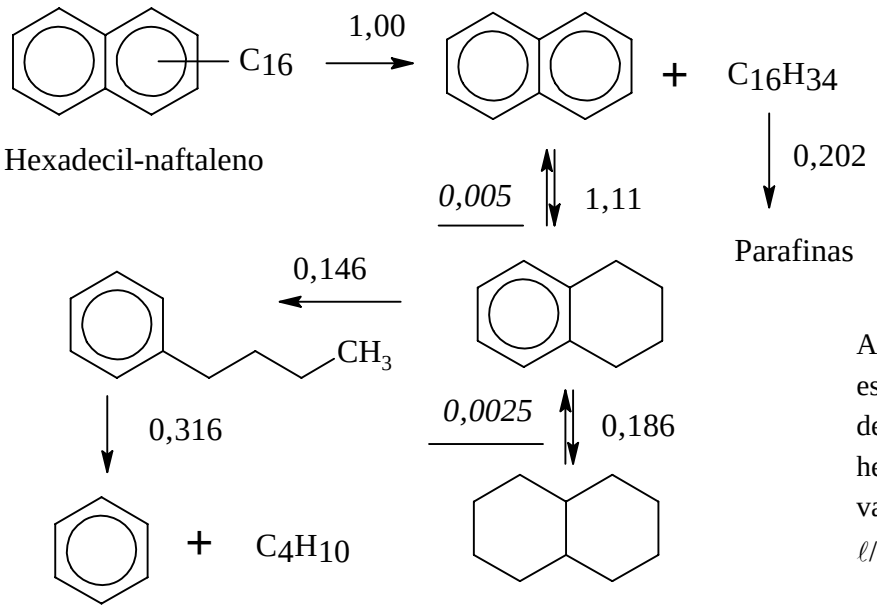


Figura 2.12a - Esquema para o Hidrocraqueamento de 1-metil-naftalenos Catalisador de NiW / zeólita USY (Landau, 1991)



As constantes da taxa estão normalizadas pela de hidrogenação de fenantreno a 2H-fenantreno, cujo valor é 1,49 x 10-3 ℓ/(g.cat min).

Figura 2.12b - Esquema para o Hidrocraqueamento de Fenantreno Catalisador de NiW / zeólita USY (Fonte: Landau, 1991)



As constantes da taxa estão normalizadas pela de desalquilação de hexadecil-naftaleno, cujo valor é 2,4 x 10-3 ℓ/(g.cat min).

Figura 2.12c - Esquema para o Hidrocraqueamento de Hexadecil-naftalenos Catalisador de NiW / zeólita USY (Fonte: Landau, 1991)

Korre *et al.* (1997) sugerem um mecanismo em série para o hidrocraqueamento de aromáticos, que começa com a hidrogenação de um anel aromático, seguida de isomerização

do grupo ciclohexil da molécula para metil-ciclopentil, com posterior abertura do anel, podendo, finalmente, ocorrer a desalquilação. A taxa de desalquilação cresce com o aumento do comprimento da cadeia do grupo alquil substituinte, sendo que a completa desalquilação é favorecida.

Segundo Korre *et al. op. cit.*, a reatividade de hidrogenação aumenta com o número de anéis aromáticos. A hidrogenação de um anel interno é favorecida em relação aos anéis externos, mas as transformações subseqüentes prosseguem em menor velocidade em relação aos anéis terminais. Nas Figuras 2.13 e 2.14 são mostrados os esquemas das reações de hidrocraqueamento de ***fenantreno*** e ***naftaleno***, respectivamente. Apresentam-se as constantes de taxas de reação obtidas com um catalisador de NiW/zeólita USY na pressão total de 68bar e temperatura de 350°C. Nos dois casos, os autores detectaram a presença de metil-naftaleno, metil-tetralina, decalina, benzeno, xileno e tolueno em pequenas quantidades.

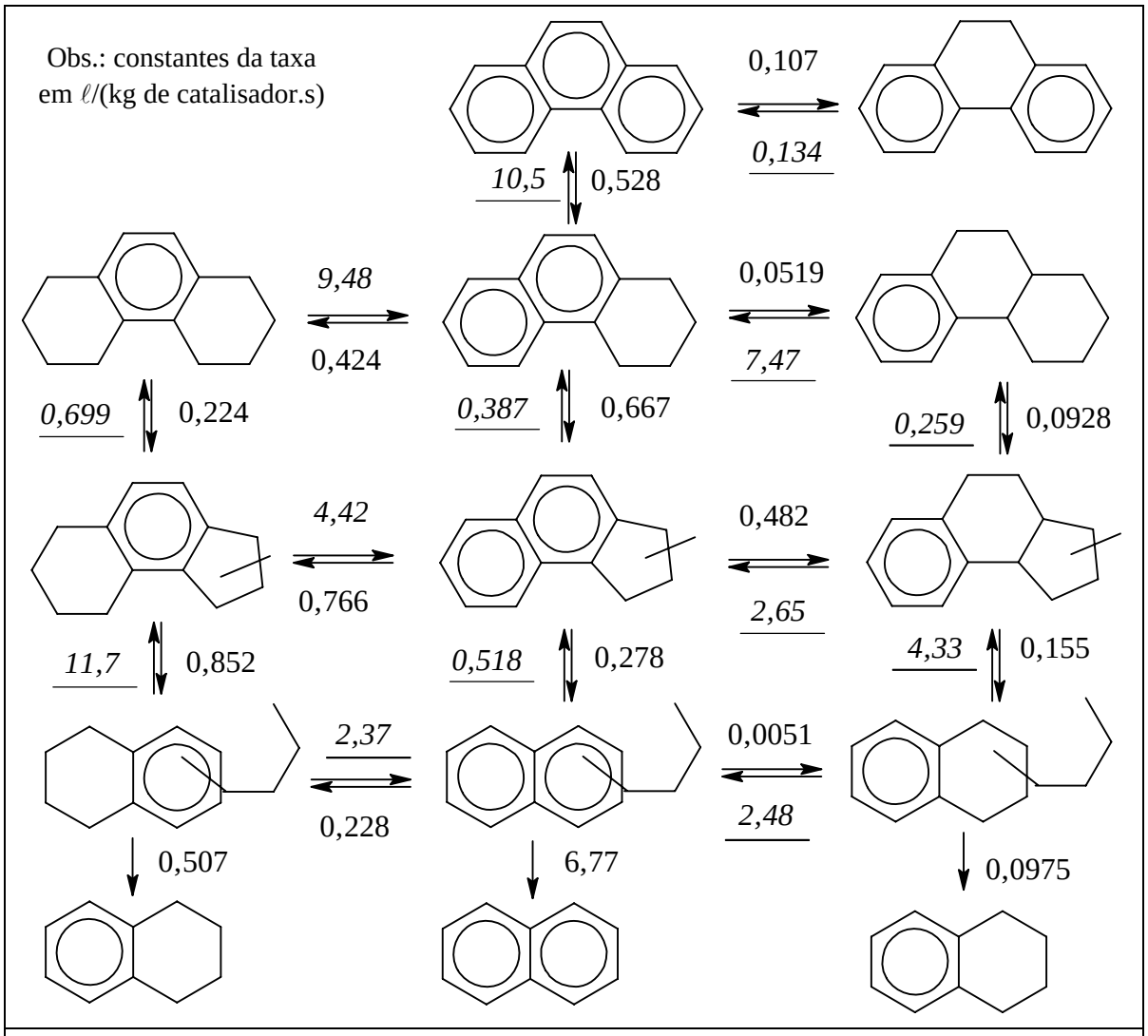


Figura 2.13 – Esquema para o Hidrocraqueamento de Fenantreno

Catalisador de NiW / zeólita USY (Fonte: Korre *et al.*, 1997)

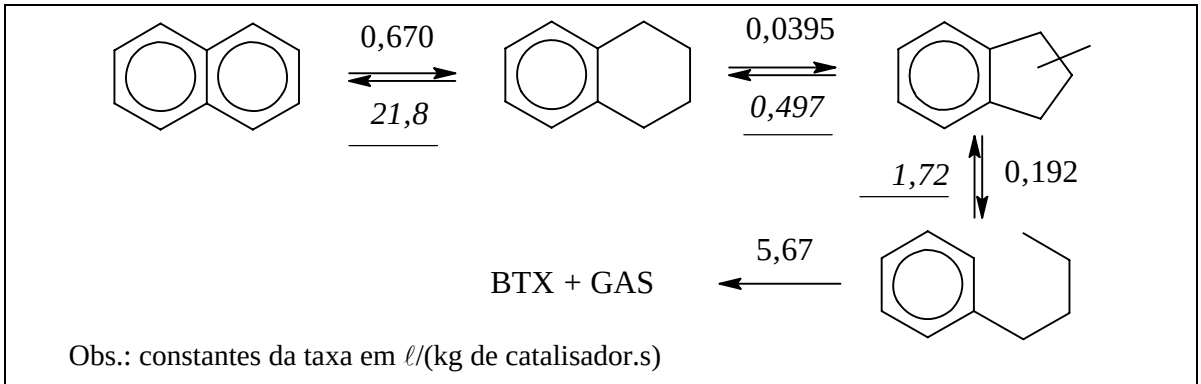


Figura 2.14 – Esquema para o Hidrocraqueamento de naftaleno

Catalisador de NiW / zeólita USY (Fonte: Korre *et al.*, 1997)

A Figura 2.15 traz o esquema de "lumps" para os compostos alquilnaftalenos, indicando que a abertura do anel pode gerar diversos isômeros, sendo que o mesmo pode ocorrer com os compostos alquil-tetralinas, 4H-fenantrenos e 8H-fenantrenos.

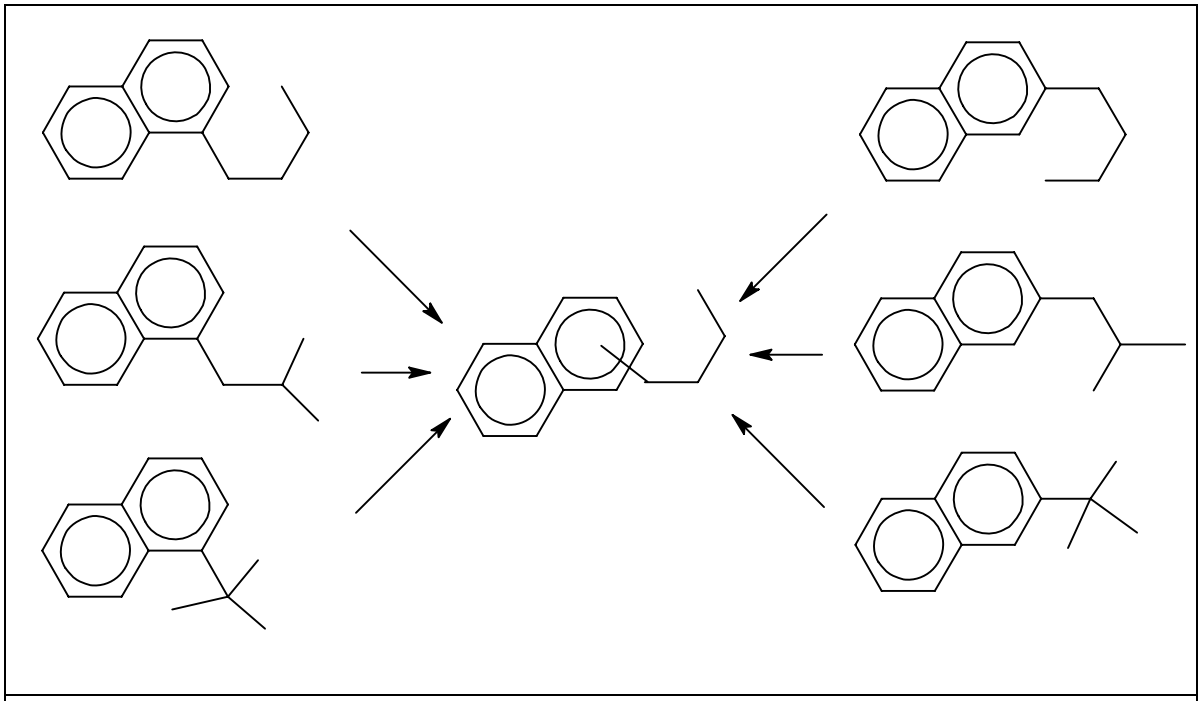


Figura 2.15 – Isômeros de Alquil-naftalenos

Catalisador de NiW / zeólita USY (Fonte: Korre *et al.*, 1997)

O hidrocraqueamento de ***fenantreno*** foi estudado por Nomura *et al.* (1996), na temperatura de 350°C e pressão total de 70bar, usando catalisadores de Ni suportado em zeólitas de diferentes tamanhos de poros, tais como: ZSM-5 (0,55nm), mordenita (0,7nm) e tipo Y (0,8nm). Os autores concluíram que o hidrocraqueamento de fenantreno é fortemente afetado pelo tamanho de poros da zeólita do catalisador usado, sendo que a atividade catalítica

cresce na seguinte ordem: ZSM-5 (conversão de 28,9%) < mordenita (conversão de 77,7%) < tipo Y (conversão de 99,3%). Os produtos formados inicialmente são 2H-fenantrenos e 4H-fenantrenos, os quais são isomerizados para formar anéis externos de 5 carbonos. Posteriormente, são encontrados: propano, n-butano, isobutano, benzenos, ciclohexanos, tetralinas e indanos.

Leite *et al.* (2001) investigaram o hidrocraqueamento de ***fenantreno*** a pressão de 60bar e temperatura na faixa de 300-330°C, utilizando um catalisador de Pt suportado em SiO_2-$A\ell_2O_3$ (8nm). Os produtos determinados contabilizaram mais de 100 compostos e foram divididos em três famílias principais: 14H-fenantrenos (totalmente hidrogenados), moléculas contendo 14 carbonos com um ou dois anéis metil-ciclopentil (isômeros de 14H-fenantrenos) e moléculas com menos de 14 carbonos (metil-ciclohexanos, dimetil-ciclopentano, etilciclopentano, propano e butano). Os autores também apresentaram uma comparação desses resultados com outros dois catalisadores de Pt suportado em zeólita tipo H-Y (0,74nm) e zeólita tipo H-β (0,64 x 0,76nm). A ordem de reatividade encontrada foi: H-β > H-Y >> SiO_2-$A\ell_2O_3$, ao passo que a ordem de seletividade para os isômeros de 14H-fenantrenos foi: SiO_2-$A\ell_2O_3$ > H-Y > H-β. O suporte SiO_2-$A\ell_2O_3$ tem maior tamanho de poros e permite maior difusão dos compostos, entretanto existe a teoria de que as moléculas sofrem um número maior de colisões dentro das estruturas zeolíticas, o que favorece o sobrecraqueamento. Os autores sugerem que a natureza, a força e número dos sítios ácidos são outros parâmetros fundamentais que dirigem a conversão de fenantreno (molécula de 1,14 x 0,69 x 0,51nm).

Benazzi *et al.* (2003) avaliaram o desempenho de diversos catalisadores no hidrocraqueamento de ***fenantreno***, utilizando Pt suportada em sílica-alumina e zeólitas de microporos (HY, Hβ, HZSM-5) e mesoporos (MCM-41). O objetivo do trabalho foi investigar o efeito da acidez e tamanho de poros dos suportes, bem como, a influência da temperatura nas reações de hidrogenação e hidrocraqueamento. As condições de severidade foram 60bar de pressão parcial de hidrogênio e temperaturas de 300 e 330°C. O hidrocraqueamento de fenantreno com Pt/sílica-alumina, Pt/HY e Pt/MCM-41, levou à formação de mais de 100 produtos divididos em quatro grupos: os perhidrofenantrenos, os isômeros de perhidrofenantrenos (anel cíclico com cinco carbonos), os mononaftênicos (ciclohexanos e ciclopentanos) e gases (butano e propano). Tendo em vista que não se observou nenhum produto de craqueamento com 10 átomos de carbono, o craqueamento preferencial ocorreu no anel central do fenantreno. No caso do catalisador de Pt/Hβ ainda foram produzidos os compostos do tipo etil-biciclohexil e alquil-naftil com 14 átomos de

carbonos. Os aumentos da temperatura e da acidez produzem aumento na conversão. A ausência de seletividades diferentes, comparando catalisadores da mesma família com modificação da acidez, indica que as taxas de isomerização e craqueamento foram modificadas na mesma extensão.

Qader (1973) estudou também o hidrocraqueamento de ***antraceno*** e concluiu que essa molécula sofre inicialmente hidrogenação seqüencial formando 2H-, 4H-, e 8H-antracenos. Os autores sugerem que os anéis saturados externos são isomerizados a anéis de 5 carbonos, os quais são em seguida hidrocraqueados para formar naftalenos. Esses últimos são hidrogenados e hidrocraqueados a benzenos como descrito na Figura 2.16.

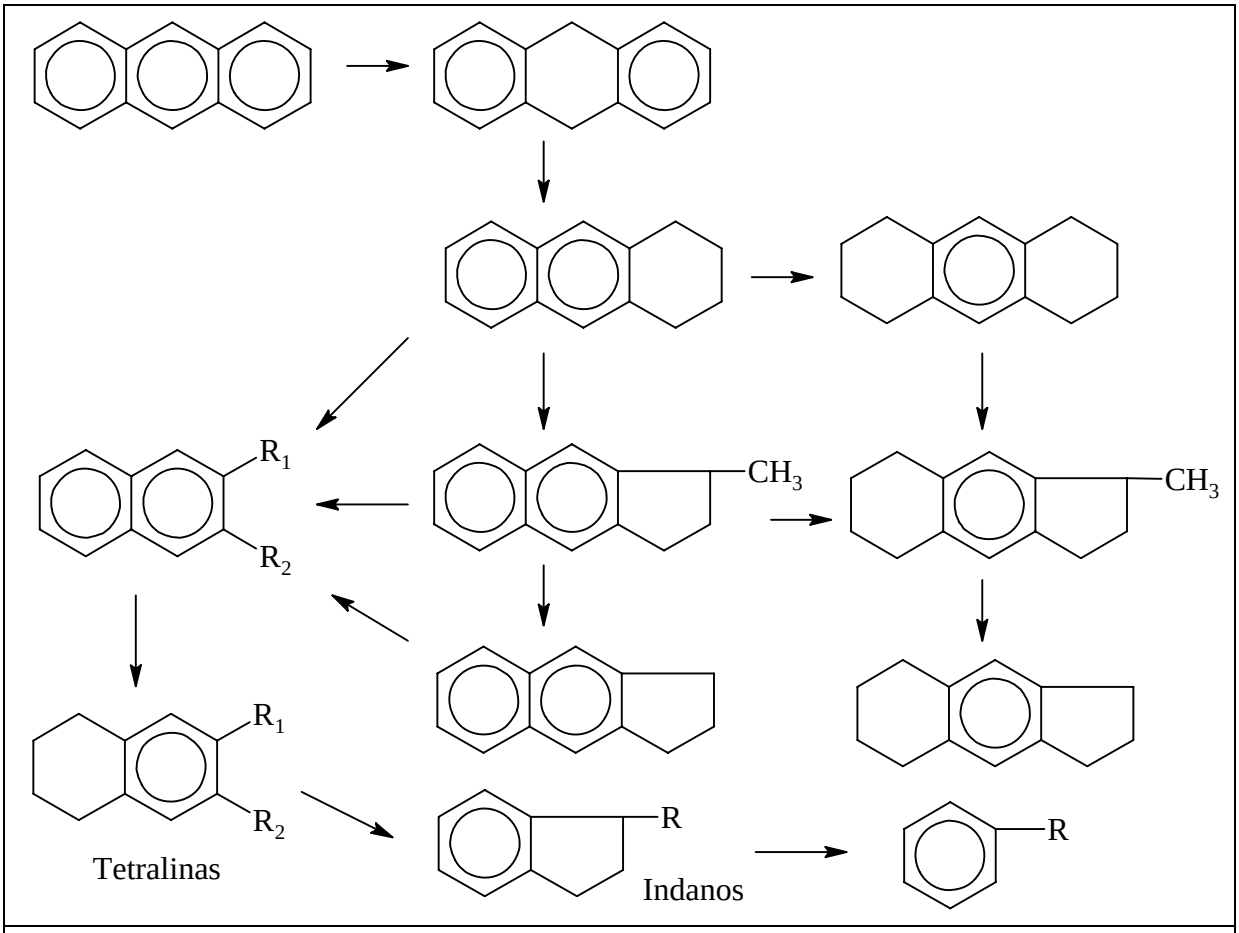


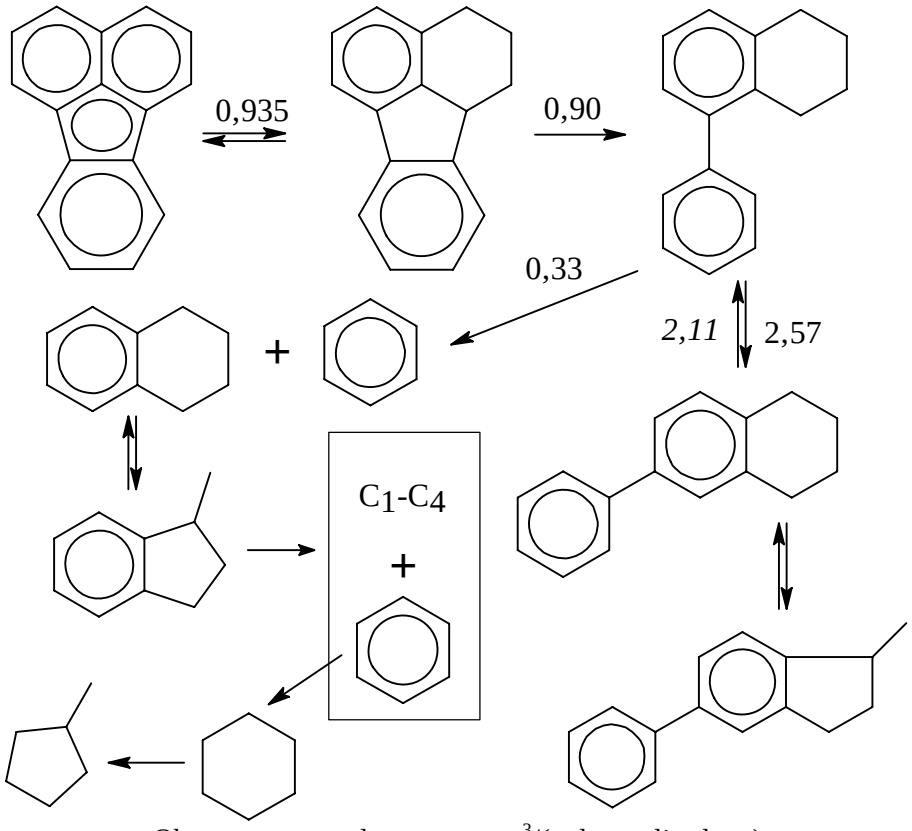
Figura 2.16 – Esquema para o Hidrocraqueamento de Antraceno (Fonte: Qader,1973)

No mesmo trabalho, Qader (1973) propôs que o ***pireno*** sofreria hidrocraqueamento através de uma série de reações seqüenciais, que formariam hidropirenos, fenantrenos, hidrofenantrenos, naftalenos, tetralinas e benzenos.

Haynes *et al.* (1983) estudaram o hidrocraqueamento de ***naftaleno***, ***fenantreno*** e ***pireno*** com catalisador de NiW/ zeólita tipo USY em condições operacionais de pressão total de 105bar e temperatura variando de 343 a 427°C. Com os compostos naftaleno e fenantreno, os

autores observaram as reações de hidrogenação seguidas de abertura de anel e posterior desalquilação. A hidrogenação de fenantreno levou à formação de quantidades significativas de ciclohexil-fenil-etano, produto do hidrocraqueamento do anel interno do 8H-fenantreno. Os autores sugerem um mecanismo preferencial para hidrogenação de pireno (C16) que consiste na sua hidrogenação parcial e subseqüente hidrocraqueamento à fenaleno (C13), os quais são em seguida convertidos em tetralina (C10), levando à formação de grandes quantidades de propano. Esse mecanismo difere daquele sugerido por Qader, pois Haynes *et al.* destacam que não verificaram a formação de fenantreno.

Vários trabalhos têm sido publicados sobre o hidrocraqueamento de compostos aromáticos contendo anéis de 5 átomos de carbono, tais como fluorantreno e fluoreno. Lapinas *et al.* (1987) estudaram o hidrocraqueamento de ***fluorantreno*** na faixa de temperatura de 310 a 380°C e pressão total de 153bar, usando um catalisador de NiMo/zeólita tipo Y (5,9%m Ni, 10,9%m Mo, 55,0%m SiO_2 , 28,2%m $A\ell_2O_3$). A Figura 2.17 mostra o esquema das reações propostas para o hidrocraqueamento e as constantes de taxas de reação obtidas na temperatura de 380°C. Os principais produtos de hidrocraqueamento de fluorantreno são: 1-fenil-tetralina, 2-fenil-tetralina, 2-fenil-metil-indano, tetralina e benzeno.



Obs.: constantes da taxa em cm^3/(g de catalisador.s)

Figura 2.17 – Rede de Reações de Hidrocraqueamento de Fluorantreno Catalisador de NiMo/zeólita tipo Y (Fonte: Lapinas *et al.*, 1987)

Lapinas *et al.* (1987) apresentam no mesmo trabalho, o esquema de reações para o hidrocraqueamento de ***criseno***, que está apresentado na Figura 2.18. Como pode ser verificado, ocorre uma sequência de hidrogenação e hidrocraqueamento dos aneis, de maneira que nunca são formadas parafinas com mais de quatro átomos de carbono.

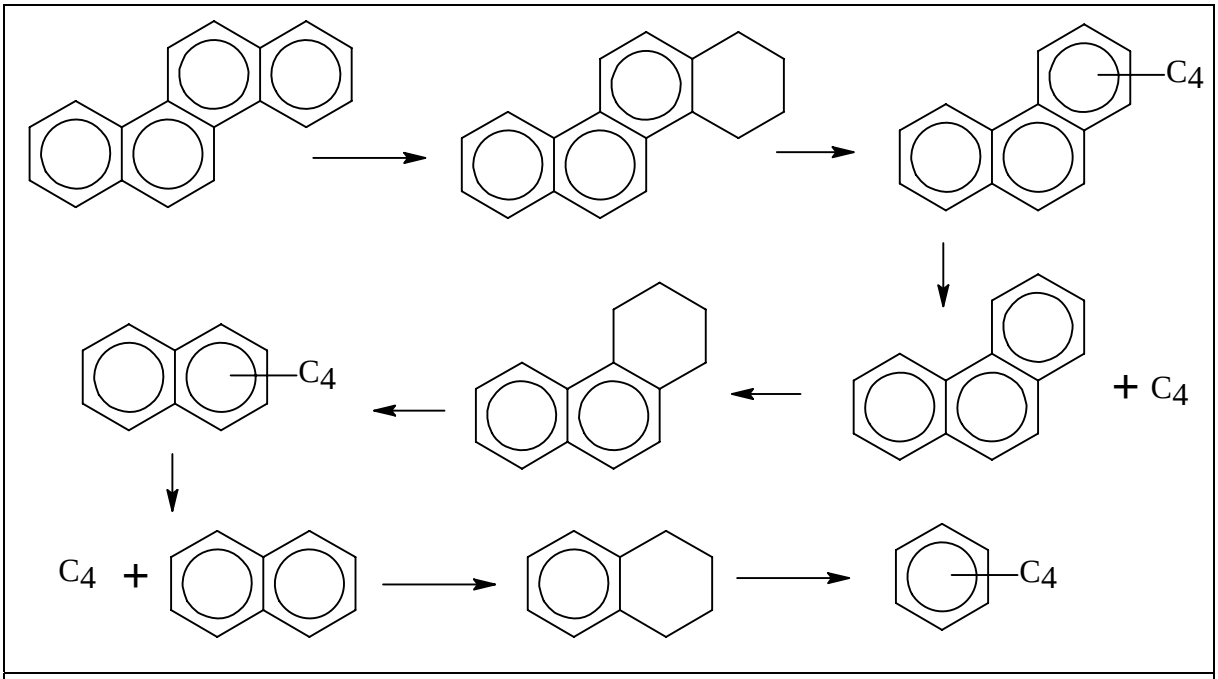


Figura 2.18 – Rede de Reações de Hidrocraqueamento de Criseno Catalisador de NiMo/zeólita tipo Y (Fonte: Lapinas *et al.*, 1987)

Lapinas *et al.* (1991) também investigaram a hidrogenação e o hidrocraqueamento de ***fluoreno*** na faixa de temperatura de 335 a 380°C e pressão total de 153bar, usando os catalisadores de NiW/Aℓ_2O_3 (4,36%m Ni, 27,2%m W, 0,11%m SiO_2 , 58,2%m Aℓ_2O_3) e de NiMo/zeólita tipo Y (7%m Ni, 13%m Mo, 65,6%m SiO_2 , 33,6%m Aℓ_2O_3). A Figura 2.19 mostra as redes de reações propostas para a hidrogenação e hidrocraqueamento.

Com o catalisador de hidrogenação, o composto 6H-fluoreno (HHF) foi o produto de hidrogenação primário, que sofreu hidrogenação posterior para gerar o 12H-fluoreno (PHF) (ver Figura 2.19). Por outro lado, com o catalisador de hidrocraqueamento, o composto 12H-fluoreno (PHF) aparece em quantidade desprezível e não foi considerado no esquema de reações. Os principais produtos de hidrocraqueamento identificados são: 6H-fluoreno (HHF), ciclohexilmetilenobenzeno (CH:M:B), tetralina, indano, ciclohexil-tolueno (CH:TOL), (metilciclopentil)tolueno (MCP:TOL), metil-ciclohexano (MCH), (metilciclopentil) metilenobenzeno (MCP:M:B), dimetil-ciclopentano (DMCP), metil-ciclopentano (MCP) tolueno, ciclohexano e benzeno.

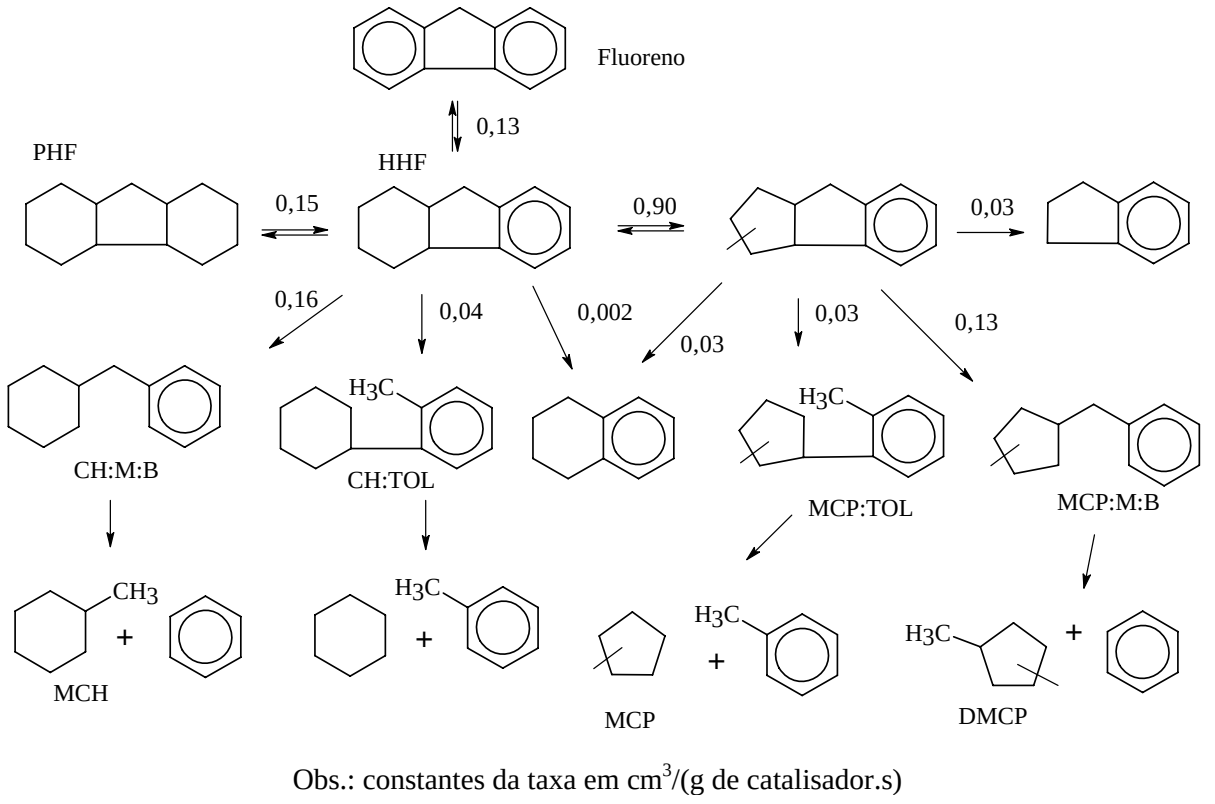


Figura 2.19 – Rede de Reações de Hidrocraqueamento de Fluoreno

(Fonte: Lapinas *et al.*, 1991)

Os dados de literatura indicam que aromáticos contendo anéis de 5 átomos de carbonos, sofrem hidrocraqueamento com reatividades bastante distintas dos demais aromáticos e, por isso, devem ser tratados como uma classe separada no hidrocraqueamento de cargas pesadas (Lapinas *et al.*, 1991).

Nas revisões de literatura sobre hidrocraqueamento de poliaromáticos com catalisadores zeolíticos, não se observam compostos polinaftênicos como produtos de hidrocraqueamento em quantidades significativas. Isto indica que após a formação do anel naftênico pela saturação do anel aromático, o processo de abertura deste anel é mais rápido do que a saturação do segundo anel aromático. Assim, parafinas de cadeia longa não são normalmente formadas como produto de hidrocraqueamento, pelo menos em trabalhos realizados com composto modelo. Por outro lado, as informações sobre hidrocraqueamento de polinaftênicos (mais de 2 anéis) são escassas, pois os estudos são normalmente realizados com decalinas (2 anéis).

2.3.2.3 – REAÇÕES COM PARAFINAS

O mecanismo clássico proposto na literatura para o hidrocraqueamento de parafinas, consiste inicialmente da desidrogenação desses compostos nos sítios metálicos do catalisador, com formação de olefinas. Esses últimos compostos são então desorvidos dos sítios metálicos e adsorvidos nos sítios ácidos, a fim de serem convertidos em íons carbênio. Os compostos formados podem sofrer rearranjo ou isomerização, através de deslocamento de grupo alquil ou de íon hidreto, com o objetivo de formar íons carbênio secundários mais estáveis, os quais são em seguida craqueados na posição beta, gerando íons carbênios de mais baixa massa molecular e olefinas. As olefinas formadas do craqueamento, por sua vez, são hidrogenadas nos sítios metálicos do catalisador (Alvarez *et al.*, 1996).

Outras reações secundárias também podem ocorrer no processo, tais como: ciclização, condensação, desproporcionamento e transferência de hidrogênio. As reações de isomerização são reversíveis, contudo as reações de hidrocraqueamento são irreversíveis. A Figura 2.20 mostra um esquema simplificado de como se processam as reações de hidrocraqueamento de parafinas, tomando como exemplo o ***n-octano***.

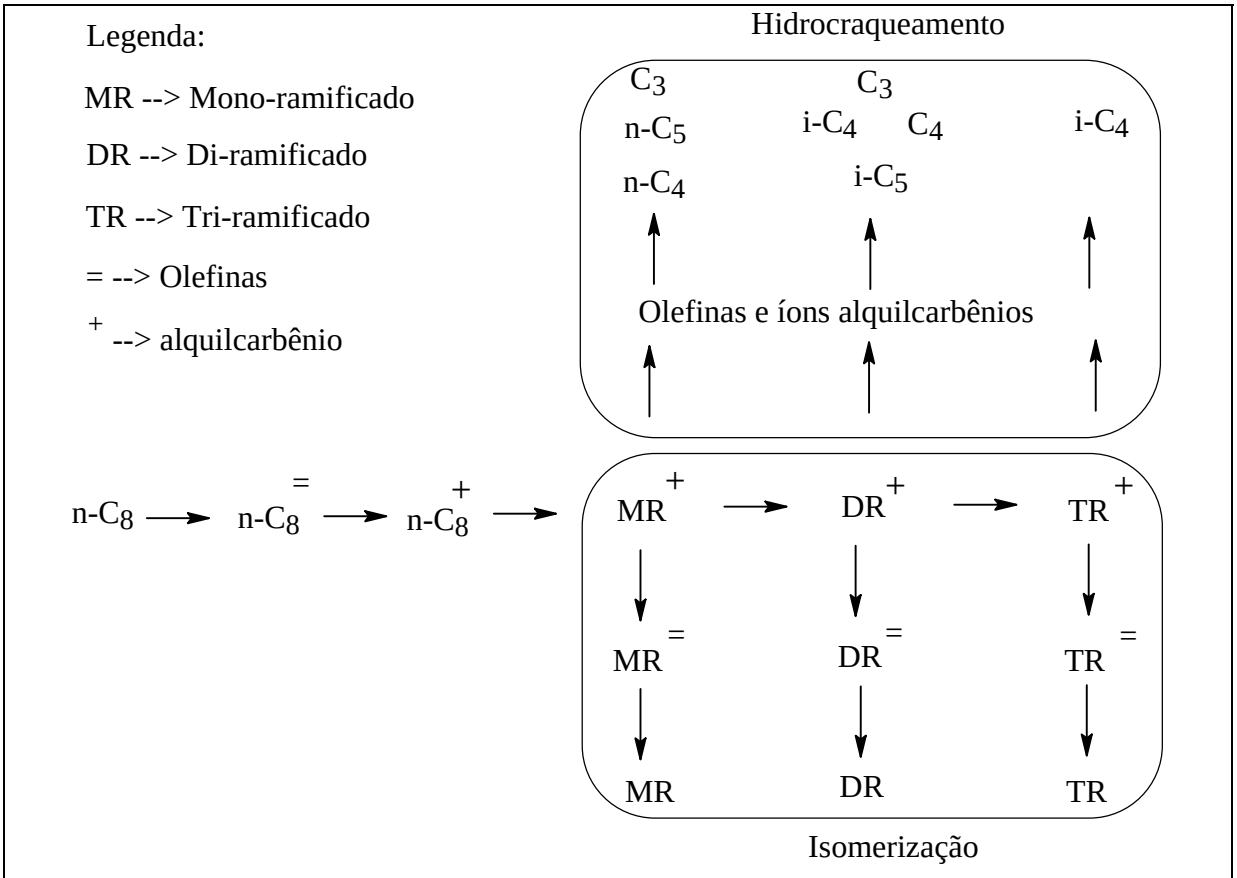


Figura 2.20 – Reações de Isomerização e Hidrocraqueamento de n-Octano

Exemplificando o hidrocraqueamento de uma parafina linear com 17 átomos de carbono (n-***heptadecano***), a Figura 2.21 traz a rede de reações que podem ocorrer na isomerização e no hidrocraqueamento de íons carbênio $C_{17}H_{35}^{+}$.

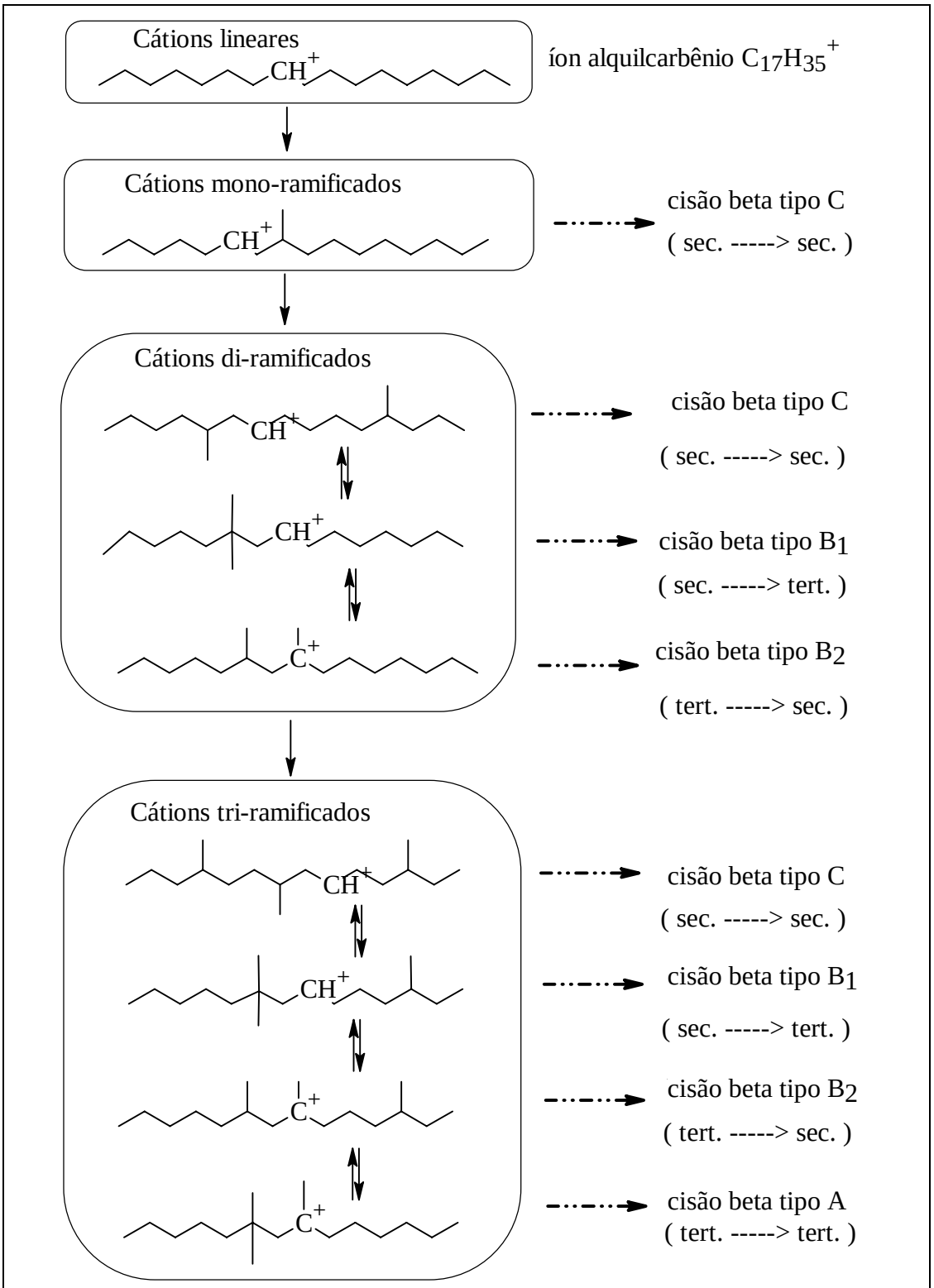


Figura 2.21 – Isomerização e Hidrocraqueamento de íons alquil-carbênio $C_{17}H_{35}^{+}$

(Fonte: Souverijns *et al.*, 1998)

Como pode ser visto pelas Figuras 2.20 e 2.21, o grau de ramificação aumenta, à medida que ocorrem as reações de isomerização. Os íons carbênio produtos da isomerização e craqueamento são desprotonados para gerar olefinas, as quais, por sua vez, são hidrogenadas nos sítios metálicos para produzir os produtos saturados (Svoboda *et al.*, 1995; Souverijns *et al.*, 1998).

As reações de isomerização dos íons carbênios podem ser classificadas pelas duas categorias, bem discutidas na literatura (Svoboda *et al.*, 1995; Alvarez *et al.*, 1996; Souverijns *et al.*, 1998), são elas: (i) isomerização por rearranjo de grupo alquil com mudança de posição da cadeia lateral, mas sem mudança de grau de ramificação e (ii) isomerização com mudança do grau de ramificação, que é geralmente atribuída à formação do intermediário protonado ciclopropano (PCP) ou ciclobutano (PCB). A isomerização tipo (i) é muito mais rápida do que a isomerização tipo (ii). As opções apresentadas são ilustradas na Figura 2.22, onde se pode verificar que a formação de PCP leva a uma ramificação de grupo metil e a de PCB produz uma ramificação de grupo etil.

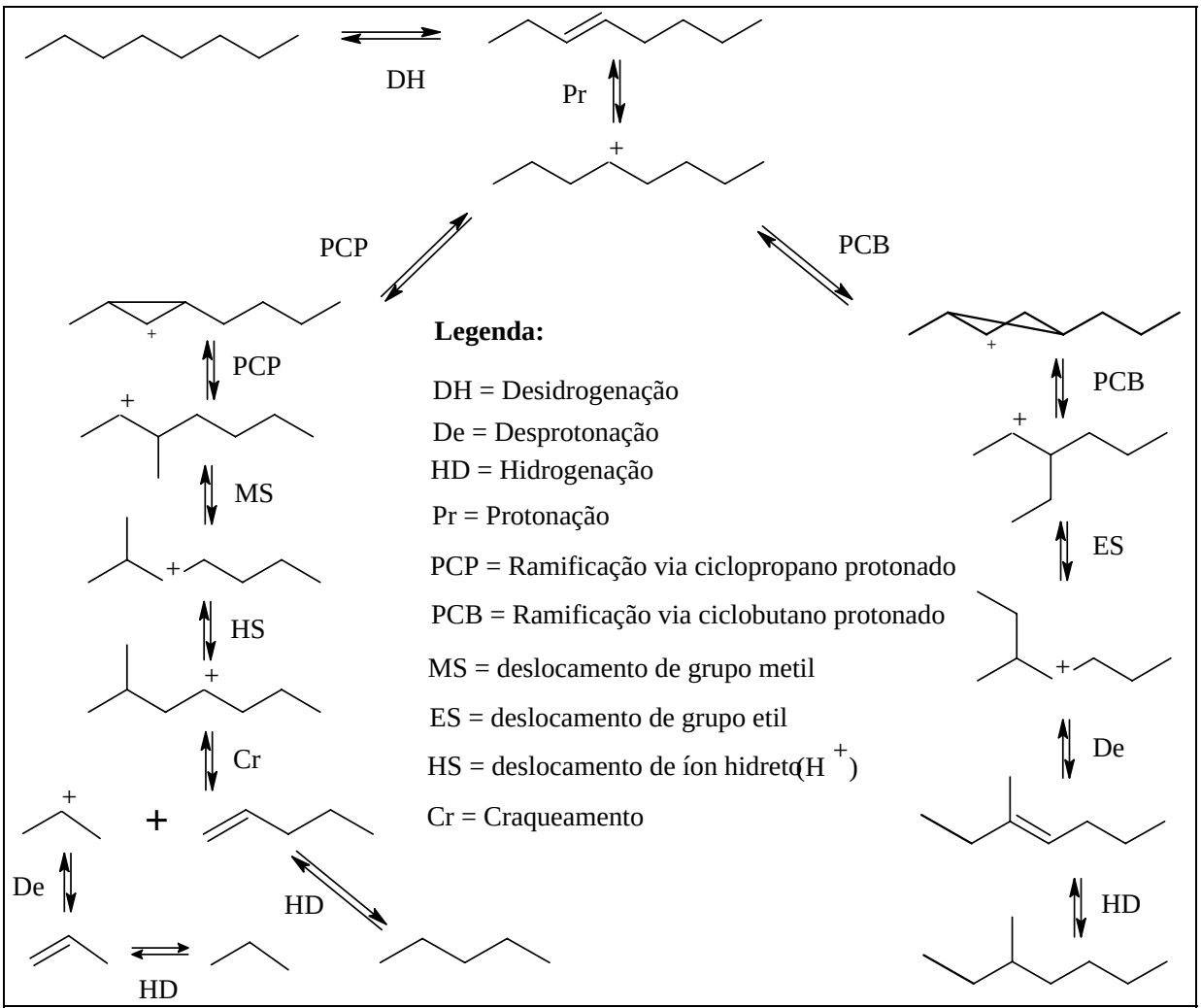


Figura 2.22 – Etapas de Isomerização e Hidrocraqueamento de n-octano (Fonte: Svoboda *et al.*, 1995)

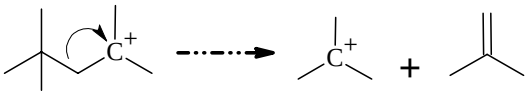
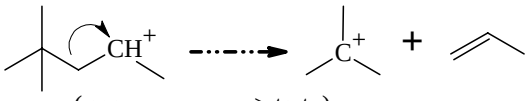
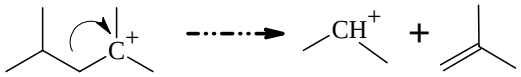
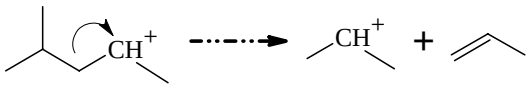
Segundo Alvarez *et al.* (1996), um catalisador bifuncional é dito ser ideal, quando sua atividade catalítica por sítio ácido é máxima, a desativação devido à formação de coque é baixa e o n-alcano sofre sucessivas transformações em mono-ramificados, di-ramificados e tri-ramificados, antes de ser hidrocraqueado. Souverijns *et al.* (1998) destacaram que catalisadores bem balanceados exibem alta seletividade para isomerização em níveis médios de conversão.

Martens *et al.* (2000) ressaltaram que as funções ácido e metal são ditas bem balanceadas, quando as reações hidrogenação e desidrogenação estão quase em equilíbrio, enquanto que as reações de isomerização e craqueamento são as etapas limitantes.

Conforme dito anteriormente, o hidrocraqueamento envolve a cisão beta dos íons alquil carbênios. Nesse caso, dois elétrons de uma ligação carbono-carbono beta são transferidos para o átomo de carbono alfa positivamente carregado, formando uma olefina e um íon alquil carbênio de cadeia menor, carregado positivamente no carbono gama. A Tabela 2.5 apresenta as possibilidades de cisão beta de íons carbênio não-cíclicos.

A taxa de reação da cisão beta decresce na ordem Tipo A >> Tipo B1 = Tipo B2 >> Tipo C (Alvarez *et al.*, 1996; Souverijns *et al.*, 1998). O hidrocraqueamento tipo A gera parafinas ramificadas com 4 ou mais carbonos, enquanto que os mecanismos tipo B e C geram propano e parafinas lineares e ramificadas.

Tabela 2.5 – Características e Notações para os Modos de Cisão Beta para Alquil-Carbênio Não-Cíclicos (Fonte: Souverijns *et al.*, 1998)

Beta cisão	Reação Envolvida	Tamanho Mínimo	Ramificação Mínima	Posição da Ramificação
tipo A	 (tert. ----------> tert.)	$C_8H_{17}^+$	Tri-Ramificado	α,γ,γ
tipo B_1	 (sec. ----------> tert.)	$C_7H_{15}^+$	Di-Ramificado	γ,γ
tipo B_2	 (tert. ----------> sec.)	$C_7H_{15}^+$	Di-Ramificado	α,γ
tipo C	 (sec. ----------> sec.)	$C_6H_{13}^+$	Mono-Ramificado	γ

As reações de isomerização de ***n-alcanos*** são extensamente usadas em aplicações importantes visando melhorar as propriedades de escoamento a baixa temperatura do querosene de aviação e óleo diesel, ou, ainda, na produção de lubrificantes ou de nafta de mais alta octanagem. As reações de isomerização são implementadas em processo de hidrogenação com catalisadores de metal nobre suportados em zeólitas. Tendo em vista que na isomerização de n-alcanos ocorre a formação de intermediários na forma de íons carbênio instáveis, torna-se difícil evitar o hidrocraqueamento no processo, o que em processo seletivo para isomerização é altamente desejável.

A maioria dos trabalhos relatados na literatura sobre hidrocraqueamento de parafinas é com metal nobre suportado em zeólita, pouco tem sido publicado com catalisadores de metais de transição. As pesquisas com mistura de parafinas e aromáticos também são bastante escassas. Exceção pode ser feita ao trabalho de Bouchy *et al.* (1993), que estudaram o hidrocraqueamento de uma mistura de ***n-heptano*** e ***metil-naftaleno*** sob catalisador de NiMoP/zeólita HY-$A\ell_2O_3$. Os testes foram realizados nas condições de pressão total de 40bar e temperatura de 400^oC. Os autores listaram 108 produtos, incluindo os isômeros. Os principais produtos foram agrupados em alquil-tetralinas, alquil-indanos e alquil-benzenos.

Os principais compostos identificados por Bouchy *et al*. (1993) foram: isômeros e produtos de hidrocraqueamento de n-heptano, benzenos, ciclohexanos, alquil-benzenos, alquil-ciclohexanos, indanos, alquil-indanos, naftalenos, tetralinas, alquil-naftalenos, alquil-tetralinas e alquil-bifenil. A conversão de n-heptano é baixa (4,6%m), quando comparada à conversão do diaromático (33%m). Além das reações tradicionais de hidrogenação, abertura de anel e desalquilação, os autores mencionam outras duas reações importantes: (i) as reações de transferência de grupo metil, as quais podem ocorrer com alquil-naftalenos e alquil-tetralinas, por exemplo, a reação entre duas moléculas de metil-naftaleno produzindo naftaleno e dimetil-naftaleno; e (ii) a desalquilação parcial de alquil-benzenos, gerando benzeno, tolueno e xileno.

O hidrocraqueamento de ***n-alcanos*** de 9 a 16 carbonos foi estudado por Weitkamp *et al.* (1983), usando os catalisadores de Pt/zeólita HZSM-5 e Pt/zeólita Y. As reações de isomerização com o catalisador Pt/zeólita HZSM-5 levaram principalmente a isômeros mono-ramificados com grupo metil, exceto em altíssimas conversões (>95%) quando a quantidade de di-ramificados cresce. Os produtos de craqueamento consistem de n-alcanos e iso-alcanos mono-ramificados, sendo que, outra vez, pequenas quantidades de isômeros di-ramificados são formados em conversões elevadas. A seletividade a isomerização diminui de n-nonanos para n-hexadecanos, comparados à mesma conversão. A ausência de formação de isômeros di-ramificados com dois grupos metílicos e de isomêros ramificados com grupo

etil, contrapõe-se aos resultados normalmente observados com as zeólitas de poros maiores (Pt/zeólita Y). Comparando-se os catalisadores Pt/zeólita Y e Pt/zeólita HZSM-5, metano e etano, bem como C_{m-1} e C_{m-2}, não foram formados. Entretanto, as seletividades para os produtos de craqueamento foram consideravelmente diferentes, sendo que dentre os dois catalisadores, Pt/zeólita Y produziu muito mais C_3 e C_{m-3}. Assim, enquanto que a distribuição de produtos de craqueamento com Pt/zeólita Y é uma gaussiana, com o catalisador Pt/zeólita HZSM-5 observa-se ums distribuição bimodal.

Martens *et al.* (1986) realizaram estudos sobre hidrocraqueamento de ***n-octano*** (n-C8), ***n-nonano*** (n-C9), ***n-decano*** (n-C10) ***e dodecano*** (n-C12) usando catalisador de Pt/zeólita USY. Os autores ressaltam que o hidrocraqueamento com esse tipo de catalisador começa quando n-parafinas sofrem pelo menos duas etapas de isomerização. A importância do hidrocraqueamento pela rota de formação dos isômeros tri-ramificados cresce à medida que aumenta o comprimento da cadeia de octano a decano. Da mesma forma, aumenta-se o rendimento de metil-etil ramificados com o aumento do tamanho da cadeia.

Alvarez *et al.* (1996) estudaram o hidrocraqueamento e a isomerização de ***n-decano*** (n-C10), nas condições de pressão total de 10bar e temperatura de 200 ^{o}C, usando diversos catalisadores do tipo Pt/zeólita HY, com variação da relação nPt/na (número de átomos de Pt por número de sítios ácidos fortes). Com todos os catalisadores, os autores observaram a formação de produtos de hidrocraqueamento na faixa de C3 a C7, exceto no caso de um catalisador de Pt/HY com alta relação nPt/na, onde também foram observados C1 e C2. Entretanto, a distribuição dos produtos de hidrocraqueamento é praticamente independente do catalisador empregado, ou seja, os produtos principais são C5, (C4+C6) em quantidades equimolares e em menor concentração são encontrados os compostos (C3+C7).

Os isômeros de n-decano obtidos no trabalho de Alvarez *et al.* (1996) são essencialmente mono-ramificados (metil-nonanos, etil-octanos e propil-heptanos) ou di-ramificados (dimetil-octano e metil-etil-heptanos). Na faixa de alta conversão, foram observadas pequenas quantidades de tri-ramificados. Em todos os catalisadores, a relação de isômeros por produtos craqueados (I/C) diminui quando a conversão aumenta. A curva de rendimento dos isômeros em função da conversão passa por um máximo com todos os catalisadores empregados. A razão de mono-ramificados por multi-ramificados (M/B) diminui quando a conversão aumenta.

Em trabalho publicado por Corma *et al.* (1997), catalisadores comerciais de Pt/sílica-alumina (um amorfo convencional e um com mesoporos) e de Pt/zeólita (três com relação Si/Aℓ diferentes – 5,4; 13,6 e 62,2), todos com o mesmo conteúdo de Platina (Pt=0,6%m), foram comparados no hidrocraqueamento de ***n-decano*** (n-C10). As condições

conpreendem pressão de 30bar e temperaturas entre 250 e 300°C. Nesse caso, a atividade do catalisador de Pt/zeólita aumenta com a redução da relação Si/Aℓ. Entretanto, o catalisador amorfo convencional de Pt/sílica-alumina foi mais ativo na conversão de n-decano do que o Pt/zeólita, com relação Si/Aℓ da estrutura de 62,2. A seletividade a iso-decanos é significativamente maior com o catalisador convencional de Pt/sílica-alumina, quando comparado com os catalisadores zeolíticos, ao passo que o catalisador de Pt/sílica-alumina com mesoporos foi mais seletivo do que o convencional apenas em mais altas conversões (de 60 a 80% de conversão). O mecanismo proposto por Corma *et al. (1997)* é o mesmo apresentado na Figura 2.20.

Lemberton *et al.* (1997) investigaram a transformação de ***n-decano*** (n-C10) com catalisador de NiMo/zeólita Y, em condições de pressão parcial de hidrogênio igual a 57bar e temperatura de 380°C. Os principais produtos obtidos são os compostos mono-ramificados (metil-nonanos com pequenas quantidades de etil-octano e propil-heptano), multi-ramificados (principalmente dimetil-octanos), produtos de hidrocraqueamento (propano, butano, pentano, hexano e heptano) e seus isômeros. A razão de iso-parafinas por parafinas lineares é maior que 2 para moléculas C5 e C6 e igual a 1 para C4. É interessante destacar que as razões molares de C3/C7 e C4/C6 são menores do que 1, indicando que podem ocorrer reações de condensação entre olefinas e íons carbênio, ou seja, reações secundárias.

Debrabandere e Froment (1997) apresentaram um estudo sobre a influência do comprimento da cadeia na cinética e hidrocraqueamento de ***n-parafinas*** com catalisador Pt/USY. Os autores observaram o efeito positivo da temperatura e da velocidade espacial no aumento da conversão. Entretanto, a conversão aumenta quando a razão molar hidrogênio por hidrocarboneto diminui. Em temperaturas baixas e pressões elevadas, um aumento da pressão leva a uma redução na conversão, enquanto que para temperaturas altas e pressões baixas, a conversão aumenta. Quanto maior o comprimento da cadeia, mais importante é esse fenômeno. Além disso, para todos os experimentos, a distribuição dos isômeros mono-ramificados é uma função apenas da conversão. Isso indica que a taxa de desidrogenação é a mesma para todos os isômeros mono-ramificados. Por último, a distribuição dos produtos craqueados é simétrica, assim não existe indicação de reações secundárias.

A reatividade aumenta com o crescimento do comprimento da cadeia, assim decanos são mais reativos do que octanos. Para misturas onde um componente não pode ser formado por hidrocraqueamento do outro, por exemplo, C8 e C10, Debrabandere e Froment (1997) verificaram que as distribuições de produtos dos compostos individuais são idênticas às distribuições obtidas dos componentes puros.

Segundo Souverijns *et al.* (1998), no hidrocraqueamento com catalisadores zeolíticos tradicionais do tipo faujasita (Pt/HY), o rendimento máximo de isômeros multi-ramificados, que pode ser alcançado com n-alcanos na faixa de ***n-heptanos*** (n-C7) a ***n-heptadecanos*** (n-C17), não ultrapassa 30%. Por outro lado, o rendimento das reações de isomerização de n-C17 para forma multi-ramificados excede a 60%, com um catalisador zeolítico Pt/H-ZSM-22. Além disso, a curva de rendimento de isômeros totais (mono-ramificados somados ao multi-ramificados) de n-alcanos de cadeia longa em função da conversão, não depende das condições operacionais (temperatura, pressão e velocidade espacial). A independência da curva de rendimento/conversão com a temperatura implica que as diferenças entre os valores de energia de ativação de isomerização e de craqueamento são pequenas.

Comparando-se o hidrocraqueamento de ***n-heptadecano*** (n-C17) para os catalisadores Pt/H-Y e Pt/H-ZSM-22, Souverijns *et al.* (1998) observaram que no primero caso, predomina o hidrocraqueamento tipo A (ver Tabela 2.5), o que contribui para rendimentos superiores a 70% de produtos hidrocraqueados. A formação de alquil-carbênio tri-ramificados é seguida pelo rápido hidrocraqueamento. Em conversões de n-C17 próximo a 62%, obtém-se o máximo de conversão de isômeros totais de 49%, onde 21% são mono-ramificados e 28% são multi-ramificados. Com o segundo catalisador, o hidrocraqueamento ocorre em níveis significativos apenas em conversões mais altas (> 90%). No segundo caso, para conversões de n-C17 inferiores a 95% predomina a formação de mono-ramificados, ao passo que para conversões de n-C17 na faixa de 95 a 99%, os isômeros multi-ramificados crescem, em detrimento de mono-ramificados.

Souverijns *et al.* (1998) ressaltam que os produtos de craqueamento gerados com o catalisador Pt/H-Y têm números de carbonos entre C4 e C13, ao passo que com o catalisador Pt/H-ZSM-22 predominam os compostos mais leves. Nos estudos com o catalisador Pt/H-Y, os isômeros ramificados predominam em todas as frações representadas pelo número de carbono. Considerando o catalisador Pt/H-ZSM-22, parafinas lineares predominam nas frações mais leves (número de carbono mais baixo), sugerindo que os mecanismos de hidrocraqueamento tipo B1, B2 e C são mais importantes.

Calemma *et al.* (2000) estudaram a isomerização e o hidrocraqueamento de ***n-hexadecano*** (n-C16), ***n-octacosano*** (n-C28), ***n-hexatriacontano*** (n-C36), usando um catalisador de Pt suportado em sílica-alumina, com a finalidade de avaliar o efeito do comprimento da cadeia e condições operacionais na seletividade a iso-parafinas. A faixa de temperatura foi de 345 a 380°C e a de pressão total de 20 a 130bar. A cada temperatura, a relação iso-alcanos por n-alcanos dos produtos hidrocraqueados aumenta com o aumento da

conversão. Na mesma conversão, temperaturas de reação mais altas levam a produtos de hidrocraqueamento caracterizados por mais baixa razão iso-alcanos por n-alcanos. A taxa de conversão mostra um considerável aumento entre n-C16 e n-C28, entretanto um ligeiro decréscimo foi observado entre n-C28 e n-C36. A seletividade à isomerização para os compostos n-alcanos testados mostra uma redução em função do aumento do comprimento da cadeia e com o aumento dos níveis de conversão. O mecanismo proposto por Calemma *et al.* (2000) é o mesmo mecanismo clássico (ver Figura 2.20), exceto que nesse caso, os autores sugerem que pode ocorrer o hidrocraqueamento direto de n-alcanos em produtos de hidrocraqueamento sem passar pela etapa de isomerização.

Roussel *et al.* (2003) investigaram o hidrocraqueamento de ***n-decano*** (n-C10) com catalisadores de NiW/sílica-alumina e NiW/zeólita USHY, pressão de 60bar e temperaturas entre 250 e 380°C. Os principais produtos de reação com o catalisador NiW/sílica-alumina são os isômeros mono-ramificados (M), sendo que os isômeros multiramificados (B) e produtos de hidrocraqueamento (C) foram formados em menor quantidade. A razão (M+B)/C inicialmente aumenta e depois diminui com o aumento da conversão. A relação M/B decresce com o aumento da conversão de n-decanos. Os produtos de hidrocraqueamento são moléculas de C2 a C8, sendo que para conversões maiores que 20%, a distribuição dos produtos de hidrocraqueamento tem a forma de uma curva gaussiana. A formação de produtos de hidrocraqueamento lineares foi favorecida em relação aos seus isômeros ramificados, entretanto, a relação entre ramificados e lineares cresce com o aumento da conversão.

Trabalhando com o catalisador NiW/zeólita USHY, Roussel *et al.* (2003) verificaram que os isômeros multi-ramificados (B) e produtos de hidrocraqueamento (C) foram formados em maior quantidade. Exceto para baixas conversões, a razão (M+B)/C foi menor com o catalisador NiW/zeólita USHY em relação ao NiW/sílica-alumina, entretanto nenhum valor máximo foi observado com o catalisador NiW/zeólita USHY, cuja razão sempre diminui com o aumento da conversão. A relação M/B também foi menor com o catalisador NiW/zeólita USHY comparado ao catalisador amorfo. Os produtos de hidrocraqueamento são moléculas de C3 a C7 seguindo uma distribuição gaussiana, assim C2 e C8 não foram observados com o catalisador de mais alta acidez. Por outro lado, os produtos de hidrocraqueamentos ramificados foram mais favorecidos com o catalisador NiW/zeólita USHY em relação ao NiW/sílica-alumina. Em conversões mais altas de n-decano, o catalisador NiW/sílica-alumina é mais seletivo para a reação de isomerização do que o NiW/zeólita USHY, enquanto que em baixas conversões as diferenças não foram tão significativas.

Roussel *et al.* (2003) propuseram um esquema de reações de isomerização e craqueamento semelhante ao mecanismo clássico, apresentado em outras publicações (Corma

et al., 1997; Souverijns *et al.*, 1998), entretanto eles sugerem que no caso do catalisador NiW/sílica-alumina, pode ocorrer o hidrocraqueamento direto de n-decano em produtos de hidrocraqueamento, em concordância com o previsto por Calemma *et al.* (2000). Os autores ressaltam que a reação de craqueamento direto não ocorre através de um mecanismo bifuncional, desde que esse fato levaria à formação de um íon carbênio primário instável. Assim, um mecanismo de craqueamento direto de n-decano na fase NiW sulfetada foi sugerido. Esse mecanismo, segundo Roussel *et al.*, também deve ocorrer em catalisadores de NiW sulfetados suportados em zeólita, mas ele apresenta-se mascarado pelo craqueamento bifuncional, que é muito mais rápido devido à forte acidez da zeólita.

Calemma *et al.* (2004) também investigaram o hidrocraqueamento e isomerização de n-parafinas de cadeias longas, tais como: ***n-octacosano*** (n-C28), ***n-hexatriacontano*** (n-C36) e ***n-tetratetracontano*** (n-C44), usando um catalisador de Pt suportado em sílica-alumina, com o objetivo de formar componentes para óleo lubrificante básico. Nesse caso, componentes lubrificantes básicos (lube) são definidos como sendo a fração com ponto de ebulição maior do que 365°C, que são solúveis na mistura de etil-metil-cetona (MEK) e tolueno (9:1) a -25°C. Os autores propuseram um mescanismo em que n-parafinas podem ser convertidas em iso-Cn lube, iso-Cn nolube e produtos de hidrocraqueamento, onde: iso-Cn são isômeros que têm o mesmo número de atómos de carbono que os reagentes n-Cn; iso-Cn lube são isômeros componentes lubrificantes básicos e iso-Cn nolube são isômeros que não são componentes lubrificantes básicos. Os compostos iso-Cn lube e iso-Cn nolube também podem gerar produtos de hidrocraqueamento.

Denayer *et al.* (2003) esclarece que geralmente se observa um máximo na atividade catalítica de uma particular reação a uma dada razão Si/Al. Conforme mencionado anteriormente, a acidez de Brönsted e, daí, a atividade, está associada com os arranjos tetraédricos de alumínio da zeólita. Com o aumento da razão Si/Al, a força dos sítios ácidos de Brönsted aumenta, mas a quantidade total é reduzida. Para baixos níveis de desaluminização, o aumento na força dos sítios ácidos é mais significativo do que a redução na concentração dos sítios ácidos. Entretanto, a partir de certo ponto de desaluminização, a força dos sítios ácidos de Brönsted mantém-se constante. Apesar dessa diferença na atividade, nenhuma diferença é observada na distribuição dos isômeros de octano e na seletividade dos produtos de craqueamento entre dois catalisadores de Pt/zeólita Y com relação Si/Al de 13 e 30. Isso indica que a mudança na acidez por desaluminização, afeta todas as taxas de reação na mesma extensão.

2.3.2.4 – GERAÇÃO DE METANO E ETANO

No âmbito da modelagem cinética das reações de hidrocraqueamento (HCC), é importante definir-se de onde vem os gases metano e etano e qual a cinética a ser utilizada, partindo-se do pressuposto que os demais gases leves podem ser gerados pelo mecanismo bifuncional tradicional de HCC.

Em vários trabalhos publicados na literatura com compostos puros ou em misturas, esses gases leves não aparecem. Entretanto, em alguns casos, metano e etano são formados. Contudo, com cargas reais e catalisadores comerciais, metano e etano sempre são gerados em unidades industriais, em quantidades que não podem ser desprezadas, pois esse fato tem um impacto direto na massa molecular dos gases de reciclo, afetando, assim, o dimencionamento do compressor de reciclo.

Adicionalmente, é de conhecimento geral que a geração de gases leves também aumenta ao longo da campanha da unidade. Dufresne *et al.* (1987) lembram que o processo de craqueamento térmico torna-se relevante principalmente em temperaturas mais altas (> 420-430°C), o que pode ocorrer próximo do fim de campanha.

Os estudos sobre hidrogenólise de hidrocarbonetos com catalisadores metálicos suportados em alumina são bastante antigos. Kochloefl e Bazant (1968) estudaram a hidrogenólise de parafinas (octano, decano, isooctano e neohexano), alquil-ciclopentanos e dialquil-ciclohexanos em catalisador reduzido de níquel suportado em alumina na temperatura de 220°C e pressão atmosférica de hidrogênio. Os autores verificaram sucessivas degradações dos hidrocarbonetos com formação de metano, entretanto nenhuma formação de etano ou abertura de anel foi verificada. Além disso, a reatividade dos hidrocarbonetos de cadeia ramificada foi mais alta do que a dos hidrocarbonetos correspondentes contendo cadeia linear. Kikuchi e Morita (1969) realizaram estudos de hidrogenólise de n-pentano em condições mais severas (temperatura de 300 a 400°C e pressão de 50bar) com catalisador de níquel-sílica gel e também verificaram formação de grandes quantidades de metano.

Passados vários anos, o mecanismo de hidrogenólise ainda é objeto de estudo com catalisadores reduzidos, pois as reações de hidrogenólise são frequentemente utilizadas como reação modelo em investigações de formulação de catalisadores para reforma a vapor de hidrocarbonetos. Borowiecki *et al.* (2003) estudaram a reação de hidrogenólise de n-butano com catalisador reduzido de Ni-Mo suportado em alumina, com temperaturas variando entre 250 e 260°C. Os autores observaram a formação de metano e etano, o primeiro em muito maior quantidade.

O aumento da temperatura leva a um aumento da geração de gases leves, contudo esse processo parece depender também do tipo de catalisador empregado. Alvarez *et al.* (1996), estudaram o hidrocraqueamento de n-decano (n-C10), comparando diversos catalisadores do tipo Pt/HY, com variação da relação nPt/na (número de átomos de Pt por número de sítios ácidos fortes). Os autores verificaram que apenas no caso do catalisador de Pt/HY com alta relação nPt/na, ocorreu formação de C1 e C2. Isso leva à sugestão de que a formulação dos catalisadores poderia interferir na formação de metano e etano.

Yang *et al.* (1998) estudaram três diferentes processos, operando com gasóleo pesado e um composto modelo dodecil-benzeno, são eles: (i) "craqueamento hidrotérmico" em fase líquida com três diferentes catalisadores de NiMo em suportes não ácidos de γ-Al_2O_3; (ii) craqueamento térmico com hidrogênio, mas sem catalisador; (iii) hidrocraqueamento convencional em catalisador de NiMo/USY. As condições operacionais utilizadas nos processos (i) e (ii) foram de pressão total de 75bar e temperatura de 400°C, para dodecil-benzeno e, pressão total de 80bar e temperatura de 440°C para gasóleo pesado. O processo (iii) operou com temperatura de 405°C para dodecil-benzeno e temperatura de 320°C para gasóleo pesado. Os processos (i) e (ii) formaram percentuais elevados de C1 e C2, enquanto que com o processo (iii) a quantidade gerada é uma ordem de grandeza inferior. Com o gasóleo pesado, as diferenças foram mais pronunciadas do que com o composto modelo.

Akhmedov *et al.* (1999) estudaram o hidrocraqueamento de n-alcanos (C7, C8 e C16), ciclohexano e ciclopentano, com catalisadores de Ni/alumina, Ni/ZSM-5, Re/ZSM-5 e Ni-Re/ZSM-5 e temperaturas variando entre 190 e 300°C. Exceto com o catalisador Ni-Re/ZSM-5, em todos os outros casos ocorreu geração de metano e etano, com variações de 2,61 a 79,04%m de C1 e 0,10 a 7,17%m de C2. Ao passo que com o catalisador Ni-Re/ZSM-5 as variações foram de zero a 15%m de C1 e zero a 5,79%m de C2.

McVicker *et al.* (2002) ressaltam que as taxas de craqueamento por formação de radical livre de parafinas, são 5 a 50 vezes maiores do que as taxas dos anéis naftênicos de mesmo número de carbono. Assim, metano e etano seriam preferencialmente formados ou por craqueamento de cadeia lateral de anéis naftênicos ou de parafinas. Na literatura, considera-se que aromáticos contendo grupo metil ou etil são saturados parcialmente ou completamente aos compostos naftênicos, sendo que a desalquilação pode suceder em menor extensão (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

As reações de hidrocraqueamento e hidroisomerização de ***n-octano*** foram estudas por Kuznetsov (2003), usando catalisadores de Pt/zeólita HY. A rede de reações proposta segue o esquema clássico mencionado anteriormente (ver Figura 2.20). Os autores verficaram a presença de etano, entretanto metano não foi gerado.

2.3.2.5 – EFEITO INIBIDOR POR COMPOSTOS NITROGENADOS

O efeito inibidor dos compostos nitrogenados nas reações de hidrocraqueamento é amplamente conhecido. Além disso, existe o consenso de que os catalisadores amorfos são mais facilmente envenenados por essas moléculas em relação aos zeolíticos. Acredita-se que a maior tolerância dos zeolíticos está relacionada à sua maior acidez (Ward,1983; Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

O nitrogênio presente nas frações de petróleo são basicamente indol, carbazol, piridina, quinolina, acridina, fenantridina, hidroxipiridina, hidroxiquinolina e seus derivados com adição de grupos alquil, fenil e naftil. Os compostos organonitrogenados são classificados em neutros, básicos e fracamente básicos. Nos processos de Hidrorrefino, esses compostos são hidrogenados de acordo com suas reatividades e geram amônia. Tendo em vista que antes de entrar no hidrocraqueamento, a carga é pré-hidrogenada em alta severidade, prevalece a presença de amônia no sistema.

A Tabela 2.6 mostra o efeito da amônia (2000 ppm) na atividade de hidrocraqueamento de gasóleo de vácuo de estudos realizados por Ward (1983), com quatro catalisadores de HCC com diferentes teores de zeólita e agente hidrogenante.

Tabela 2.6 – Efeito da Amônia na Atividade de Hidrocraqueamento

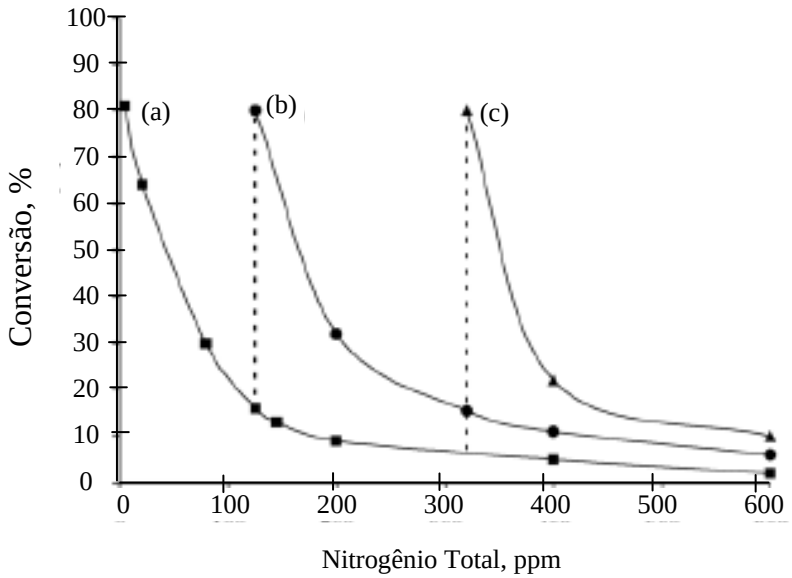
Efeitos da Composição	Presença de Amônia 40% de Conversão	Ausência de Amônia 60% de Conversão
Efeito do Suporte		
Teor Alto de Zeólita	Base	Base
Teor Baixo de Zeólita	Base + 32°C	Base - 4°C
Efeito da Fase Hidrogenante		
Teor Alto de Fase Hidrogenante	Base	Base
Teor Baixo de Fase Hidrogenante	Base + 4°C	Base + 36°C

Fonte: Ward (1983)

Conforme pode ser verificado, em presença de amônia, o catalisador com maior teor de zeólita é 32°C mais ativo do que o de mais baixo teor. Porém, na ausência de amônia a atividade não depende do teor de zeólita, pelo menos com as variações implementadas pelos autores, as quais não foram publicadas. No segundo estudo de caso, variando o teor de fase hidrogenante e mantendo constante o teor de zeólita, observa-se que os catalisadores são semelhantes em presença de amônia. Entretanto, na ausência de amônia, o catalisador com

alto teor de fase hidrogenante é 36°C mais ativo do que o de mais baixo teor. Os autores não mencionaram os tipos de zeólita e de componente hidrogenante, mas os resultados mostram que os catalisadores apresentam diferentes etapas limitantes com ou sem amônia.

Sau *et al.* (2005) realizaram um estudo detalhado sobre o efeito dos compostos nitrogenados nas reações de hidrocraqueamento de gasóleo de vácuo, usando um catalisador comercial a base de zeólita. As condições operacionais foram: pressão de 140 a 180bar, temperatura de 350 a 420°C, velocidade espacial de 1,0 a 1,3h^{-1} e relação entre hidrogênio e carga de 1100 a 1500Nm^3/m^3. A carga foi hidrogenada em níveis diferentes antes de ser hidrocraqueada. A Figura 2.23 mostra um gráfico de conversão de HCC obtida em função do teor de nitrogênio na carga para três níveis de temperatura. Segundo os autores, a queda na atividade é menor em altas temperaturas, devido ao aumento das taxas de desorção dos nitrogenados.



Legenda: Temperatura de (a) 370°C; (b) 390 °C e (c) 405 °C, P = 162bar e LHSV=1,0h^{-1}.
Conversão baseada na temperatura de 370 °C.

Figura 2.23 – Efeito dos Compostos Nitrogenados no HCC
(Fonte: Sau *et al.*, 2005)

Sau *et al.* também avaliaram o efeito da dopagem de uma carga contendo 5 ppm de nitrogênio in natura com diferentes teores de piridina. Na comparação entre cargas contendo os mesmos teores de nitrogênio in natura e piridina, a queda na conversão de HCC é menor com piridina, mantendo as mesmas condições de severidade do processo. Isso indica que os compostos nitrogenados não convertidos do gasóleo de vácuo (nitrogênio in natura) contêm maior basicidade que a piridina.

2.4 – MODELAGEM DE PROCESSO

2.4.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

As diversas frações derivadas do petróleo variam de composição de acordo com sua origem ou tipo de óleo cru, ao passo que as condições operacionais dos diversos processos devem ser ajustadas para atender às rigorosas especificações, convivendo com essas mudanças. Um modelo confiável e abrangente pode ter maior capacidade preditiva na região normal de operação e melhorar a de extrapolação, auxiliando na determinação das melhores condições da unidade.

O projeto de uma unidade industrial deve ser otimizado e apresentar alta confiabilidade, o que demanda por testes em unidades piloto. Claramente, a modelagem pode contribuir para melhoria dos procedimentos e redução de custos, bem como permite um maior entendimento dos fenômenos que ocorrem no processo.

Na maioria das companhias de refino a modelagem e otimização dos processos da refinaria são realizadas com uma grande variedade de ferramentas, onde os dados são obtidos em tempo real da planta industrial ou levantados de planta piloto, através de testes cuidadosamente planejados e conduzidos. Independente da aplicação, as metodologias de modelagem podem variar extensamente. Os modelos compreendem representações detalhadas do processo, baseadas em princípios fundamentais da engenharia química, correlações empíricas ou semi-empíricas, dependendo do uso final requerido. Normalmente, esses modelos têm associados otimizadores, que são capazes de prever modos de operação mais econômicos, tentando atender as restrições comerciais e técnicas.

As companhias de refino consideram a modelagem e simulação como atividades essenciais e centrais na refinaria para alcançar os desafios impostos pelo mercado competitivo. A modelagem ampla da refinaria através de modelos que possam ser usados na otimização dos aspectos globais da refinaria é de vital importância nos nossos tempos.

Parâmetros econômicos devem ser usados no processo de otimização. Na refinaria, os custos de correntes intermediárias são desconhecidos, porém devem ser calculados. De outra maneira, a otimização da unidade pode ser conduzida pela maximização ou minimização de parâmetros técnicos como, por exemplo, maximização de rendimento de um produto desejado. Entretanto, informações de literatura levam a crer que a eficiência de uma otimização isolada de uma unidade, depende do conhecimento de procedimentos para o cálculo de parâmetros econômicos da unidade (Friedman, 1995).

O uso de otimização em regime estacionário para um ambiente dinâmico e, ainda, o nível de detalhamento insuficiente dos modelos de processo, são apontados como as deficiências dos simuladores encontrados no mercado. Acredita-se que um modelo um pouco mais complexo pode ser mais adequado às condições reais do processo, por permitir mais opções de ajuste com adições de parâmetros de engenharia (Friedman, 1995).

Um importante pré-requisito para otimização de processo é dispor-se de um modelo matemático representativo. Modelos fenomenológicos são desenvolvidos com base em leis fundamentais de conservação de massa, energia, momento e outros princípios da engenharia química. Essas ferramentas normalmente exigem um grau mais elevado de caracterização do processo, porém podem ser de mais alta confiabilidade e fornecem muito mais informações sobre o sistema.

Em muitas situações industriais práticas, modelos fundamentais têm a desvantagem de serem computacionalmente consumidores de tempo e exigirem um maior grau informação sobre o processo em consideração. Para o propósito de otimização que envolve um número grande de simulações, o modelo tem de ser capaz de descrever o sistema com precisão e, ao mesmo tempo, ser de rápida resolução. Nesse caso, a técnica de redes neurais oferece uma ferramenta promissora para modelagem, a despeito do caráter empírico da abordagem.

Duas estratégias empregando redes neurais podem ser utilizadas: a primeira é chamada de "estratégia caixa preta", onde o processo é representado empiricamente pela metodologia de redes neurais e a segunda é chamada de "estratégia híbrida", onde se utiliza uma combinação da modelagem fenomenológica tradicional com a metodologia de redes neurais, essa última representando o fenômeno menos conhecido do processo. A aproximação híbrida tem sido uma alternativa inteligente e eficiente para a modelagem de processos químicos.

Em processos com reações químicas, normalmente os parâmetros das equações cinéticas são estimados a partir de um conjunto limitado de reações que representam uma grande variedade e um grande número de reações na unidade industrial. Na modelagem cinética, a quantidade apropriada de reações deve ser escolhida, considerando-se que um número elevado de equações cinéticas aumentará demasiadamente o tempo de resolução. Poucas equações cinéticas ou mecanismos de reações inadequados poderão produzir erros elevados de previsão do modelo (Quann e Jaffe, 1992).

A descrição do comportamento de misturas de frações de petróleo é importante no projeto e operação de processo de refino, mas constitui-se um grande desafio sob o ponto de vista da identificação de milhares de compostos presentes na fração e do estabelecimento da rede de reações envolvidas no processo (Quann e Jaffe, 1992).

Com enfoque em desempenho e segurança, a modelagem eficiente dos processos químicos está relacionada com uma predição confiável e rápida do comportamento do reator a ser otimizado. Normalmente a determinação das cinéticas das reações é uma tarefa difícil, particularmente para sistemas com reações complexas com multicomponentes e sistemas multifásicos, tais como reações catalíticas ou de polimerização, onde o mecanismo exato das reações não é conhecido, como resultado da dificuldade de identificação e determinação quantitativa dos compostos intermediários. Adicionalmente, em muitos casos, as reações ocorrem de forma competitiva.

As reações catalíticas de leito fixo são normalmente modeladas para um catalisador homogêneo em termos de tamanho de partícula e com molhamento completo. No entanto, sabe-se que o catalisador real não é homogêneo em termos de tamanho e não está totalmente molhado, pois a distribuição de reagentes no leito não é perfeita. A má distribuição de fluxo também pode ser causada por carregamento inadequado do catalisador. Além disso, o catalisador real do processo de Hidroprocessamento sofre desativação ao longo da campanha operacional, gerando desvios nas previsões cinéticas. Dessa forma, é desejável que a metodologia empregada na modelagem das reações envolvidas no processo, seja flexível o bastante para permitir a correção do modelo com parâmetros hidrodinâmicos e outros de utilidade na engenharia.

Algumas metodologias de modelagem cinética são vistas a seguir, com a finalidade de diferenciá-las em termos de vantagens e desvantagens. Assim, apresenta-se uma descrição geral das diversas técnicas, com ênfase nas abordagens Cinética de Evento Simples, Modelagem Híbrida e *Lumping*, com o objetivo de melhor compreender as diversas linhas de tendência de modelagem de processos com reações complexas. Dentro da técnica de *Lumping* destacam-se as classificações de discreto ou contínuo, bem como *Lumping* por Propriedade e *Lumping* por Classe Molecular, também denominado de modelagem composicional.

2.4.2 – O USO DE CINÉTICA DE EVENTO SIMPLES

Uma metodologia tem sido usada na área de modelagem cinética, envolvendo o conceito de coeficiente da taxa do "evento simples" (Baltanas *et al.*, 1989; Svoboda *et al.*, 1995; Froment, 1999; Schweitzer *et al.*, 1999; Dewachtere *et al.*, 1999; Martens *et al.*, 2000; Martens e Marin, 2001; Narasimhan *et al.*, 2003). A abordagem exige um estudo detalhado de todas as etapas elementares envolvidas no processo, incluindo informações sobre átomos, grupo ou ligações de moléculas. A teoria do estado de transição é usada, para mostrar que os coeficientes da taxa de cada etapa elementar podem ser expressos como um produto do

número de eventos simples, pelo chamado coeficiente da taxa do evento simples. O principal argumento a favor da abordagem, é que os coeficientes estimados são independentes da carga e da configuração do reator. Por isso, os coeficientes obtidos com compostos modelos poderiam ser usados para prever a conversão e a distribuição de produtos com variação da composição da carga (Froment, 2005).

Baltanas *et al.* (1989) apresentam a metodologia para o hidrocraqueamento e hidroisomerização de n-parafinas em catalisador de Pt/zeólita US-Y, baseada nas etapas fundamentais do mecanismo das reações. As etapas elementares identificadas geraram um total de 36 coeficientes de taxa para o mecanismo tradicional. Foram considerados 18 parâmetros de protonação das olefinas, desprotonação do íon carbênio e de hidrocraqueamento, como sendo fortemente dependentes do tipo de carga. Entretanto, os outros 18 coeficientes de isomerização são independentes do tipo de parafina. Os autores avaliaram a metodologia para isomerização de n-octano em catalisador de Pt/zeólita US-Y. As simplificações propostas levaram a um modelo com 13 coeficientes de taxa e de adsorção para a etapa de isomerização.

Martens *et al.* (2000), também usaram essa abordagem para hidrocraqueamento de parafinas (n-C8 a n-C12), com dois catalisadores de Pt/zeólita USY. Nesse caso, foram realizados 353 experimentos com variação da temperatura, da pressão, da velocidade espacial e da composição da carga.

Narasimhan *et al.* (2003) aplicaram modelagem cinética baseada em "evento simples" para o hidrocraqueamento e isomerização de n-octano em catalisador de Pt/zeólita H-ZSM-22. Os autores apresentam uma comparação entre as etapas elementares das reações para os catalisadores Pt/ zeólita US-Y e Pt/ zeólita H-ZSM-22, ressaltando as diferenças entre os dois tipos de catalisadores.

Pouco tem sido publicado sobre a aplicação de modelagem cinética baseada em "evento simples" com cargas reais. Exceções podem ser atribuídas aos trabalhos de Dewachtere *et al.* (1999), Schweitzer *et al.* (1999) e Martens e Marin (2001).

Dewachtere *et al.* (1999) reportaram uma aplicação dessa abordagem para craqueamento catalítico fluido de uma corrente de gasóleo de vácuo, Schweitzer *et al.* (1999) usaram a metodologia para o hidrocraqueamento de um efluente Fischer-Tropsch, que é uma carga de muito menor complexidade e, por último, Martens e Marin (2001) utilizam a técnica para o hidrocraqueamento de um gasóleo de vácuo hidrogenado, composto basicamente por alcanos e cicloalcanos. Esses últimos autores concordam que, nesse caso, a abordagem em *Lumping* é inevitável e a definição do número de *lumps* depende das técnicas analíticas disponíveis.

A modelagem baseada em "evento simples" traz o inconveniente de exigir um profundo conhecimento sobre as etapas envolvidas na cinética. A abordagem aplicada a cargas reais não elimina a necessidade de *lumping* e ainda leva a um grande número de parâmetros a serem estimados (> 50). Neste sentido, a abordagem de *Lumping* por Classe Molecular é menos complexa e, por isso, tem sido preferencialmente utilizada em vários casos reais (Pitault *et al.*, 1994).

2.4.3 – O USO DE MODELAGEM HÍBRIDA

Um modelo baseado em conhecimento é uma descrição matemática do fenômeno que ocorre em um processo, onde as equações envolvidas, tipicamente, podem ser equações de transporte, termodinâmicas, de conservação de massa, etc. Eles contêm parâmetros com sentido físico (por exemplo, constantes cinéticas, coeficiente de difusividade, etc) e alguns outros parâmetros obtidos por regressão de dados. Por outro lado, têm-se os modelos empíricos ou tipo "caixa-preta", que não consideram conhecimentos prévios do processo, onde todos os parâmetros são estimados a partir de dados do processo, porém sem carregar a vantagem de apresentar sentido físico. Um modelo semi-empírico pode ser visto como um compromisso entre as duas alternativas. Ele pode incorporar todos os conhecimentos de engenharia disponíveis sobre o processo e, adicionalmente, basear-se em funções parametrizadas a partir de medições de operação. A combinação de um conhecimento parcial do processo a um modelo caixa-preta é referida como modelo híbrido ou modelo "caixa-cinza".

Uma abordagem para o modelo híbrido é focar na imposição de uma estrutura interna para a rede neural, tipicamente pelo uso de algum conhecimento sobre o processo. As opções são várias, mas pouco trabalho tem sido publicado sobre uma comparação entre elas. Uma possibilidade é criar uma estrutura que combine um modelo linear conhecido com um modelo de rede neural. Uma alternativa é construir um modelo de rede neural que pode ser considerado como uma rede formada pela conexão hierárquica de várias redes neurais menores, que realizam o cálculo da variável resposta. Outra possibilidade é usar um modelo fenomenológico acoplado à rede neural para estimação do conteúdo empírico do problema.

Thompson e Kramer (1994) fizeram uma revisão das técnicas de modelagem híbrida. Na taxonomia empregada pelos autores, para modelos híbridos com redes neurais, existem dois ramos principais: abordagem de treinamento e abordagem de projeto.

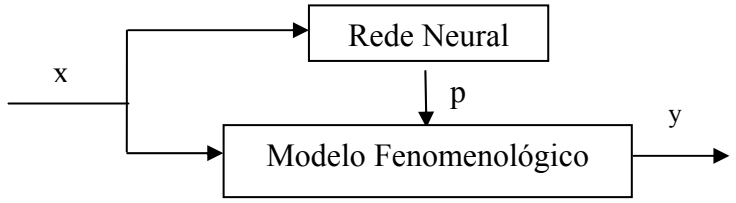
Na abordagem de treinamento, os conhecimentos fenomenológicos são incorporados na modelagem do esquema de estimação de parâmetros através, por exemplo, da definição de

restrições a serem satisfeitas durante o treinamento. Esse procedimento pode fazer com que a rede neural produza resultados mais consistentes, porém dificulta o seu treinamento.

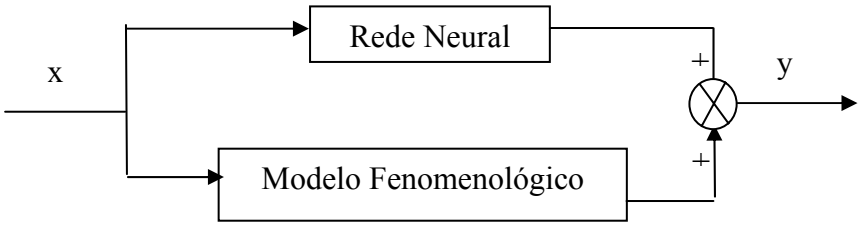
As abordagens de projeto incorporam diretamente os conhecimentos fenomenológicos na estrutura do modelo matemático resultante. A abordagem de projeto é também dividida nas categorias modular e semiparamétrica. O projeto modular reconhece que o processo é a interação de um número de unidades distintas, cada qual modelada individualmente, ao invés de se tentar um modelo de entrada e saída mais complexo. Na abordagem modular não existe garantia de redução de inconsistências na saída, tendo em vista que os módulos são sub-redes não estruturadas ou não paramétricas.

No modelo híbrido com estrutura de projeto semiparamétrico em série, a saída da rede neural não está diretamente disponível. Nesse caso, o modelo do processo parcialmente conhecido, pode ser usado para calcular um erro apropriado, que, por sua vez, é utilizado para modificar os pesos da rede. O erro observado entre a predição do modelo estruturado e a medida experimental, pode ser usado no processo de modificação dos pesos da rede neural. A essência por trás desta idéia é que os parâmetros estimados pelo modelo neural, devem ser modificados proporcionalmente ao seu efeito na predição final do modelo estruturado.

O projeto semiparamétrico envolve uma superestrutura motivada por princípios fundamentais, usada em conjunção com uma ou mais redes neurais. A estrutura semiparamétrica ainda pode ser dividida em serial ou paralela. A Figura 2.24 apresentada a seguir traz as estruturas serial e paralela de modelagem híbrida.



(a) Estrutura em Série



(b) Estrutura em Paralelo

Figura 2.24 – Estrutura em Série (a) e em Paralelo (b) para Modelagem Híbrida

Psichogios e Ungar (1992) destacam que o uso da modelagem híbrida tem por objetivo obter modelos mais robustos e mais fáceis de interpretar. O modelo híbrido tem uma estrutura

interna que claramente determina a interação entre as variáveis e parâmetros do processo e permite manter mais consistência, garantida pelo conteúdo fenomenológico da abordagem, evitando resultados sem sentido físico-químico. Os autores ainda ressaltam que essa abordagem requer menos pontos para treinamento, o desempenho do modelo híbrido é menos afetado pelo tamanho do banco de dados em relação ao modelo puramente empírico representado pela rede neural. Psichogios e Ungar (1992) enfatizam que o modelo híbrido extrapola e interpola melhor do que o modelo de rede neural tradicional, além do fato de atingir melhor desempenho com um número menor de pontos para treinamento.

Bollas *et al.* (2003) usaram modelos híbridos com redes neurais para mudança de escala do modelo de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) de uma planta piloto para uma unidade industrial. No caso, o modelo da planta piloto prevê a conversão e o rendimento de coque da unidade de FCC. A abordagem híbrida é usada para melhorar a qualidade de predição dessas variáveis. Nesse trabalho, os autores implementaram as estruturas em paralelo e em série. Os modelos híbridos são comparados com o modelo da planta piloto (fenomenológico) e com um modelo puramente empírico (rede neural), sendo que melhores resultados foram obtidos com o modelo híbrido, especialmente com estrutura em série, que se mostra ligeiramente superior à estrutura em paralelo. Os autores fizeram uma avaliação da capacidade de extrapolação dos modelos e concluíram que as duas estruturas ainda mantêm uma razoável capacidade de extrapolação, quando comparada com o modelo neural simples ou mesmo com o modelo fenomenológico puro da planta piloto.

Bollas *et al.* (2003) esclarecem que o modelo híbrido é capaz de apresentar uma melhor capacidade de predição em relação aos modelos puramente empírico e fenomenológico, ressaltando que a abordagem híbrida é mais fácil de analisar e interpretar. Os autores enfatizam que o uso de modelagem híbrida pode levar à redução de dimensionalidade do vetor de entrada da rede neural, pois algumas das variáveis que são usadas na estrutura híbrida completa podem ser redundantes para a estrutura neural e, portanto, dispensáveis. Conseqüentemente, obtém-se uma estrutura de rede menos complexa em termos de pesos a serem estimados, sendo que este aspecto é crucial quando existe escassez no banco de dados.

Xiong e Jutan (2002) referem-se a vários trabalhos na literatura que empregam redes neurais para controle de processos químicos. Os autores ressaltam que o problema associado com estes estudos é que, para capturar a dinâmica não-linear destes processos, os modelos de redes neurais freqüentemente incorporam várias camadas e neurônios, incorrendo em um grande número de parâmetros que requerem uma enorme quantidade de dados para treinamento. Adicionalmente, há o "sobre-ajuste" causado pelo número excessivo de parâmetros, que produz uma baixa capacidade preditiva do modelo. Xiong e Jutan (2002)

justificam o uso de modelos "caixa-cinza" como forma de amenizar este problema, enquanto Zhuang *et al*. (2001) ressaltam a característica de robustez dos modelos híbridos quanto à extrapolação.

Bhutani *et al.* (2006) empregaram recentemente abordagem híbrida na modelagem de uma unidade industrial de hidrocraqueamento. Um modelo fenomenológico baseado em *Lumping* de pseudocomponentes é acoplado com modelos de redes neurais, sendo esses últimos usados para estimar parâmetros do modelo fenomenológico (estrutura em paralelo) ou realizar correções nas estimativas de processo (estrutura em série). Os autores também utilizaram estruturas do tipo série-paralela e realizaram uma comparação entre as abordagens. A abordagem em paralelo foi recomendada por ter apresentado melhores resultados. Entretanto, uma avaliação dos diversos aspectos relativos às características de simplicidade, velocidade, precisão e robustez, revelou como sendo bastante razoável a aplicação da técnica de redes neurais tradicional na aplicação industrial. As variáveis de entrada das redes são condições operacionais e propriedades da carga, ou seja, as medidas mais comuns em unidades industriais.

2.4.4 – O USO DE LUMPING

A complexidade das equações cinéticas da rede de reações gera dificuldades de solução numérica dos modelos. Por outro lado, os modelos algumas vezes apresentam incertezas nos parâmetros cinéticos. A regressão na determinação de parâmetros em modelos não-lineares complexos é difícil e, em alguns casos, pode ser pouco confiável (Okino e Mavrovouniotis, 1998). Por estas razões, simplificações e redução de ordem de modelos tornam-se pontos centrais na representação matemática destes sistemas.

As simplificações dos modelos implicam na identificação das reações relevantes e dos conjuntos de compostos, que podem dar informações sobre o comportamento do sistema. Okino e Mavrovouniotis (1998) fizeram uma excelente revisão sobre as diferentes abordagens, que podem ser efetuadas em modelos matemáticos de sistemas com reações complexas, com o objetivo de torná-los aplicáveis do ponto de vista prático. A rede de reações pode ser expressa por um conjunto de equações diferenciais ordinárias, da seguinte forma:

$$\frac{d\underline{c}}{dt} = f\left(\underline{c};\underline{k}\right),\ \underline{c}(t_0) = \underline{c}_0 \tag{2.1}$$

onde $\underline{c}$ é o vetor de concentração dos compostos (dimensão n), $\underline{k}$ é o vetor de parâmetros cinéticos e f é a função que expressa a cinética. O objetivo da redução de ordem é transformar

o sistema de equações acima em outro sistema de menor ordem, mantendo as informações sobre o comportamento do processo. A nova representação seria:

$$\frac{d\underline{c}_r}{dt} = f_r\left(\underline{c}_r ; \underline{k}_r\right), \underline{c}_r(t_0) = \underline{c}_{r0} \tag{2.2}$$

onde $\underline{c}_r$ é o vetor de concentração dos compostos para o modelo reduzido (dimensão $n_r < n$), $\underline{k}_r$ é o vetor de parâmetros cinéticos no sistem reduzido e f_r é a função que expressa a cinética.

Na redução de ordem, três estratégias podem ser empregadas, a saber: *Lumping*, Análise de Sensibilidade e Análise de Escala Temporal. A Figura 2.25 mostra um esquema dessas possíveis transformações.

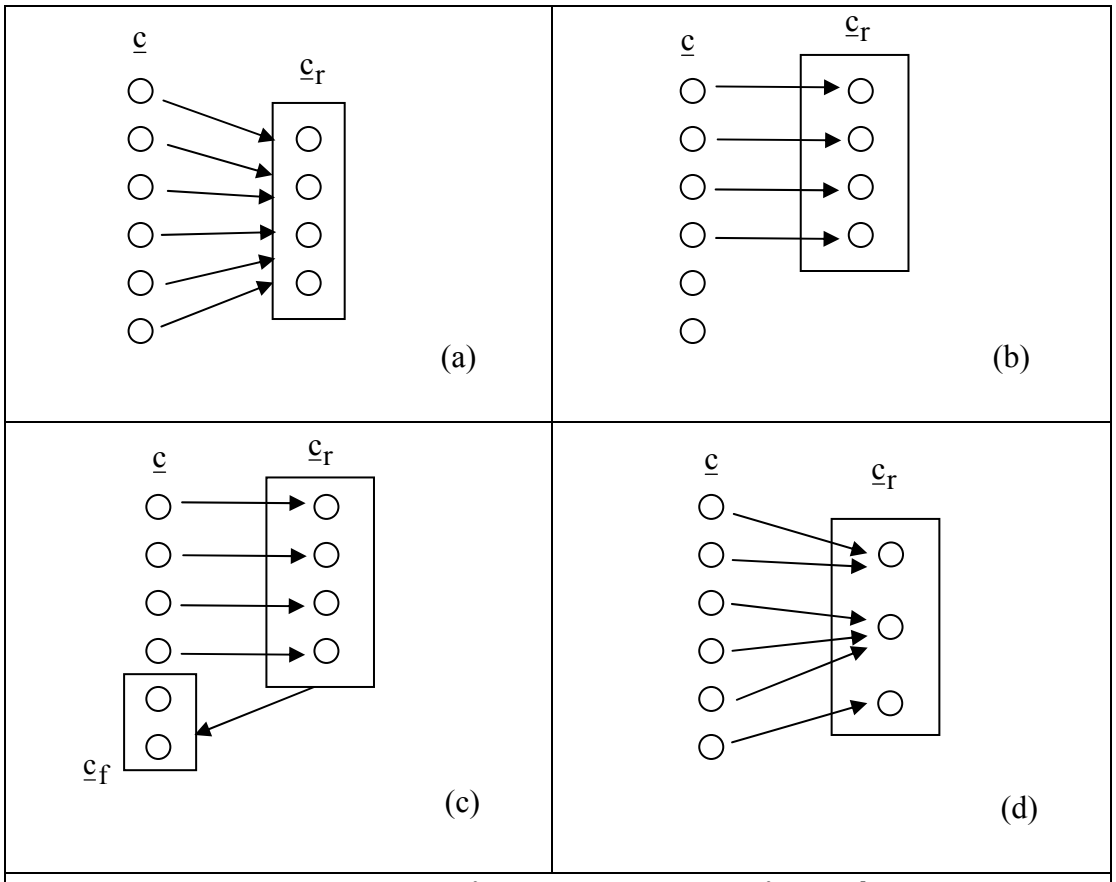


Figura 2.25 – Esquema de Redução de Ordem de Reações Químicas Complexas (a) *Improper Lumping*; (b) Análise de Sensibilidade; (c) Análise de Escala Temporal; (d) *Proper Lumping* (Fonte: Okino e Mavrovouniotis, 1998)

O *Lumping* (ver Figuras 2.25a e 2.25d) transforma as variáveis originais em um vetor de menor dimensão, tal que $\underline{c}_r = h(\underline{c})$, simplificando as expressões cinéticas e reduzindo o número total de parâmetros a determinar experimentalmente. A transformação pode ser

baseada em alguma propriedade física ou em reatividade dos componentes. Esse procedimento freqüentemente oculta informações sobre compostos ou reações específicas. Conseqüentemente, o conjunto de substâncias que são matematicamente convenientes de agrupar não pode incluir compostos objetivo da modelagem, o que constitui obstáculo ao uso da técnica. O *Lumping* é útil quando há limitação de medições e informações sobre uma cinética específica, ou limitações de natureza analítica da composição química.

A análise de Sensibilidade, esquematizada na Figura 2.25b, procura determinar e eliminar componentes e reações secundárias de menor importância, mantendo apenas as originais de maior relevância. Quando o número de compostos aumenta, a aplicação dessa metodologia perde força na redução da ordem do modelo.

E, finalmente, a Análise de Escala Temporal (ver Figura 2.25c) identifica as diferentes escalas sob as quais as substâncias reagem, sendo que as reações mais rápidas são assumidas estarem no estado estacionário. As substâncias que reagem mais lentamente são mantidas na forma reduzida e relacionadas com as que reagem mais rapidamente, tal que $\underline{c}_f = g(\underline{c})$.

O estudo de cinética das reações químicas tem apresentado duas vertentes nos últimos anos, a saber: (i) mecanismos fundamentais em química e cinética de reações com composto modelo e, (ii) modelagem cinética de misturas complexas. A última opção demanda por maiores simplicações, entretanto, em ambos os casos, duas abordagens podem ser consideradas, são elas: *Lumping* Discreto ou *Lumping* Contínuo.

Inicialmente, as limitações impostas pelas análises físico-químicas e pelos recursos computacionais disponíveis, levaram ao desenvolvimento de modelos cinéticos baseados no que poderíamos chamar de *Lumping* Discreto por Propriedade. Nesse caso, os milhares de constituintes da carga são agrupamentos em pseudocomponentes, criados a partir de alguma propriedade correlacionada com a cinética dos compostos individuais, por exemplo: ponto de ebulição, distribuição de carbono, massa molecular, etc.. O *lump* pode ser tão amplo quanto seja necessário para a representação do processo. Dessa forma, no caso do ponto de ebulição, os pseudocomponentes podem ser definidos pelas próprias frações de petróleos. Existem vários exemplos desse tipo de abordagem na literatura, aplicadas a diversos processos complexos de refino, tais como: craqueamento catalítico fluido, craqueamento térmico, reforma catalítica e hidrocraqueamento. A descrição das reações de hidrocraqueamento e hidroisomerização de hidrocarbonetos foi originalmente baseada em redes de reações simplificadas, envolvendo a abordagem mencionada.

A metodologia de hidrocraqueamento desenvolvida por Stangeland (1974) é baseada em *Lumping* Discreto por Propriedade e tem sido amplamente utilizada. O modelo considera que cada pseudocomponente da carga transforma-se em pseudocomponentes mais leves e

pré-definidos, ou seja, a taxa de reação de cada pseudocomponente engloba o consumo e co-geração do reagente de acordo com a seguinte expressão:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=i+2}^{N} P_{ij}\, k_j\, C_j - k_i\, C_i \tag{2.3}$$

O primeiro termo da direita da Equação 2.3 representa a taxa de formação do componente i do craqueamento de componentes mais pesados identificados como j = i+2, i+3,..., N. O segundo termo da direita corresponde à taxa de consumo por craqueamento do componente i aos produtos mais leves. A variável P_{ij} representa a fração de produto mais leve i formado por craqueamento do composto mais pesado j, sendo chamada de função de distribuição de produtos. Stangeland propôs correlações empíricas para determinação das constantes cinéticas (k_j) e de P_{ij}. As constantes da taxa são expressas pela seguinte equação:

$$k_j = k_o \left(T_j + A\left(T_j^3 - T_j \right) \right) \tag{2.4}$$

Na expressão anterior T_j é temperatura de ebulição do componente j e k_o é a constante cinética para o hidrocraqueamento do componente mais pesado do corte. O parâmetro A depende do tipo de carga e geralmente varia entre 0 e 1. A função para a distribuição de produto líquido proposta foi:

$$P_{ij} = PC_{ij} - PC_{i-1\,j} \tag{2.5}$$

$$PC_{ij} = \left[y_{ij}^2 + B\left(y_{ij}^3 - y_{ij}^2 \right) \right] \left(1 - [C_4]_j \right) \tag{2.6}$$

Na Equação 2.6 y_{ij} é a temperatura de ebulição normalizada do produto mais leve i formado do componente j mais pesado, $[C4]_j$ é a fração mássica de butanos formados do componente j mais pesado, PC_{ij} é o rendimento acumulado atual do componente i proveniente do composto mais pesado j e PC_{i-1j} é o rendimento acumulado anterior. O parâmetro B depende do tipo de carga e geralmente varia entre -2 e 1. Stangeland também sugere uma correlação empírica para a estimativa de $[C4]_j$, a qual é uma expressão exponencial em função da temperatura de ebulição do componente j e possui um parâmetro C.

Na modelagem do reator de hidrocraqueamento de gasóleo de vácuo em dois estágios com reciclo, apresentada por Mohanty *et al.* (1991), a carga e os produtos foram agrupados em 23 pseudocomponentes, cada corte caracterizado por sua faixa de ebulição e massa específica. Os autores usaram a metodologia e a função de distribuição de produtos proposta por Stangeland e sugeriram a seguinte expressão cúbica para a taxa de reação:

$$k_j = k_o \left(A + B\,T_j + C\,T_j^{\,2} + D\,T_j^{\,3} \right) \tag{2.7}$$

Tendo em vista que a taxa de craqueamento diminui com a redução da massa molecular, Mohanty *et al.* assumiram que pseudocomponentes mais leves, ou seja, com ponto de ebulição < 127°C, não sofrem hidrocraqueamento.

Raychaudhuri *et al.* (1994) aplicaram uma abordagem semelhante à anteriormente mencionada para o hidrocraqueamento de uma mistura de gasóleo pesado e gasóleo leve, implementando algumas modificações na expressão da taxa de reação. Por exemplo, eles acrescentaram o efeito da pressão total que não tinha sido considerado anteriormente. Pacheco e Dassori (2002) também trabalharam com a mesma metodologia, mas implementaram melhorias no balanço material dos componentes, adicionaram a pressão parcial de hidrogênio na expressão cinética e modificaram a equação de Pij, transformando-a num modelo de dois parâmetros. Os trabalhos que fazem uso da metodologia de Stangeland desprezam as reações de polimerização, que produzem produtos mais pesados que o pseudocomponente sendo craqueado. Bhutani *et al.* (2006) usaram a mesma metodologia de Mohanty *et al.* na modelagem e simulação de uma unidade industrial de hidrocraqueamento de gasóleo de vácuo, a carga e os produtos foram agrupados em 58 pseudocomponentes.

Krishna e Saxena (1989) reportaram um modelo de dispersão axial baseado no estudo do ponto de ebulição verdadeiro das curvas dos produtos de hidrocraqueamento. Um aumento no tempo de residência no reator causa uma redução da massa molecular média do produto e uma queda no ponto de ebulição médio (temperatura 50% vaporizado). Baseado nessas observações, os autores fizeram uma normalização das curvas de acordo com a seguinte expressão:

$$T^* = \frac{PFE_c - T}{PFE_c - T_{50,p}} \tag{2.8}$$

Onde: PFE_c é o ponto final de ebulição da carga, °F.

$T_{50,p}$ é temperatura 50% vaporizado da curva de destilação do produto, °F.

T^* é temperatura normalizada.

Com o procedimento descrito os pontos experimentais das curvas de destilação dos produtos caem na mesma curva de fração vaporizada em função da temperatura normalizada. Com esses resultados, os autores sugerem o modelo de dispersão axial abaixo:

$$f = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\,\mathrm{erf}\left(\frac{\left(1 - T^*\right)}{2T^{*1/2}}\,Pe^{1/2}\right) \tag{2.9}$$

Onde: f é a fração vaporizada.

T^* é temperatura normalizada.

Pe é o número de Peclet, parâmetro de dispersão axial.

Krishna e Saxena (1989) argumentam que o rendimento do produto com determinada faixa de ebulição pode ser previsto a partir da estimativa da queda na temperatura média da curva de destilação. Assim, os autores sugerem a seguinte equação para a temperatura média do produto:

$$T_{50,p} = T_{50,c} \exp(-k_{50}\ \tau) \tag{2.10}$$

Onde: τ é tempo espacial.

k_{50} é constante de decaimento.

$T_{50,p}$ é temperatura 50% vaporizado da curva de destilação do produto, ^{o}F.

$T_{50,c}$ é temperatura 50% vaporizado da curva de destilação da carga, ^{o}F.

Krishna e Saxena também ressaltam que fixadas as condições operacionais e o tipo de catalisador, os parâmetros k_{50} e Pe são funções das propriedades da carga, sendo assim, os autores sugerem correlações para estes dois parâmetros.

Ayasse *et al.* (1997) propuseram um esquema de reações para hidrocraqueamento de betume com catalisador de NiMo suportado em γ-alumina, baseado em componentes definidos pelo conhecimento químico de hidrocraqueamento e pirólise. Os dados experimentais foram levantados em reator CSTR com temperatura de 430°C e pressão de 137bar. Os autores inicialmente avaliaram um modelo com sete *lumps* definidos como sendo gasóleo carga, gasóleo produto (343-524°C), gases, nafta (PIE-195°C), destilados (195-343°C), resíduo "fácil de craquear - Soft" e resíduo "difícil de craquear - Hard" (>524°C), conforme indicado na Figura 2.26.

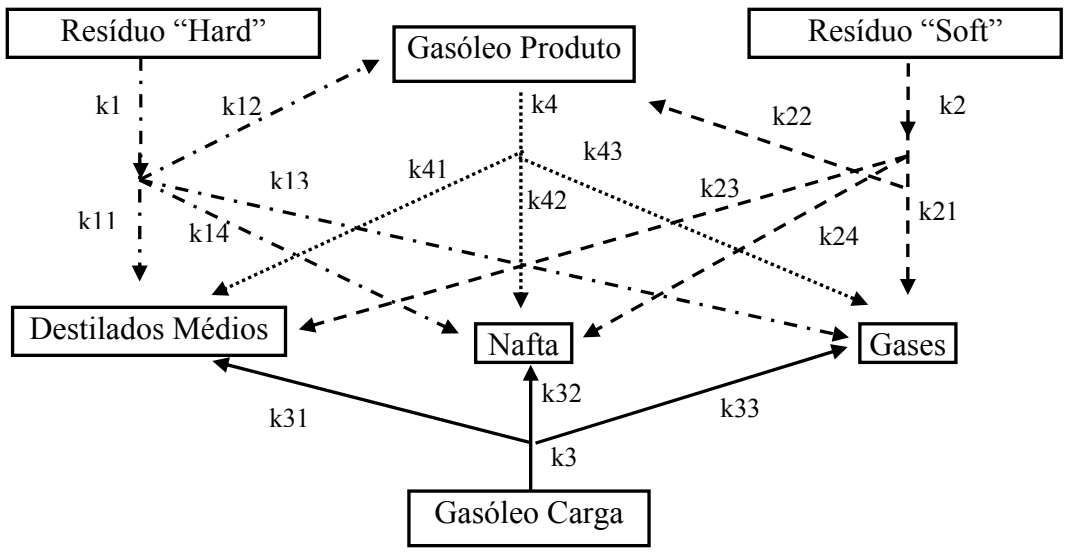


Figura 2.26 – Esquema de *Lumps* Proposto por Ayasse *et al.* (1997)

Ayasse *et al.* avaliaram outros modelos e verificaram que os dados experimentais podiam ser ajustados com um modelo com menor número de parâmetros, por exemplo, um esquema de cinco *lumps*, em que os dois resíduos e os dois gasóleos foram agrupados em um único *lump* cada.

Um modelo de cinco *lumps* com dez parâmetros foi proposto por Sánchez *et al.* (2005) para hidrocraqueamento moderado de gasóleo pesado de petróleo Maya com NiMo/γ-alumina. Os cortes foram definidos como gases, nafta (PIE-204°C), destilado (204-343°C), gasóleo (343-538°C) e resíduo não convertido (>538°C). Os autores variaram a temperatura (380 a 420°C) e a velocidade espacial (0,33 a 1,5h^{-1}), sendo a pressão mantida constante em 69bar. O planejamento experimental permitiu a estimativa das constantes cinéticas e da energia de ativação de cada reação da rede proposta, a qual está representada na Figura 2.27. Na temperatura mais baixa (380°C) apenas o resíduo craqueou à nafta (k_6 e k_8 = 0), além disso em todas a faixa de temperatura estudada somente o resíduo gerou gases (k_7 e k_9 e k_{10} = 0).

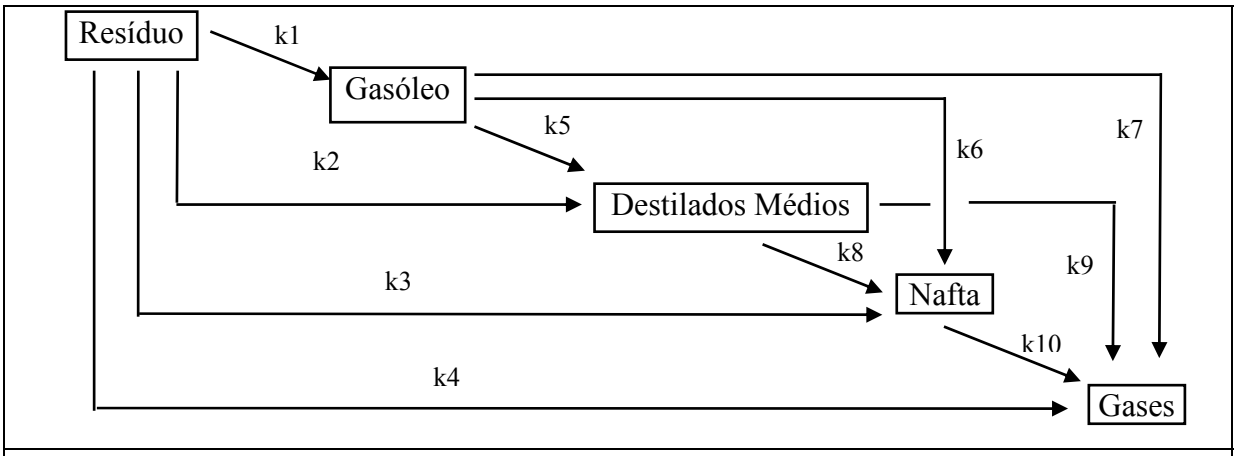
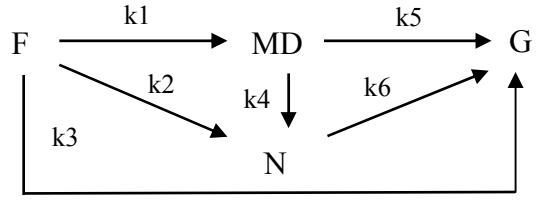


Figura 2.27 – Esquema de *Lumps* Proposto por Sánchez *et al.* (2005)

Um modelo de quatro *lumps* foi escolhido por Valavarasu *et al.* (2005) em uma modelagem de hidrocraqueamento de gasoléo de vácuo com um catalisador de NiMo/USY-ASA. O esquema empregado está mostrado na Figura 2.28. Os *lumps* empregados foram gás (<32°C), nafta (32 a 150 ^{o}C), destilados (150 a 343 ^{o}C) e gasóleo (>343 ^{o}C). Segundo os autores o modelo prevê a tendência geral do processo. O rendimento de gasóleo diminui e os rendimentos de nafta e gás aumentam com o tempo de reação, ao passo que o rendimento de diesel inicialmente aumenta e depois cae devido ao mecanismo de sobrecraqueamento secundário.



Legenda:
F = Gasóleo
MD = Destilados Médios
N = Nafta
G = Gases

Figura 2.28 – Esquema de *Lumps* Proposto por Valavarasu *et al.* (2005)

Nos modelos criados com *Lumping* Discreto por Propriedade, a rede de reações deve ser proposta entre os *lumps*, o que restringe a complexidade do modelo. Nos últimos anos, à medida que as limitações computacionais foram vencidas, o número de grupos ou *lumps* introduzidos para descrever as misturas foram crescendo. Entretanto, essa forma de abordagem tem vários inconvenientes, que podem ser descritos como: (i) a metodologia normalmente tem baixa capacidade de extrapolação para cargas diferentes, tendo em vista as diferenças de composição encontradas dentro dos mesmos *lumps*; (ii) a composição real dos *lumps* pode mudar em termos de componentes moleculares, conforme se processam as reações; (iii) o modelo não pode ser usado para interpretar os efeitos das propriedades do catalisador no mecanismo das reações, porque os mecanismos fundamentais de reação não são incorporados no esquema cinético; (iv) o nível de detalhamento é insuficiente para prever as mudanças na qualidade dos produtos; e (v) os coeficientes cinéticos são dependentes da composição da carga e da configuração do reator.

A modelagem em *Lumping* Contínuo trata as moléculas como um meio contínuo, cujas concentrações, propriedades e mudanças sofridas devido às reações químicas são caracterizadas por uma função contínua de uma variável medida, tais como: ponto de ebulição, número de carbono e massa molecular. Martens *et al.* (2000) destacam que as diversidades encontradas no comportamento físico-químico de numerosos componentes, são mais eficientemente incorporadas por modelos de *Lumping* Contínuo.

Laxminarasimham *et al.* (1996) desenvolveram um modelo cinético para hidrocraqueamento de frações de petróleo baseada na Teoria de Lumping Contínuo. O parâmetro de caracterização é o ponto de ebulição verdadeiro. Durante o processamento de uma carga em particular, a curva de destilação da mistura muda continuamente, tendo em vista que os compostos pesados se convertem em mais leves. Os autores expressam a constante cinética em função da temperatura de ebulição normalizada. Além disso, uma função de distribuição de probabilidade descreve a formação de compostos mais leves a partir das substâncias mais pesadas. Extensões desse modelo foram posteriormente reportadas, em

que a mistura reagente é dividida em mistura contínua de parafinas, naftênicos e aromáticos (Basak *et al.*, 2004).

O conceito de *Lumping* também pode ser aplicado às reações, ou seja, considerando a mesma expressão da taxa de reação e constante cinética para diferentes transformações. Essa abordagem foi aplicada por Denayer *et al.* (2003) no hidrocraqueamento e isomerização de n-octano. Tendo em vista que as taxas das reações de deslocamento de grupos metílicos são muito maiores do que as taxas das reações de hidrocraqueamento, os compostos de iso-alcanos mono-ramificados e di-ramificados são considerados *Lumps* em equilíbrio. Os produtos de hidrocraqueamento são n-butano, iso-butano, n-pentano, iso-pentano e propano, sendo que os autores assumiram a ausência de isomerização secundária nos produtos. As taxas limitantes na reação global são as de isomerização e hidrocraqueamento.

2.4.5 – O USO DE MODELAGEM COMPOSICIONAL

As mudanças na composição molecular do óleo cru processado são constantes, dependendo da fonte original do petróleo. Além disso, as próprias condições de mercado podem provocar alterações de cargas nos processos, visando atingir as demandas de produtos diversos. A composição do óleo cru afeta os rendimentos e as propriedades dos produtos, sendo que os preços de mercado podem definir estratégias diferentes de produção. Além do mais, regulamentações ambientais de países desenvolvidos têm colocado restrições na composição molecular dos produtos, em adição às especificações de qualidade já existentes. Esse cenário implica em que o processo necessita de constante otimização para atingir os propósitos a que se destina e, ainda, demanda por modelos que sejam capazes de prever o rendimento e a qualidade dos produtos, como uma função das condições operacionais, características da carga e do catalisador.

Os ganhos em nível de informação, precisão e confiabilidade dos modelos, normalmente, são maiores em abordagens fenomenológicas, onde fundamentos cinéticos e termodinâmicos são incorporados. Entretanto, algumas vezes, a complexidade de alguns sistemas reacionais em termos de número de reações, impede a determinação de todos os fundamentos do processo. Uma etapa importante do trabalho é avaliar o nível de detalhamento composicional requerido para assegurar o desenvolvimento de modelos com base em estrutura molecular.

Na indústria de refino, o número de substâncias químicas é avassalador (pode ultrapassar 10^4) e o número de reações químicas geralmente envolvidas é tipicamente uma ordem de grandeza maior (Jacob *et al.*; 1998). Apesar dos avanços dos últimos anos em

técnicas analíticas, é infactível a determinação da composição molecular de frações mais pesadas, a obtenção de todas as propriedades moleculares ou o estudo da cinética de todas as reações envolvidas. Assim, os processos de refino são freqüentemente intratáveis sob o ponto de vista fundamental, levando à necessidade de aproximações ou simplificações de metodologia em aplicações práticas.

Devido principalmente aos progressos nas técnicas analíticas, a abordagem de *Lumping*, que é uma ferramenta poderosa de simplificação dos sistemas químicos, passou a ser voltada para o nível molecular. Assim, surgiu o que poderíamos chamar de uma abordagem de *Lumping* por Classe Molecular, que caracteriza a modelagem composicional. Essa metodologia reduz a complexidade do problema através do agrupamento de um grande número de moléculas em uma quantidade reduzida de grupos químicos, que podem ser correlacionados com alguns resultados de processo. Nesses modelos, os constituintes da carga são agrupados, em categorias mensuráveis de classes de compostos, representadas por um composto modelo ou família de compostos, cujas propriedades podem ser calculadas com as ferramentas de métodos de contribuição de grupos e modelos termodinâmicos.

A qualidade dos derivados de petróleos é controlada por propriedades da mistura que representam suas características de combustão, escoamento, desempenho e potencial poluente. Cada propriedade é baseada na característica coletiva calculada a partir das moléculas individuais. Algumas dessas propriedades são aditivas em base mássica ou volumétrica, para outras se encontram na literatura regras empíricas de aditividade. A propriedade da mistura pode ser calculada, se a composição da corrente, a propriedade dos componentes individuais e a regra de aditividade são conhecidas, o que enfatiza a utilidade da abordagem de *Lumping* por Classe Molecular.

Quann e Jaffe (1996) destacam que uma estratégia viável é desenvolver correlações entre as propriedades e estruturas moleculares. Os modelos devem representar a variação da propriedade de uma classe molecular para outra com a mudança da massa molecular ou número de carbono. Uma alternativa exeqüível é o desenvolvimento de modelos baseados em estrutura molecular para algumas propriedades essenciais, por exemplo, o ponto de ebulição e massa específica. A partir da estimativa destas propriedades para a mistura, as demais propriedades são calculadas com correlações disponíveis na literatura. No entanto, algumas propriedades não possuem regras de mistura e não são bem representadas pelas correlações disponíveis na literatura.

O desenvolvimento de ferramentas para estabelecer a relação quantitativa entre a composição química, estrutura e propriedades moleculares, é uma atividade importante na estimação de propriedades de componentes puros e de misturas de multicomponentes. Os

métodos de contribuição de grupos são exemplos de abordagens, em que as propriedades das moléculas são determinadas da contribuição de seus elementos (átomos, grupo de átomos ou ligações). Os métodos consistem em relacionar cada elemento presente em uma molécula com um valor de freqüência, que será aplicado para o cálculo da propriedade desejada. Essas metodologias são baseadas no conceito de que as forças moleculares, que determinam a propriedade de interesse, dependem fortemente das ligações entre os átomos da molécula. Os elementos são estabelecidos pela natureza dos átomos envolvidos (contribuição de átomos), as ligações entre os pares de átomos (contribuição de ligação) ou de ligação dentro e entre pequenos grupos de átomos (contribuição de grupos).

Encontra-se uma enorme quantidade de referências sobre métodos de contribuição de grupos para estimativa de diversas propriedades, tais como: temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, ponto de ebulição, ponto de congelamento, volume molar, viscosidade, tensão interfacial, difusividade, condutividade térmica, capacidade calorífica, calor de formação, calor de combustão, entropia, energia livre de Gibbs e tantas outras propriedades úteis em modelagem. Entretanto, pouco tem sido publicado sobre algumas propriedades, tais como: número de cetano, ponto fulgor e outras de especificação de derivados de petróleo (Albahri, 2003).

Uma abordagem de *Lumping* orientado pela estrutura (*Structure Oriented Lumping* – SOL) tem sido usada por Quann e Jaffe (1992). Essa metodologia é essencialmente um método de contribuição de grupos para descrever a estrutura molecular das classes de compostos, definidas de acordo com a capacidade analítica disponível. Nesse caso, uma molécula é representada por um vetor, sendo que cada elemento desse vetor representa a quantidade de uma determinada característica estrutural. Os elementos são definidos como incrementos estruturais, porque cada um não existe isolado e, sim, como parte integrante de uma molécula completa. Esse conceito é normalmente usado em métodos de contribuição de grupos, sendo que as metodologias diferem-se pelo significado de cada incremento e, portanto, pelo vetor de incrementos. Os incrementos estruturais devem ser de relevância física para o desenvolvimento de correlações entre propriedades e estruturas moleculares. Cada incremento participa com certa contribuição à definição da propriedade molecular. A mistura de hidrocarbonetos é representada por um conjunto de vetores, cada um associado a uma percentagem mássica.

Quann e Jaffe (1992) destacaram que a representação vetorial das moléculas provê uma estrutura conveniente para as seguintes ações: (i) o desenvolvimento de correlações entre as propriedades e estruturas moleculares; (ii) a construção da rede de reações complexas; e

(iii) para a incorporação de métodos de contribuição de grupos existentes na literatura, visando à estimação de propriedades termodinâmicas.

Embora as frações de petróleo contenham milhares de componentes moleculares, um número pequeno de grupos estruturais ou blocos de construção é suficiente para representá-los. O uso de um conjunto limitado de incrementos estruturais para descrever milhares de moléculas, permite a utilização de um conjunto limitado de regras de reações, capaz de representar o grande número de mudanças químicas que suas misturas podem experimentar. Assim, Quann e Jaffe (1992) definiram a classe de reação como sendo composta de todas as moléculas na mistura, que podem sofrer o mesmo rearranjo ou mudança de um incremento estrutural, definida pela regra de reação.

No trabalho de Quann e Jaffe (1998) as constantes cinéticas para uma classe molecular sofrendo a mesma reação, são relacionadas com uma propriedade molecular calculada. A forma dessa relação é ln(ki)=a+b*(RIi), onde ki é a constante da taxa para a molécula i, a e b são constantes a serem determinadas experimentalmente e RIi é definido como o índice de reatividade para a molécula i. Essa equação pode ser derivada da teoria do estado de transição e também é conhecida como relação energia livre linear (*Linear Free-Energy Relationship* - LFER). RIi é correlacionada com alguma propriedade calculada para a molécula.

Quann e Jaffe reportaram a aplicação da metodologia SOL nas áreas de Hidrotratamento e Hidrocraqueamento. Jacob *et al.* (1998) utilizaram a mesma técnica para produção de lubrificantes pela rota hidroprocessamento. Entretanto, nenhum resultado tem sido publicado em hidrocraqueamento com relação à cinética ou qualidade de produtos e consumo de hidrogênio pela técnica SOL.

Hou *et al.* (1997, 1999) aplicaram a metodologia de modelagem composicional para hidrocraqueamento de gasóleo pesado de vácuo (GOPV). O procedimento começa por gerar uma composição a nível molecular para a corrente, usando a técnica de simulação de Monte Carlo, de forma a obter a melhor composição que se ajusta aos dados experimentais. A partir de regras de reações pré-definidas, uma rede de reações é proposta para as estruturas geradas. Na aplicação com GOPV, foram gerados 361 compostos e definidas 622 reações. Os compostos aromáticos considerados representativos para simular a faixa do GOPV foram: benzeno, naftaleno, antraceno, fenantreno, criseno e pireno.

Hou *et al.* (1997) ressaltam que as mudanças de especificação nos derivados têm levado à necessidade de focar a modelagem a nível composicional, pois o ajuste da qualidade do produto tem exigido, cada vez mais, um maior conhecimento a nível molecular.

Hu *et al.* (2002) apresentam o conceito de Matriz Molecular da fração de petróleo, onde as colunas representam as classes de compostos da série homóloga e as linhas representam o

número de carbonos da série. Os autores mostram aplicações para hidrotratamento de nafta, reforma catalítica e misturador de correntes.

A modelagem do processo de Hidrotratamento (HDT) de diesel foi realizada, utilizando-se base de dados de planta piloto da PETROBRAS, por duas abordagens diferentes, a saber: *Lumping* Composicional Discreto e *Lumping* Composicional Discreto-Contínuo (Medeiros *et al.*, 2003). A metodologia consiste em: (i) proposição de um conjunto de substâncias representativas da composição da carga e capazes de descrever as transformações que ocorrem em HDT; (ii) obtenção da melhor composição via reconciliação de dados de caracterização com modelos termodinâmicos; (iii) proposição de rede de reações químicas de HDT; (iv) Estimação de parâmetros cinéticos da rede a partir de levantamento experimental da transformação de caracterizadores pelo HDT; (v) Modelagem do reator heterogêneo bifásico com várias seções adiabáticas e múltiplas injeções de H_2; (vi) Simulação e otimização do processo HDT, com respeito a suas variáveis de projeto sob restrições de qualidade do combustível final. A metodologia também foi aplicada em HDT de destilados naftênicos para produção de lubrificantes (Barbosa *et al.*, 2003).

Na abordagem de *Lumping* Composicional uma etapa de fundamental importância é a construção dos *lumps* moleculares. Nesse processo, as propriedades disponíveis para a fração de petróleo, que constituem a informação indireta sobre a composição, são transformadas em representação molecular.

Uma das abordagens mais elegantes na construção molecular tem sido a utilização de simulação estocástica (Trauth *et al.*, 1993; Neurock *et al.*, 1994; Campbell e Klein 1997; Hou e Klein, 1999; Hudebine e Verstraete, 2004). Algumas variações são encontradas entre as diversas metodologias, entretanto as principais características dos últimos avanços são: (i) a geração de um diagrama químico, que consiste na correta definição dos atributos moleculares necessários para representar a composição, tais como: número de anéis aromáticos, número de anéis naftênicos, número e comprimento de cadeia lateral, etc., os quais devem ter representatividade na matriz de caracterização físico-química da fração de petróleo; (ii) a escolha de uma função densidade de probabilidade (p.d.f) para cada atributo, sendo que normalmente as funções guassiana, gama ou qui-quadrado são utilizadas; (iii) a estimação dos parâmetros das p.d.f.´s para a carga em estudo, normalmente pelo método de otimização *simulated annealing*, onde em cada iteração moléculas são construídas por amostragens randômicas (tamanho de amostra entre 10^3 e 10^5) dessas funções através da simulação de Monte Carlo, visando a minimização dos erros entre as propriedades do conjunto gerado e os valores experimentais; (iv) a criação de um diagrama de construção e regras cinéticas, que consiste em uma "árvore de decisão" descrevendo as etapas de amostragem das funções; e

(v) a seleção de um "conjunto ótimo" de moléculas representativas da fração de petróleo e a estimação de suas frações molares. Campbell e Klein (1997) destacam que a representação eficiente de misturas complexas de petróleo pode exigir de 10 a 100 componentes.

2.4.6 – MODELOS CINÉTICOS

Em abordagem fenomenológica, uma etapa importante do desenvolvimento do trabalho é definir o modelo cinético a ser utilizado. No processo de HCC, vários trabalhos publicados na literatura têm considerado as expressões cinéticas de lei de potência de primeira ordem em relação aos reagentes hidrocarbonetos, para as redes de reações propostas em abordagem em *Lumping de* Propriedades (Stangeland, 1974; Mohanty *et al.*, 1991; Raychauhuri *et al.*, 1994; Ayasse *et al.,* 1997; Pacheco e Dassori, 2002). No entanto, muitos estudos têm sido reportados, considerando as expressões de Langmuir-Hinshelwood (Baltanas *et al.*, 1989; Bouchy *et al.*, 1993; Svoboda *et al.,* 1995; Guisnet *et al.*, 1995; Schweitzer *et al.*, 1999). Além disso, o método de otimização de Levenberg-Marquardt tem sido preferencialmente escolhido, para estimação dos parâmetros cinéticos dos modelos (Froment, 1987; Debrabandere e Froment, 1997; Schweitzer *et al*., 1999; Narasimhan *et al*., 2003).

Existe um concenso de que embora as expressões de Langmuir-Hinshelwood sejam mais adequadas para representar a cinética de hidrocraqueamento puros em geral, a aplicação dessas expressões para frações de petróleo é uma tarefa mais difícil (Mohanty *et al*. (1990). De fato, o surgimento da abordagem de modelagem a nível molecular tem reacendido o uso dessas ferramentas para cargas reais.

Os aspectos mais importantes a serem investigados na literatura com relação às expressões de Langmuir-Hinshelwood são: (i) os tipos de equações cinéticas, que estão relacionadas com o mecanismo de reação considerado; (ii) a forma de expressar a concentração de reagentes e produtos; (iii) os valores das constantes de adsorção para catalisadores de HCC; (iv) a faixa de variação da energia de ativação para as diversas reações consideradas e (iv) a forma de estimar as constantes cinéticas, já que em sistemas com elevado número de reações, é importante reduzir o número de parâmetros da rede de reações.

A Tabela 2.7 mostra um resumo das principais referências de trabalhos desenvolvidos com cinética de Langmuir-Hinshelwood, relacionados com a utilização de modelagem composicional e estudos com composto modelo.

Tabela 2.7 – Principais Modelos de Langmuir-Hinshelwood Empregados em HCC

Referência	Catalisador	Reações	Tipo de Função
Qader (1973)	CoS sílica-alumina	Aromáticos	$R_{ij} = \frac{kij\,(K_{ij}\,C_i)(K_{H_2}\,C_{H_2})}{(1+\sum K_m\,C_m)^2}$ Onde: C_i , C_j e C_m , C é concentração, i é reagente, j é produto e m é produto ou reagente (mol ℓ^{-1}), k_{ij} = constantes cinéticas (ℓ kg^{-1} s^{-1}), K_{ij} = constantes de equilíbrio (mol de i / mol de j), K_m e K_{H2}= constantes de adsorção do componente m e do hidrogênio, respectivamente, R_{ij} é a taxa de reação do reagente i para produzir j
Froment (1987)	Pt em zeólita USY	Parafinas	$nA \underset{1}{\leftrightarrow} MB \underset{2}{\leftrightarrow} MTB \underset{3}{\rightarrow} CR$ $r_{MB} = \frac{k_{MB}\,(P_A - P_{MB}/K_1) - k_{MTB}\,(P_{MB} - P_{MTB}/K_2)}{ADSORB}$ $r_{MTB} = \frac{k_{MTB}\,(P_{MB} - P_{MTB}/K_2) - k_{CR}\,P_{MTB}}{ADSORB}$ $r_{CR} = \frac{k_{CR}\,P_{MTB}}{ADSORB}$ $ADSORB = P_{H_2}\,(1 + K_L(P_A + P_{MB} + P_{MTB}))$ Onde: k_{MB} é constante cinética da reação de normal parafinas a monoramificados, k_{MTB} é constante cinética da reação de parafinas monoramificadas a multiramificadas, k_{CR} constante da taxa de craqueamento (kmol/(kg cat. h)). K_1 e K_2 são constantes de equilíbrio das reações 1 e 2, respectivamente. K_L é constante de adsorção das parafinas.
Korre *et al.* (1997)	NiW em zeólita USY	Aromáticos e Naftênicos	$R_i = \frac{\sum_j k_{ij}\left(C_i - C_j \big/ \left(P_{H_2}^n K_{ij}\right)\right)}{1 + K_i^H C_i} + \frac{\sum_\ell k_{i\ell}\left(C_i - C_\ell \big/ \left(P_{H_2}^n K_{i\ell}\right)\right)}{1 + \sum_i K_i^A C_i}$ Onde: C_i , C_j e C_ℓ , C é concentração, i é reagente, j é produto no sítio metálico e ℓ é produto no sítio ácido (mol ℓ^{-1}), k_{ij} e $k_{i\ell}$ = são constantes cinéticas das reações nos sítios metálicos e ácidos, respectivamente (ℓ kg^{-1} s^{-1}), K_{ij} e $K_{i\ell}$ = constantes de equilíbrio das reações nos sítios metálicos e ácidos, respectivamente (mol de i / (mol de j ou ℓ)/bar^n), K_i^H e K_i^A = constantes de adsorção do componente i nos sítios metálicos e ácidos, respectivamente;, R_i é a taxa de reação do reagente i .

Qader (1973) em seu estudo com aromáticos e catalisador de CoS em sílica-alumina, considerou que a constante de adsorção do hidrogênio é muito menor do que as constantes dos hidrocarbonetos, assim a expressão de adsorção do denominador contém apenas a somatória

de todos os termos correspondentes ao produto da constante de adsorção dos hidrocarbonetos pelas suas concentrações. Esse procedimento está em acordo com a maioria das expressões da taxa propostas na literatura.

Froment (1987) estudou a hidroisomerização e hidrocraqueamento de parafinas com catalisador de Pt em zeólita USY e verificou que as equações da taxa para essas reações devem ser consideradas separadamente. Além disso, as reações de hidroisomerização são reversíveis e a taxa de hidrocraqueamento da parafina diminui com o aumento da pressão. As adsorções dos produtos de craqueamento foram negligenciadas e a para o estudo de parafinas de C8 a C12, a constante de adsorção foi agrupada em K_L. Entretanto, Froment esclarece que a constante de adsorção das parafinas aumenta com o aumento do comprimento da cadeia.

A maioria das expressões cinéticas de literatura são funções das concentrações em mol/ℓ dos reagentes e produtos em sistema líquido-gás-sólido ou de suas pressões parciais em sistemas gás-sólido, exceção pode ser feita ao trabalho de Martens e Marin (2001) com sua abordagem de modelagem em Evento-Simples, que usa o coeficiente de fugacidade dos compostos. Madon e Iglesia (2000) apresentam um estudo com discussão detalhada sobre taxas de reações catalíticas em sistemas trifásicos termodinamicamente não-ideais. Os autores concluíram que as taxas de reação dependem da atividade ou fugacidade dos reagentes e produtos e que as concentrações devem ser usadas apenas em sistemas ideais.

Korre *et al*. (1997) realizaram estudos de hidrogenação de aromáticos em catalisador de NiW suportado em zeólita USY e concluíram que a adsorção dos compostos sobre a superfície do catalisador depende da estrutura da molécula. Os parâmetros de adsorção nos sítios metálicos e ácidos aumentam com o número de anéis aromáticos e com o número de carbonos saturados. Por outro lado, os sítios ácidos são mais suceptíveis aos fenômenos de inibição por hidrocarbonetos e amônia, em comparação com os sítios metálicos de níquel e tungstênio. Os autores verificaram ainda que as constantes de equilíbrio das reações de hidrogenação e abertura de anel são maiores do que 1 (um) e que das reações de isomerização são menores do que 1 (um). Outrossim, as constantes de equilíbrio das reações de desalquilação são muito maiores do que 1 (um), sendo assim negligenciado o fenômeno de reversibilidade. As equações para as constantes de adsorção a 350°C são:

Sítio metálico: $\ln K_H = 1{,}649 + 0{,}687 * N_{AR} + 0{,}0901 * N_{SC}$ (2.11)

Sítio ácido: $\ln K_A = 0{,}336 + 1{,}373 * N_{AR} + 0{,}132 * N_{SC}$ (2.12)

Onde: N_{AR} é número de anéis aromáticos e N_{SC} é número de carbonos saturados.

K_H e K_A são constantes de adsorção no sítio metálico e ácido, ℓ/mol.

Baseado nas equações anteriores as constantes de adsorção para algumas moléculas de naftênicos e aromáticos foram calculadas e apresentadas na Tabela 2.8. Korre *et al*. (1997) também forneceram a constante de adsorção para amônia, que é muito maior do que os valores encontrados para os outros hidrocarbonetos, especialmente para sítios ácidos. Esse resultado está de acordo com a conhecida desativação promovida por amônia em catalisadores de hidrocraqueamento.

Tabela 2.8 – Constantes de Adsorção para Naftênicos e Aromáticos (Temperatura de 350°C)

Compostos	No. de Carbonos	N_{AR}	N_{SC}	K_H (ℓ/mol)	K_A (ℓ/mol)
fenantreno	14	3	0	40,9	86,1
4H-fenantreno	14	2	4	29,5	37,0
naftaleno	10	2	0	20,6	21,8
tetralina	10	1	4	14,8	9,4
decalina	10	0	10	12,8	5,2
butil-benzeno	10	1	4	14,8	9,4
butil-naftaleno	14	2	4	29,5	37,0
hexadecil-naftaleno	26	2	16	86,9	180,2
NH_3	---	---	---	407,0	2627

Obs.: Fonte: Korre *et al*. (1997)

Um aspecto importante na cinética das reações é a energia de ativação, que está relacionada com a variação da taxa de reação com a temperatura. Quanto mais alta a energia de ativação maior a variação da taxa com a temperatura. Apesar das diferenças encontradas na literatura, os valores das energias de ativação normalmente situam-se entre valores típicos.

Korre e Klein (1996) indicam que a energia de ativação do hidrocraqueamento de naftênicos normalmente está entre 80 e 170 kJ/mol e a de hidrogenação de poliaromáticos entre 30 e 50kJ/mol (temperatura entre 300-370°C e catalisador de NiW suportado em zeólita USY). Os autores correlacionaram a energia de ativação de hidrogenação com o calor de reação e a energia de ativação das reações de hidrocraqueamento foi expressa em função da entalpia de formação do íon carbênio. Esse procedimento leva a uma redução considerável de número de parâmetros cinéticos a serem estimados. Por outro lado, as informações de literatura mostram que são grandes as variações entre os métodos disponíveis para cálculo dessa grandeza e, além disso, algumas metodologias têm limitações de aplicabilidade (Raseev, 2003).

A Tabela 2.9 apresenta um resumo das energias de ativação de diversas reações de hidrocraqueamento com compostos puros e carga real, bem como as demais informações relevantes como faixa de temperatura, o catalisador e a referência. Uma análise da Tabela 2.9, permite concluir que os valores de energia de ativação das reações de hidrocraqueamento de

gasóleo de vácuo, obtidas pela metodologia de *Lumping* Discreto por Propriedade, apresentam menos variabilidade em relação aos estudos com compostos puros. A reação de gasóleo de vácuo à nafta apresenta a mais alta energia de ativação, fato que também foi observado pela revisão bibliográfica realizada por Ancheyta *et al.* (2005). Por outro lado, as energias de ativação de compostos puros apresentam uma variação mais ampla, sendo que existe uma indicação de que as reações de hidrocraqueamento de parafinas possuem energias de ativação superiores às reações de hidrogenação/hidrocraqueamento de aromáticos. No entanto, os valores encontrados para as reações de hidrogenação (ver Tabela 2.9) são superiores aos valores sugeridos por Korre e Klein (1996). A aparente ausência de consistência nas informações publicadas pode ser devido à abordagem de *Lumps* de reações, às diferenças entre os catalisadores e de condições de fluidodinâmica, fato que motiva novos estudos em hidrocraqueamento de compostos puros.

Tabela 2.9 – Energias de Ativação para Reações de Hidrocraqueamento

Referência	Catalisador	Temperatura (°C)	Reação	Energia de Ativação (kJ/mol)
Lapinas *et al.* (1991)	Pt/ USY	335-380 °C 153bar	Fluoreno → 6H-Fluoreno 6H-Fluoreno → 12H-fluoreno → ciclohexil-metil-benzeno 6H-Fluoreno → 12H-fluoreno → ciclohexil-tolueno	126 117 88
Debrabandere e Froment (1997)	Pt/ USY	200-280°C 5-70bar	Isomerização de Parafinas C12	158
			Isomerização de Parafinas C14	169
			Hidrocraqueamento de Parafinas C12	152
			Hidrocraqueamento de Parafinas C14	165
Leite *et al.* (2001)	Pt/ sílica-alumina	300-330 °C 60bar	fenantreno → 4H-fenantreno → 8H-fenantreno → 14H-fenantreno	126
Calemma et al. (2004)	Pt/ sílica-alumina	345- 380°C 20-130bar	Isomerização de Parafinas C28 Isomerização de Parafinas C36 Isomerização de Parafinas C44 Hidrocraqueamento de Parafinas C28 Hidrocraqueamento de Parafinas C36 Hidrocraqueamento de Parafinas C44	163 151 155 264 230 243
Cao *et al.* (2004)	NiMo/USY	320-380 °C 85bar	tetralina → decalina	216
			butil-benzeno → butil-ciclohexano	57
			tetralina → metil-indano metil-indano → butil-benzeno	37 56
Valavarasu *et al.* (2005)	NiMo/USY	350-450 °C 100bar	gasóleo de vácuo → nafta gasóleo de vácuo → destilados médios destilados médios → nafta destilados médios → gases nafta → gases gasóleo de vácuo → gases	58 39 44 46 50

2.5 – A ESTIMAÇÃO DE PROPRIEDADES DE COMPOSTOS PUROS

2.5.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Gani e Constantinou (1996) apresentam uma excelente análise dos tipos de metodologias existentes para estimativa de propriedades de misturas ou de substâncias puras, baseadas em estrutura molecular. Os autores discutem a classificação das propriedades mais importantes e dos métodos de cálculo, bem como o detalhamento das informações requeridas por cada tipo de metodologia e sua aplicabilidade. As propriedades são classificadas como primárias, quando dependem apenas da estrutura molecular e, como secundárias, quando dependem da estrutura molecular e de outras coordenadas (temperatura e pressão). Assim, as propriedades críticas e a temperatura normal de ebulição são propriedades primárias, enquanto que a viscosidade e densidade são propriedades secundárias.

A estrutura molecular pode ser descrita em termos do número de átomos, ligações, grupos funcionais, arranjo espacial, interações com a vizinhança e assim por diante. A estrutura molecular pode mudar devido à mudança do estado (sólido, gás, líquido ou fluído) e, no caso de misturas, também devido às mudanças na composição. A principal diferença entre os vários métodos de estimação de propriedades baseados em estrutura molecular, está relacionada com a forma de introduzir a informação molecular.

As propriedades críticas e a temperatura de ebulição de substâncias puras podem ser estimadas principalmente por (i) descritores moleculares e (ii) contribuição de elementos ou grupos. Diversos descritores moleculares, tais como densidade de carga elétrica e área superficial, podem ser previstos por mecânica quântica, mecânica molecular ou simulação molecular. Essas metodologias são computacionalmente consumidoras de tempo e estão restritas às estruturas moleculares mais simples, fatos que reduzem suas aplicabilidades. Por outro lado, os modelos de contribuição de grupos apresentam maior simplicidade em termos computacionais e se aplicam a um maior número de compostos, quando comparados com a metodologia anterior.

Existe uma grande variedade de técnicas para a estimativa de densidade e viscosidade de compostos puros, entretanto os modelos baseados em Teoria do Estado Correspondente e Contribuição de Grupos encontram as maiores aplicações.

Esse tópico de estimativa de propriedades de compostos puros traz um resumo das principais metodologias de Contribuição de Grupos encontradas na literatura para estimação das propriedades críticas, temperatura de ebulição, densidade e viscosidade. As técnicas

apresentadas têm como característica em comum o fato de terem um maior nível de aplicabilidade e, por isso, serem mais referenciadas.

2.5.2 – PROPRIEDADES CRÍTICAS E TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO

As propriedades críticas das substâncias puras são importantes na estimativa de uma grande variedade de propriedades termodinâmicas. No ponto crítico, os componentes apresentam anomalias como capacidade calorífica e compressibilidade isotérmica infinitos e, além disso, as propriedades do fluido refletem a proximidade crítica em longas faixas de temperatura e pressão. Devido à compressibilidade isotérmica infinita, as densidades críticas experimentais são normalmente de baixa confiabilidade. As temperaturas e pressões críticas são muitas vezes bem definidas, assim dados experimentais têm sido reportados para hidrocarbonetos com menos de 18 carbonos. Entretanto, em muitos casos, os compostos não são estáveis perto ou mesmo distantes do ponto crítico e suas medidas experimentais são extremamente difíceis senão impossíveis.

O conceito de contribuição ou incremento de grupos consiste na técnica mais confiável e direta de se obter estimativas das propriedades críticas. A partir do surgimento da metodologia de Contribuição de Grupos (CdG), vários métodos têm sido propostos para previsão de propriedades críticas. Entretanto, deve-se ter especial cuidado para garantir extrapolações fisicamente significativas para moléculas maiores ou compostos quimicamente conhecidos como multifuncionais, já que pode ser demonstrado que tais extrapolações algumas vezes levam a resultados improváveis ou não realistas (Nannoolal *et al.*, 2007).

A metodologia CdG utiliza em geral contribuição de átomo, ligação ou grupo, onde a propriedade da molécula é calculada por contribuições desses elementos. O conceito por trás da técnica está ligado à idéia de que as forças intermoleculares, que determinam as constantes de contribuição, dependem preferencialmente dos tipos de ligações entre os átomos. Assim, a contribuição elementar é determinada pela natureza dos átomos envolvidos (contribuição atômica), a ligação entre os pares de átomos (contribuição de ligação ou de interação entre grupos) ou da ligação entre grupos de átomos. Inicialmente, os autores assumem que os elementos são independentes das vizinhanças e, posteriormente, se isso não fornecer a precisão adequada, são introduzidas correções mais específicas para representar os efeitos de ressonância, conformacionais ou multifuncionais, levando aos níveis adicionais de contribuição (Poling *et al.*, 2001).

As técnicas de estimação das propriedades críticas por CdG podem ser divididas em metodologias que requerem apenas o conhecimento da estrutura molecular e métodos que

usam outras propriedades relevantes. Exemplificando, a temperatura crítica pode ser expressa em função da temperatura normal de ebulição, pois para os compostos orgânicos típicos de interesse, a razão entre a temperatura crítica e temperatura normal de ebulição (Tc/Tb) está freqüentemente na faixa 1,4 ± 0,3. Assim, o conhecimento da temperatura normal de ebulição simplifica enormemente a estimativa da temperatura crítica. Os métodos que utilizam esta abordagem são normalmente de melhor precisão e maior aplicabilidade, já que existe cerca de 600 dados experimentais confiáveis disponíveis para temperatura crítica, enquanto que para temperatura normal de ebulição encontram-se dados para mais de 18.000 compostos. A qualidade do método depende fortemente da quantidade e qualidade dos dados experimentais usados no seu desenvolvimento.

Alguns dos primeiros métodos de contribuição de grupo que surgiram para estimativa de propriedades críticas foram elaborados por Lydersen (1955), Ambrose (1978, 1980), Daubert (1980) e Fedors (1982). Esses modelos são considerados por muitos autores como obsoletos, pois desde então houve um aumento considerável da quantidade de dados experimentais, o que permitiu o desenvolvimento de métodos mais eficientes e abrangentes, tais como os modelos de Klincewicz e Reid (1984), Joback e Reid (1984, 1987), Constantinou e Gani (1993, 1994, 2001), Wilson e Jasperson (1996), Marrero e Pardillo (1999), Marrero e Gani (2001) e, mais recentemente, Nannoolal *et al.* (2004, 2007).

Entre os métodos de CdG encontrados na literatura, existem limitações diversas, a maioria deles não permite distinção entre isômeros ou falha na aplicação para compostos pesados (Skander e Chitour, 2002).

Existe uma variedade enorme de técnicas disponíveis, entretanto essa revisão bibliográfica foi concentrada em metodologias para o cálculo das propriedades críticas (Tc e Pc) e da temperatura normal de ebulição (Tb) de substâncias puras, baseadas em suas características estruturais e sua massa molecular. Assim, técnicas que utilizam informação adicional (por exemplo, a densidade) não fazem parte do escopo desse trabalho.

A Tabela 2.10 apresenta um resumo das principais características dos métodos de contribuição de grupos mais citados na literatura, englobando número de componentes utilizados na construção dos modelos, os erros absolutos médios (EAM) e número de grupos de primeira, segunda e terceira contribuição. O erro absoluto médio é definido como a média dos valores absolutos das diferenças entre os valores calculados e experimentais. Adicionalmente, a Tabela 2.10 traz o tipo de função utilizada na estimativa das propriedades, com o objetivo de mostrar uma comparação entre os métodos e indicar como eles evoluíram nos últimos anos. A seguir passamos a descrever algumas dessas metodologias.

Tabela 2.10 – Características Gerais dos Principais Métodos de CdG
(Obs.: Para unidades de Tb, Tc, Pc e EAM consultar a legenda)

CdG	Prop	NC	EAM	C1	C2	C3	Tipo de Função
KR (1984) 1ª ordem	Tc	398	7,5	35	0	0	$T_c = a + b\,M + c\,T_b + \sum N_{i1}\,CTc_{i1}$
	Pc	290	3,0	35	0	0	$P_c = M\,\left(a + b\,M + \sum N_{i1}\,CPc_{i1}\right)^{-2}$
JR (1987) 1ª ordem	Tb	438	12,91	41	0	0	$T_b = a + \sum N_{i1}\,CTb_{i1}$
	Tc	409	4,76	41	0	0	$T_c = T_b\left(a + b\sum N_{i1}\,CTc_{i1} - \left(\sum N_{i1}\,CTc_{i1}\right)^2\right)^{-1}$
	Pc	392	2,06	41	0	0	$P_c = \left(a + b\,n - \sum N_{i1}\,CPc_{i1}\right)^{-2}$
CG (1994) 2ª ordem	Tb	392	5,35	75	42	0	$\exp(T_b/a) = \sum N_{i1}\,CTb_{i1} + \sum N_{j2}CTb_{j2}$
	Tc	285	4,85	67	41	0	$\exp(T_c/a) = \sum N_{i1}\,CTc_{i1} + \sum N_{j2}CTc_{j2}$
	Pc	269	1,13	67	40	0	$(Pc - a)^{-0,5} - b = \sum N_{i1}\,CPc_{i1} + \sum N_{j2}CPc_{j2}$
WJ (1996) 2ª ordem	Tc	N.D.	N.D.	40	11	0	$T_c = T_b\left(a + b\,N_r + \sum N_{i1}\,CTc_{i1} + \sum N_{j2}\,CTc_{j2}\right)^{-0,2}$
	Pc	N.D.	N.D.	36	5	0	$P_c = a\,T_c\left(b + \exp Y\right)^{-1}$ $Y = c + d\,N_r + e\left(\sum N_{i1}\,CPc_{i1} + \sum N_{j2}\,CPc_{j2}\right)$
MP (1999) 2ª ordem	Tb	407	6,36	39	167	0	$T_b = a + M^b\left(\sum N_{i1}\,CTb_{i1} + \sum N_{j2}\,CTb_{j2}\right)$
	Tc	391	2,61	39	166	0	$T_c = \dfrac{T_b}{a + b\,X - Z^2}$ $X = \left(\sum N_{i1}\,CTc_{i1} + \sum N_{j2}\,CTc_{j2}\right)$ $Z = \left(\sum N_{i1}\,CTc_{i1} + \sum N_{j2}\,CTc_{j2}\right)$
	Pc	345	0,98	39	161	0	$P_c = \left(a + b\,n - \sum N_{i1}\,CPc_{i1} - \sum N_{j2}\,CPc_{j2}\right)^{-2}$
MG (2001) 3ª ordem	Tb	1794	5,89	177	115	51	$\exp(T_b/a) = \sum N_{i1}\,CTb_{i1} + \sum N_{j2}CTb_{j2} + \sum N_{k3}CTb_{k3}$
	Tc	783	4,93	123	78	31	$\exp(T_c/a) = \sum N_{i1}\,CTc_{i1} + \sum N_{j2}CTc_{j2} + \sum N_{k3}CTc_{k3}$
	Pc	775	0,79	124	79	32	$(Pc - a)^{-0,5} - b = \sum N_{i1}\,CPc_{i1} + \sum N_{j2}CPc_{j2} + \sum N_{k3}CPc_{k3}$
WQ (2001) 1ª ordem	Tc	471	7,57	13	127	0	$T_c^{\,a} = b + \sum N_{i1}\,CTc_{i1} + \sum N_{j2}CTc_{j2}$
	Pc	408	0,95	13	127	0	$P_c^{-0,5} = b + \sum N_{i1}\,CPc_{i1} + \sum N_{j2}CPc_{j2}$
NRR (2004, 2007) 3ª ordem	Tb	2812	6,52	114	16	78	$T_b = \dfrac{\sum N_{i1}\,CTb_{i1} + \sum N_{j2}CTb_{j2} + \sum N_{k3}\,CTb_{k3}}{n^a + b} + c$
	Tc	588	4,31	87	16	21	$T_c = T_b\left(b + \left(a + \left(\sum N_{i1}\,CTc_{i1} + \sum N_{j2}CTc_{j2} + \sum N_{k3}CTc_{k3}\right)^c\right)^{-1}\right)$
	Pc	486	0,99	85	8	19	$P_c = M^b\left(a + \sum N_{i1}\,CPc_{i1} + \sum N_{j2}CPc_{j2} + \sum N_{k3}CPc_{k3}\right)^{-2}$

Legenda: CdG = Contribuição de Grupo; Prop = propriedade; NC= número de componentes usados no desenvolvimento do modelo; EAM = erro absoluto médio de Tb em K, de Tc em K e Pc em bar; C1, C2, C3 = número de grupos da primeira, segunda e terceira contribuição, respectivamente; n = número de átomos na molécula; M = massa molecular; Nr = número de anéis no composto, a, b e c = parâmetros que variam conforme o método; Tb = temperatura normal de ebulição (K), Tc = temperatura crítica (K), Pc = pressão crítica (bar). N.D. = Não Disponível.

Os métodos de contribuição de grupo de primeira ordem são aqueles em que a propriedade do composto é determinada pela soma da freqüência em que ocorre cada grupo multiplicado pela sua contribuição. Esses métodos são de fácil implementação e mais rápidos em termos de tempo de execução computacional. Nesta classe estão os métodos Klincewicz e Reid (KR) (1984) e Joback e Reid (JR) (1987), que são baseados nas definições de grupos funcionais e não fazem correção relativa à interação entre grupos ou substâncias sendo, por isso, chamados de primeira ordem. De fato, o método mais amplamente utilizado de JR (41 grupos) é uma extensão do método de Lydersen (36 grupos), assim essas duas metodologias utilizam tipos de funções semelhantes para os cálculos das propriedades.

O método Constantinou e Gani (CG) (1994), baseado nos grupos UNIFAC para cálculo de coeficiente de atividade, consiste de contribuições em dois níveis, a saber: o primeiro relacionado aos grupos funcionais e o segundo referente a uma variedade de correções para diferentes subestruturas. A técnica de contribuição de grupos CG, ao contrário dos métodos Joback e Reid (1987), Wilson e Jasperson (1996) e Marrero e Pardillo (1999), não exige o conhecimento prévio de Tb para cálculo da temperatura crítica.

O método Wilson e Jasperson (WJ) (1996) é considerado como de contribuição atômica e inclui para alguns grupos funcionais uma correção, transformando-se nesse caso em método de segunda ordem. A técnica está disponível para o cálculo de temperatura crítica e pressão crítica, sendo que não existe modelo para temperatura normal de ebulição. Entretanto, o cálculo de temperatura crítica exige que a temperatura normal de ebulição seja fornecida como variável de entrada, fato que leva à necessidade de utilização de outro método de contribuição de grupo associado ao método WJ em aplicações práticas.

O método Marrero e Pardillo (MP) (1999) é chamado de contribuição de interações entre grupos de ligações na molécula. Esta metodologia incorpora os efeitos dos pares de grupos de átomos de acordo com a forma como se ligam e tem capacidade de distinguir entre isômeros. Os autores selecionaram 39 grupos dentre aqueles propostos pelo método JR e acrescentaram os grupos relacionados às interações.

O método Marrero e Gani (MG) (2001) emprega uma metodologia em multi-níveis. O primeiro nível é adequado para representar compostos monofuncionais, ao passo que o segundo nível faz correções para compostos multifuncionais, saturados monocíclicos e monoaromáticos e, por último, o terceiro nível faz correções para moléculas de alta massa molecular e policíclicas.

Algumas abordagens mais recentes publicadas na literatura têm procurado aprimorar os métodos de contribuição de grupos, reduzindo o número de parâmetros. Dentre elas destaca-se a metodologia de Wen e Qiang (2001). O método consiste de dois termos de

contribuição, mas não é considerado de segunda ordem, pois o segundo termo não é de correção do primeiro. De fato, a primeira contribuição é relativa aos grupos funcionais contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre, ao passo que o segundo termo consiste da contribuição de pares de átomos ou de grupos atômicos.

Nannoolal *et al.* (2004) publicaram um método de contribuição de grupos para estimativa de temperatura normal de ebulição, que propõe uma expressão da temperatura como uma função linear da soma da contribuição dos grupos, usando contribuições de primeira ordem, bem como correções relativas aos impedimentos estéricos e interações entre grupos, a serem realizadas de acordo com a estrutura molecular. No caso da propriedade Tb, os autores ressaltam que métodos que utilizam dependência logarítmica da temperatura com a soma da contribuição de grupos, tais como CG e MG, produzem erros maiores nas estimativas de moléculas pequenas (com menos de 3 carbonos) e moléculas grandes, por exemplo, no caso de n-alcanos com cadeia longa.

Nannoolal *et al.* (2007), em uma segunda fase do trabalho, publicaram um método para estimação das propriedades críticas com pequenas modificações da abordagem mencionada anteriormente. Os autores destacaram que alguns métodos utilizam uma função quadrática na somatória das contribuições de grupo do modelo de temperatura crítica e, por isso, apresentam problemas com a estimação dessa propriedade para n-alcanos de cadeia longa, sendo que este é o caso do método JR. O trabalho de Nannoolal *et al.* foi realizado com o banco de dados de *Dortmund* criado pela *Universidade de Oldenburg* em parceria com outras universidades e empresas.

Alguns trabalhos têm sido publicados comparando as técnicas de contribuição de grupos (CdG) existentes para estimação das propriedades críticas e temperatura normal de ebulição. Poling *et al*. (2001) apresentam uma comparação entre os métodos mais comuns para cálculo de propriedades críticas, conforme indicado na Tabela 2.11. Os autores utilizaram dados experimentais do Manual *Thermodynamics Research Center* (TRC) na avaliação estatística. Na Tabela 2.11 apresenta-se um resumo dos resultados para compostos com mais de 3 carbonos, sendo que para os métodos CG, WJ e MP são fornecidas as estimativas obtidas pelo modelo de segunda ordem.

Tabela 2.11 – Comparação entre Métodos de CdG Disponíveis para Propriedades Críticas (Tb Recomendado pelo TRC)

Propriedades	Método de Contribuição de Grupo (CdG)							
	JR[65]		CG[32]		WJ[104]		MP[82]	
	NC	EAPM (%)	NC	EAPM (%)	NC	EAPM (%)	NC	EAPM (%)
Tc, K	289	1,10	286	2,12	353	1,22	285	0,94
Pc, bar	266	4,59	263	5,50	348	4,74	280	5,38

CdG	Número de Compostos por Faixa de Distribuição dos EAP's					
	Temperatura Crítica (Tc, K)			Pressão Crítica (Pc, bar)		
	EAP≤5	5<EAP≤10	EAP>10	EAP≤5	5<EAP≤10	EAP>10
JR[65]	286	3	0	180	56	30
CG[32]	254	26	6	160	67	36
WJ[104]	348	5	0	245	57	46
MP[82]	282	2	1	188	53	39

Legenda: EAPM = Erro absoluto percentual médio, %; EAP = Erro absoluto percentual, %.
CdG = Contribuição de Grupo. NC = Número de Compostos. Fonte: Poling *et al.*, 2001.

Poling *et al.* ressaltam que os métodos avaliados são bastante confiáveis para estimativa de Tc, quando valores experimentais de Tb estão disponíveis. Entretanto, os erros dos métodos aumentam consideravelmente quando valores estimados de Tb são usados no cálculo de Tc. Além disso, os autores destacam que a confiabilidade na estimativa das propriedades críticas diminui à medida que o tamanho da molécula aumenta e, nesse caso, o método de CG de segunda ordem é o melhor, enquanto que o de JR apresenta o pior desempenho.

Com relação à pressão crítica, Poling *et al.* destacam que não existem diferenças significativas entre os métodos, sendo a escolha da metodologia deve ser baseada no critério de maior aplicabilidade e menor complexidade.

Poling *et al.* também examinaram a capacidade preditiva dos modelos para a temperatura normal de ebulição, sendo que na Tabela 2.12 encontra-se um resumo dos resultados. Os modelos considerados na análise são os de JR, CG (modelo de segunda ordem) e MP. Nesse caso, existem indicações de que o método de MP fornece melhores estimativas para a temperatura normal de ebulição.

Tabela 2.12 – Comparação entre Métodos de CdG Disponíveis para Cálculo de Tb

Propriedade	Método de Contribuição de Grupo (CdG)					
	JR[65]		CG[32]		MP[82]	
	NC	EAPM (%)	NC	EAPM (%)	NC	EAPM (%)
Tb, K	353	5,50	341	4,00	347	2,00

CdG	Número de Compostos por Faixa de Distribuição dos EAP's.		
	Temperatura Normal de Ebulição (Tb, K)		
	EAP≤5	5< EAP≤10	EAP>10
JR[65]	242	69	42
CG[32]	279	23	39
MP[82]	318	19	10

Legenda: EAPM = Erro absoluto percentual médio, %; EAP = Erro absoluto percentual, %.
CdG = Contribuição de Grupo. NC = Número de Compostos. Fonte: Poling *et al.*, 2001.

Yan *et al.* (2003) publicaram uma avaliação cuidadosa dos métodos JR, CG, WJ e MP com resultados recomendados pelo Manual TRC, envolvendo 16 classes de compostos, a saber: halogenados, álcoois, éteres, cetonas, aldeídos, ácidos, ésteres, aminas, nitrilas, sulfetos, mercaptans, nitrogenados heterocíclicos, oxigenados, alcinos, alcanos e alcenos; sendo que os autores incluíram alguns compostos cíclicos nas duas últimas classes mencionadas. Os métodos foram avaliados com números diferentes de compostos devido à aplicabilidade e restrições impostas por cada metodologia. Além disso, na seleção dos valores experimentais de Tb e Tc, os dados com desvios maiores que 3K para Tb e 5K para Tc, foram excluídos do estudo. Um resumo dos principais resultados para a temperatura normal de ebulição, destacando-se a classe dos alcanos, é apresentado na Tabela 2.13.

Tabela 2.13 – Comparação entre Métodos de CdG Disponíveis para Cálculo de Tb

CdG	JR[65]		CG[32]		MP[82]	
Compostos	NC	EAM (K)	NC	EAM (K)	NC	EAM (K)
Alcanos	70	10	69	5,5	67	5,0
16 Classes	448	13,4	416	13,0	418	6,9
Número de Compostos por Faixa de Distribuição dos EA's. (K)						
CdG	EA≤2	2< EA≤5	5< EA≤10	10<EA≤20	20<EA≤30	EA>30
JR[65]	68	76	90	112	58	44
CG[32]	87	91	88	89	18	43
MP[82]	111	119	97	71	8	12

Legenda: EAM = Erro absoluto médio, K; EA = Erro absoluto, K.
NC = Número de Compostos; CdG = Contribuição de Grupo. Fonte: Yan *et al.*, 2003.

Observa-se pela Tabela 2.13 que os menores desvios absolutos médios para a temperatura normal ebulição de alcanos foram obtidos com MP (5,0K) e CG (5,5K), ao passo que o desempenho de JR foi inferior (10K). Além disso, para os hidrocarbonetos selecionados (16 classes), o método JR apresentou uma distribuição mais uniforme dos desvios absolutos médios, ao passo que o método MP concentra um número maior de baixos desvios.

Na avaliação da temperatura crítica, Yan *et al.* consideraram duas situações diferentes: (i) a utilização de valores recomendados para Tb, quando este é exigido no cálculo de Tc e (ii) Tb calculado pelo método de contribuição de grupos. No caso do modelo WJ, para usá-lo nos estudos da etapa (ii), os autores utilizaram a temperatura normal de ebulição calculado por MP. A escolha do método MP se deve ao fato de seu desempenho ter sido superior aos de JR e CG. As Tabelas 2.14 e 2.15 apresentam um resumo dos resultados obtidos utilizando-se Tb pela estratégia (i) e (ii), respectivamente. Os resultados do método CG são repetidos nas duas tabelas, pois essa metodologia não depende do cálculo de Tb.

Os resultados do trabalho de Yan *et al.*, transcritos para as Tabelas 2.14 e 2.15, mostram que, quando os valores de Tb estão disponíveis, os modelos para Tc produzem resultados mais satisfatórios, sendo que essas conclusões estão de acordo com Poling *et al. op. cit.*. Os erros de predição de Tc do método JR aumentam muito, quando o modelo de Tb é utilizado no cálculo. O modelo MP foi mais robusto e rendeu o melhor desempenho dentre os métodos avaliados. Entretanto, os autores destacam que na seleção de um conjunto experimental menor com valores publicados entre 1996 e 2001, as diferenças entre os modelos MP e WJ diminuem, fazendo com que o método WJ se torne bastante competitivo para o cálculo de Tc.

Tabela 2.14 – Comparação entre Métodos de CdG Disponíveis para Cálculo de Tc (Tb Recomendado pelo TRC)

CdG	JR[65]		CG[32](*)		MP[82]		WJ[104]	
Compostos	NC	EAM (K)	NC	EAM (K)	NC	EAM (K)	NC	EAM (K)
Alcanos	70	2,6	70	7,3	69	1,8	70	7,2
16 Classes	448	6,9	474	17,1	418	5,2	448	5,9

Número de Compostos por Faixa de Distribuição dos Erros Absolutos (EA), K						
CdG	EA≤2	2< EA≤5	5< EA≤10	10<EA≤20	20<EA≤30	EA>30
JR[65]	133	129	89	66	16	15
CG[32]	96	94	114	74	27	69
MP[82]	180	125	52	38	12	11
WJ[104]	132	110	123	68	13	2

Legenda: EAM = Erro absoluto médio, K; EA = Erro absoluto, K; CdG = Contribuição de Grupo. NC = Número de Compostos. (*) Método CG não usa cálculo de Tb. Fonte: Yan *et al.*, 2003.

Tabela 2.15 – Comparação entre Métodos de CdG Disponíveis para Cálculo de Tc (Tb Calculado por Método de Contribuição de Grupos)

	JR[65]		CG[32](*)		MP[82]		WJ[104]	
Compostos	NC	EAM (K)	NC	EAM (K)	NC	EAM (K)	NC	EAM (K)
Alcanos	71	16,6	70	7,3	70	7,2	70	12,9
16 Classes	510	21,2	474	17,1	478	9,4	478	11,5

Número de Compostos por Faixa de Distribuição dos Erros Absolutos (EA), K						
CdG	EA≤2	2< EA≤5	5< EA≤10	10<EA≤20	20<EA≤30	Ea>30
JR[65]	49	56	77	140	79	109
CG[32]	96	94	114	74	27	69
MP[82]	92	133	106	98	26	23
WJ[104]	51	95	114	152	42	24

Legenda: EAM = Erro absoluto médio, K; EA = Erro absoluto, K; CdG = Contribuição de Grupo. NC = Número de Compostos. (*) Método CG não usa cálculo de Tb. Fonte: Yan *et al.*, 2003.

Considerando que o modelo MP gera resultados mais adequados para Tb, os autores avaliaram o modelo JR com os valores de Tb calculados por MP. Assim, com 478 compostos eles encontraram um desvio absoluto médio de 10,7K. O teste mostra que com valores mais confiáveis de Tb, o método JR é capaz de melhorar seu desempenho no cálculo de Tc.

A avaliação da capacidade preditiva disponível na literatura sobre os principais métodos de contribuição de grupo para cálculo de propriedades críticas e da temperatura normal de ebulição, normalmente, é conduzida sem segregação das classes de hidrocarbonetos do universo do Hidroprocessamento. Uma exceção pode ser feita ao trabalho publicado recentemente por Nannoolal *et al.* (2007), sobre uma avaliação por classe de compostos de vários métodos para cálculo de propriedades críticas.

A Tabela 2.16 apresenta um resumo dos resultados da avaliação de Nannoolal *et al.* do ponto de vista geral, sendo que foram incluídos os desempenhos dos modelos propostos pelos autores (Método NRR). Vale ressaltar que, nesse caso, os modelos NRR levam a vantagem de estarem sendo avaliados com o conjunto de dados utilizado na estimativa dos seus parâmetros, enquanto que os demais métodos foram levantados com dados diferentes. Com relação à temperatura crítica, os erros mais elevados foram obtidos com os modelos de Lydersen (LD) e Daubert (DB), ao passo que com a pressão crítica os desvios mais altos foram obtidos com os modelos de Ambrose (AB), Daubert (DB) e Somayajulu (SJ). O método Joback e Reid (JR) mostra um desempenho intermediário.

Tabela 2.16 – Comparação entre Métodos de CdG Disponíveis para Cálculo de Tc e Pc

Métodos	**Métodos que necessitam do valor de Tb**			
	Tc (K)		**Pc (kPa)**	
	NC	EAM	NC	EAM
LD (1955)	557	10,65	474	227,53
AB (1978, 1980)	528	6,00	412	252,46
DB (1980)	475	23,91	352	252,45
JR (1987)	543	8,75	452	238,20
KR (1984)	547	7,83	452	245,67
SJ (1989)	517	8,39	438	294,59
MP (1999)	458	7,79	381	208,92
NRR (2007)	588	4,31	486	99,82
Métodos	**Modelos que não necessitam do valor de Tb**			
	Tc (K)		**Pc (kPa)**	
	NC	EAM	NC	EAM
CG (1994)	559	17,19	410	247,84
WQ (2001)	506	16,73	421	196,81

Legenda: CdG = Contribuição de Grupo. LD = Lydersen, AB = Ambrose, DB = Daubert, JR = Joback e Reid, KR = Klincewicz e Reid, SJ = Somayajulu, MP = Marrero e Pardillo, CG = Constantinou e Gani, WQ = Wen e Qiang, NRR = Yash Nannoolal *et al.*
NC = Número de compostos. EAM = Erro absoluto médio, para Tc em K e para Pc em kPa.
Fonte: Nannoolal *et al*, 2007.

Nannoolal *et al.* ressaltam que um aspecto comum à maioria dos métodos disponíveis é o fato de que grandes desvios normalmente são observados para compostos de baixa massa molecular em acordo com as observações realizadas por Poling *et al. op. cit.*. Felizmente, é fácil encontrar-se dados experimentais para a maioria dessas substâncias mais simples, daí, não sendo necessário método de contribuição de grupos para estimativa de suas propriedades.

A Tabela 2.17 traz um resumo dos resultados da avaliação dos modelos segregados por classe de hidrocarbonetos. Segundo Nannoolal *et al.*, *op. cit.*, uma comparação entre as temperaturas críticas de n-alcanos estimadas pelos métodos Lydersen (LD), Daubert (DB), Klincewicz e Reid (KR), Joback e Reid (JR) e Marrero e Pardillo (MP), mostra um comportamento inconsistente quando os modelos são extrapolados para n-alcanos de mais alta massa molecular, ou seja, a temperatura crítica atinge um máximo e depois cai com o aumento do número de carbonos.

Conforme pode ser verificado na Tabela 2.17, o método de Daubert apresenta desempenho inferior aos demais métodos nas estimativas de Tc, para quase todas as classes de hidrocarbonetos. Por outro lado, o método mais antigo de Ambrose surpreende com o melhor desempenho nas previsões de Tc e Pc. Outrossim, o método CG não apresenta desempenho

satisfatório nas estimativas de Tc e Pc para monoaromáticos e poliaromáticos, ao passo que os métodos JR e MP produzem erros elevados nas previsões de Tc para n-alcanos.

Tabela 2.17 – Comparação entre Métodos de CdG Disponíveis para Cálculo de Tc e Pc (Separação por Classe de Compostos)

Classes	Temperatura Crítica (Tc , K) - EAM^{NC}									
	JR	CG	MP	AB	WQ	DB	LD	SJ	KR	NRR
HC	$5,7^{141}$	$10,3^{142}$	$7,1^{123}$	$3,1^{134}$	$5,0^{124}$	$14,3^{140}$	$6,4^{141}$	$4,9^{141}$	$7,4^{141}$	$3,5^{141}$
Sat	$5,3^{78}$	$7,6^{80}$	$7,8^{78}$	$2,5^{78}$	$3,6^{78}$	$16,7^{78}$	$6,3^{78}$	$5,5^{78}$	$5,8^{78}$	$3,1^{78}$
n-Alc	$11,2^{25}$	$5,9^{27}$	$17,5^{25}$	$4,2^{25}$	$2,3^{25}$	$30,8^{25}$	$13,1^{25}$	$4,2^{25}$	$11,6^{25}$	$4,4^{25}$
Alc nc	$5,7^{65}$	$6,4^{67}$	$7,6^{65}$	$2,3^{65}$	$2,4^{65}$	$13,1^{65}$	$6,8^{65}$	$5,8^{65}$	$6,3^{65}$	$3,3^{65}$
Alc c	$3,4^{13}$	$14,0^{13}$	$8,6^{13}$	$3,6^{13}$	$9,9^{13}$	$34,8^{13}$	$3,9^{13}$	$3,9^{13}$	$3,4^{13}$	$2,1^{13}$
Insat	$5,0^{26}$	$7,1^{25}$	$3,8^{18}$	$3,8^{25}$	$4,9^{11}$	$8,6^{26}$	$6,3^{26}$	$3,2^{26}$	$5,5^{29}$	$3,8^{26}$
Aro	$6,9^{37}$	$18,0^{37}$	$7,1^{27}$	$3,8^{31}$	$8,0^{35}$	$13,1^{36}$	$6,5^{37}$	$4,7^{37}$	$12,6^{36}$	$4,1^{37}$
Poliaro	$8,8^{5}$	$13,3^{5}$	---	$2,4^{2}$	$6,9^{5}$	$12,6^{5}$	$8,1^{5}$	$8,2^{5}$	$9,5^{5}$	$6,8^{5}$
Classes	Pressão Crítica (PC, kPa) - EAM^{NC}									
	JR	CG	MP	AB	WQ	DB	LD	SJ	KR	NRR
HC	104^{140}	139^{139}	213^{130}	71^{132}	106^{128}	143^{129}	124^{140}	127^{140}	188^{140}	72^{140}
Sat	97^{80}	90^{80}	134^{80}	54^{78}	80^{80}	80^{77}	104^{80}	146^{80}	129^{80}	56^{80}
n-Alc	72^{27}	63^{27}	68^{27}	65^{25}	40^{27}	69^{25}	71^{27}	71^{27}	225^{27}	43^{27}
Alc nc	100^{68}	78^{68}	72^{68}	39^{66}	70^{68}	58^{65}	99^{68}	153^{68}	137^{68}	59^{68}
Alc c	80^{12}	160^{12}	486^{12}	138^{12}	134^{12}	198^{12}	136^{12}	107^{12}	86^{12}	39^{12}
Insat	86^{19}	108^{18}	653^{18}	97^{18}	137^{9}	113^{17}	123^{19}	77^{19}	138^{19}	75^{19}
Aro	126^{41}	248^{41}	164^{32}	92^{36}	152^{39}	297^{35}	164^{41}	113^{41}	326^{41}	103^{41}
Poliaro	156^{4}	382^{4}	---	18^{2}	245^{4}	604^{4}	318^{4}	34^{4}	108^{4}	60^{4}

Legenda: LD = Lydersen, AB = Ambrose, DB = Daubert, JR = Joback e Reid,
KR = Klincewicz e Reid, SJ = Somayajulu, MP = Marrero e Pardillo,
CG = Constantinou e Gani, WQ = Wen e Qiang, NRR = Yash Nannoolal *et al.*
HC = Hidrocarbonetos, Sat = Saturados, n-Alc = n-Alcanos, Alc nc = Alcanos não-cíclicos,
Alc c = Alcanos cíclicos, Insat = Insaturados, Aro = Aromáticos totais,
Poliaro = Poliaromáticos. EAM = erro absoluto médio para Tc em K e para PC em kPa.
NC = número de compostos (sobrescrito).
HC= Sat+ Insat + Aro, Sat = Alc nc + Alc c Fonte: Nannoolal *et al*, 2007.

Kontogeorgis e Tassios (1997) também avaliaram o desempenho de diversos modelos para o cálculo de propriedades críticas de n-alcanos de cadeia longa. O método CG foi sugerido como o melhor para essa classe de alcanos, tanto na estimativa de Tc como de Pc.

Na avaliação de Nannoolal *et al*., o método CG também se mostrou satisfatório para essa classe de hidrocarbonetos.

Na avaliação da qualidade de ajuste dos métodos de contribuição de grupo, normalmente os autores têm reportado seus modelos com os respectivos desempenhos, representados em termos de erro absoluto médio (EAM) e erro absoluto percentual médio (EAPM). Entretanto, nenhum conjunto de dados é separado da regressão para validação ou teste, procedimento que possibilita a avaliação da qualidade de predição. Nesse sentido, os métodos Marrero e Pardillo (1999) e Nannoolal *et al.* (2007) constituem exceções à regra, o primeiro foi desenvolvido utilizando cerca de 20% dos dados para validação final dos modelos e o segundo usou aproximadamente 10%.

De uma maneira geral, os trabalhos publicados em novos desenvolvimentos de modelos de contribuição de grupos não têm apresentado estudos de consistência. Uma questão fundamental, que deve ser avaliada na etapa de desenvolvimento do modelo, é a evolução da predição das propriedades em uma série homóloga, quando o número de carbonos tende a infinito.

Normalmente, quando métodos novos são reportados na literatura, os autores trazem comparações entre o novo método proposto e as demais metodologias disponíveis selecionadas por revisão bibliográfica. Entretanto, muitas vezes as avaliações não são realizadas na mesma base, ou seja, a seleção do banco de dados de avaliação é tendenciosa, o que dificulta uma conclusão mais definitiva sobre a metodologia. As informações reportadas na literatura (Poling et al., 2000; Yan *et al.*, 2003, Nannoolal *et al.*, 2007) induzem à conclusão de que o melhor procedimento é fazer uma avaliação focada no universo de aplicação desejado, segregando as classes químicas do sistema em estudo.

2.5.3 – DENSIDADE DE LÍQUIDOS

A densidade é uma propriedade de grande importância no projeto e operação de unidades industriais. Segundo Daubert (1996), se a densidade é usada para dimensionamento de bombas, um erro de 1% teria um efeito negligenciável. Entretanto, o autor ressalta que dependendo da finalidade a que se destina o uso dessa propriedade, erros de 1% podem causar maiores danos ou gerar prejuízos. Ainda de acordo com Daubert, esforços são necessários para o desenvolvimento de métodos de contribuição de grupos com abrangência e melhor capacidade preditiva. Adicionalmente, o autor sugere o método de Rackett modificado por Spencer e Danner como o mais apropriado para o cálculo de densidade.

A maioria das técnicas disponíveis na literatura fornece a estimativa de volume molar na temperatura normal de ebulição ou como uma função da temperatura. Poling *et al.* (2002) sugerem os métodos de Rackett e o de Elbro, sendo que o primeiro é mais amplamente usado.

Rackett (método de 1970, fonte: Poling *et al.*, 2002) propôs a seguinte expressão para volume de líquidos saturados:

$$V_s = V_c\, Z_c^{(1-T/T_c)^{2/7}} \tag{2.13}$$

Na expressão acima V_s é volume de líquido saturado, V_c é volume crítico, Z_c é fator de compressibilidade crítico e T_c é temperatura crítica. A equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$V_s = \frac{R\,T_c}{P_c} Z_c^{\left[1+(1-T/T_c)^{2/7}\right]} \tag{2.14}$$

Segundo Poling *et al.* a predição da equação acima falha para $Z_c < 0{,}22$. Yamada e Gunn (método de 1973, fonte: Poling *et al.*, 2002) propuseram que o Z_c deva ser correlacionado com o fator acêntrico (ϖ) da seguinte maneira:

$$V_s = V_c\left(0{,}29056 - 0{,}08775\,\varpi\right)^{(1-T/T_c)^{2/7}} \tag{2.15}$$

Assim a expressão final é:

$$V_s = \frac{R\,T_c}{P_c}\left(0{,}29056 - 0{,}08775\,\varpi\right)^{\left[1+(1-T/T_c)^{2/7}\right]} \tag{2.16}$$

A Equação 2.16 prevê corretamente o volume molar do líquido saturado, quando Zc = 0,29056-0,08775ω. A Equação 2.14 tem sido usada como ponto de partida para o desenvolvimento de diversas correlações, por exemplo, Spencer e Danner (método de 1972, fonte: Poling *et al.*, 2002) substituíram o valor de Zc pelo parâmetro ZRA, tabulado para diversas substâncias.

Elbro *et al.* (método de 1991, fonte: Poling *et al.*, 2002) apresentaram um método de contribuição de grupo que não usa as propriedades críticas e propõe expressão da densidade como uma função da temperatura. Segundo Poling *et al.*, essa metodologia deve ser usada apenas se as propriedades críticas não estão disponíveis, caso contrário a Equação 2.15 deve ser usada.

Skander e Chitour (2002) apresentam um método de contribuição de grupos para massa específica de hidrocarbonetos a 20°C. O trabalho foi desenvolvido com base nos valores publicados pelo TRC. As classes de hidrocarbonetos utilizadas foram n-parafinas, isoparafinas, olefinas, alcinos, naftênicos e aromáticos, devido à predominância destes

compostos na indústria de petróleo. Entretanto, anéis condensados não foram considerados nos estudos, por não haver disponibilidade de dados experimentais. Os compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados também não foram levados em conta no modelo. O método utiliza 10 grupos de contribuição de primeira ordem e 42 grupos de correções para distinguir entre isômeros e estruturas em anel ou alifáticas.

2.5.4 – VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS

A estimação da viscosidade é de grande importância no projeto e operação de equipamentos na indústria. Os modelos disponíveis para o cálculo de viscosidade de líquidos são basicamente empíricos e requerem o conhecimento prévio de propriedades que muitas vezes não estão disponíveis ou que não podem ser estimadas com precisão, como por exemplo, o ponto de congelamento (Riazi e Otaibi, 2001). Em cálculos de engenharia é importante estimar a viscosidade cinemática, que é a razão entre a viscosidade dinâmica e a densidade.

Dentre os métodos disponíveis na literatura nem todos são apropriados para derivados de petróleo. Mehrotra *et al.* (1996) publicaram uma excelente revisão sobre os métodos mais amplamente conhecidos para predição de viscosidade de hidrocarbonetos puros e frações líquidas de petróleo. Os autores classificam os métodos como semi-teóricos e empíricos. As metodologias semi-teóricas, tais como os métodos baseados no Princípio dos Estados Correspondentes e na mecânica estatística, expressam a viscosidade como uma função da temperatura e densidade ou volume. Dentre as abordagens empíricas, os autores dividem os métodos conforme a sua origem: (i) Equação de Andrade e suas modificações (ii) Equação de Walter ou ASTM e (iii) Equação de Estado. A Tabela 2.18 mostra um resumo dos principais métodos empíricos utilizados na literatura com avaliação dos erros obtidos com diferentes conjuntos de dados.

Tabela 2.18 – Métodos Empíricos de Estimação de Viscosidade de Líquidos

Método	Conjuntos de Dados	EAPM (%)
Allan e Teja (1991) (*)	69 / 11	Faixa de 2 a 3/ Média de 5,8
Mehrotra (1996)	273 / 89	Faixa de 2 a 35 / Faixa de 6,6 a 12,5
Orbey e Sandler (1993) (*)	50 / 4	Faixa de 3 a 10 / Média de 2,4
Orrick e Erbar (1974)	188 / 35	Média de 15 / Média de 14,8
Van Velzen *et al.* (1972)	314 / 35	Menores do que 15 / Média 10,8

Obs.: EAPM = erro absoluto percentual médio, %. (*) Método para compostos puros e misturas.

Fonte: Mehrotra (1996)

O comportamento da viscosidade dinâmica com a temperatura tem levado comumente às correlações que expressam o logaritmo da viscosidade em função do inverso da temperatura. A relação mencionada é linear com alguma curvatura no ponto crítico. Assim, as correlações de viscosidade de líquidos em temperaturas elevadas, são geralmente obtidas da Teoria dos Estados Correspondentes, enquanto que em baixas temperaturas a maioria dos métodos é empírica e envolvem a utilização de métodos de contribuição de grupos (Poling *et al.*, 2002).

Poling *et al.* sugerem dois métodos para estimativa de viscosidade dinâmica de líquido com base na metodologia de contribuição de grupos, são eles: Orrick e Erbar (1974) e Sastri e Rao (1992). O método de Orrick e Erbar não pode ser usado para compostos sulfurados. Adicionalmente, nenhuma das metodologias é confiável para compostos altamente ramificados. O método de Sastri e Rao apresenta uma expressão similar à equação de Rackett para volume de líquidos saturados e exige o conhecimento ou estimativa da temperatura normal de ebulição, além da estrutura da molécula. Em uma comparação entre as metodologias citadas com dados experimentais de 36 líquidos puros, Poling *et al.* mostram que os erros são elevados. Entretanto, o melhor desempenho foi obtido com o método mais complexo de Sastri-Rao. De acordo com Poling *et al.*, nesse caso, os erros podem variar muito, mas não devem ultrapassar 15%. Os métodos mencionados geralmente são aplicáveis para temperaturas reduzidas menores do que 0,75.

Segundo Daubert (1996), as viscosidades de líquidos puros a baixa pressão podem ser adequadamente estimadas pelo método de contribuição de grupos de van Velzen *et al*. (1972), ao passo que a alta pressão métodos desenvolvidos com base na Teoria dos Estados Correspondentes têm sido usados com mais sucesso para hidrocarbonetos. Riazi e Otaibi (2001) também sugerem o método de van Velzen *et al*. como sendo de boa precisão.

Morejón e Fontdevila (2000) publicaram um método para estimativa de viscosidade dinâmica de líquido por método de contribuição de grupos. Os autores comparam o desempenho da metodologia proposta com outros métodos disponíveis na literatura (Orrick e Erbar, van Velzen et al. e outros) usando 50 amostras (compostos polares e não-polares) e ressaltam a superioridade da nova técnica baseada na estrutura e massa molecular. Por outro lado, a metodologia tem a limitação de ser aplicada apenas na temperatura de 20°C. Além disso, a comparação foi elaborada com dados que entraram na construção do modelo dos autores, mas que não foram necessariamente utilizados pelos outros métodos, o que reduz a força da conclusão. De qualquer forma, com esses dados experimentais o desempenho do método de van Velsen *et al.* foi ligeiramente superior ao de Orrick e Erbar (erro absoluto de 19,1% contra 19,9%).

Yinghua *et al.* (2002) propõem um modelo para estimativa da viscosidade cinemática que combina a Teoria de Estados Correspondentes com um método de contribuição de grupos. A metodologia apresenta uma modificação da equação de Chatterjee-Vasant, que é uma das muitas técnicas baseadas na teoria mencionada. Os autores estimaram 84 parâmetros para o método de contribuição de grupos, a partir de resultados experimentais de 366 compostos em temperaturas diferentes, totalizando 2.777 pontos. A Tabela 2.19 mostra um resumo dos principais resultados obtidos, destacando as classes de compostos são alcanos, alcenos, hidrocarbonetos cíclicos, aromáticos, nitrogenados e sulfurados.

Tabela 2.19 – Estimação de Viscosidade Líquido por Yinghua *et al.* (2002)

Compostos	NC	Nº Pontos	Tr	EAPM (%)	Distribuição dos EAPM		
					EAPM<1	1≤ EAPM≤5	EAPM>5
Alcanos	72	431	0,59-1,00	3,78	2	52	18
Alcenos	16	120	0,58-0,91	3,49	2	11	3
HC Cíclicos	9	64	0,62-0,95	4,75	1	4	4
Aromáticos	12	110	0,62-0,97	3,02	3	5	4
Nitrogenados	69	552	0,59-1,00	6,87	3	23	43
Sulfurados	23	151	0,56-0,95	7,81	4	6	13
Outros	165	1349	0,57-1,00	5,66	20	66	79
Total	366	2.777	------	5,44	35	167	164

Obs.: Tr é temperatura reduzida. NC = número de compostos.
EAPM = erro absoluto percentual médio, %.

O método de Yinghua *et al.* é bastante abrangente e utiliza apenas a estrutura molecular e a temperatura normal de ebulição como variáveis de entrada. Além disso, os autores trabalharam com grupos de contribuição semelhantes aos de Joback e Reid, o que permite uma maior integração entre os dois métodos de cálculo. Entretanto, a avaliação apresentada na Tabela 2.19 foi feita com dados utilizados na construção do modelo, ou seja, nenhum conjunto de validação foi selecionado para avaliação do modelo e nenhuma informação sobre desvios máximos foi relatada.

2.6 – OS CONSTITUINTES E A CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES PESADAS

Os principais constituintes do petróleo são as parafinas, os aromáticos e os naftênicos. Alguns compostos das frações de petróleo são formados nos diversos processos de refino, por exemplo: olefinas e diolefinas. O gasóleo pesado de destilação a vácuo, carga típica de Hidrocraqueamento, possui os seguintes componentes: os naftênicos (monocíclicos ou policíclicos), os compostos nitrogenados (quinolina, benzoquinolina e carbazol), os

compostos sulfurados (benzotiofeno e dibenzotiofeno), os compostos oxigenados (benzofurano e dibenzofurano), as parafinas de mais alta massa molecular (lineares ou ramificadas), os monoaromáticos, os diaromáticos, os triaromáticos e os poliaromáticos, esse último contituído principalmente de 4 a 6 anéis. Os compostos naftênicos e aromáticos podem ou não apresentar cadeia parafínica lateral, que, por sua vez, pode ser linear ou ramificada (Abisi-Halabi e Stanislaus, 1991). O Anexo I mostra algumas estruturas comumente encontradas em frações de petróleo. A Tabela 2.20 ilustra a faixa do número de carbonos de cada fração de petróleo e do número de diferentes isômeros.

Tabela 2.20 – Características das Frações de Petróleo
Ponto de Ebulição, Números de Carbonos e de Isômeros.

Número de Carbonos	Ponto de Ebulição Equivalente Atmosférico (^oC)	Número de Isômeros
5	36	3
8	126	18
10	174	75
12	216	355
15	271	4347
20	344	$3,66 \times 10^5$
25	402	$3,67 \times 10^7$
30	449	$4,11 \times 10^9$
35	489	$4,93 \times 10^{11}$
40	522	$6,24 \times 10^{13}$
45	550	$8,22 \times 10^{15}$
Legenda: Gasolina: C5 a C12 Destilados Médios: C15 a C25 Gasóleo de Vácuo: C20 a C45 Para maiores detalhes sobre Ponto de Ebulição Equivalente Atmosférico ver referência.		

Fonte: Altgelt e Boduszynski (1994)

Nos dados apresentados na tabela, o número de possíveis isômeros é referente somente a uma molécula mais simples de parafina. Verifica-se que a quantidade de isômeros cresce rapidamente com o aumento do número de carbonos na molécula. Esses números podem aumentar em várias ordens de grandeza, caso seja feita a ponderação de que não foram considerados os outros componentes (aromáticos, naftênicos e heteroátomos) na estimativa dos isômeros. A fração de gasóleo de vácuo possui normalmente de 20 a 45 átomos de carbono, o que corresponde a uma faixa de ebulição de 344 a 550°C.

Um dos fatos mais interessantes com relação à composição das frações de petróleo é que diversos compostos com massa molecular similar cobrem uma variação ampla de ponto de ebulição e, em contraste, uma faixa estreita de ponto de ebulição pode conter uma faixa

ampla de massa molecular (Altgelt e Boduszynski,1994). A Figura 2.29 ilustra o efeito da massa molecular e da estrutura no ponto de ebulição e permite visualizar essa informação.

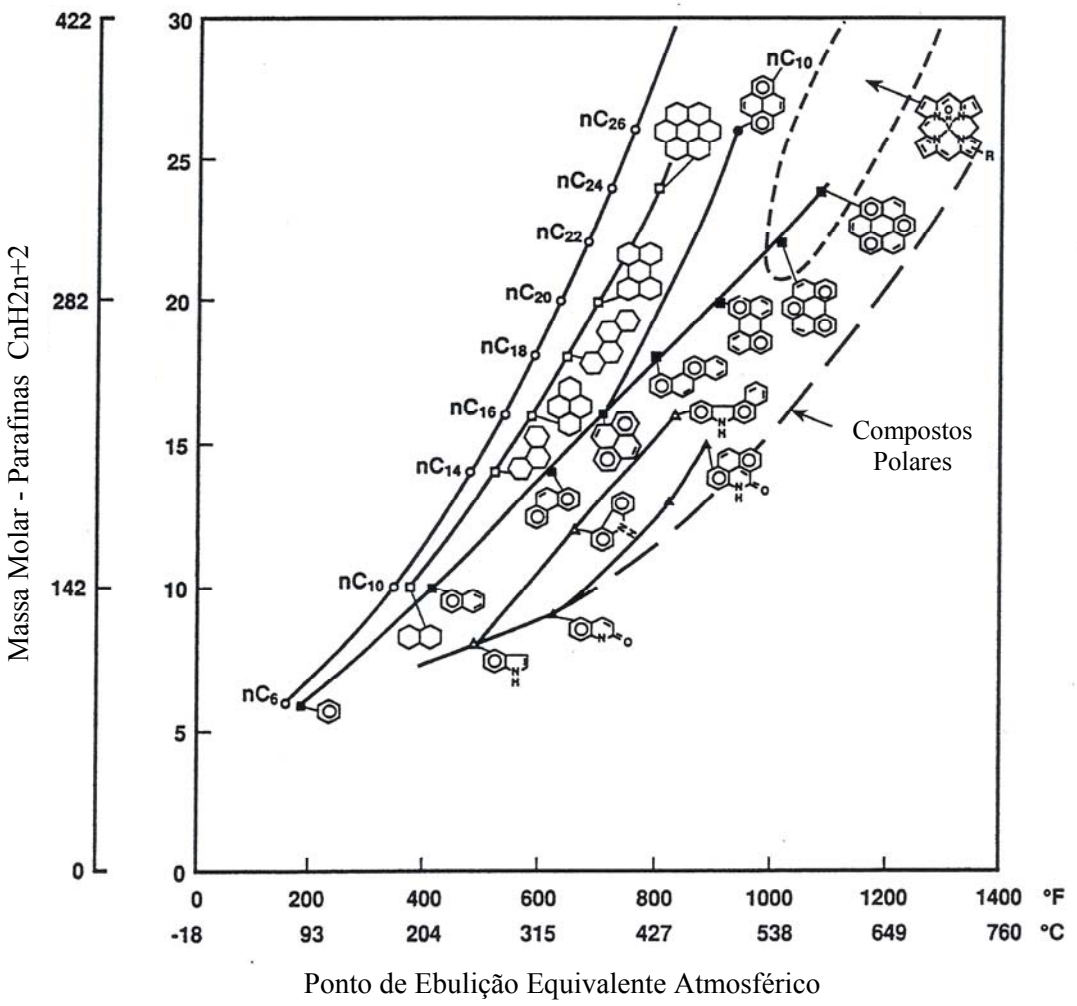


Figura 2.29 - Efeito da Massa Molecular e da Estrutura no Ponto de Ebulição

Fonte: Altgelt e Boduszynski (1994)

Segundo Quann e Jaffe (1996), uma avaliação da composição molecular das diversas frações permite distinguir três categorias baseadas na complexidade e na resolução dos métodos analíticos: (i) uma fração com temperatura de ebulição abaixo de 177°C, para a qual o conteúdo molecular é totalmente mensurável; (ii) uma fração na faixa de ebulição de 177 a 527 ^{o}C, onde a classificação molecular é possível, mas com ambigüidade na distinção entre isômeros ou estrutura molecular exata; e (iii) uma fração com temperatura de ebulição acima de 527°C, onde a complexidade é tal que impossibilita até mesmo uma classificação estrutural.

Quann e Jaffe (1996) ressaltaram a dificuldade de identificar a diversidade de isômeros entre compostos contendo grupos alquílicos. Em estruturas cíclicas, o grupo alquil pode variar com respeito ao número de grupos ligados ao anel, tamanho da cadeia e grau de ramificação. A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) pode revelar informações sobre o arranjo médio de grupos alquil. Os autores consideram que compostos alquil-benzenos em média contêm um grupo alquil de cadeia longa e um grupo alquil (com 0 a 4 carbonos) substituído em posições orto, meta ou para. A variação na estrutura do grupo alquil entre as diferentes frações de petróleos também é bem conhecida, mas a expectativa é de que o grau de linearidade esteja correlacionado com o conteúdo de n-parafinas no óleo.

Quann e Jaffe (1996) propuseram uma divisão dos compostos por classes moleculares, onde cada uma contém séries homólogas, que se distinguem uma das outras pela estrutura do grupo cíclico ou da cadeia alquílica. Assim, os isômeros de uma determinada classe molecular exibem propriedades físico-químicas, termodinâmicas e reatividades similares, caracterizando assim o limite do detalhamento analítico.

O número de possíveis configurações para as cadeias laterais nas moléculas aromáticas e naftênicas é extraordinariamente grande. Quann e Jaffe (1992) apresentam uma ampla descrição sobre a complexidade das misturas de hidrocarbonetos que compõem o petróleo e seus derivados de destilação. Os autores apresentam algumas regras para gerar as estruturas mais comumente encontradas, são elas:

(i) A configuração mais comum de substituintes alquílicos em estruturas contendo anéis é um grupo de cadeia longa não ramificada no primeiro anel e um grupo metil em cada um dos anéis presentes na molécula.

(ii) Poliaromáticos de 3 e 4 anéis e seus descendentes parcialmente hidrogenados seguem a forma catacondensada. Isso significa que fenantreno e criseno são preferencialmente encontrados em relação a antraceno e naftaceno. Além disso, fluorantrenos, pirenos e perilenos são estruturas pericondensadas e estão presentes em menor quantidade.

(iii) O enxofre, o nitrogênio e o oxigênio localizam-se preferencialmente no menor anel naftênico em estruturas polinucleares, por exemplo: benzotiofeno, dibenzotiofeno, acridina, benzofurano e dibenzofurano.

(iv) O nitrogênio aparece com freqüência em anéis aromáticos como no caso da piridina e quinolina.

(v) Compostos aromáticos parcialmente saturados possuem os anéis externos saturados.

Frações de petróleo oriundas de destilação e/ou processos de conversão contêm misturas de anéis naftênicos de 5 e 6 átomos de carbono, os quais fequëntemente têm alquil-

substituídos de tamanho variado de cadeia lateral. Normalmente, as correntes de destilação possuem cadeias laterais mais longas (C>3) em relação às frações de craqueamento térmico ou catalítico (C1 e C2) (McVicker *et al.*, 2002)

A caracterização praticamente completa de frações leves é possível através de cromatografia gasosa (*Gas Chromatography* - GC) acoplada a espectrometria de massas (Mass *Spectrometry* - MS), sendo que a primeira técnica promove a separação a nível molecular e a segunda realiza a identificação de cada componente. As frações de nafta com faixa de ebulição de 130 a 220°C, podem ser avaliadas pelo método PIONA (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos) de cromatografia gasosa, que já reflete certo grau de dificuldade na identificação analítica, pela necessidade de agrupamento dos componentes nas cinco classes mencionadas (Altgelt e Boduszynski, 1994).

As frações de destilados médios (faixa de ebulição entre 220 e 345°C) representam um desafio muito maior em termos de caracterização, pois a cromatografia gasosa já não separa todos os componentes e a espectrometria de massas pode analisar uma mistura de compostos pertencentes a diferentes tipos de substâncias. Assim, a técnica de espectrometria de massas com agrupamento de classes de compostos (*Group-Type Mass Spectrometry* - GT-MS) passa a ser usada no lugar da convencional CG/EM. A técnica de cromatografia em fluido supercrítico (*Supercritical Fluid Chromatography* - SFC) também é frequentemente usada na análise de destilados médios para identificação dos grupos de saturados, aromáticos e polares (Altgelt e Boduszynski, 1994).

A caracterização de frações pesadas, tais como gasóleos pesados de destilação a vácuo, resíduos e óleos lubrificantes, representam um desafio ainda maior comparado às frações leves e médias. Uma parte significativa da corrente pesada não é volátil e, adicionalmente, o material volátil é muito mais difícil de ser analisado devido à sua grande complexidade. Desse modo, as técnicas de cromatografia em fluido supercrítico, cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas agrupamento de classes de compostos (GT-MS), ^{13}C e ^{1}H por ressonância magnética nuclear e outras são fundamentais na complicada tarefa de analisar frações pesadas (Altgelt e Boduszynski, 1994; Neurock *et al.*, 1994).

As frações de gasóleo de vácuo podem ser analisadas pelo método de GT- MS, entretanto, nesse caso, é feita a suposição de que os componentes da amostra têm seus correspondentes nos tipos de compostos usados na matriz de calibração do equipamento. Os compostos diferentes da matriz serão ignorados ou identificados de forma incorreta (Altgelt e Boduszznski, 1994). Normalmente, métodos de cromatografia líquida são utilizados na separação de saturados e aromáticos, os quais são individualmente analisados por GT- MS. Adicionalmente, a cromatografia líquida de alta resolução (*High Performance Liquid*

Chromatography - HPLC) é utilizada por fornecer frações de classes de compostos mais bem definidos para análises posteriores (*Field Ionization Mass Spectrometry* – FIMS, *Low-Voltage High-Resolution Mass Spectrometry* – LVHR-MS, ^{1}*Hydrogen by Nuclear Magnetic Ressonance* – ^{1}H-NMR, ^{13}*Carbon by Nuclear Magnetic Ressonance* ^{13}C-NMR, etc). As principais técnicas de separação e caracterização de frações pesadas de petróleo estão descritas em Altgelt e Boduszynski (1994), constituindo-se em uma excelente referência sobre o assunto.

Na revisão efetuada por Neurock *et al. op. cit.* sobre a caracterização de frações pesadas e petróleos, os autores mencionam trabalhos de caracterização de petróleos que realizam o fracionamento do cru reduzido em dez cortes e, posteriormente, três separações extrativas de cada corte, utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta resolução, a fim de determinar nove subfrações, são elas: os saturados, os monoaromáticos, os diaromáticos, os triaromáticos, os tetra-aromáticos, os penta-aromáticos e os polares (nitrogênios básico e pirrólico, bem como componentes ácidos). A etapa seguinte é a análise das subfrações por espectrometria de massa por campo iônico (FIMS). Outro trabalho citado na revisão de Neurock *et al.* faz menção à caracterização de gasóleos (200-450°C) através de um trabalho inicial de separação de classes de compostos por cromatografia líquida de alta resolução e cromatografia gasosa, seguida de posterior análise de cada classe por ^{13}C e ^{1}H por ressonância magnética nuclear e análise elementar.

Neurock *et al.* ressaltam que para gerar uma representação molecular mais eficiente de uma fração pesada de petróleo, são necessários diversos níveis de caracterização, onde as informações devem englobar uma descrição detalhada sobre classes de compostos, comprimento de cadeias parafínicas, número de anéis naftênicos, número de anéis aromáticos, número de substituintes alifáticos, comprimento da cadeia dos substituintes alifáticos, etc..

Saeger *et al.* (2006) propõem um diagrama químico de caracterização de correntes pesadas de refinaria que foi denominado *High-Detail Hydrocarbon Analysis* (HDHA) que combina um processo de separação por cromatografia líquida com outras técnicas avançadas, conforme indicado na Figura 2.30. A metodologia é acoplada a um modelo composicional para frações de petróleo. Os autores, que pertencem a uma companhia de petróleo, destacam que a modelagem molecular de processo pode e deve ser usada para simular física e quimicamente todas as transformações dentro da refinaria. Saeger *et al.* ressaltam que outro aspecto importante no desenvolvimento da ferramenta é a interface do programa, a fim de que a integração entre todos os modelos seja mais eficiente e permita viabilizar a implementação do simulador para simular toda a refinaria. A proposta apresentada pode ser utilizada para gasóleos pesados de vácuo hidrogenado, carga do HCC, desde que sejam feitas algumas

adaptações, já que os teores de polares dessas últimas correntes são zerados. Por outro lado, os produtos de HCC, que contém uma fração mais leve relativa à nafta, devem ser antes fracionados e a corrente leve pode ser analisada pela técnica de PIONA.

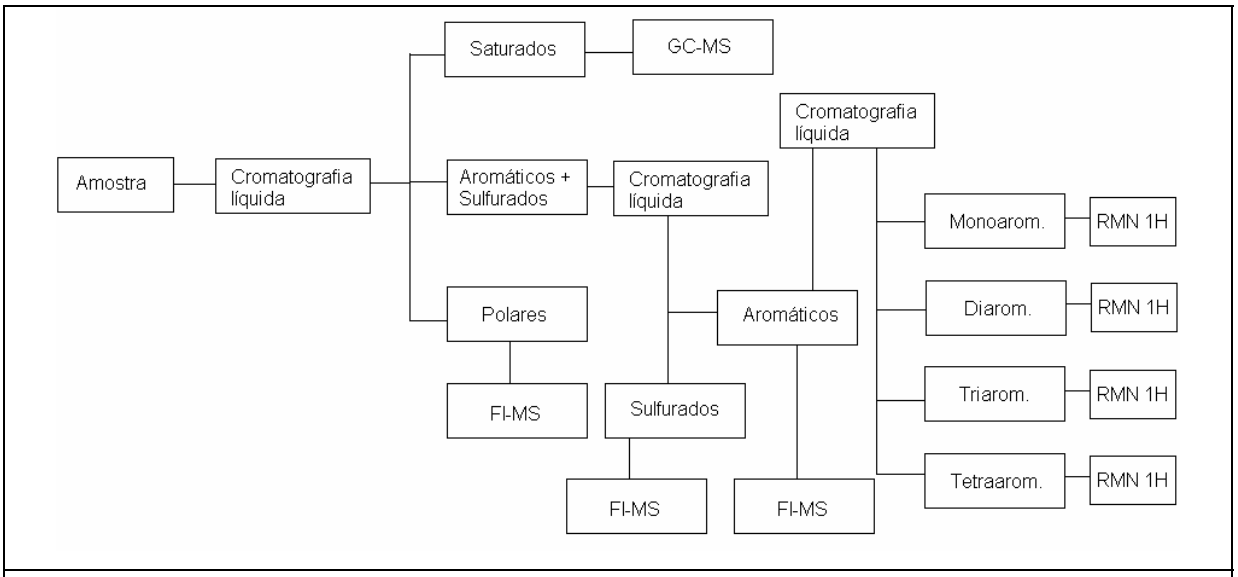


Figura 2.30 – Diagrama Químico para Modelagem Composicional de Frações Pesadas

Fonte: Saeger *et al.* (2006)

Altgelt e Boduszynski (1994) trazem uma excelente discussão sobre as vantagens e desvantagens das diversas técnicas analíticas. Os autores distinguem quatro tipos de limitações: (i) inadequada resolução das técnicas de separação; (ii) resolução instrumental insuficiente; (iii) sensitividade instrumental insuficiente ou inadequada razão entre sinal e ruído e (iv) faixa de validade do método analítico.

Os autores esclarecem que frações pesadas são incrivelmente mais difíceis de separar. O grupo de alifáticos (parafinas e naftênicos) não é facilmente separado de outros componentes da fração de petróleo. A separação torna-se mais difícil com o aumento do comprimento e do número de alquil-substituídos em compostos não-alifáticos, diminuindo as diferenças estruturais entre esses últimos e os saturados.

2.7 – TENDÊNCIAS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O hidrocraqueamento (HCC) é utilizado para converter correntes pesadas com faixa de destilação entre 200 e 600°C em frações mais leves. As correntes pesadas são constituídas de compostos parafínicos (normal e iso-parafinas), naftênicos (mono e polinucleados), aromáticos (mono e polinucleados), nitrogenados, oxigenados e sulfurados. Correntes de coqueamento retardado e craqueamento catalítico também podem compor a carga de HCC e,

daí, as correntes contêm adicionalmente olefinas e diolefinas. Existem várias configurações para a unidade de HCC e algumas delas foram discutidas nessa revisão bibliográfica. De qualquer forma, é importante ressaltar que a carga inicialmente passa por um processo de hidrotratamento que promove a remoção de enxofre, nitrogênio e oxigênio, bem como a hidrogenação completa das olefinas e parcial dos aromáticos. Assim, a corrente que entra no processo de hidrocraqueamento propriamente dito contém um teor elevado de saturados (70 a 90%m). Catalisadores de NiMo suportado em γ-alumina são utilizados no hidrotratamento e catalisadores de NiMo ou NiW suportado em zeólita-alumina são normalmente usados em hidrocraqueamento.

Companhias de petróleo têm utilizado e desenvolvido procedimentos para projetos de unidades industriais que não estão disponíveis na literatura. Entretanto, não é nenhum segredo que as abordagens utilizadas fazem uso de experiência comercial, testes em unidades piloto, bem como de modelos e correlações baseadas em dados experimentais e conhecimento de processo. Entretanto, algumas vezes, na transferência de conhecimento aplicado que se passa de gerações a gerações profissionais, perde-se uma parte da informação sobre as bases fundamentais, a qualidade dos dados que deram origem aos modelos e suas aplicabilidades. Assim, o desenvolvimento de ferramentas de modelagem fenomenológica são, muitas vezes, instrumentos poderosos no questionamento do conhecimento e no desvendamento de suas origens, associado, é claro, à experimentação.

A diversidade dos sistemas catalíticos leva a uma variedade de possíveis mecanismos de reação com múltiplas etapas e à formação de um grande número de compostos intermediários. Na modelagem de processo com cargas reais, um dos maiores desafios é representar o processo reacional através de equações cinéticas simples, mas que ainda possam garantir previsões confiáveis.

O esquema de modelagem em *Lumping* por Propriedade tem sido usado por vários anos na modelagem de sistemas com reações complexas. De fato, projetos de unidades industriais ainda são realizados com esse tipo de abordagem. Nessa abordagem, as simplificações realizadas nas estimativas de rendimentos de produtos, a dependência dos parâmetros cinéticos com as propriedades da carga e o uso de faixa de destilação invariante para os produtos, fazem com que seja necessária uma reestimação dos parâmetros e uma reavaliação dos *lumps* do processo a cada mudança de carga ou de especificação de produto da unidade. Essa metodologia aplicada ao processo de hidrocraqueamento tem seu benefício centrado na estimativa dos rendimentos dos produtos, sendo que o nível informação sobre qualidade de produtos ou consumo de hidrogênio é baixo ou inexistente. Assim, caso o

número de *Lumps* seja elevado, o número de parâmetros cinéticos pode crescer (>10) e a relação entre custo de processamento e benefício aumenta.

Modelos baseados em misturas contínuas ou a Teoria de *Lumping* Contínuo vencem algumas das desvantagens, por meio da utilização de propriedades da mistura reacional e seletividade associada das reações. O parâmetro comum de caracterização é a temperatura de ebulição, desde que essa propriedade varia continuamente ao longo do reator. Entretanto, ainda permanece a dependência dos parâmetros do modelo com as propriedades da carga. Além disso, os erros nos pontos inicial e final da curva de destilação são elevados e trazem maiores incertezas às estimativas (Ancheyta *et al.*, 2005). De qualquer maneira, a abordagem contínua para sistemas complexos traz dificuldades com as soluções numéricas e demanda tempo computacional.

A abordagem de *Lumping* por Classe Molecular é mais detalhada e expressa as transformações químicas em termos das estruturas moleculares. Os modelos descrevem o processo reacional através de um número grande de pseudocomponentes e não eliminam completamente o esquema de agrupamento de compostos e nem das cinéticas, o que pode manter a dependência dos parâmetros cinéticos em relação às propriedades da carga (Ancheyta *et al.*, 2005).

Particularmente no caso do processo de hidrocraqueamento existe uma mudança extraordinária na estrutura composicional da carga, produzida pelo deslocamento de grupos alquil, transformações na estrutura do anel e redução da massa molecular dos compostos. A composição do produto é afetada pela diferentes reatividades das moléculas, assim a aproximação pela metodologia de *Lumping* por Classe Molecular é imprescindível (Quann e Jaffe, 1996). Essa metodologia pode apresentar número de parâmetros elevados, dependendo da forma de abordagem, entretanto o nível de informação sobre rendimento, qualidade e consumo de hidrogênio pode ser o mais completo dentre todas as metodologias, fato que reduz enormemente a sua relação entre custo de processamento e benefício.

A metodologia de Evento Simples usa o conceito de etapas elementares das reações químicas envolvendo séries homólogas e exige um profundo conhecimento do processo, constituindo-se em uma tarefa nada simples. O número de coeficientes de taxa a serem estimados da informação experimental é assombroso, mas pode ser reduzido com a utilização de termodinâmica estatística e teoria do estado de transição. Entretanto, essa abordagem continua exigindo um detalhamento e uma quantidade expressiva de dados e não elimina totalmente o *lumping* para cargas reais.

Basak *et al.* (2004) destaca que laboratórios de pesquisa do mundo inteiro estão aplicando esforços no sentido de desenvolver modelos baseados *Lumping* Composicional

Discreto e considera a metodologia de Evento Simples ainda embrionária para o processo de hidrocraqueamento, sendo que suas colocações corroboram as expectativas de diversas referências de literatura.

De acordo com Ancheyta *et al.* (2005), a complexidade das cargas reais sugere que modelos baseados em teoria de *Lumping* por Propriedade continuarão sendo usados para estudos de hidrocraqueamento. Entretanto, metodologias mais sofisticadas necessitam ser estudadas mais detalhadamente, para um maior conhecimento e representatividade do processo. Na revisão de modelagem de hidrocraqueamento realizada por Ancheyta *et al.*, os autores ressaltam que cinéticas de hidrocraqueamento de frações de petróleo com as abordagens de *Lumping* por Classe Molecular não têm sido reportadas na literatura.

A disponibilização de métodos mais confiáveis para as estimativas de propriedades de substâncias puras é de fundamental importância para o sucesso da abordagem de modelagem Composicional. Muitas das fraquezas dos modelos de predição de propriedades críticas e temperatura de ebulição podem ser atribuídas à falta de informação experimental para compostos mais pesados e moléculas multifuncionais. Assim, as complexidades de certas moléculas e suas interações têm dificultado o desenvolvimento de técnicas com maior capacidade de extrapolação. Apesar dos esforços em desenvolver modelos mais sofisticados, com maior capacidade de distinguir entre isômeros, a maioria dos modelos falha na previsão de moléculas com maior massa molecular, policíclicas e multifuncionais.

A metodologia de Contribuição de Grupos (CdG) é uma ferramenta poderosa na etapa de estimativa das propriedades das substâncias puras, pela sua facilidade de implantação e rapidez de processamento. Entretanto, em processo com várias classes moleculares, esses métodos devem ser robustos e apresentar ampla aplicabilidade, o que pode exigir uma avaliação com enfoque no sistema a ser estudado. Alguns métodos de contribuição de grupos podem ter melhor desempenho para compostos pesados, outros podem ser melhores para moléculas mais leves, de qualquer maneira, o método de Joback e Reid (JR) parece ser mais robusto e cobre uma faixa mais ampla de componentes.

A escolha de uma metodologia de contribuição de grupos deve ser baseada na qualidade da capacidade preditiva e facilidade de implantação. Por outro lado, torna-se necessário para redução do tempo computacional e garantia de consistência, que o método disponibilize modelos para todas as propriedades de interesse, evitando assim a utilização de mais de uma metodologia.

Os modelos desenvolvidos com a técnica de Contribuição de Grupos são altamente não-lineares e empíricos, o que sugere fortemente uma abordagem de redes neurais utilizando as informações estruturais da molécula como variáveis de entrada. A abordagem de redes

neurais já tem sido utilizada com o propósito de estimar propriedades de compostos puros (propriedades críticas e fator acêntrico), entretanto normalmente as variáveis de entrada da rede são outras propriedades tais como densidade e temperatura de ebulição (Boozarjomehry *et al.*, 2005).

Um aspecto importante na modelagem de *Lumping* por Classe Molecular de sistemas complexos é a definição da rede de reações. No processo de hidrocraqueamento de frações de petróleo o grau de complexidade das reações é elevadíssimo, no entanto as reações predominantes com catalisadores bifuncionais são: hidrogenação de aromáticos, hidrocraqueamento de naftênicos e parafinas e desalquilação de naftênicos e aromáticos. Reações de condensação de aromáticos, desproporcionamento entre naftênicos e ciclização de anéis naftênicos também são observadas no processo de hidrocraqueamento, mas são reações secundárias com catalisadores convencionais utilizados.

As parafinas são principalmente isomerizadas e craqueadas, sendo que os compostos de cadeia mais longa são mais reativos. De fato, no hidrocraqueamento das parafinas, esses compostos sofrem aumento do grau de ramificação, porém ocorre formação preferencialmente de mono-ramificados e em menor extensão de di-ramificados, sendo que a ramificação normalmente é de grupo metil (Svoboda *et al.*, 1995; Souverijns *et al.*, 1998). Em estudos com componentes puros, as parafinas são muito reativas, entretanto em mistura com aromáticos ou naftênicos, suas reatividades são reprimidas pela adsorção preferencial dos outros componentes químicos. O efeito da adsorção é tão pronunciado que as parafinas são os compostos menos reativos em misturas.

Em estudos de hidrocraqueamento de aromáticos, as reações ocorrem de forma seqüencial, com a saturação inicial do anel aromático, seguida de hidrocraqueamento do anel naftênico por mecanismo bifuncional, que passa por uma etapa intermediária de isomerização do anel naftênico de ciclohexano a ciclopentano, o qual é então hidrocraqueado (Qader, 1973; Lapinas *et al.*, 1987; Lapinas *et al.*, 1991; Korre *et al.*, 1997; Leite *et al.*, 2001; Bezanni *et al.*, 2003). A abertura de anel naftênico pode levar à formação de cadeias ramificadas ou lineares (Miki e Sugimoto, 1995; Korre *et al.*, 1997).

Os compostos aromáticos e naftênicos alquil-substituídos sofrem reações de desalquilação do grupo alquil. A desalquilação geralmente é promovida pela retirada completa da cadeia lateral. As taxas de reação crescem com o aumento do comprimento da cadeia (Russell *et al.*, 1994).

Nas reações de hidrogenação de poliaromáticos, a hidrogenação de um anel interno é favorecida em relação aos anéis externos, mas as transformações subseqüentes prosseguem em maior velocidade a partir dos anéis terminais (Landau, 1991; Korre *et al.*, 1997). Este fato

sugere a proposição de uma rede de reações de hidrogenação dos anéis de fora para dentro da molécula de poliaromáticos.

As reações de desalquilação dos compostos naftênicos são favorecidas em relação à abertura de anel, mas butano é normalmente o menor produto de craqueamento produzido. Os compostos polinaftênicos são mais fortemente adsorvidos do que os mononaftênicos e, por isso, são mais reativos.

Os compostos aromáticos também sofrem reações de transalquilação (transferência de cadeia lateral entre aromáticos) nas condições típicas de hidrocraqueamento. Essas reações são muito rápidas e resultam em baixos rendimentos de benzeno no processo. Mesmo quando o benzeno é formado da desalquilação de outros aromáticos, esse composto pode sofrer transalquilação com outros aromáticos e formar tolueno, xileno, etil-benzeno, etc.

Os compostos aromáticos contendo anéis de 5 átomos de carbonos (fluorantrenos, fluorenos e benzofluorenos), sofrem hidrocraqueamento com reatividades bastante distintas dos demais aromáticos e, por isso, devem ser tratados como uma classe separada na modelagem de hidrocraqueamento de cargas pesadas (Lapinas *et al.*, 1991). Além disso, o hidrocraqueamento entre anéis é seqüencial levando a uma grande quantidade de compostos diaromáticos e dinaftênicos, bem como monoaromático ligado a mononaftênico em estruturas não condensadas (Lapinas *et al.*, 1987; Lapinas *et al.*, 1991).

Compostos tetra-aromáticos catacondensados (crisenos) estão presentes em maiores concentrações nas frações de petróleo em relação aos pericondensados (pirenos e perilenos), porém essas duas classes de compostos devem ser consideradas separadamente por possuírem propriedades e reatividades muito diferentes.

A geração de metano e etano no processo de hidrocraqueamento depende fortemente do tipo e tempo de campanha do catalisador, bem como das condições operacionais. A formação desses compostos aumenta ao longo do tempo de campanha da unidade, quando também aumentam as temperaturas de operação para compensar a perda de atividade catalítica. As reações de hidrogenólise em sítios metálicos ocorrem especialmente em catalisadores reduzidos (Ni, Pt e outros) e levam à formação de grandes quantidades de metano e de menores quantidades de etano. Com catalisadores de NiMo ou NiW sulfetados suportados em zeólita, esses compostos são formados preferencialmente pelo mecanismo de craqueamento térmico via formação de radical livre.

Em sistemas com redes de reações complexas, o número de parâmetros a ser estimado pode ser muito elevado (>50). Assim, a definição de uma metodologia para redução de dimensionalidade é essencial para o sucesso da aplicação. Na literatura existem diferentes propostas com o objetivo de expressar os parâmetros da taxa de reação em função de

propriedades ou características moleculares ou, ainda, do calor de reação (Korre *et al.*, 1997).

Com relação às estimativas encontradas para as constantes cinéticas das reações de HCC, existe uma grande contradição entre os resultados, ainda que os estudos sejam em condições operacionais semelhantes e com o mesmo tipo de catalisador. As variações chegam a ser de ordem de grandeza e, além disso, alguns autores consideram a reversibilidade e outros desprezam essa característica na estimação dos parâmetros cinéticos. Indubitavelmente as reações são reversíveis, tanto que no hidrocraqueamento de anéis naftênicos de decalina e tetralina, naftalenos são formados em quantidades apreciáveis. A extensão com que essas reações ocorrem, depende fundamentalmente das condições operacionais, ou seja, as reações de desidrogenação são favorecidas por baixas pressões e temperaturas elevadas (Sato *et al.*, 1999; Santikunaporn, 2004).

3 – MODELAGEM COMPOSICIONAL DA CARGA

3.1 – INTRODUÇÃO

A modelagem composicional de frações de petróleo exige a definição da metodologia de geração do elenco de *lumps* moleculares a partir do diagrama químico disponível e, ainda, a estimação das frações molares ou mássicas de cada constituinte. Na abordagem de modelagem composicional e cinética das reações de hidrocraqueamento, o modelo composicional da carga é definido preliminarmente, enquanto que a composição do produto hidrogenado é estabelecida no processo de estimação dos parâmetros cinéticos.

Neste Capítulo, inicialmente, algumas considerações preliminares são apresentadas sobre o vetor de caracterização disponível para a carga. Em seguida, uma metodologia de modelagem composicional para cargas pesadas é proposta, baseada no esquema utilizado de análises físico-químicas. E, finalmente, os principais aspectos relacionados com o ajuste matemático do modelo composicional são discutidos, incluindo a forma escolhida para ponderação de variáveis.

Destaca-se que as cargas do processo de hidrocraqueamento, conforme amplamente discutido no capítulo 2, já são profundamente hidrogenadas no estágio precedente de hidrotratamento, sendo que as três frações disponíveis para os estudos de modelagem composicional apresentados nessa tese são gasóleos pesados de vácuo hidrogenados.

3.2 – VETOR DE CARACTERIZAÇÃO DE CARGA

A caracterização experimental do gasóleo pesado de vácuo hidrogenado (GOPVH), carga do processo de Hidrocraqueamento, que é submetida às reações de hidrocraqueamento propriamente dita, é apresentada na Tabela 3.1. As análises físico-químicas disponíveis (51 variáveis respostas) somadas à metodologia de cálculo de distribuição de carbono (3 respostas) perfazem um total de 54 variáveis de caracterização. As variáveis analíticas podem ser divididas entre macropropriedades (densidade, índice de refração, viscosidade e curva de destilação) e composicionais (saturados e aromáticos por cromatografia em fluido supercrítico, tipos de carbono e hidrogênio por ressonância magnética nuclear, classes moleculares por espectrometria de massas, distribuição de poliaromáticos, teor de hidrogênio total por ressonância magnética nuclear).

Tabela 3.1 – Vetor Experimental de Caracterização do GOPVH

Nº	Análises Físico-Químicas	Nº de Respostas	Unidades	Ensaio
1	Densidade 20/4°C	1	---	ASTM D-4052-96
2	Índice de Refração a 20°C	1	---	ASTM D-1747-99
3	Temperaturas da destilação simulada.	9	°C	ASTM D-2887-03
4	Viscosidade cinemática a três temperaturas.	3	cSt	ASTM D-445-03
5	Poliaromáticos por UV (naftalenos, fenantrenos, benzofluorenos, pirenos, crisenos, benzopirenos).	6	% massa	Método Chevron
6	RMN de H1 e C13	9	% molar	Método CENPES baseado em Hasan *et al.*, 1983
7	SFC (Saturados, Mono, di, tri e poliaromáticos - c/ + de 4 anéis)	5	% massa	ASTM D-5186-03
8	Espectrometria de Massas (parafinas, mono, di, tri, tetra e pentanaftênico, alquilbenzenos, benzocicloparafinas, benzodicicloparafinas, naftalenos, di tri e tetra-aromáticos, etc.).	16	% massa ou % volume	Método Chevron baseado em Teeter, 1985
9	^{1}Hidrogênio por RMN de Baixa Ressolução	1	%m	Método CENPES baseado em Gautier e Quignard, 1995
Nº	**Método de Cálculo**	**Nº de Respostas**	**Unidades**	**Ensaio**
10	Carbonos Aromáticos, Naftênicos e Parafínicos por n.d.M.	3	% massa	ASTM D-3238-95

Obs.: ASTM – American Society for Testing and Materials. RMN = Ressonância Magnética Nuclear, SFC = Cromatografia em Fluido Supercrítico, UV = Ultravioleta.

Dentre as análises de caracterização composicional mais importantes, destacam-se a cromatografia em Fluido Supercrítico e a análise de Poliaromáticos Chevron. A primeira discrimina os compostos saturados (parafinas e naftênicos) dos hidrocarbonetos aromáticos,

ao passo que a segunda fornece informações mais específicas sobre os tipos de compostos aromáticos com dois ou mais anéis condensados.

Na determinação do modelo composicional da carga a distinção entre parafinas e naftênicos é realizada pela espectrometria de massas, que fornece também informações preciosas com relação à distribuição de mono, di, tri, tetra e pentanaftênicos. Esse ensaio analítico está implementado para amostras contendo hidrocarbonetos entre C12 e C36, com ponto de ebulição entre 175 e 565°C.

As informações sobre estrutura química fornecidas pela análise de ressonância magnética nuclear (RMN de H1 e C13) estão detalhadas na Tabela 3.2. Essa análise é importante na estimação dos teores de carbono e hidrogênio da amostra.

Tabela 3.2 – Definições da Análise de RMN

Resultados do RMN de H1 e C13	Comentários
Carbono Aromático = Carbono Insaturado	% Molar C olefínico e % molar C aromático.
Carbono Saturado	% Molar C parafínico, naftênico e de cadeia alifática ligada ao anel aromático.
Carbono Aromático, Alquila	% Molar C do anel aromático ligado a um grupo alquil denominado R > CH_3
Carbono Aromático, Hidrogênio	% Molar C do anel aromático ligado H (carbono não substituído).
Hidrogênio - Aromático	% Molar H ligado ao carbono aromático.
Hidrogênio - Saturado	% Molar H saturado ligado ao carbono saturado.
Relação Atômica C/H	Relação atômica entre carbono e hidrogênio.
Alcanos Lineares	% Molar de alcanos lineares c/ ou sem ramificação, incluindo cadeias laterais de naftênicos e aromáticos.
Tamanho Médio dos Alcanos Lineares	Ponderação molar do nº de carbonos dos alcanos lineares, incluindo cadeias laterais de naftênicos e aromáticos..

O método de cálculo n.d.M. (ver Tabela 3.1) é assim denominado porque requer três propriedades físicas, a saber: o índice de refração a 20°C (n_{20}), a densidade a 20°C (d_{20}) e a massa molecular, além do teor de enxofre que não deve exceder 2%m. Esse é um dos mais antigos métodos para prever composição de frações de petróleo (1951) e foi incluído no manual da *American Society for Testing and Materials* – ASTM. A metodologia calcula os teores em percentagem de carbono parafiníco (Cp), aromático (Ca) e naftênico (Cn). A aplicabilidade do método se restringe às frações mais pesadas do que a gasolina ou com massa molecular superior a 200g/mol. Adicionalmente, o método deve ser usado para correntes em que a soma dos teores de carbono aromático e naftênico seja inferior a 75%, sendo que a

percentagem de carbono aromático não deve ser superior a 1,5 vezes o teor de carbono naftênico.

Riazi (2005) avaliou o método n.d.M. para 70 frações de petróleo com massa molecular entre 230 e 570g/mol, utilizando dados experimentais de composição de parafinas, aromáticos e naftênicos, sendo que os desvios absolutos médios encontrados foram bastante satisfatórios, da ordem de 0,064%, 0,086% e 0,059% para carbonos parafínicos, naftênicos e aromáticos, respectivamente. Infelizmente, as cargas de HCC oriundas de petróleos pesados normalmente não se enquadram nas exigências de aplicabilidade do método.

3.3 – METODOLOGIA EMPREGADA

A modelagem composicional de frações de petróleo abrange a escolha de compostos típicos capazes de representar os cortes em termos de suas propriedades, além da proposição de modelos para estimar tais propriedades.

A identificação da composição molecular das frações mais pesadas do petróleo é impossível, devido ao enorme elenco de componentes presentes, apesar dos avanços na área de métodos analíticos. Assim, o estudo cinético de todas as reações prováveis de sistemas complexos como o do processo de Hidrocraqueamento (HCC) é inviável. Entretanto, diante da necessidade de se desenvolver uma estratégia de modelagem com base em uma representação composicional, torna-se necessário estabelecer um nível de detalhamento molecular, que seja consistente com as capacidades analíticas dos métodos de caracterização de cargas e produtos utilizados.

Para permitir a caracterização da carga e um modelo eficiente para o HCC, os compostos escolhidos devem ser identificáveis por observações experimentais e devem cobrir o espectro de grupos funcionais reativos mais relevantes para as transformações químicas do HCC.

O procedimento adotado na modelagem composicional consiste na escolha de um conjunto de substâncias, aqui denominadas ancestrais, que são utilizadas na definição de todos os compostos do modelo, denominados *lumps* moleculares. Na modelagem do gasóleo pesado de vácuo hidrogenado (GOPVH), a escolha dos ancestrais foi feita de forma que as seguintes classes moleculares estivessem representadas: parafinas, naftênicos e aromáticos. Além dos *lumps* moleculares gerados a partir dos ancestrais, também foi considerado o hidrogênio.

Para a carga de gasóleo pesado de vácuo hidrogenado (GOPVH), foi proposto um modelo composicional que consiste em um elenco discreto mínimo de 39 *lumps* moleculares,

gerados a partir de ancestrais específicos, com 5 ramificações alquílicas diferentes ($R_1(x)$, $R_2(x)$, $R_3(x)$, $R_4(x)$ e $R_5(x)$) a serem estimadas no processo de reconciliação dos dados. A seguir encontra-se a descrição da origem dos 39 *lumps* moleculares.

As Figuras 3.1a e 3.1b mostram os principais *lumps* moleculares com seus respectivos ancestrais para o modelo composicional proposto. Por exemplo, para as parafinas (ver Figura 3.1a) foram selecionados dois ancestrais, a saber: um de cadeia linear (C24) e outro monoramificado (C12). Estes ancestrais receberam ambos a ramificação $R_1(x)$. Os *lumps moleculares* de aromáticos propostos são: benzenos com $R_5(x)$, naftalenos com $R_2(x)$, fenantrenos, pirenos e benzopirenos com $R_3(x)$, crisenos e benzofluorenos com $R_4(x)$. Nesse caso, o número de ramificações foi limitado em cinco para conter o crescimento do número de *lumps* e de reações da rede.

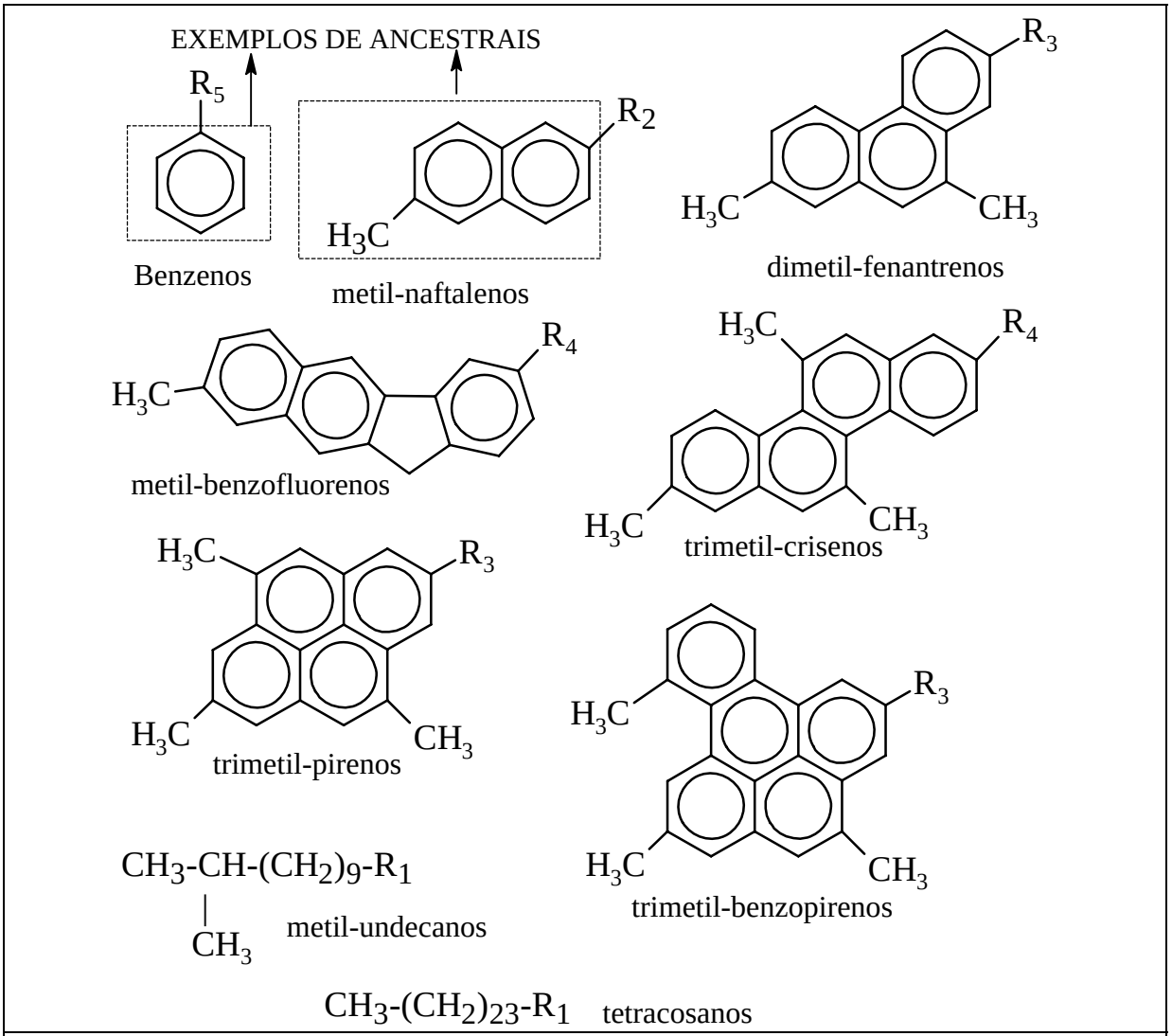


Figura 3.1a – *Lumps* de Aromáticos e Parafinas do Modelo Composicional Proposto

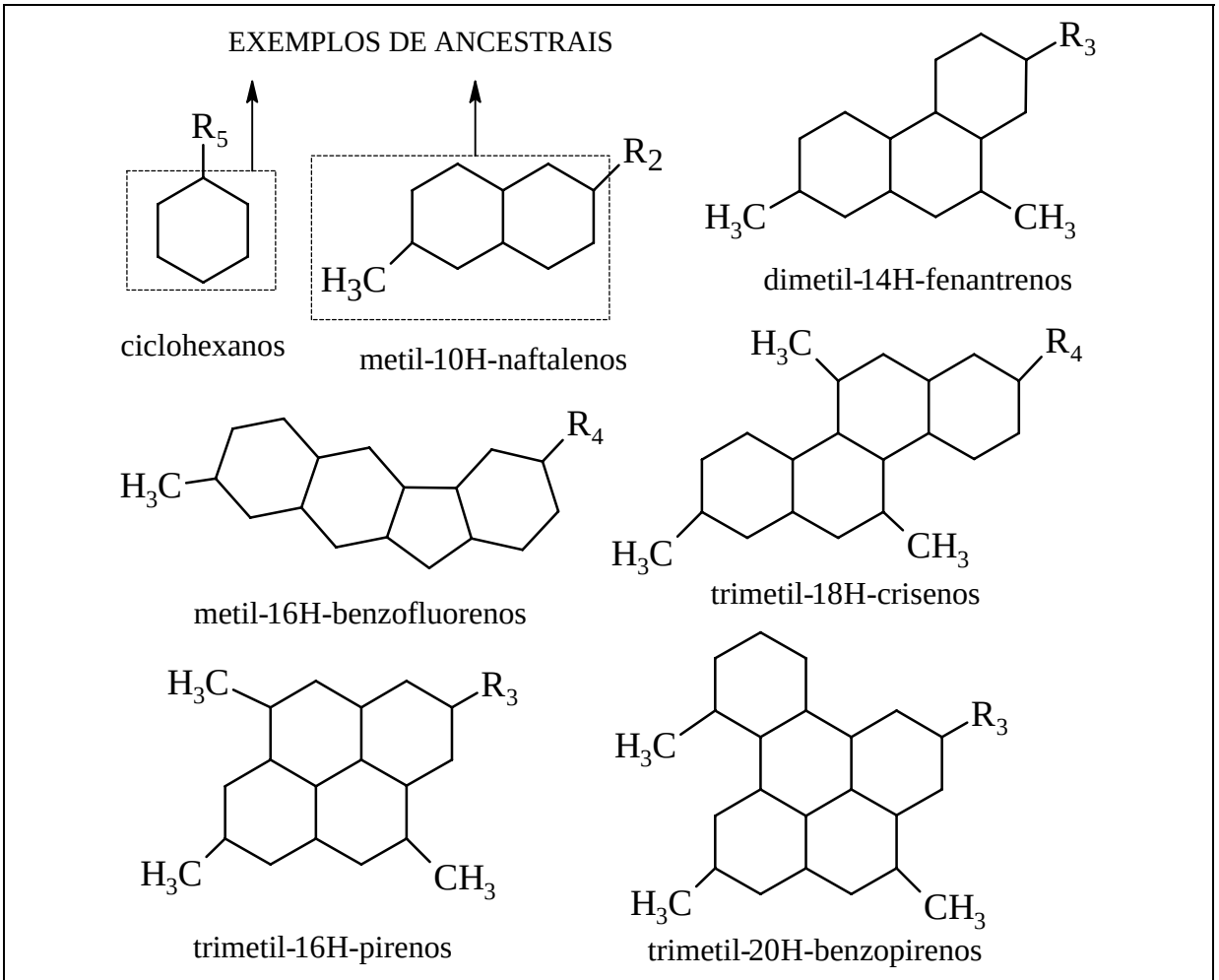


Figura 3.1b – *Lumps* de Naftênicos do Modelo Composicional Proposto

Os *lumps* naftênicos (ver Figura 3.1b) são provenientes das estruturas formadas das saturações completas dos *lumps* aromáticos (ver Figura 3.1a). De fato, os naftênicos estão presentes originalmente na fração de petróleo, mas também são formados no hidrotratamento (HDT) da corrente, processo que antecede o hidrocraqueamento.

No modelo composicional também foram considerados os *lumps* derivados das saturações parciais dos aromáticos (ver Figuras 3.1c e 3.1d), que também podem ser produtos de HDT. Assim, dentre os aromáticos parcialmente saturados tem-se: um *lump* formado de metil-naftalenos, dois *lump*s formados de dimetil-fenantrenos, dois *lump*s de metil-benzofluorenos, três *lump*s de trimetil-crisenos, três *lump*s de trimetil-pirenos e quatro *lumps* de trimetil-benzopirenos. Até então, as considerações apresentadas geram um elenco de 31 *lumps* moleculares de hidrocarbonetos, são eles: 2 *lumps* para parafinas, 7 *lumps* para aromáticos, 7 *lumps* para naftênicos e 15 *lumps* para aromáticos parcialmente saturados.

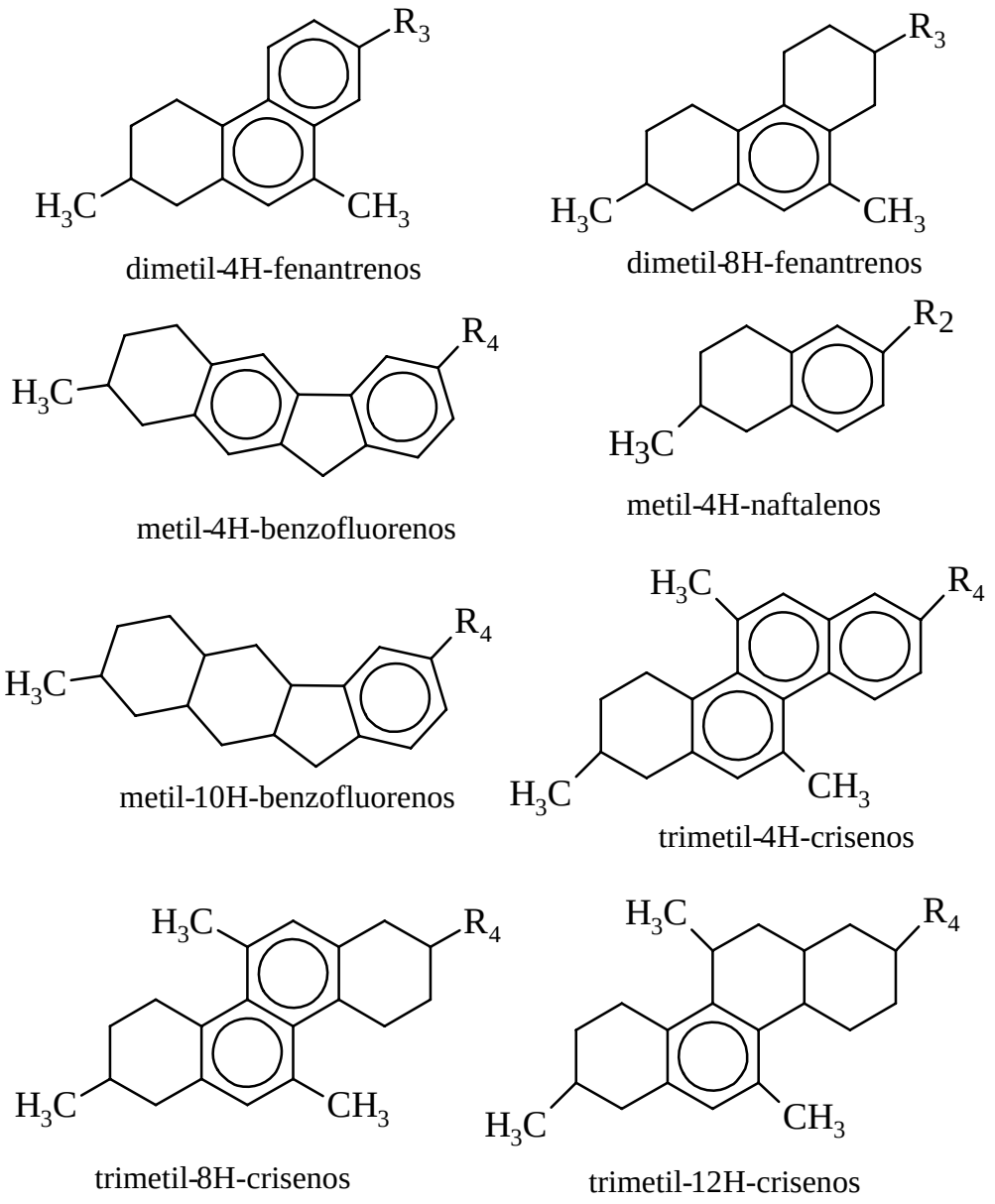


Figura 3.1c – *Lumps* de Aromáticos Parcialmente Hidrogenados do Modelo Composicional Proposto – Parte 1

No processo de hidrocraqueamento (HCC), as classes de compostos contendo heteroátomos (basicamente S, N e O) não necessitam serem consideradas, pois esses elementos foram removidos no hidrotratamento (HDT) realizado preliminarmente. Todavia, os produtos gerados na etapa de HDT a partir dessas substâncias devem ser representados no modelo composicional da carga de HCC.

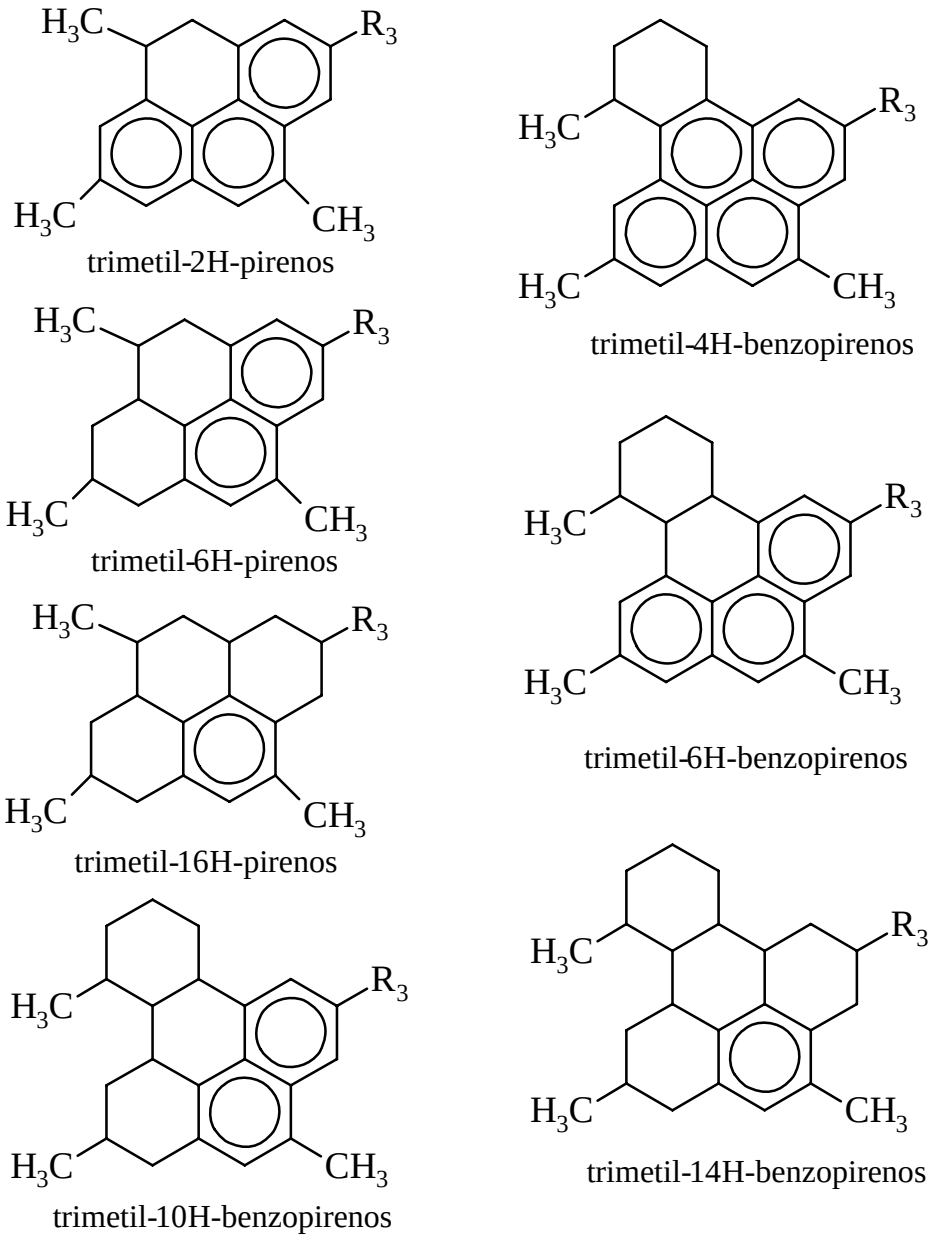


Figura 3.1d – *Lumps* de Aromáticos Parcialmente Hidrogenados do Modelo Composicional Proposto - Parte 2

Dentre os compostos sulfurados mais comuns presentes em frações pesadas como a de gasóleo pesado de vácuo, podemos citar o benzotiofeno, dibenzotiofeno e benzonaftotiofeno, ao passo que para representar os compostos nitrogenados podemos identificar a quinolina, carbazol e benzocarbazol (ver Anexo I). Os hidrocarbonetos provenientes das reações de hidrodessulfurização (HDS) e hidrodesnitrogenação (HDN) desses compostos estão apresentados na Figura 3.2 e foram considerados na formação do elenco de *lumps*.

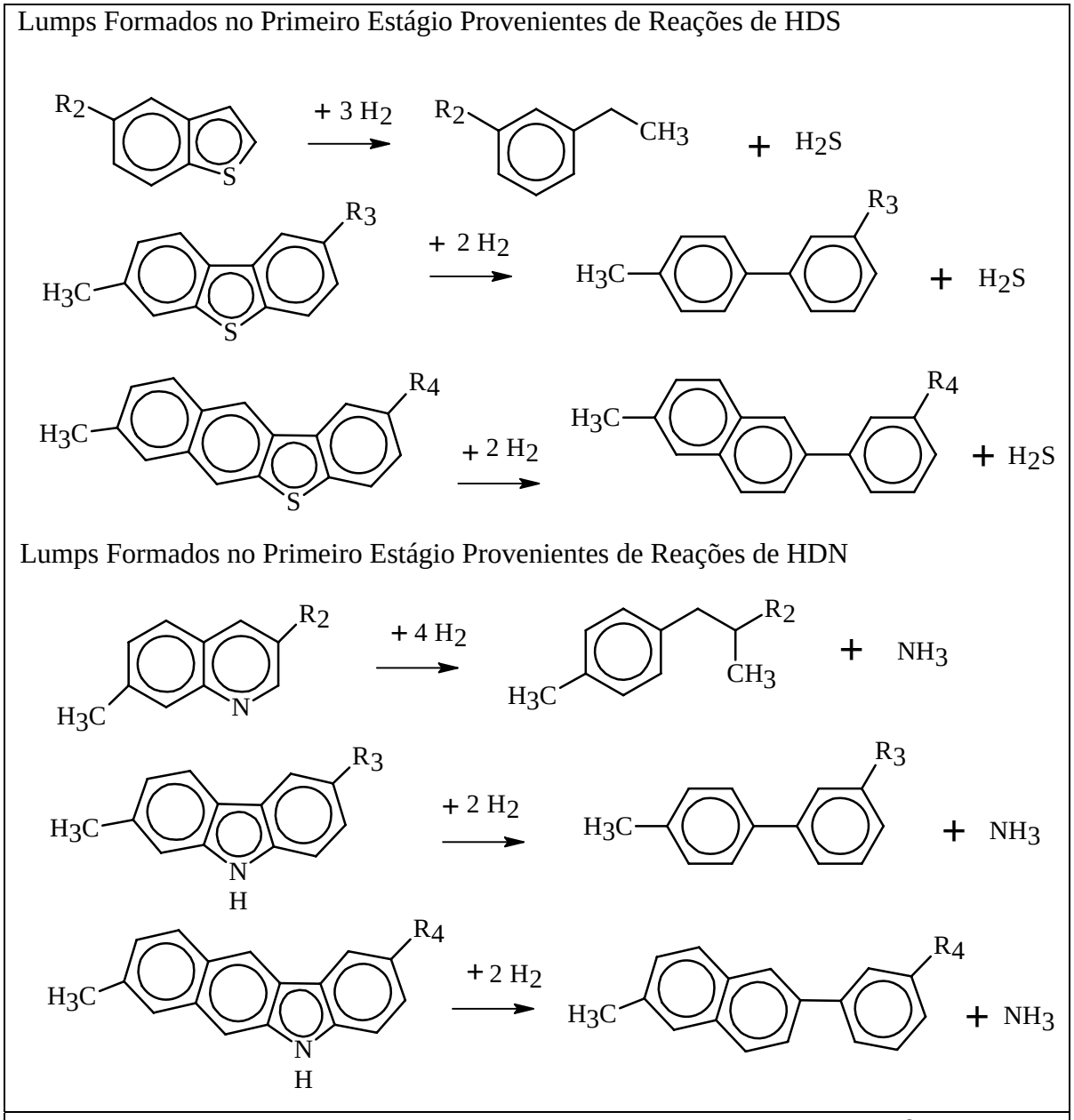


Figura 3.2 – *Lumps* Gerados no HDT a partir de Nitrogenados e Sulfurados

Os compostos sulfurados e nitrogenados com mesmo número de anéis dos compostos aromáticos foram projetados com o mesmo tamanho de cadeia lateral, dessa forma é possível reduzir o número de *lumps* moleculares. As novas exposições feitas geram mais quatro tipos de aromáticos, a saber: dois *lumps* de benzenos com $R_2(x)$, um *lump* de fenil-benzenos com $R_3(x)$ e um *lump* fenil-naftalenos com $R_4(x)$ (ver Figura 3.2). Considerando-se um *lump* naftênico oriundo da hidrogenação de um dos *lumps* de benzenos e três *lumps* naftênicos formados do fenil-naftalenos com $R_4(x)$, tem-se um total de 8 novos *lumps*. Estes 8 *lumps* somados aos 31 mencionados anteriormente, compõem um total de 39 *lumps* de hidrocarbonetos para representar o GOPVH.

Os compostos provenientes das reações de hidrodesoxigenação (HDO) foram desprezados, pois o teor de oxigenados é baixo e normalmente as reações de HDO não recebem acompanhamento específico, especialmente devido às deficiências dos métodos analíticos disponíveis.

Na definição das estruturas moleculares apresentadas nas Figuras 3.1a, 3.1b e 3.2, foram aplicadas as regras para substituição alquílica em moléculas poliaromáticas e/ou polinaftênicas, sugeridas por Quann e Jaffe (1996). A forma de ocorrência proposta é uma cadeia saturada longa, não ramificada, ligada a um dos anéis periféricos e um grupo fixo $–CH_3$ por anel. A posição do $–CH_3$ em um anel é arbitrária, já que não faz diferença com respeito à maioria dos métodos existentes de contribuição de grupos. Para estruturas parafínicas a lei de crescimento de massa molecular foi orientada para formação de estrutura linear não ramificada a partir dos ancestrais. No modelo composicional, os comprimentos das 5 ramificações ($R_1(x)$, $R_2(x)$, $R_3(x)$, $R_4(x)$ e $R_5(x)$), que afetam todos os *lumps*, são estimados no processo de reconciliação de cargas.

Conforme mencionado anteriormente, as classes de aromáticos selecionadas para representar o conteúdo de aromáticos totais no gasóleo pesado de vácuo são monoaromáticos (*lumps* de benzenos), diaromáticos (*lump* de naftalenos), triaromáticos (*lumps* de fenil-naftalenos, fenantrenos e benzofluorenos), tetra-aromáticos (*lumps* de crisenos e pirenos) e penta-aromáticos (*lump* de benzopirenos). Os aromáticos condensados com mais de 5 anéis não foram considerados na seleção dos *lumps* da classe de aromáticos. Tendo em vista esse fato, o conteúdo de poliaromáticos com mais de 5 anéis, que são identificados pela análise de espectrometria de massas e poliaromáticos Chevron (por exemplo: o *lump* de perilenos), é somado ao teor de penta-aromáticos, representado pelos benzopirenos. E, finalmente, os demais aromáticos com 4 anéis identificados por espectrometria de massas e por poliaromáticos Chevron, tais como benzoantracenos e benzofenantrenos, são considerados como crisenos.

A modelagem composicional da carga foi baseada no método de contribuição de grupos de Joback-Reid (Poling et al., 2000). Para cada substância ancestral, foi montado um vetor que corresponde à freqüência de cada um dos grupos Joback-Reid (JR), dando origem a uma matriz caracterizadora de ancestrais, de dimensões [(41 grupos funcionais) x (número de ancestrais)]. O Anexo II apresenta os 41 grupos JR. É importante ressaltar que com o modelo composicional proposto para o gasóleo pesado de vácuo hidrogenado, são utilizados apenas 8 grupos relacionados com as *lumps* presentes no GOPVH (J1, J2, J3, J4, J11, J12, J14 e J15), as posições referentes aos demais grupos fucionais ficam zeradas.

As equações para os cálculos dos caracterizadores do gasóleo pesado de vácuo hidrogenado, a partir do modelo composicional proposto são apresentadas no Anexo III. Ao utilizar-se um método como o de JR para calcular as propriedades das substâncias puras (temperatura de ebulição e propriedades críticas), é possível aplicar-se os valores obtidos às correlações disponíveis na literatura para o cálculo de outras propriedades mais complexas como densidade, viscosidade e propriedades termodinâmicas em geral. Porém, os modelos mencionados foram avaliados com dados experimentais de compostos puros obtidos na literatura, sendo que modificações foram realizadas e estão apresentadas no Capítulo 4. Os modelos modificados foram utilizados nos cálculos dos caracterizadores da carga relacionados com as macropropriedades (densidade, viscosidade e curva de destilação).

Dentre os modelos de propriedades utilizados, uma ressalva deve ser feita ao modelo de índice de refração. A relação entre o índice de refração e a densidade de hidrocarbonetos de séries homólogas é linear. Por exemplo, para n-parafinas na faixa de C5-C45 a equação é: $n_{20} = 1{,}0335 + 0{,}516d_{20}$ (onde: n_{20} é o índice de refração e d_{20} é a densidade, ambos a 20°C), com $R^2 = 0{,}9998$. Outros hidrocarbonetos possuem uma relação similar, mas variações ocorrem nos valores dos interceptos. Assim, o intercepto é mais alto para aromáticos e mais baixo para naftênicos, enquanto que parafinas têm valores intermediários (Riazi, 2005). Nesse trabalho, o índice de refração foi calculado através de uma correlação linear com a densidade obtida com banco de dados da PETROBRAS.

3.4 – AJUSTE DO MODELO COMPOSICIONAL

O processo de ajuste do modelo composicional, também denominado reconciliação de dados da carga de HCC (gasóleo pesado de vácuo hidrogenado - GOPVH), foi realizado através de regressão não-linear de parâmetros ($\underline{\hat{\theta}}$) do modelo composicional da carga, via minimização da norma da diferença entre os caracterizadores estimados ($\underline{V}(\underline{\hat{\theta}})$) e seus correspondentes experimentais ($\underline{E}$), que foram definidos na seção 3.2. Este procedimento permite modelar física e quimicamente a carga do reator de HCC. Somente a partir da obtenção do modelo composicional da carga é que a modelagem reacional, propriamente dita, pode ser implementada.

Durante a otimização, os parâmetros ($\underline{\hat{\theta}}$) referentes à composição molar dos *lumps* moleculares e aos tamanhos de cadeia lateral ($R_1(x)$, $R_2(x)$, $R_3(x)$, $R_4(x)$ e $R_5(x)$) são ajustados. A função objetivo (FOB) a ser minimizada é definida pela soma de quadrados

ponderados dos desvios absolutos entre os valores experimentais ($\underline{E}$) e estimados ($\underline{V}(\hat{\underline{\theta}})$), como mostram as equações abaixo:

$$FOB = \frac{1}{2}(\underline{V}(\hat{\underline{\theta}}) - \underline{E})^t \cdot \underline{\underline{WRESP}} \cdot (\underline{V}(\hat{\underline{\theta}}) - \underline{E}) \tag{3.1}$$

$$\underline{\underline{WRESP}} = \text{diag}\left[\frac{1}{(\underline{E} \bullet \underline{DP}\%/100)^2}\right] \tag{3.2}$$

Onde:

$\underline{V}(\hat{\underline{\theta}})$: Vetor de caracterizadores estimados a partir dos modelos;

$\underline{E}$: Vetor de caracterizadores experimentais;

$\underline{\underline{WRESP}}$: é matriz diagonal de ponderação de respostas (propriedades), sendo proporcional à inversa da matriz de variâncias e covariâncias do vetor de caracterização experimental (admite-se que valores de caracterização são estatisticamente independentes);

$\underline{DP}$%: é a estimativa dos desvios padrão percentuais de valores experimentais, agindo como o inverso de ponderadores (pesos) para os caracterizadores, isto é, para um dado caracterizador quanto maior o seu peso, menor o seu valor de DP%;

O símbolo $\bullet$ representa multiplicação entre posições correspondentes de vetores.

Os valores de $\underline{DP}$% são atribuídos de forma que o modelo priorize a minimização dos desvios de propriedades com menor grau de incerteza. Quanto menor o valor do desvio padrão percentual para uma determinada propriedade, maior a importância dada ao referido caracterizador durante o processo de reconciliação, isto é, maior o peso envolvido. Desta forma, os caracterizadores com maior precisão em sua determinação experimental ou de maior importância na especificação do gasóleo pesado de vácuo hidrogenado podem ser priorizados, através de valores de DP% pequenos.

A Tabela 3.3 apresenta os valores de $\underline{DP}$% utilizados para os caracterizadores da carga no processo de reconciliação. Um aspecto importante, levado em consideração na definição destes valores, é a confiabilidade nos modelos de estimação de propriedades. Deste modo, variáveis calculadas com modelos de menor grau de confiabilidade recebem menor peso, isto é, maior DP%, por exemplo: viscosidade cinemática. Esse procedimento foi mantido mesmo depois das modificações realizadas nos modelos de propriedades JR originais. As análises mais importantes (isto é, com menores valores de DP%) dentre as macropropriedades são a densidade e a curva de destilação, ao passo que dentre as composicionais destaca-se a cromatografia em fluido supercrítico.

Tabela 3.3 – DP% dos Caracterizadores no Processo de Reconciliação de Carga

Caracterizadores	DP%	Caracterizadores	DP%
Densidade 20/4°C	0,03	Viscosidade a 40°C	50
Índice de Refração a 20°C	10	Viscosidade a 60°C	50
H por RMN	1	Viscosidade a 100°C	50
Destilação Simulada		RMN	
PIE	0,5	Carbono Aromático	1
T 5%	0,5	Carbono Saturado	1
T 10%	0,5	Carbono Aromático, Alquila	50
T 30%	0,5	Carbono Aromático, Hidrogênio	2
T 50%	0,5	Hidrogênio - Aromático	2
T 70%	0,5	Hidrogênio - Saturado	2
T 90%	0,5	Relação Atômica C/H	10
T 95%	0,5	Alcanos Lineares	50
PFE	0,5	Tamanho Médio dos Alcanos Lineares	10
Aromáticos por UV		EM	
Naftalenos	5	parafinas	5
Fenantrenos	5	Mononaftênicos	5
Benzofluorenos	5	Dinaftênicos	5
Crisenos	5	Trinaftênicos	5
Pirenos	5	Tetranaftênicos	5
Benzopirenos	5	Pentanaftênicos	5
SFC		Alquilbenzenos	5
Saturados	1	Benzocicloparafinas	5
Monoaromáticos	1	Benzodicicloparafinas	5
Diaromáticos	1	Naftalenos	10
Triaromáticos	1	Diaromáticos (C_nH_{2n-14})	10
Poliaromáticos	1	Diaromáticos (C_nH_{2n-16})	10
Carbono por n.d.M.		Triaromáticos (C_nH_{2n-18})	10
Carbono Parafínico	50	Triaromáticos (C_nH_{2n-22})	10
Carbono Aromático	50	Tetra-aromáticos (C_nH_{2n-24})	10
Carbono Naftênico	50	Tetra-aromáticos (C_nH_{2n-28})	10
		Massa Total	0,01

Adicionalmente às respostas relativas ao vetor de caracterização experimental do óleo, criou-se um caracterizador artificial - massa total – com o objetivo de obrigar o ajuste de número de moles dos *lumps* moleculares a respeitar a base de 100g de óleo. Este caracterizador é o que recebe a maior ponderação (menor DP%), conforme indicado na Tabela 3.3. Cabe dizer que ele poderia ser substituído por uma restrição de igualdade.

No processo de otimização, foi empregado o algoritmo SIMPLEX Nelder-Mead (Reklaitis *et al.*, 1983), disponível no *Toolbox* de otimização do MATLAB 6.5 (The

MathWorks Inc.). O problema de otimização do ajuste do modelo composicional pode ser descrito conforme a seguinte equação:

$$\underset{\{\underline{\theta}_L \le \underline{\hat{\theta}} \le \underline{\theta}_U\}}{\text{MIN}} \quad \text{FOB}\left(\underline{\hat{\theta}}\right) = \underset{\{\underline{\theta}_L \le \underline{\hat{\theta}} \le \underline{\theta}_U\}}{\text{MIN}} \left(\frac{1}{2}(\underline{V}\left(\underline{\hat{\theta}}\right) - \underline{E})^t \cdot \underline{\underline{\text{WRESP}}} \cdot (\underline{V}\left(\underline{\hat{\theta}}\right) - \underline{E})\right) \tag{3.3}$$

A imposição dos limites no espaço de busca de $\underline{\hat{\theta}}$ é implementada pela equação abaixo:

$$\underline{\hat{\theta}} = \underline{\theta}_L + \left(\underline{\theta}_U - \underline{\theta}_L\right) \bullet \left(\frac{\underline{\eta} \bullet \underline{\eta}}{1 + \underline{\eta} \bullet \underline{\eta}}\right) \tag{3.4}$$

Onde:

$\underline{\eta}$ é o verdadeiro vetor de busca irrestrita para aplicações do método SIMPLEX. O tamanho de $\underline{\eta}$ é idêntico ao de $\underline{\hat{\theta}}$.

O símbolo $\bullet$ e a divisão na equação 3.3 representam, respectivamente, multiplicação e divisão entre posições correspondentes de vetores.

A Figura 3.3 mostra um desenho esquemático do processo de ajuste do modelo composicional. A partir da definição dos componentes do modelo composicional, o vetor de freqüência de grupos de Joback-Reid do ancestral (i,0) ($\underline{J}$(i,0)) é calculado. Além disso, os dados de entrada do algoritmo são: (i) uma estimativa inicial da composição do óleo, incluindo os parâmetros relativos aos moles de cada *lump* molecular por 100g de óleo e o comprimento das cinco ramificações (R_1(x), R_2(x), R_3(x), R_4(x) e R_5(x)); (ii) as restrições sobre os parâmetros composicionais, por exemplo, limite inferior θ_L = 0 e limite superior θ_U = 0,5 para as quantidades molares e limite inferior θ_L = 0 e limite superior θ_U = 20 para as ramificações e (iii) os valores de DP% para ponderação das respostas. Assim, o vetor de caracterização do óleo é calculado a partir dos modelos que estão apresentados no Capítulo 4 e das equações apresentadas no Anexo III, relativas aos cálculos de Caracterizadores da Fração de Petróleo. Os parâmetros são estimados buscando minimizar a função FOB conforme descrito anteriormente. A mudança dos valores das ramificações leva à necessidade de corrigir os valores do vetor $\underline{J}$(i,0) para cada *lump* (i,x) em cada iteração.

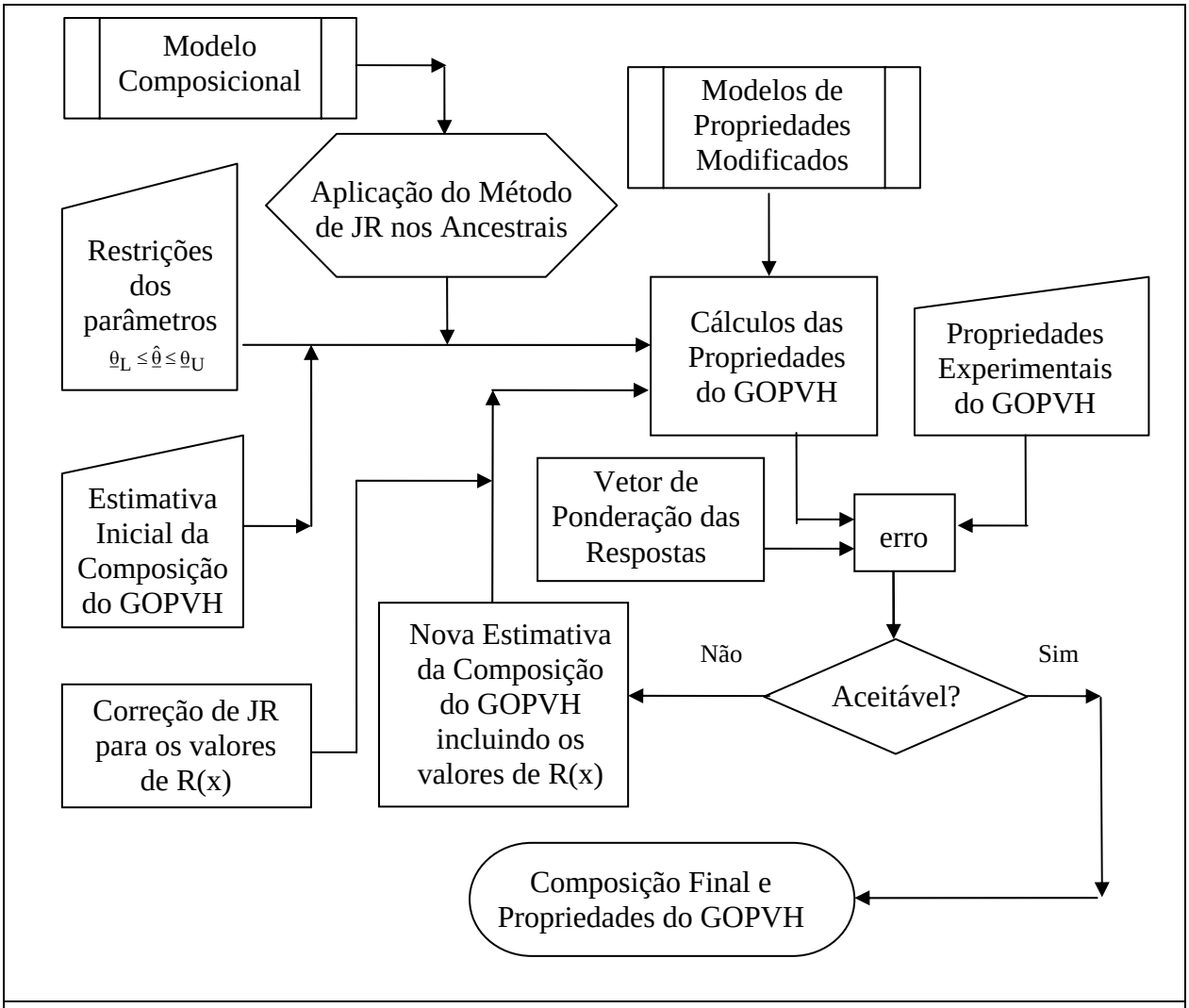


Figura 3.3 – Fluxograma Esquemático do Processo de Reconciliação da Carga

3.5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nessa tese um modelo composicional é proposto para a modelagem de gasóleo pesado de vácuo hidrogenado, carga do processo de hidrocraqueamento. O elenco mínimo de *lumps* é constituído de 39 móleculas distribuídas entre aromáticos, naftênicos e parafinas. O modelo prevê 5 tipos de ramificações lineares ($R_1(x)$, $R_2(x)$, $R_3(x)$, $R_4(x)$ e $R_5(x)$) de acordo com a estrutura molecular, totalizando um mínimo de 44 parâmetros a serem estimados. Os *lumps* de parafinas são gerados por dois ancestrais: um composto de cadeia linear e outro monoramificado, ambos com ramificação $R_1(x)$. As substâncias aromáticas são modeladas pelos monoaromáticos (*lumps* de benzenos com $R_2(x)$ e $R_5(x)$), diaromáticos (*lumps* de naftalenos com $R_2(x)$ e fenil-benzenos com $R_3(x)$), triaromáticos (*lumps* de fenil-naftalenos com $R_4(x)$, fenantrenos com $R_3(x)$ e benzofluorenos com $R_4(x)$), tetra-aromáticos (*lumps* de crisenos com $R_4(x)$ e pirenos com $R_3(x)$) e penta-aromáticos (*lump* de benzopirenos com

$R_3(x)$). Os produtos de saturação parcial e completa das *lumps* de aromáticos constituem os demais *lumps* presentes.

A modelagem composicional da carga foi baseada no método de contribuição de grupos de Joback-Reid – JR (Poling et al., 2000). Os modelos de temperatura de ebulição e propriedades críticas de JR, bem como os métodos de densidade de Rackett e de viscosidade cinemática de Orbey-Sandler foram analisados e modificados, sendo que os resultados estão no Capítulo 4. As metodologias modificadas para a estimativa das propriedades mencionadas foram utilizadas, juntamente com os demais cálculos composicionais apresentados no Anexo III, na determinação do vetor de caracterização do óleo.

O vetor experimental da carga contém 55 respostas, englobando as macropropriedades (densidade, viscosidades e curva de destilação), as variáveis composicionais (espectrometria de massas, cromatografia em fluido supercrítico, ressonância magnética nuclear, etc.) e um caracterizador artificial para fixar a massa total de 100g de óleo. O processo de reconciliação de dados da carga de HCC foi realizado através de regressão não-linear de parâmetros ($\underline{\hat{\theta}}$) do modelo composicional da carga, buscando minimizar a norma da diferença entre os caracterizadores estimados ($\underline{V}(\underline{\hat{\theta}})$) e seus correspondentes experimentais ($\underline{E}$), ou seja, a soma de quadrados ponderados dos resíduos do modelo. No processo de otimização foi empregado o algoritmo SIMPLEX Nelder-Mead (Reklaitis *et al.*, 1983), disponível no *Toolbox* de otimização do MATLAB 6.5, após transformação das variáveis de busca para imposição dos limites inferiores e superiores no espaço de busca.

4 – AS MODIFICAÇÕES PROPOSTAS PARA OS MODELOS DE PROPRIEDADES

4.1 – INTRODUÇÃO

O método de contribuição de grupos denominado Joback e Reid, escolhido para o cálculo de propriedades da fração de petróleo a partir do seu modelo composicional, é analisado neste Capítulo. Inicialmente, os modelos originais de propriedades (temperatura normal de ebulição e de propriedades críticas) são apresentados. Em seguida, o desempenho preditivo de cada um dos modelos citados foi avaliado com dados experimentais para compostos puros obtidos de literatura. As metodologias foram modificadas, visando à melhoria da qualidade de estimação dos modelos para o universo do hidrocraqueamento.

Posteriormente, o método de Rackett para cálculo de densidade foi analisado com dados de literatura e de um *software* comercial, a partir dos novos modelos ajustados para o cálculo das propriedades termodinâmicas mencionadas anteriomente. A partir disto, uma modificação foi proposta para o método de Rackett. E, por último, o método de Orbey-Sandler para viscosidade cinemática foi avaliado e adaptado com banco de dados da PETROBRAS. As etapas referentes às avaliações e às modificações dos métodos são sucintamente apresentadas neste Capítulo.

4.2 – OS MODELOS ORIGINAIS

4.2.1 – TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO E PROPRIEDADES CRÍTICAS

O método de contribuição de grupo de Joback e Reid fornece expressões para o cálculo de diversas propriedades (Poling, 2000). Neste método, a molécula é representada pelo vetor $\underline{J}$ de freqüência de grupos funcionais. Na notação utilizada para representação dos modelos, os vetores $\underline{\Delta}^{(T_b)}$, $\underline{\Delta}^{(T_c)}$ e $\underline{\Delta}^{(P_c)}$ contêm as contribuições específicas para as propriedades temperatura normal de ebulição (T_b), temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c), respectivamente. Assim, a temperatura normal de ebulição (Tb, K) do *lump* molecular *i* é calculada por:

$$T_b(i) = 198 + \underline{\Delta}^{(T_b)^t} * \underline{J}(i) \tag{4.1}$$

A temperatura crítica (Tc, K) do *lump* molecular *i* é dada pela expressão abaixo:

$$T_c(i) = T_b(i) * \left[0{,}584 + 0{,}965 * A - A^2\right]^{-1} \tag{4.2}$$

Onde: $A = \underline{\Delta}^{(T_c)^t} * \underline{J}(i)$.

A pressão crítica (Pc, bar) do *lump* molecular *i* é obtida pela equação abaixo:

$$P_c(i) = \left[0{,}113 + 0{,}0032 * \left(\underline{q}_{at}^{t} * \underline{J}(i)\right) - \underline{\Delta}^{(P_c)^t} * \underline{J}(i)\right]^{-2} \tag{4.3}$$

Onde: $\underline{q}_{at}$ é o vetor (41 x 1) de número de átomos dos grupos JR.

Os valores de $\underline{\Delta}^{(T_b)}$, $\underline{\Delta}^{(T_c)}$ e $\underline{\Delta}^{(P_c)}$ para o cálculo das propriedades acima são apresentadas no Anexo II.

4.2.2 – DENSIDADE E VISCOSIDADE CINEMÁTICA

As propriedades densidade relativa e viscosidade cinemática são estimadas com correlações para líquidos saturados em coordenadas T (temperatura em K) e C_i (i=1,2,..,nc), onde C_i representa o número de moles presentes do *lump* molecular i. Estas propriedades são estimadas pelos métodos de Rackett e Orbey-Sandler descritos a seguir.

O volume da mistura (VT, cm^3) é calculado pelo método de Rackett, considerando-se que a fração de petróleo apresenta comportamento de solução ideal. Para isso, utilizou-se a seguinte expressão:

$$VT = R * \sum_{i=1}^{nc} \frac{C_i * T_c(i) * ZRA(i)^{\left[1+\left(1-\frac{T}{T_c(i)}\right)^{\frac{2}{7}}\right]}}{P_c(i)} \tag{4.4}$$

Onde: T é a temperatura da fração de petróleo (K) e R= 83,14 bar.cm^3/(mol.K).

ZRA(i) é dado pela seguinte expressão:

$$ZRA(i) = 0{,}29056 - 0{,}08775 * \varpi(i) \tag{4.5}$$

O fator acêntrico do *lump* molecular i (ϖ_i) pode ser determinado pela expressão de Edmister:

$$\varpi(i) = \frac{3}{7} * \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) * \log\left(\frac{P_c(i)}{1{,}01325027}\right) - 1, \qquad \text{onde: } \theta = \frac{T_b(i)}{T_c(i)} \tag{4.6}$$

A equação de Lee-Kesler também pode ser utilizada na estimativa do fator acêntrico (ϖ_i):

$$\varpi(i) = \frac{\alpha}{\beta}$$

$$\alpha = -\log\left(P_c(i) * 0{,}98692327\right) - 5{,}92714 + 6{,}09648\,\theta^{-1} + 1{,}28862 * \log\theta - 0{,}169347\,\theta^{6}$$

$$\beta = 15{,}2518 - 15{,}6875\,\theta^{-1} - 13{,}4721\log\theta + 0{,}43577\,\theta^{6}$$

$$\theta = \frac{T_b(i)}{T_c(i)} \tag{4.7}$$

Onde:

Tb(i) é temperatura normal de ebulição (K) do *lump* molecular i; Tc(i) é temperatura crítica (K) do *lump* molecular i e Pc(i) é pressão crítica (bar) do *lump* molecular i.

Riazi (2005) recomenda o método de Lee-Kesler para hidrocarbonetos com massa molecular entre 70 e 300g/mol e ressalta que esse método é mais preciso do que a equação de Edmister. Entretanto, informações dadas pelos autores mostram que para moléculas com menos de 20 átomos de carbono dentre as classes de n-alquil-benzenos e n-alquil-naftênicos, os resultados das duas equações são semelhantes.

Depois de calculado o volume total da fração a densidade da mistura foi estimada por:

$$\rho = \frac{MT}{VT * \rho_{H_2O}} \tag{4.8}$$

Onde: MT é massa total da mistura e ρ_{H_2O} é a densidade da água a 4ºC (g/cm^3).

A viscosidade cinemática da fração de petróleo é calculada pelo método de Orbey-Sandler. O cálculo inicial é o da viscosidade dinâmica (cP):

$$\mu = \mu_0 * \mu_R^{\,K} \tag{4.9}$$

Onde:

$$\mu_0 = 0{,}225 \text{ cP}$$

$$\mu_R = \exp\left[-1{,}6866 + 1{,}4010 * \left(\frac{T_b^{MIX}}{T}\right) + 0{,}2406 * \left(\frac{T_b^{MIX}}{T}\right)^2\right] \tag{4.10}$$

$$K = 0{,}143 + 0{,}00463 * T_b^{MIX} - 0{,}00000405 * \left(T_b^{MIX}\right)^2 \tag{4.11}$$

$$T_b^{MIX} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{nc} Ci * \left(T_b(i)\right)^3}{\sum_{i=1}^{nc} Ci} \right]^{\frac{1}{3}} \tag{4.12}$$

O método de Orbey-Sandler fornece a seguinte expressão para o cálculo da densidade:

$$\rho^{OS} = \frac{MM^{OS}}{\overline{V}^{OS}} \tag{4.13}$$

Onde:

$$MM^{OS} = 28{,}173 + 28{,}173 + 2{,}7173 * 10^{-5} * \left(T_b^{MIX}\right)^{2{,}498} \tag{4.14}$$

$$\overline{V}^{OS} = \frac{RT_c^{OS}}{P_c^{OS}} * \left(ZRA^{OS}\right)^{\left[1+\left(1-\frac{T}{T_c^{OS}}\right)^{\frac{2}{7}}\right]} \quad e \quad R \equiv 83{,}14 \frac{bar \cdot cm^3}{gmol \cdot K} \tag{4.15}$$

$$T_c^{OS} = -416{,}88 + 79{,}677 * \left(T_b^{MIX}\right)^{0{,}4201} \tag{4.16}$$

$$P_c^{OS} = -231{,}3 + 556{,}31 * \left(T_b^{MIX}\right)^{-0{,}12941} \tag{4.17}$$

$$ZRA^{OS} = 0{,}28115 - 2{,}093 * 10^{-7} * \left(T_b^{MIX}\right)^{1{,}9387} \tag{4.18}$$

Assim, o cálculo da viscosidade cinemática (cSt) é dado por:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho^{OS}} \tag{4.19}$$

4.3 – AVALIAÇÃO DO MODELO DE TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO

As previsões dos modelos de temperatura normal de ebulição de três métodos de contribuição de grupos (Joback e Reid - JR, Marrero e Gani - MG, Constantinou e Gani - CG) foram avaliadas com dados experimentais disponíveis no manual *Thermodynamics Research Center* (TRC). Nesse caso, 105 compostos foram selecionados, os quais fazem parte de 7 classes de hidrocarbonetos, tais como parafinas, isoparafinas (mono, di e tri-ramificadas),

mononaftênicos (ciclopentanos e cilcohexanos), monoaromáticos (benzenos substituídos), diaromáticos (naftalenos substituídos), triaromáticos (fenantrenos substituídos) e tetra-aromáticos (pirenos e crisenos). As substâncias escolhidas são pertinentes ao cenário de hidrocraqueamento de gasóleos. Os dados experimentais e os valores calculados para a temperatura normal de ebulição pelos métodos utilizados encontram-se no Anexo IV.

Nas estimativas das temperaturas normais de ebulição das diferentes moléculas, utilizou-se o módulo *PropPred* do programa comercial ICAS desenvolvido pelo *Computer Aided Process Engineering Center* (CAPEC) da Universidade de Denmark, conforme recomendação efetuada por Poling *et al.* (2000).

A comparação entre os resultados obtidos para a temperatura normal de ebulição com os métodos mencionados é apresentada na Tabela 4.1. O método JR mostra desempenho superior para compostos triaromáticos e tetra-aromáticos em relação aos demais métodos de contribuição de grupos analisados. Por outro lado, ocorre uma grande degradação de qualidade dos resultados para parafinas, isoparafinas e mononaftênicos. O método MG apresenta comportamento inverso, com melhores resultados para parafinas, monoaromáticos e mononaftênicos e deterioração das previsões para compostos aromáticos pesados.

Tabela 4.1 – Comparação entre Métodos de CdG para Cálculo de Tb

Compostos	NC	JR[65]		CG[32]		MG[82]	
		EAM (K)	EAmax (K)	EAM (K)	EAmax (K)	EAM (K)	EAmax (K)
n-parafinas	15	16,9	84,1	8,3	32,1	8,3	28,7
isoparafinas	38	14,6	62,0	8,4	25,3	10,5	29,7
monoaromáticos	17	10,7	46,4	10,3	43,7	8,8	21,2
diaromáticos	11	20,1	53,5	23,3	42,2	11,4	26,7
triaromáticos	6	11,5	22,2	48,5	51,7	33,7	47,4
tetraaromáticos	3	9,9	16,6	87,4	103,1	85,3	115,8
mononaftênicos	15	15,3	56,0	12,8	34,6	11,3	30,1
7 Classes	105	14,7	84,1	14,8	103,1	13,1	115,8

Número de Compostos por Faixa de Distribuição dos Desvios Absoluto (Ea), K						
CdG	EA≤2	2< EA≤5	5< EA≤10	10<EA≤20	20<EA≤30	EA>30
JR[65]	11	17	26	26	11	14
CG[32]	16	20	22	22	10	15
MG[82]	14	17	28	28	12	6

Legenda: EAM = Erro absoluto médio, K, EA = Erro absoluto, K; EAmax = Erro absoluto máximo, K
CdG = Contribuição de Grupos. O valor entre [ ] é a referência. NC = número de compostos.

O comportamento gráfico dos resultados pode ser avaliado pelas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, que mostram as previsões dos métodos de JR, CG e MG para os dados experimentais disponíveis, respectivamente.

O método JR (ver Figura 4.1) apresenta a tendência de fornecer previsões mais altas que os valores experimentais para temperaturas normais de ebulição inferiores a cerca de 400K e previsões mais baixas para temperaturas entre aproximadamente 400 e 600K. Outrossim, o método JR mostra uma dispersão acentuada dos resultados acima de 600K, com tendência de fornecer previsões mais altas. Os métodos CG e MG (ver Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente) mostram um comportamento inverso ao método de JR.

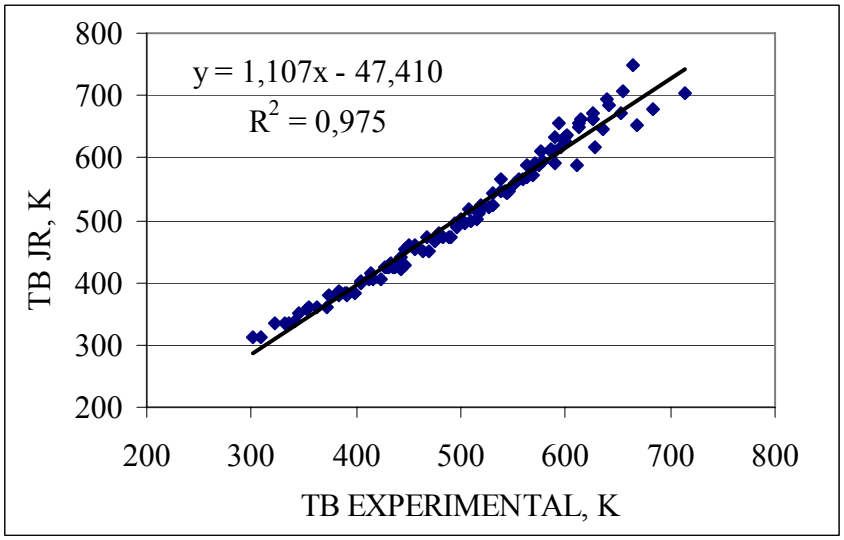


Figura 4.1 – Temp. Normal de Ebulição por Método JR versus Experimental

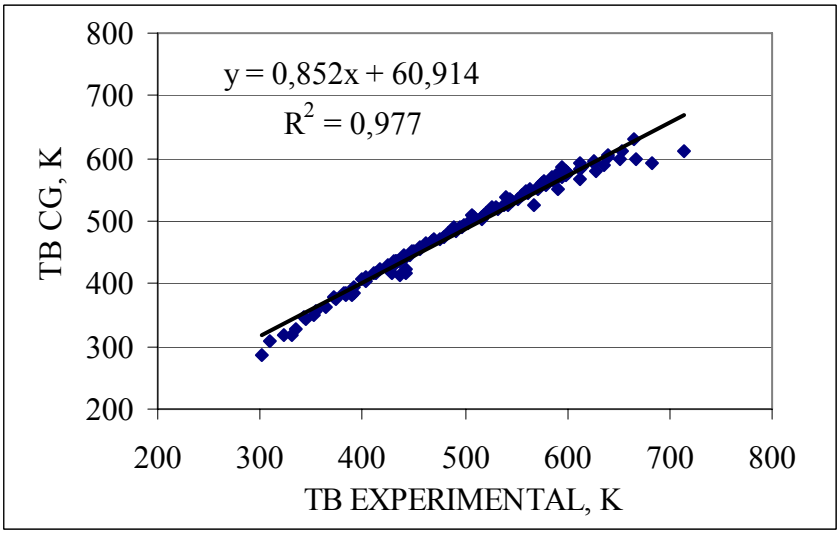


Figura 4.2 – Temp. Normal de Ebulição por Método CG versus Experimental

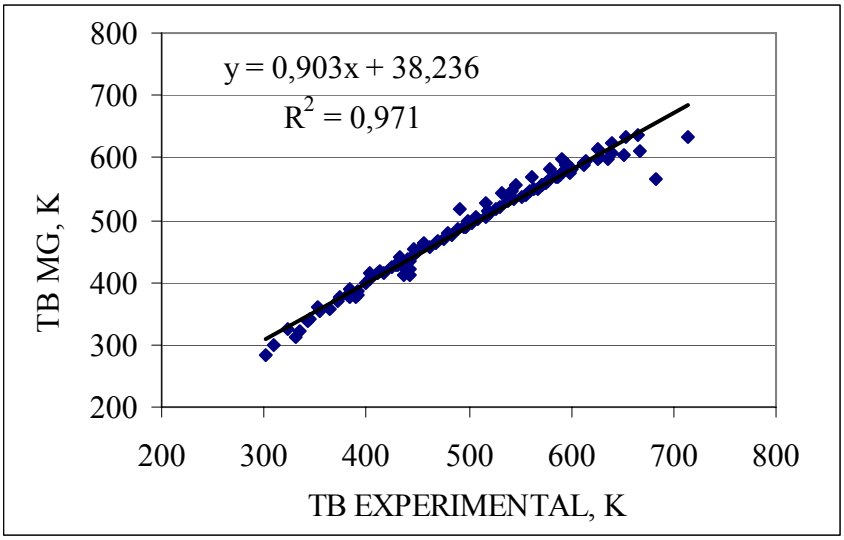


Figura 4.3 – Temp. Normal de Ebulição por Método MG versus Experimental

Diante dos resultados obtidos pela análise anterior, decidiu-se avaliar o comportamento das médias das previsões dos modelos em relação aos dados experimentais, ou seja, foi considerado que o valor mais provável seria a média das temperaturas normais de ebulição previstas pelos métodos de JR e CG ou pelos métodos de JR e MG, conforme apresentado nas Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente.

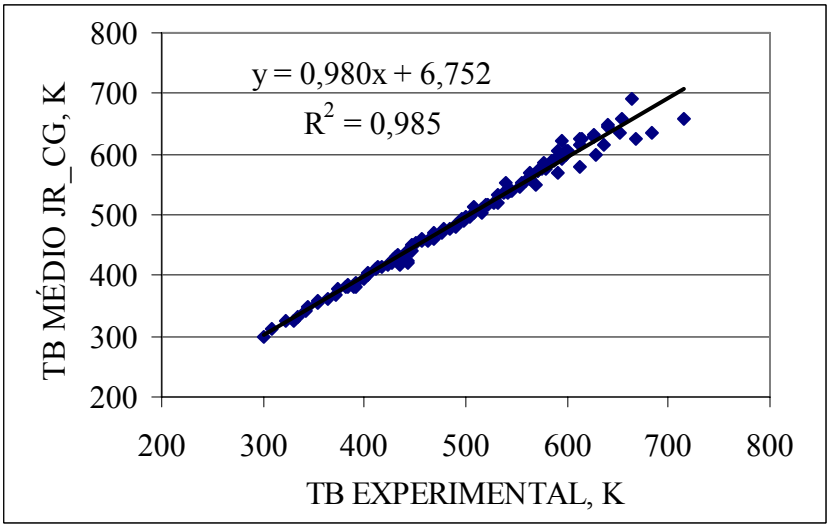


Figura 4.4 – Temp. Normal de Ebulição por Método JR_CG versus Experimental

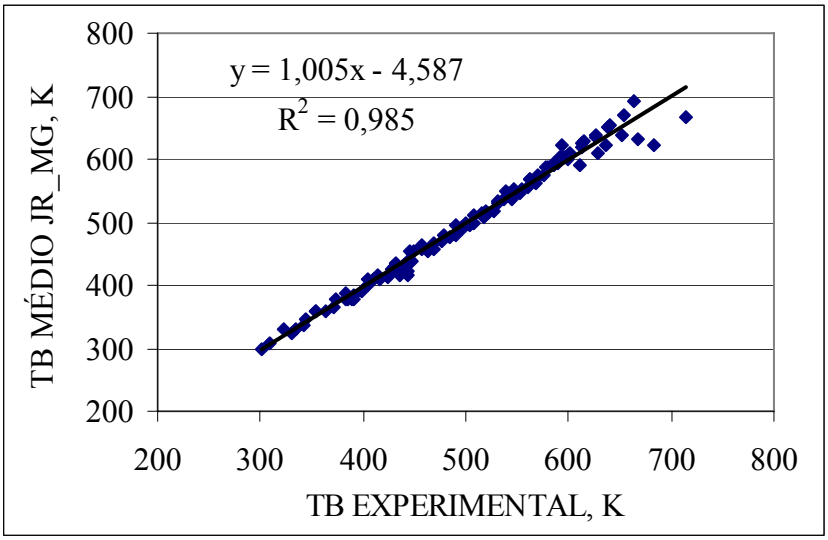


Figura 4.5 – Temp. Normal de Ebulição por Método JR_MG versus Experimental

Conforme pode ser observado pelas Figuras 4.4 e 4.5, ocorre uma melhoria sensível na qualidade de previsão da temperatura normal de ebulição, embora ainda exista uma maior dispersão de resultados para temperaturas acima de 600K.

A avaliação do método de Joback e Reid para temperatura normal de ebulição mostra a necessidade de sintonizar-se o modelo ao universo das moléculas do processo de hidrocraqueamento. Entretanto, a utilização apenas dos valores experimentais do manual TRC nesse ajuste, não cobre todo o universo do processo de hidrocraqueamento, tendo em vista que esses dados não englobam todas as classes de hidrocarbonetos que devem ser consideradas. Assim, o resultado da análise de tendência, apresentado anteriormente, foi usado como base para a suposição de que a melhoria observada na previsão da temperatura normal de ebulição com a utilização dos valores médios dos modelos de CdG, pode ser extendida para as outras classes de hidrocarbonetos.

Diante dos fatos mencionados, o banco de dados de moléculas foi ampliado de 105 para 204 compostos, incluindo dinaftênicos, trinaftênicos, tetranaftênicos e aromáticos parcialmente hidrogenados, representativas do processo de HCC e componentes do modelo composicional. Os compostos estão apresentados no Anexo IV, juntamente com as previsões de temperatura normal de ebulição pelos métodos em estudo.

A ampliação do banco de dados levou à criação de dois vetores de "MELHOR TB" com os valores médios estimados pelos métodos compostos JR_CG e JR_MG para as 204 moléculas. Nesse caso, apenas os valores discrepantes na região de temperatura normal de ebulição superior a 650°C foram substituídos pelos dados experimentais (compostos tri e tetra-aromáticos). Os vetores de "MELHOR TB" foram usados no ajuste do modelo de temperatura normal de ebulição do método Joback e Reid.

A estratégia adotada foi ajustar um polinômio de segundo grau e, em seguida, realizar uma regressão dos resíduos do primeiro ajuste com os grupos de Joback e Reid, a fim de melhorar a capacidade preditiva do modelo. O conjunto de dados "MELHOR TB" obtido pelos métodos JR_MG forneceu melhores resultados em comparação com os métodos de JR_CG. Assim, no modelo completo a temperatura normal de ebulição (Tb, K) do *lump* molecular *i* é calculada por:

$$\text{TB JRP}(i) = -0{,}000603 * T_b(i)^2 + 1{,}52845\, T_b(i) - 114{,}665 \tag{4.20}$$

$$\text{TB JRM}(i) = \text{TB JRP}(i) + \Delta\, \text{Adj TB (i)} \tag{4.21}$$

Onde:

Tb(i) é a temperatura normal de ebulição de Joback e Reid classicamente estimada pela Equação (4.1), K.

$\text{TB JRP}(i)$ é a temperatura normal de ebulição de JR corrigida com o polinômio, K.

$\text{TB JRM}(i)$ é a temperatura normal de ebulição de JR modificada pela contribuição de grupos, K.

$$\Delta\, \text{Adj TB (i)} = 22{,}505 + \underline{\Delta}\, \text{Adj}^{(T_b)^t} * \underline{J}(i) \tag{4.22}$$

Os valores do vetor $\underline{\Delta}\, \text{Adj}^{(T_b)}$ nas posições relativas aos grupos J1, J2, J3, J4, J11, J12, J14 e J15 do método Joback e Reid são os coeficientes da Tabela 4.2. Os coeficientes dos demais grupos são zerados neste vetor.

Tabela 4.2 – Resultados do Modelo de Tb por JR Ajustado com CdG

Estatísticas: R² = 0,4984, R² ajustado = 0,4779, Desvio Padrão do modelo: 6,5464 Variável Dependente: Δ Adj TB (i) Variáveis Independentes: Grupos JR				
Parâmetros	Valor	Erro Padrão	t (G.L.=195)	N. P.
Intercepto	22,505	3,4540	6,5156	0,0000
ΔAdj $^{(Tb)}$				
Grupo J1	-9,526	1,4126	-6,7441	0,0000
Grupo J2	-0,503	0,1378	-3,6505	0,0003
Grupo J3	7,540	1,6706	4,5133	0,0000
Grupo J4	16,549	3,4332	4,8203	0,0000
Grupo J11	-3,433	0,5560	-6,1749	0,0000
Grupo J12	3,388	0,6645	5,0982	0,0000
Grupo J14	-1,895	0,5344	-3,5463	0,0005
Grupo J15	3,320	0,6052	5,4856	0,0000

Obs.: t é estatística teste que segue distribuição t – student. N. P.= Nível de Probabilidade.
n = nº de pontos e p = nº de parâmetros. G.L. = graus de liberdade (n – p = 204 – 9 = 195)
R² ajustado = 1-((n-1)/(n-p))*(1- R²)

A Tabela 4.2 apresenta os resultados estatísticos do ajuste dos resíduos obtidos com o modelo de segunda ordem, em função dos grupos de Joback e Reid do universo do HCC (grupos J1, J2, J3, J4, J11, J12, J14 e J15). Todos os parâmetros são significativos ao nível de 5% de confiança.

Uma medida de adequação do modelo de regressão bastante usada é o coeficiente de determinação múltipla (R^2), definido como a soma de quadrados da regressão dividida pela soma de quadrados dos resíduos.

O valor de R^2 aumenta com o acréscimo de parâmetros e se aproxima de 1 (um). Para comparar modelos com número de regressores ou variáveis independentes diferentes, o coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado) é utilizado. Essa medida de adequação do modelo nem sempre aumenta com a inclusão de regressores, a menos que as variáveis incluídas contribuam significativamente para a regressão.

Em alguns problemas de regressão linear múltipla o coeficiente de determinação não é alto e se constitui em uma característica do sistema, mesmo que o modelo seja significativo. No caso, o modelo de correção da temperatura de ebulição de JR tem esse comportamento.

A Figura 4.6 mostra o ajuste polinomial inicial e a Figura 4.7 o resultado obtido com a temperatura normal de ebulição de Joback e Reid ajustada com o polinômio (TB JRP) em função dos dados de "MELHOR TB" por JR_MG.

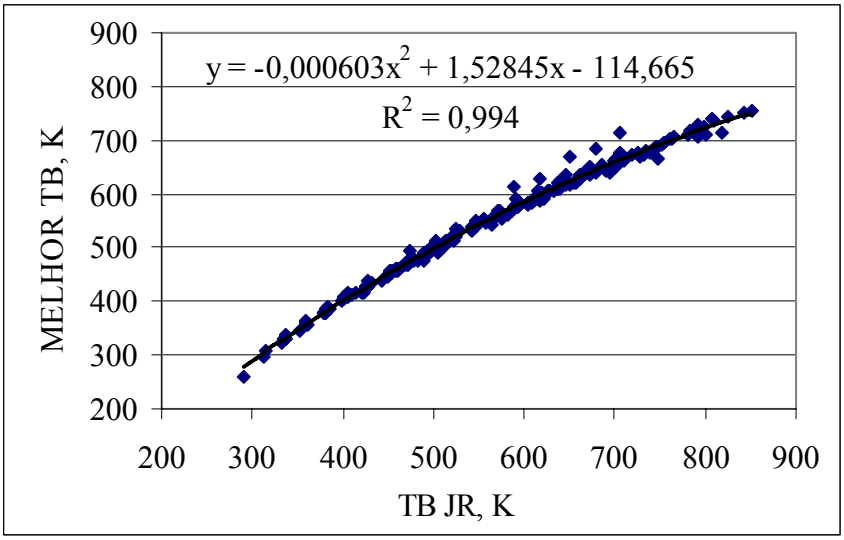


Figura 4.6 – "MELHOR TB" - Método JR_MG versus Temp. Normal de Ebulição por JR

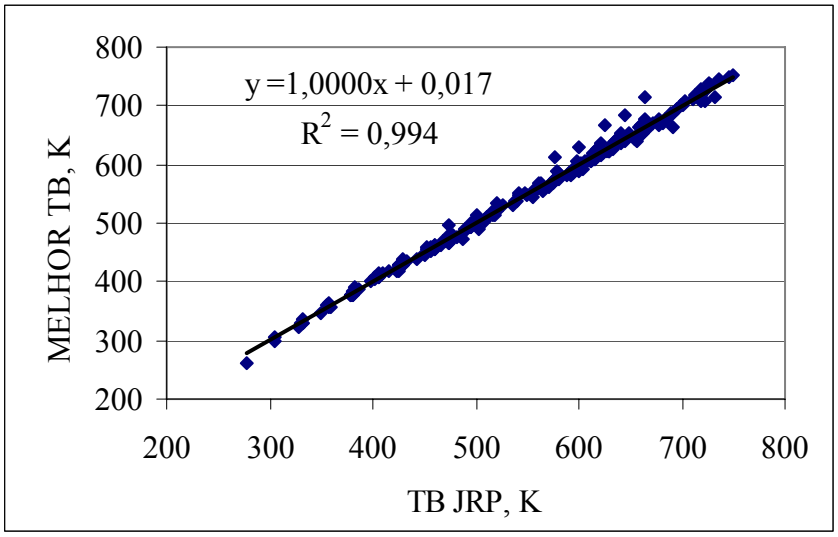


Figura 4.7 – "MELHOR TB" - Método JR_MG versus Temp. Normal de Ebulição por JRP

Na Figura 4.7, observa-se que ainda existe alguma dispersão dos valores previstos para temperaturas normais de ebulição superiores a 600K. Após o ajuste com o método de contribuição de grupos, conforme indicado na Figura 4.8, a dispersão apresentada pelos novos valores estimados (TB JRM) na região de alta temperatura de ebulição é reduzida.

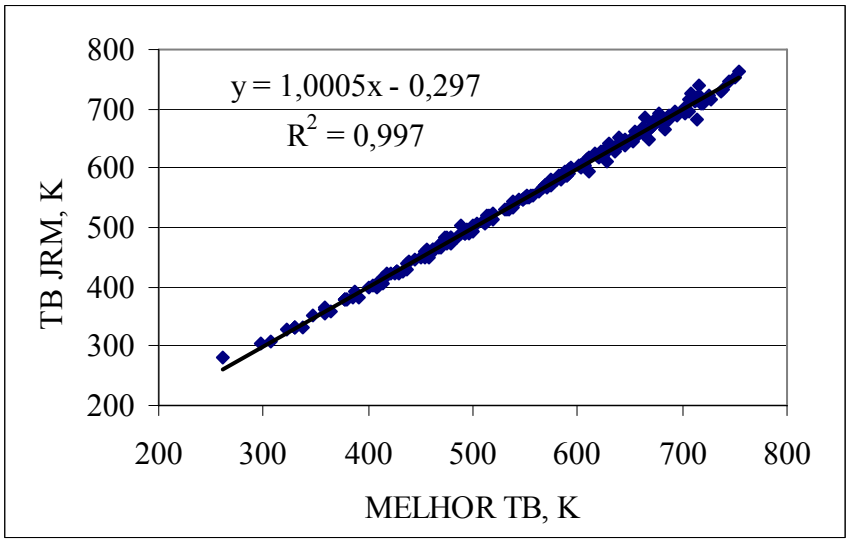


Figura 4.8 – Temp. Normal de Ebulição por JRM versus "MELHOR TB" - Método JR_MG

A Figura 4.9 traz os resultados do modelo JR modificado (JRM) para os dados experimentais disponíveis. Esse procedimento representa a validação final do modelo, já que os dados experimentais não entraram no procedimento de ajuste da correção. O ajuste obtido pode ser comparado com o desempenho original do modelo, apresentado na Figura 4.1. Ocorre melhoria significativa na qualidade preditiva com o novo modelo, tanto em termos de dispersão na região de mais alta temperatura normal de ebulição, como em relação à

distribuição dos resíduos entre as temperaturas de 350 e 600K, pois nenhuma tendência é observada nessa última região.

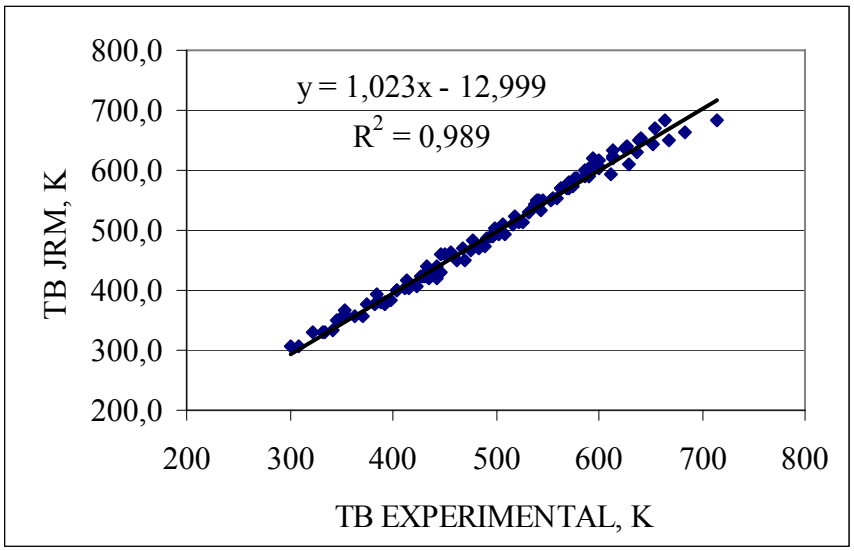


Figura 4.9 – Temp. de Ebulição por Método JRM versus Experimental

A Tabela 4.3 compara a qualidade de ajuste antes e depois da modificação no método de temperatura normal de ebulição por classe molecular. Observa-se uma degradação para os resultados de tetra-aromáticos, embora os valores experimentais desses compostos tenham sido substituídos no vetor "Melhor Tb", entretanto os demais resultados são muito bons.

Tabela 4.3 – Comparação entre Métodos de CdG JR e JRM para Cálculo de Tb

Compostos	NC	JR[65]		JRM	
		EAM (K)	EAmax (K)	EAM (K)	EAmax (K)
n-parafinas	15	16,9	84,1	12,0	19,6
isoparafinas	38	14,6	62,0	8,8	27,0
monoaromáticos	17	10,7	46,4	8,6	18,5
diaromáticos	11	20,1	53,5	8,1	16,1
triaromáticos	6	11,5	22,2	9,0	18,0
tetraaromáticos	3	9,9	16,6	23,1	31,3
mononaftênicos	15	15,3	56,0	6,6	12,5
7 Classes	105	14,7	84,1	9,3	31,3

Legenda: EAM = Erro absoluto médio, K; EAmax = Erro absoluto máximo, K.
NC = número de compostos.

4.4 – AVALIAÇÃO DO MODELO DE TEMPERATURA CRÍTICA

As previsões da temperatura crítica de quatro métodos de contribuição de grupos (Joback e Reid - JR, Marrero e Gani - MG, Constantinou e Gani - CG, Wilson e Jasperson - WJ) foram avaliadas com dados experimentais disponíveis no manual *Thermodynamics Research Center* (TRC). Foram selecionados 58 compostos distribuídos em 6 classes de hidrocarbonetos representativas do universo do HCC, tais como parafinas, isoparafinas (mono di e tri-ramificadas), mononaftênicos (ciclopentanos e cilcohexanos), monoaromáticos, diaromáticos e triaromáticos. Nas estimativas das temperaturas críticas das diferentes moléculas também se utilizou o módulo *PropPred* do programa comercial ICAS. Os dados experimentais e os valores calculados para a temperatura crítica com os métodos mencionados estão no Anexo IV.

O método WJ não possui modelo para temperatura normal de ebulição e foi avaliado em associação com o método MG, sendo a única opção do programa comercial. De qualquer forma, o método MG foi o que apresentou o melhor desempenho para o cálculo da temperatura normal de ebulição, conforme mencionado no item anterior. A Tabela 4.4 mostra os resultados de desempenho dos modelos de temperatura crítica.

Tabela 4.4 – Comparação entre Métodos de CdG para Cálculo de Tc (Tb Calculado por Método de Contribuição de Grupos)

Compostos	NC	JR[65]		CG[32]		MG[82]		WJ[104]	
		EAM (K)	EAmax (K)	EAM (K)	EAmax (K)	EAM (K)	EAmax (K)	EAM (K)	EAmax (K)
n-parafinas	13	17,6	27,2	4,9	9,6	4,4	5,4	7,9	20,1
iso-parafinas	15	19,8	48,9	17,1	54,1	15	49,0	30,8	71,3
monoaromáticos	11	19,9	60,2	9,8	17,6	5,7	16,3	11,0	19,4
diaromáticos	2	28,0	36,9	10,3	11,3	1,8	1,9	36,2	47,9
triaromáticos	3	19,5	29,8	48,5	51,8	27,6	28,6	11,5	14,0
mononaftênicos	14	21,2	75,1	8,5	16,4	4,8	7,0	12,2	32,2
6 Classes	58	19,9	75,1	12,3	54,1	8,6	49,0	16,6	71,3

Número de Compostos por Faixa de Distribuição dos Desvios Absoluto (Ea), K						
CdG	EA≤2	2< EA≤5	5< EA≤10	10<EA≤20	20<EA≤30	EA>30
JR[65]	3	7	11	14	11	12
CG[32]	6	14	16	15	0	7
MG[82]	4	26	17	4	4	3
WJ[104]	8	8	9	16	9	8

Legenda: EAM = Erro absoluto médio, K; EA = Erro absoluto, K; EAmax = Erro absoluto máximo, K. CdG = Contribuição de Grupo. NC = número de compostos. O valor entre [ ] é a referência.

No caso da temperatura crítica, o método MG foi superior aos outros modelos para todas as classes de hidrocarbonetos avaliadas, exceto para triaromáticos, onde o método WJ apresentou melhores resultados (ver Tabela 4.4).

O comportamento gráfico dos resultados da temperatura crítica pode ser avaliado pelas Figuras 4.10 a 4.13, que mostram as previsões dos métodos JR, CG, MG e WJ para os dados experimentais disponíveis, respectivamente.

O método JR (ver Figura 4.10) apresenta a tendência de fornecer previsões mais altas que os valores experimentais para temperaturas críticas inferiores a 500K e superiores a 750K, enquanto que na região central os valores calculados tendem a ser inferiores aos experimentais. Os métodos CG, MG e WJ (ver Figuras 4.11, 4.12 e 4.13, respectivamente) mostram um comportamento inverso ao método JR, sendo que com o método MG essa tendência é muito menos acentuada.

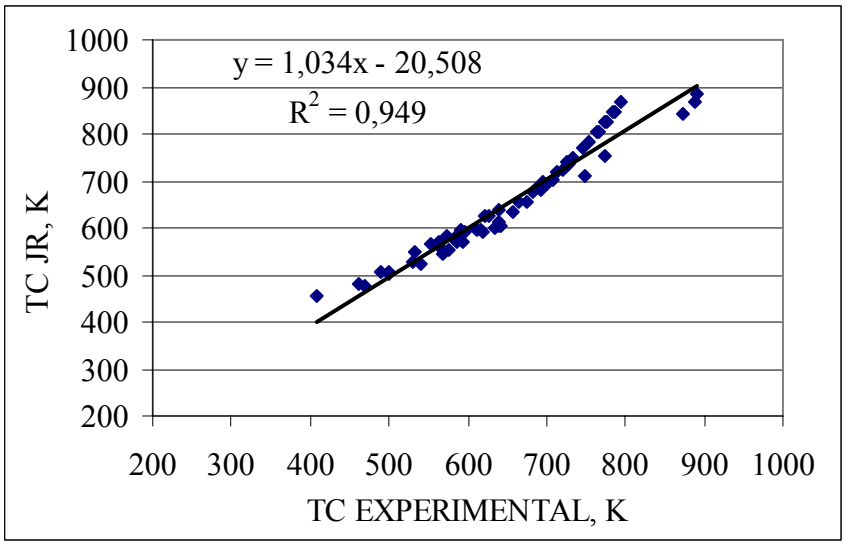


Figura 4.10 – Temperatura Crítica por Método JR versus Experimental

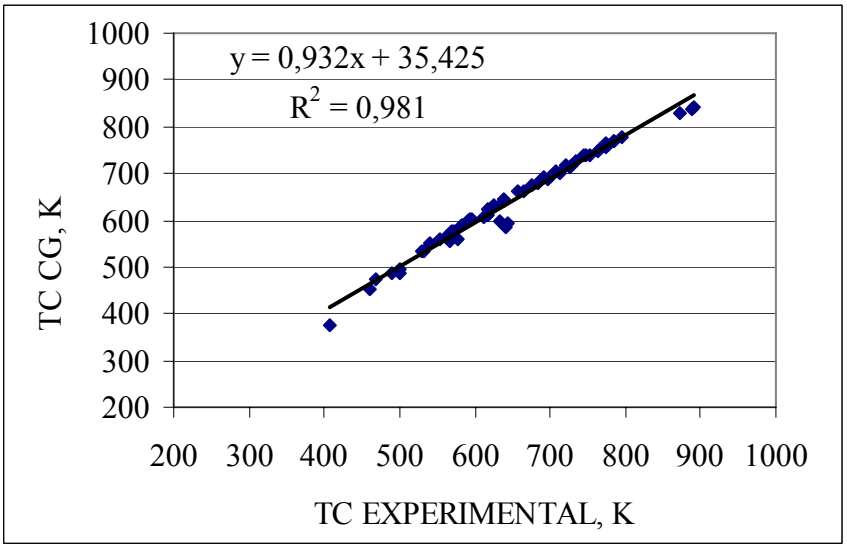


Figura 4.11 – Temperatura Crítica por Método CG versus Experimental

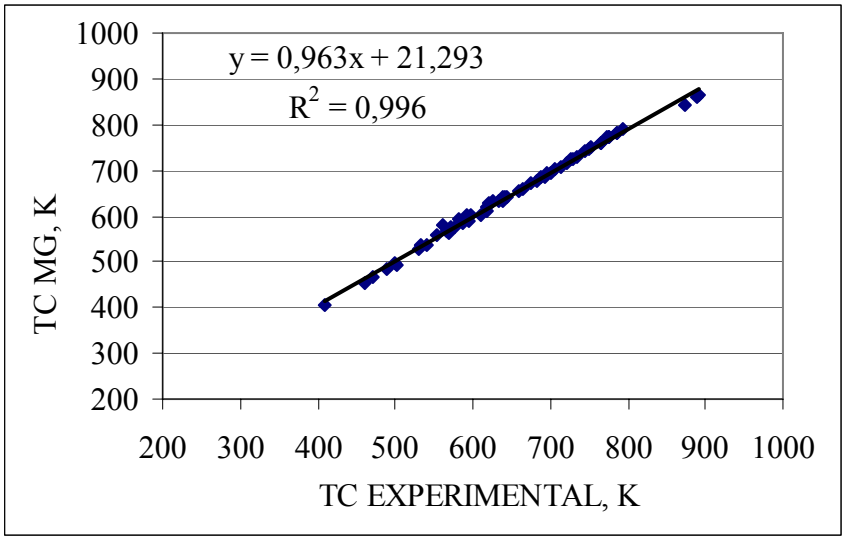


Figura 4.12 – Temperatura Crítica por Método MG versus Experimental

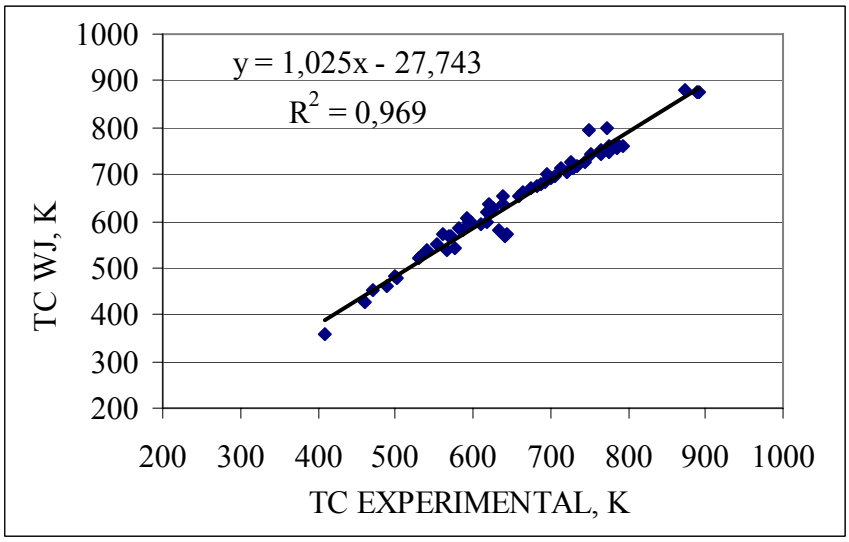


Figura 4.13 – Temperatura Crítica por Método WJ versus Experimental

O comportamento observado para a temperatura crítica é semelhante ao verificado com a temperatura normal de ebulição, de forma que o tratamento do problema foi semelhante. Assim, decidiu-se avaliar os resultados médios dos modelos em relação aos dados experimentais, ou seja, admitiu-se que o valor mais provável seria a média das temperaturas críticas previstas pelos métodos JR e CG ou pelos métodos JR e MG, conforme apresentado nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente. Nos dois casos, verificou-se um aumento da qualidade preditiva da temperatura crítica, ainda que a correção não tenha sido plenamente satisfatória pela visualização das figuras.

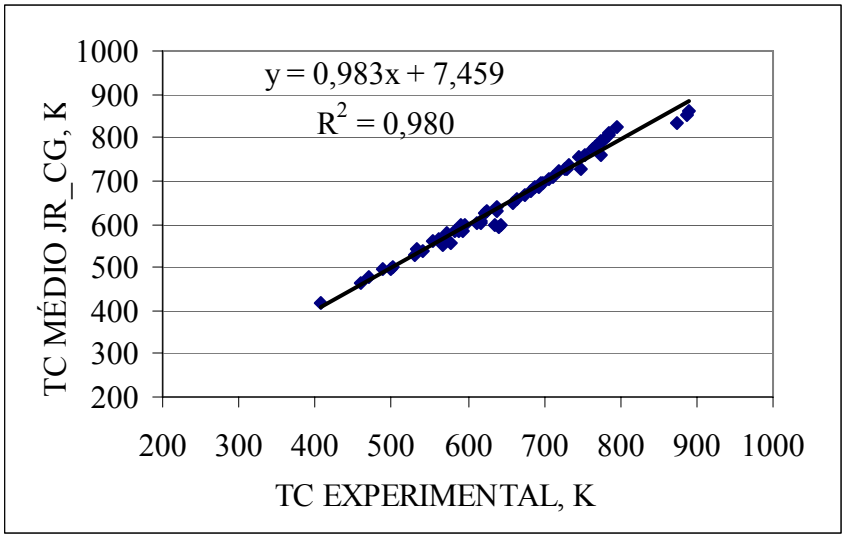


Figura 4.14 – Temperatura Crítica por Método JR_CG versus Experimental

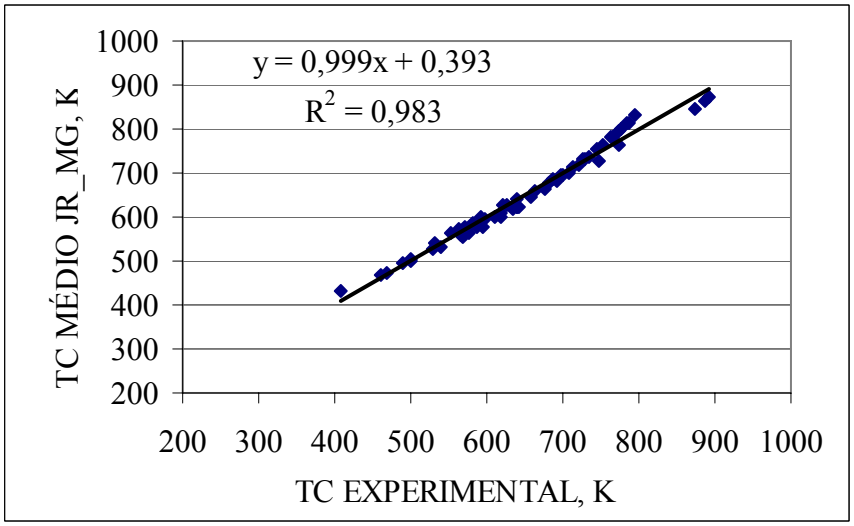


Figura 4.15 – Temperatura Crítica por Método JR_MG versus Experimental

O resultado da análise de tendência, apresentado anteriormente, foi usado como base para a mesma suposição admitida com a temperatura normal de ebulição, ou seja, a melhoria observada na previsão da temperatura crítica com a utilização dos valores médios dos modelos de CdG, pode ser estendida para as outras classes de hidrocarbonetos. Assim, o banco de dados de moléculas foi expandido para os mesmos 204 compostos utilizados para o estudo da temperatura normal de ebulição.

A ampliação do banco de dados levou à criação de dois vetores de "MELHOR TC" com os valores médios estimados com as moléculas, a partir dos métodos compostos JR_CG e JR_MG. Os dois conjuntos de dados foram utilizados em estudos exaustivos, na tentativa de melhorar a qualidade de predição do modelo de temperatura crítica de JR. Entretanto, a

estratégia que forneceu o melhor desempenho foi a que realiza o cálculo da temperatura crítica a partir da modificação feita no modelo de temperatura normal de ebulição. Assim, a temperatura crítica (Tc, K) do *lump* molecular *i* é dada pela expressão abaixo:

$$TC\,JRM(i) = TB\,JRM(i) * \left[0{,}584 + 0{,}965 * A - A^2 \right]^{-1} \tag{4.23}$$

Onde:

$A = \underline{\Delta}^{(T_c)^t} * \underline{J}(i)$.

$TC\,JRM(i)$ é a temperatura crítica de JR modificada, K.

$TB\,JRM(i)$ é a temperatura normal de ebulição de JR modificada pelas Equações 4.20 a 4.22, K.

A Figura 4.16 mostra a qualidade de ajuste obtida com a correção do método de JR. A comparação entre as Figuras 4.16 (método JR com correção) e 4.10 (método JR sem correção) permite concluir que a melhoria é significativa.

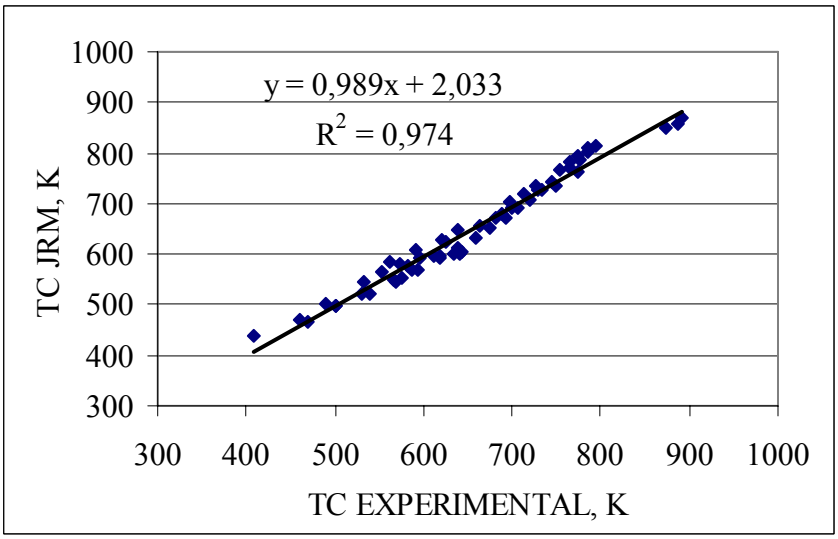


Figura 4.16 – Temperatura Crítica por Método JRM versus Experimental

A Tabela 4.5 apresenta a qualidade de ajuste do novo método de temperatura crítica em relação ao anterior por classe molecular. Verifica-se uma melhoria acentuada nos previsões de mononaftênicos, mono e diaromáticos. As qualidades de previsão de n-parafinas e isoparafinas não sofrem alteração significativa, entretanto observa-se um aumento no erro médio de previsão dos triaromáticos.

Tabela 4.5 – Comparação entre Métodos de CdG JR e JRM para Cálculo de Tc

Compostos	NC	JR[65]		JRM	
		EAM (K)	EAmax (K)	EAM (K)	EAmax (K)
n-parafinas	13	17,6	27,2	17,6	26,5
iso-parafinas	15	19,8	48,9	18,7	39,8
monoaromáticos	11	19,9	60,2	14,6	24,5
diaromáticos	2	28,0	36,9	13,0	15,3
triaromáticos	3	19,5	29,8	25,3	29,3
mononaftênicos	14	21,2	75,1	9,1	20,7
6 Classes	58	19,9	75,1	15,5	39,8

Legenda: EAM = Erro absoluto médio, K; EAmax = Erro absoluto máximo, K.
NC = número de compostos.

4.5 – AVALIAÇÃO DO MODELO DE PRESSÃO CRÍTICA

Os desempenhos dos modelos de pressão crítica de quatro métodos de contribuição de grupos (Joback e Reid - JR, Marrero e Gani - MG, Constantinou e Gani - CG, Wilson e Jasperson - WJ) foram avaliados com dados experimentais disponíveis no manual *Thermodynamics Research Center* (TRC) – ver Anexo IV. Foram selecionados os mesmos 58 compostos utilizados na avaliação da temperatura crítica e o mesmo programa comercial ICAS para a estimativa dos valores da propriedade em questão. A Tabela 4.6 mostra o resultado de performance dos modelos de pressão crítica. Os métodos de JR, CG e MG, em média, mostraram desempenhos semelhantes na estimativa da pressão crítica.

Tabela 4.6 – Comparação entre Métodos de CdG para Cálculo de Pc

Compostos	NC	JR[65]		CG[32]		MG[82]		WJ[104]	
		EAM (bar)	EAmax (bar)	EAM (bar)	EAmax (bar)	EAM (bar)	EAmax (bar)	EAM (bar)	EAmax (bar)
n-parafinas	13	0,4	3,0	0,6	3,0	1,2	3,0	0,8	4,5
iso-parafinas	15	1,7	4,1	1,7	4,2	1,6	4,0	3,1	6,1
monoaromáticos	11	1,0	1,7	0,8	1,7	1,4	3,2	1,6	2,2
diaromáticos	2	1,0	1,5	2,0	2,3	0,3	0,5	3,5	4,3
triaromáticos	3	2,8	3,7	0,7	1,3	0,3	0,5	5,3	6,7
mononaftênicos	14	1,0	1,5	1,3	3,0	1,5	3,7	1,0	1,9
6 Classes	58	1,1	4,1	1,1	4,2	1,3	4,0	1,9	6,7

Número de Compostos por Faixa de Distribuição dos Desvios Absoluto (Ea), bar						
CdG	Ea≤1	1< Ea≤2	2< Ea≤3	3<Ea≤4	4<Ea≤5	Ea>5
JR[65]	31	19	4	3	1	0
CG[32]	31	19	5	1	2	0
MG[82]	31	12	9	6	0	0
WJ[104]	23	16	6	5	4	4

Legenda: EAM = Erro absoluto médio, bar, EA = Erro absoluto, bar; EAmax = Erro absoluto máximo, bar; CdG = Contribuição de Grupo. O valor entre [ ] é a referência. NC = número de compostos.

As Figuras 4.17 a 4.20 mostram as previsões para a pressão crítica seguindo a ordem dos modelos JR, CG, MG e WJ. O método JR apresenta maior dispersão na região central, enquanto que o comportamento dos métodos CG e MG mostram redução nos erros de previsão nessa região. Uma ressalva deve ser feita ao método WJ, que apresentou desempenho bastante inferior, com elevada dispersão dos resultados, tendo sido, por isso, descartado dos estudos.

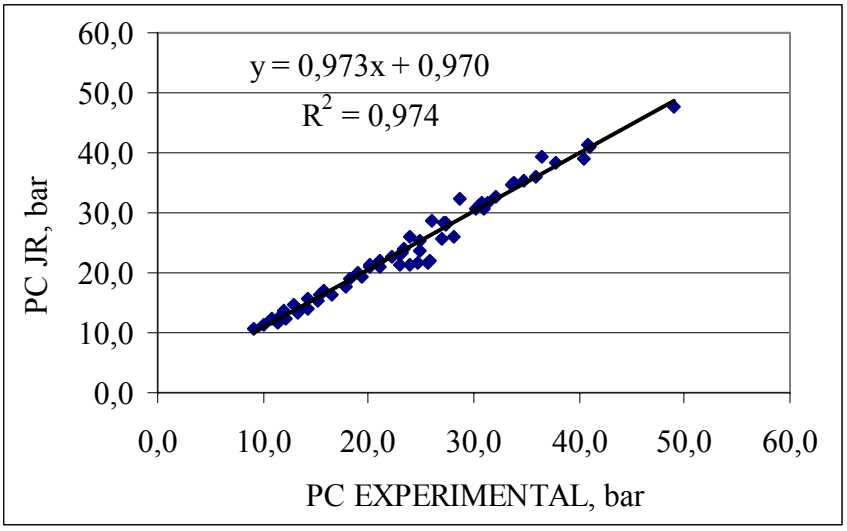


Figura 4.17 – Pressão Crítica por Método JR versus Experimental

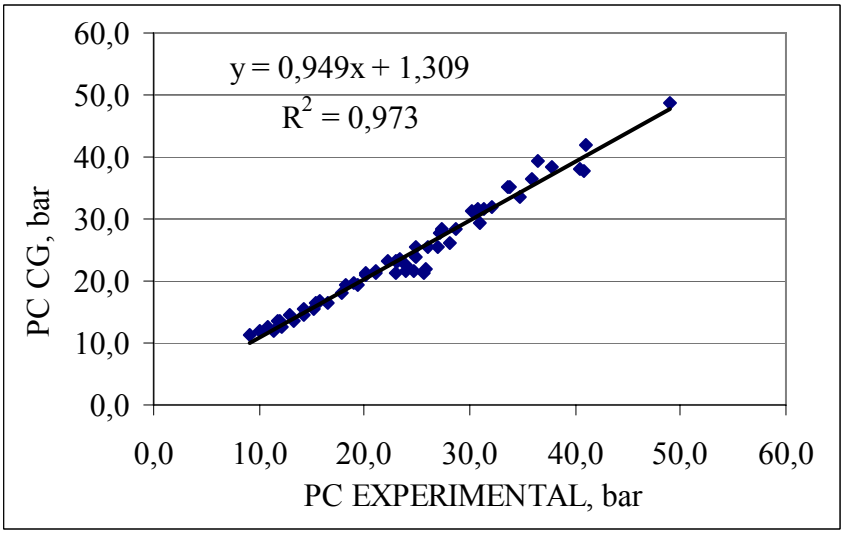


Figura 4.18 – Pressão Crítica por Método CG versus Experimental

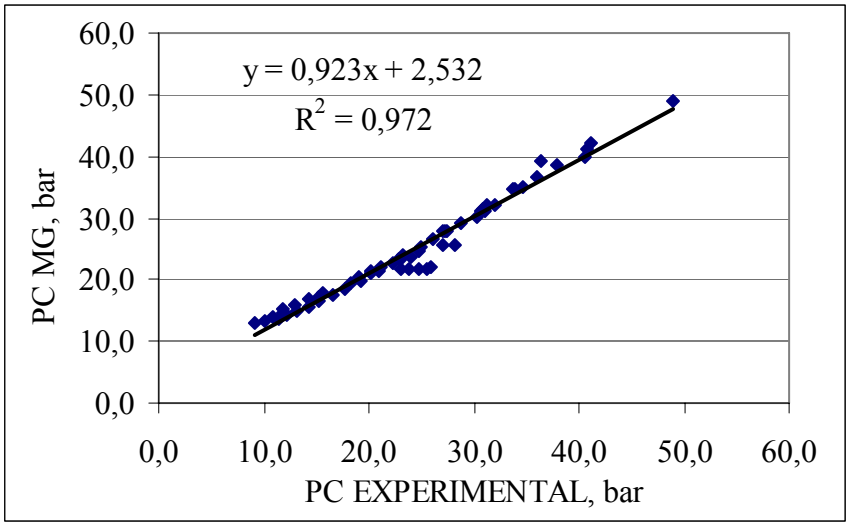


Figura 4.19 – Pressão Crítica por Método MG versus Experimental

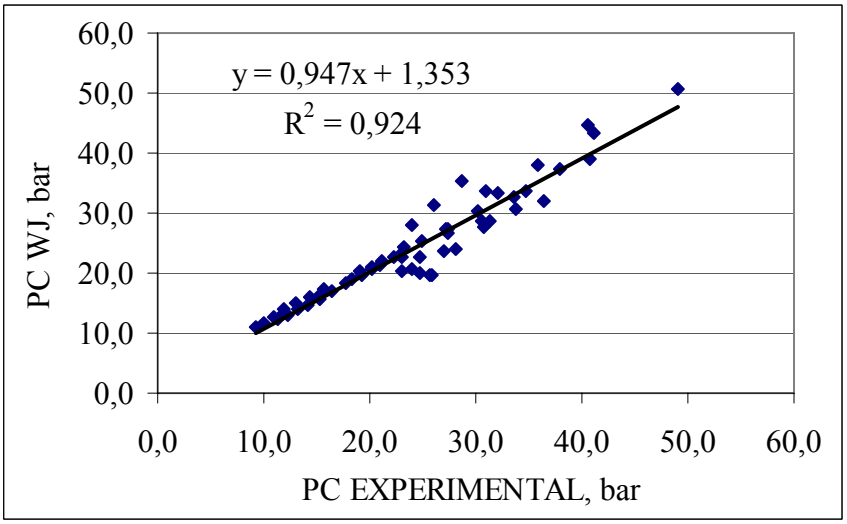


Figura 4.20 – Pressão Crítica por Método WJ versus Experimental

A pressão crítica também foi analisada em termo dos valores médios previstos pelos pares dos métodos de JR e CG e de JR e MG. Os gráficos de ajuste entre os valores médios calculados entre JR_CG e JR_MG e os dados experimentais estão nas Figuras 4.21 e 4.22, respectivamente.

A análise visual não permite identificar nenhuma melhoria significativa com as abordagens mencionadas, em relação às previsões do método JR, apresentadas na Figura 4.17. Entretanto, a tentativa de melhorar o modelo de pressão crítica de JR também foi extensiva, os vetores de "MELHOR PC" foram criados de diversas maneiras, considerando as previsões dos modelos individuais de CG e MG, bem como dos valores médios de JR_CG e JR_MG, com o banco de 204 compostos.

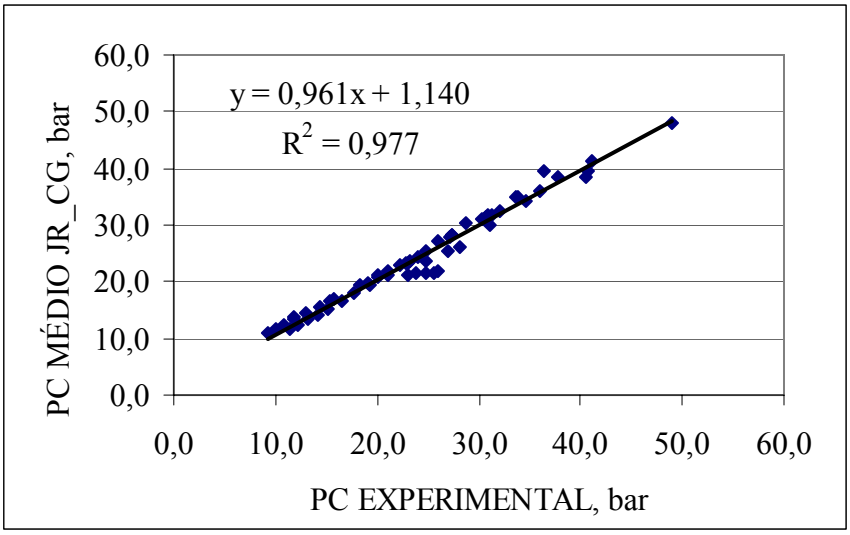


Figura 4.21 – Pressão Crítica por Método JR_CG versus Experimental

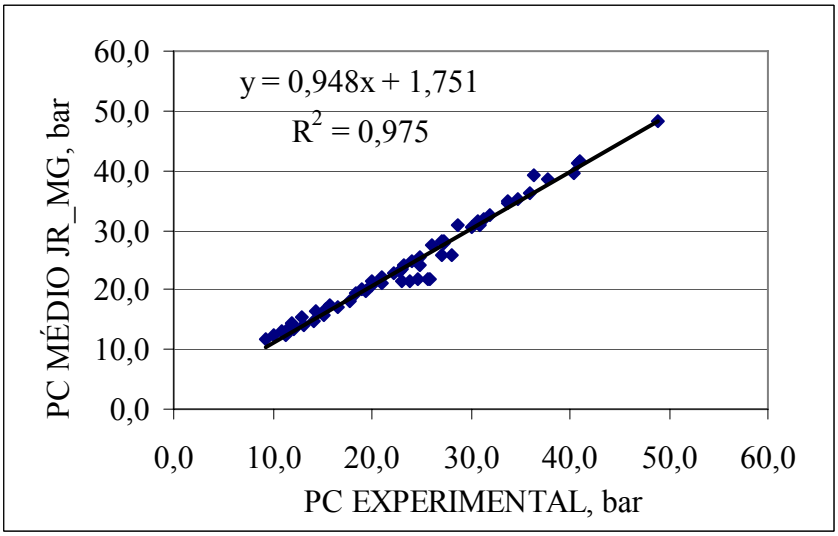


Figura 4.22 – Pressão Crítica por Método JR_MG versus Experimental

Dentre todas as abordagens, o melhor resultado foi obtido com o ajuste do "MELHOR PC" calculado pelos valores médios de JR e MG. A pressão crítica (Pc, bar) do *lump* molecular *i* é obtida pela equação abaixo:

$$\text{PC JRM(i)} = P_c(i) + \Delta\ \text{Adj PC (i)} \tag{4.24}$$

Onde:

Pc(i) é a pressão crítica de Joback e Reid estimada pela Equação (4.3), K.

$$\Delta\ \text{Adj PC (i)} = -1{,}5404 + \underline{\Delta}\ \text{Adj}^{(P_c)^t} * \underline{J}(i) \tag{4.25}$$

Os valores do vetor $\underline{\Delta}\,Adj^{(Pc)}$ nas posições relativas aos grupos J1, J2, J3, J4, J11, J12, J14 e J15 do método Joback e Reid são os coeficientes da Tabela 4.7, os coeficientes dos demais grupos são zerados neste vetor.

Tabela 4.7 – Resultados do Modelo de Pc por JR Ajustado com CdG

Estatísticas: R² = 0,3994, R² ajustado = 0,3748, Erro Padrão: 0,6512 Variável Dependente: Δ Adj PC (i) Variáveis Independentes: Grupos JR				
Parâmetros	Valor	Erro Padrão	t (G.L.=195)	N.P.
Intercepto	-1,5404	0,3436	-4,4834	0,0000
$\Delta Adj^{(Pc)}$				
Grupo J1	0,3917	0,1405	2,7879	0,0058
Grupo J2	0,0971	0,0137	7,0801	0,0000
Grupo J3	-0,1416	0,1662	-0,8523	0,3951
Grupo J4	1,2148	0,3415	3,5571	0,0005
Grupo J11	0,2053	0,0553	3,7123	0,0003
Grupo J12	-0,0290	0,0661	-0,4380	0,6619
Grupo J14	0,2300	0,0532	4,3264	0,0000
Grupo J15	-0,1299	0,0602	-2,1582	0,0321

Obs.: t é estatística teste que segue distribuição t – student. N. P.= Nível de Probabilidade.
n = nº de pontos e p = nº de parâmetros. G.L. = graus de liberdade (n – p = 204 – 9 = 195)
R² ajustado = 1-((n-1)/(n-p))*(1- R²)

O modelo da pressão crítica ajustado apresentada duas variáveis não significativas ao nível de 5% de confiança, as quais estão relacionadas com a contribuição dos grupos J3 (carbono parafínico terciário) e J12 (naftênico ligado a grupo alquil). Entretanto, o modelo global é significativo e, além disso, a retirada das variáveis não trouxe melhoria à qualidade preditiva do modelo, assim foram mantidas todas as variáveis.

Da mesma forma que ocorre com o modelo de temperatura normal de ebulição, o modelo de correção da pressão crítica de JR apresenta o comportamento de regressão linear múltipla com baixo coeficiente de determinação, mesmo que o modelo seja significativo.

A Figura 4.23 mostra o ajuste obtido para a pressão crítica com a modificação do método de JR em função dos dados de "MELHOR PC" por JR_MG. A Figura 4.24 traz os resultados do modelo JR modificado (JR_M) para os dados experimentais disponíveis. O ajuste obtido pode ser comparado com o desempenho original do modelo, apresentado na Figura 4.17. Verifica-se que ocorre uma ligeira melhoria na qualidade preditiva com o novo modelo (ver Figura 4.24), especialmente na região central, que apresenta menor dispersão.

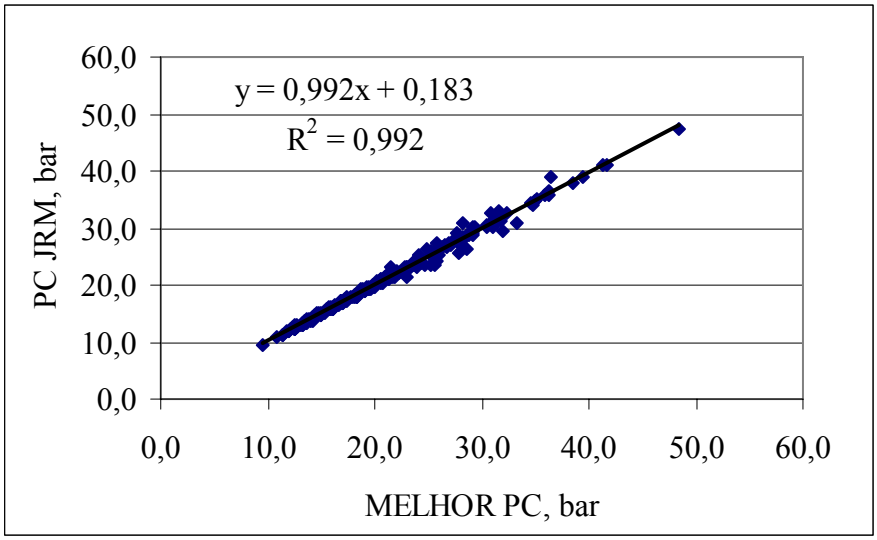


Figura 4.23 – Pressão Crítica por JRM versus "MELHOR PC" - Método JR_MG

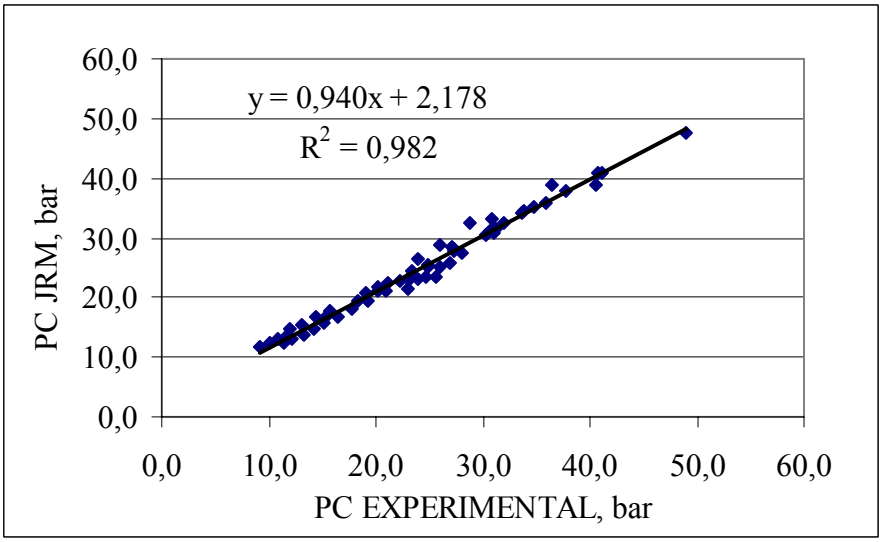


Figura 4.24 – Pressão Crítica por JRM versus Experimental

A Tabela 4.8 apresenta a qualidade de ajuste do novo modelo de JR modificado em relação ao JR original. Exceto para as classes de n-parafinas e iso-parafinas, não se observam diferenças significativas entre os dois modelos. De fato, as maiores mudanças dos valores estimados pelo método JR foram observadas com as classes moleculares para as quais dados experimentais não estão disponíveis. Entretanto, as modificações, ainda que pequenas, refletiram de forma positiva no desenvolvimento do modelo de densidade que será apresentado no próximo tópico.

Tabela 4.8 – Comparação entre Métodos de CdG para Cálculo de Pc

Compostos	NC	JR[65]		JRM	
		EAM (bar)	EAmax (bar)	EAM (bar)	EAmax (bar)
n-parafinas	13	0,4	3,0	0,4	0,9
isoparafinas	15	1,7	4,1	1,0	2,5
monoaromáticos	11	1,0	1,7	1,2	1,9
diaromáticos	2	1,0	1,5	0,9	1,5
triaromáticos	3	2,8	3,7	3,1	4,0
mononaftênicos	14	1,0	1,5	1,3	2,6
6 Classes	58	1,1	4,1	1,1	4,0

Legenda: EAM = Erro absoluto médio, bar; EAmax = Erro absoluto máximo, bar.
NC = número de compostos.

4.6 – AVALIAÇÃO DO MODELO DE DENSIDADE

A avaliação do desempenho do modelo de densidade foi realizada com dados experimentais encontrados no manual *Thermodynamics Research Center* (TRC), os quais estão apresentados no Anexo V. As classes de compostos dos dados experimentais englobam 15 parafinas lineares, 39 parafinas ramificadas, 17 monoaromáticos, 10 diaromáticos e 14 mononaftênicos totalizando 95 moléculas. A Figura 4.25 mostra a densidade calculada a 25 ^{o}C pelo método de Rackett (Equações 4.6, 4.7 e 4.8) contra a densidade experimental, utilizando-se a temperatura normal de ebulição e as propriedades críticas calculadas pelo método original de Joback e Reid.

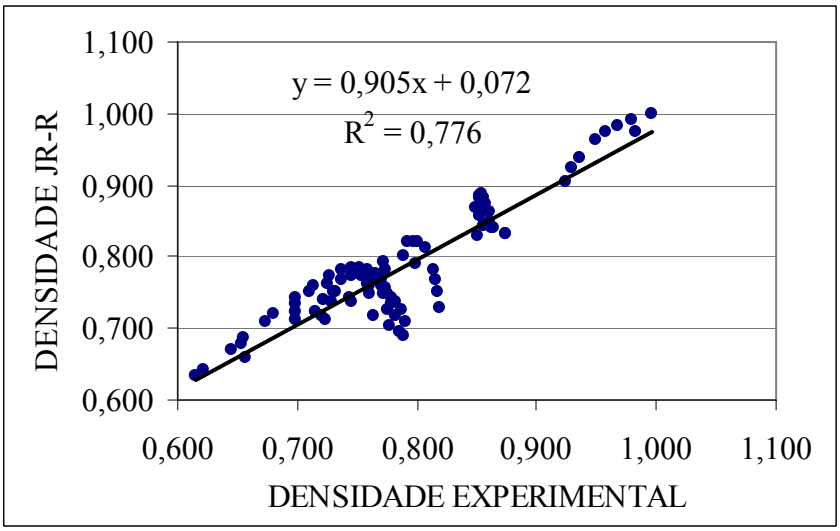


Figura 4.25 – Densidade Rackett (Propriedades JR) versus Experimental

Como pode ser visto na Figura 4.25, o ajuste é inadequado, sendo que ocorre inversão de comportamento com o valor previsto em diversas classes de hidrocarbonetos em relação aos dados experimentais.

Os modelos de temperatura normal de ebulição e propriedades críticas (temperatura e pressão) de Joback e Reid modificados (Equações 4.20 a 4.25) foram usados no cálculo da densidade a 25°C pelo método de Rackett, sendo que os valores foram apresentados contra os dados experimentais a 25°C, conforme indicado na Figura 4.26.

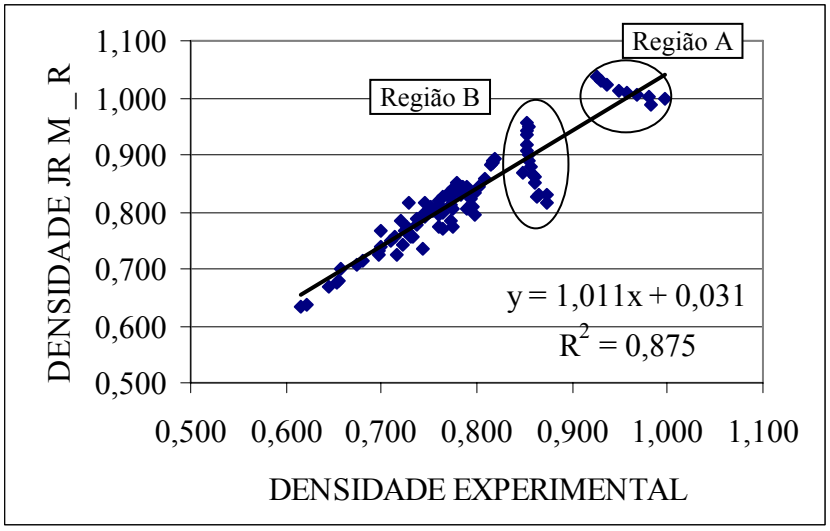


Figura 4.26 – Densidade por Rackett (Propriedades JRM) versus Experimental

A observação da Figura 4.26 permite concluir que houve uma melhoria sensível na qualidade de ajuste das moléculas com densidade inferior a 0,85, porém alguns resultados de séries homólogas de hidrocarbonetos mais pesados, ainda apresentam tendência invertida em relação ao valor experimental, tendo ocorrido em alguns casos degradação das previsões. Por exemplo, resultados inconsistentes foram encontrados para as séries homólogas de naftalenos substituídos com ramificações lineares de tamanho de cadeia entre C2 a C10 e de benzenos com ramificações entre C1 a C13, as quais correspondem na Figura 4.26 às regiões nomeadas de A e B, respectivamente.

A modificação do modelo de pressão crítica JR foi aparentemente sutil, pelo menos quando os valores experimentais são avaliados. Entretanto, uma análise mais criteriosa foi realizada com o cálculo da densidade de Rackett com o método modificado JRM2_R, que consiste em usar a expressão de Rackett com os cálculos da temperatura crítica e temperatura normal de ebulição pelos métodos de JR modificados e da pressão crítica pelo método JR original. A Figura 4.27 mostra a qualidade de ajuste entre os valores experimentais de densidade e os valores calculados pelo método JRM2_R. As alterações produzidas pelo

modelo de pressão crítica surtiram alguns efeitos positivos na estimativa da densidade (aumento do fator de correlação – R^2), conforme pode ser visto pela Figura 4.27. De fato, o fator acêntrico depende do logaritmo da pressão crítica e o volume total da mistura depende do fator acêntrico.

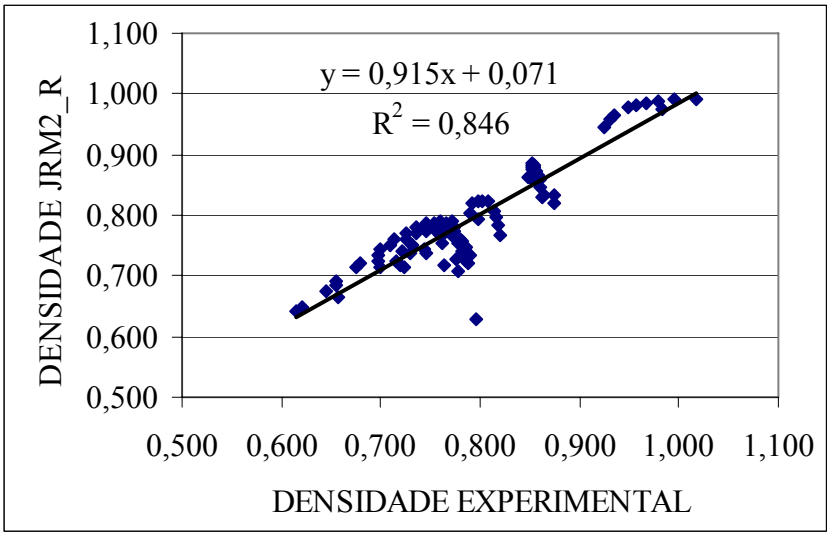


Figura 4.27 – Densidade por Rackett (Propriedades JRM2_R) versus Experimental

A avaliação do modelo de Rackett leva à decisão imperativa de indicar um novo modelo para o cálculo da densidade. A primeira inspiração vem da proposta de Yaws (1999), que sugere uma modificação da equação original de Rackett, reescrevendo-a da seguinte forma:

$$\text{density} = A\, B^{-\left(1-\frac{T}{Tc}\right)^{n}} \tag{4.26}$$

onde: density = densidade do líquido saturado, g/ml

A, B e n = coeficientes da regressão para compostos orgânicos e inorgânicos.

T = temperatura, K.

Tc = temperatura crítica, K.

Yaws fornece os valores de A, B e n para 1360 compostos orgânicos e 343 inorgânicos, obtidos por regressão a partir de dados experimentais de literatura. Um conjunto de 81 compostos dessa referência foi selecionado para um estudo mais aprofundado. Os dados são pertencentes às classes de hidrocarbonetos do universo do HCC (16 parafinas lineares, 26 parafinas ramificadas, 10 mononaftênicos, 14 monoaromáticos, 1 dinaftênico, 11 diaromáticos, 2 triaromáticos e 2 tetra-aromáticos). As temperaturas críticas das moléculas

escolhidas estão entre 408 e 979K e os valores de n entre 0,235 e 0,326, sendo que o valor médio de n é igual a 0,287, ou seja, igual a 2/7 (o valor do expoente da equação de Rackett!).

Os dados extraídos do manual de Yaws foram utilizados em estudos de regressão linear múltipla, com o objetivo de correlacionar os coeficientes A, B e n com os grupos Joback e/ou outras propriedades da molécula, tais como a temperatura normal de ebulição e o fator acêntrico. Entretanto, todas as tentativas foram infrutíferas e produziram resultados inconsistentes ou com inadequada qualidade de ajuste.

Um novo conjunto de dados foi elaborado, totalizando 102 compostos (16 parafinas lineares, 39 parafinas ramificadas, 14 mononaftênicos, 17 monoaromáticos, 1 dinaftênico, 11 diaromáticos, 2 triaromáticos e 2 tetra-aromáticos), com dados de densidade experimentais do manual do TRC e dados calculados com a Equação (4.26) de Yaws, gerando o vetor "MELHOR densidade". Um vetor de "MELHOR n" foi estimado com o vetor de "MELHOR densidade" e a equação original de Rackett. É importante ressaltar que os cálculos de temperatura normal de ebulição e propriedades críticas, necessários para a estimativa da densidade pela equação de Rackett, foram feitos com os modelos modificados, que estão apresentados nesta tese.

A análise de regressão linear múltipla foi outra vez utilizada com a finalidade de correlacionar o vetor de "MELHOR n" com os grupos Joback e/ou outras propriedades da molécula (temperatura normal de ebulição, fator acêntrico, etc.). Entretanto, novamente todas as tentativas foram improdutivas e conduziram a resultados inconsistentes, por exemplo, valores negativos para o parâmetro n.

Todo o esforço feito até então, na tentativa de obter um modelo de densidade de Rackett com o parâmetro n em função da estrutura molecular, foi centrado em um banco de dados englobando principalmente as moléculas que representam menos de 50% em massa de um gasóleo pesado de vácuo hidrogenado típico usado como carga de HCC (parafinas lineares e ramificadas, benzenos, naftalenos e ciclohexanos substituídos). De fato, tornou-se indispensável obter estimativas de densidades de dinaftênicos, trinaftênicos, tetranaftênicos, pentanaftênicos, poliaromáticos e aromáticos parcialmente hidrogenados, característicos do processo de HCC.

O próximo passo foi avaliar densidades estimadas por *softwares* comerciais, com o objetivo de expandir o número de moléculas. O ACD Chemsketch versão 8.0 desenvolvido pela *Advanced Chemistry Development Inc.* (ACD/Labs) usa um método de contribuição de grupos não publicado em literatura, que leva em conta os tipos de ligações entre átomos e suas interações, para estimar o volume molar de substâncias puras. O método foi testado pelo

fabricante em 671 compostos e o ajuste entre os dados experimentais e calculados foi expresso por:

$$MV_{exp} = 0{,}9989\ (\pm 0{,}0020)\ MV_{calc} + 0{,}18\ (\pm 0{,}29) \quad (R = 0{,}9986 \text{ e desvio padrão} = 2{,}74)$$

Onde: MV_{exp} = volume molar experimental a 25°C, cm^3/mol.

MV_{calc} = volume molar calculado a 25°C, cm^3/mol.

Utilizando os dados experimentais do TRC, correspondentes às 95 moléculas do HCC, realizou-se uma avaliação do desempenho do programa *ACD Chemsketch* na predição da densidade, sendo que os resultados estão apresentados no Anexo V. A Figura 4.28 mostra o ajuste entre os valores experimentais e os valores calculados (DENSIDADE CS). Este ajuste pode ser comparado com os resultados encontrados na Figura 4.26, que apresentam os ajustes dos mesmos dados experimentais com a equação de Rackett, utilizando os métodos de JR modificados para os cálculos de temperatura normal de ebulição e propriedades críticas. A predição do *Chemsketch* é visivelmente superior à do modelo de Rackett.

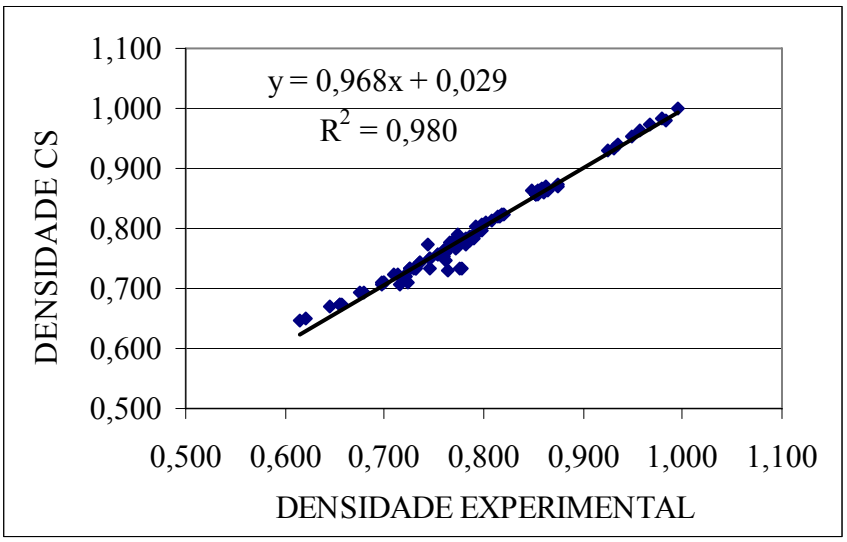


Figura 4.28 – Densidade pelo ACD Chemsketch versus Experimental

A análise efetuada com o programa *ACD Chemsketch* conduz à decisão de ampliar o banco de dados de moléculas de 102 para 204 compostos, o mesmo conjunto de dados utilizado nos estudos de temperatura normal de ebulição e propriedades críticas, representativas do processo de HCC e componentes do modelo composicional apresentado nessa tese. A ampliação do banco de dados levou a criação de um vetor de "MELHOR Densidade", que foi utilizado na equação de Rackett para o cálculo de "MELHOR n". Dessa vez, a composição desse vetor foi feita com todos os dados experimentais de densidade a 25°C disponíveis no manual TRC, acrescentados dos dados estimados pelo programa *ACD Chemsketch*. A análise de regressão linear múltipla foi novamente usada com o objetivo de

correlacionar o vetor de "MELHOR n" com os grupos Joback e/ou outras propriedades da molécula.

Antes de apresentar os resultados do modelo de densidade, é importante destacar que o fator acêntrico, usado no cálculo da densidade, também foi avaliado por duas correlações diferentes, a saber: a correlação de Edmister e de Lee-Kesler. Os dois métodos mostram uma alta correlação entre os resultados previstos (R^2 = 0,999), sendo que as discrepâncias são maiores para moléculas com fator acêntrico superior a 0,60, conforme pode ser verificado na Figura 4.29.

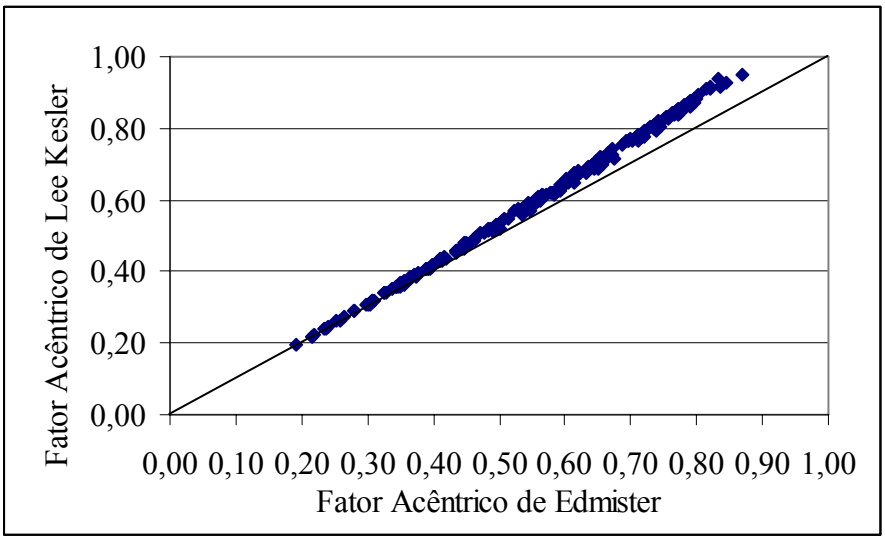


Figura 4.29 – Fator Acêntrico de Lee-Kesler versus Fator Acêntrico de Edmister

A Figura 4.30 mostra os resultados da massa molecular dos compostos considerados no estudo de densidade em função do fator acêntrico de Edmister.

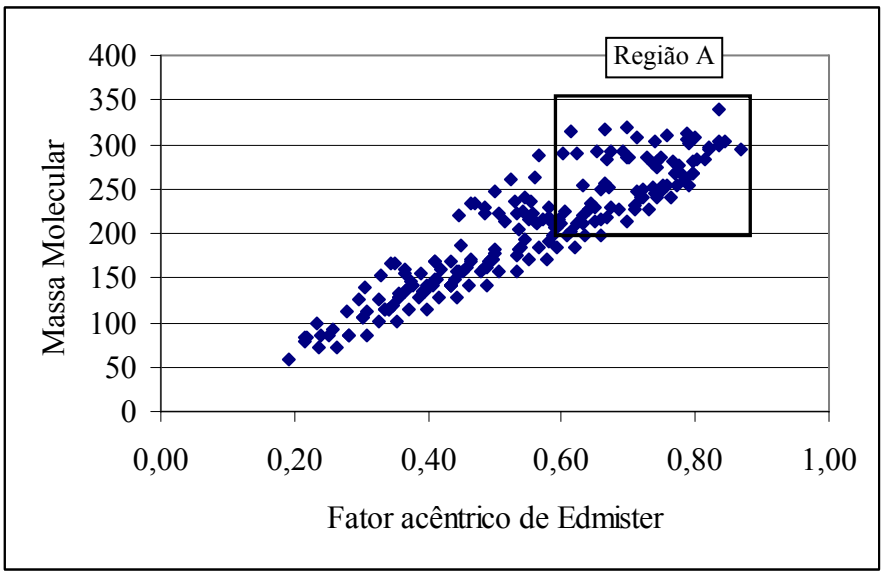


Figura 4.30 – Massa Molecular de Hidrocarbonetos versus Fator Acêntrico de Edmister

Uma avaliação do fator acêntrico para as classes de hidrocarbonetos, usando a massa molecular dos compostos, permite concluir que as variações entre os métodos Edmister e Lee-Kesler são maiores para moléculas com mais de 200g/mol, independente da classe molecular de hidrocarbonetos, o que corresponde à região A marcada na Figura 4.30. O fato mencionado é uma conclusão baseada na observação das Figuras 4.29 e 4.30.

Voltando ao desenvolvimento do modelo de densidade, a utilização dos dados de densidade do programa *ACD Chemsketch* produziu resultados bastante satisfatórios. A correlação de Edmister para o fator acêntrico foi selecionada, por ter fornecido um modelo de densidade ligeiramente superior ao obtido com a correlação de Lee-Kesler.

A Tabela 4.9 apresenta o modelo de *n* obtido usando-se os grupos de Joback e Reid e os termos de interação entre os grupos de Joback e Reid e o fator acêntrico (ϖ), calculado por correlação de Edmister. A introdução do fator acêntrico na regressão linear múltipla, foi indispensável para aumentar a qualidade preditiva do modelo.

Tabela 4.9 – Resultados do Modelo de n de Rackett Ajustado com CdG JR (Modelo Completo)

Estatísticas: R^2 = 0,9001, R^2 ajustado = 0,8909, Desvio Padrão do modelo: 0,02206				
Parâmetros	Valor	Erro Padrão	t(186)	N. P.
Intercepto	0,2399	0,0493	4,8675	0,0000
$\Delta^{(n)}$				
J1	-0,0072	0,0223	-0,3216	0,7481
J2	-0,0061	0,0073	-0,8259	0,4099
J3	-0,0140	0,0260	-0,5376	0,5915
J4	0,0527	0,0675	0,7802	0,4363
J11	-0,0118	0,0082	-1,4397	0,1516
J12	-0,0410	0,0121	-3,3940	0,0008
J14	-0,0230	0,0078	-2,9357	0,0037
J15	-0,0492	0,0122	-4,0352	0,0001
ω	0,2804	0,1377	2,0362	0,0432
ω x J1	0,0628	0,0365	1,7196	0,0872
ω x J2	-0,0047	0,0044	-1,0764	0,2832
ω x J3	-0,0560	0,0425	-1,3174	0,1893
ω x J4	-0,1431	0,1529	-0,9361	0,3504
ω x J11	0,0497	0,0130	3,8283	0,0002
ω x J12	-0,0107	0,0183	-0,5842	0,5598
ω x J14	0,0725	0,0126	5,7697	0,0000
ω x J15	0,0000	0,0157	0,0005	0,9996

Obs.: Fator acêntrico calculado pela correlação de Edmister. R^2 ajustado = 1-((n-1)/(n-p))*(1- R^2)
t é estatística teste que segue distribuição t – student. N. P.= Nível de Probabilidade.
n = nº de pontos e p = nº de parâmetros. G.L. = graus de liberdade (n – p = 204 – 18 = 186).

Conforme pode ser verificado pela Tabela 4.9, alguns parâmetros não são significativos ao nível de 5% de confiança, dessa forma outro modelo foi avaliado e apresentado na Tabela 4.10, retirando-se as variáveis de menor relevância. O modelo reduzido (Tabela 4.10) apresenta qualidade de ajuste e de predição muito semelhante ao modelo completo (Tabela 4.9), o que é um resultado interessante, pois ressalta o grau de independência entre as variáveis usadas na regressão, ou seja, os parâmetros têm baixa correlação entre si, o que é altamente satisfatório.

Tabela 4.10 – Resultados do Modelo de n de Rackett Ajustado com CdG JR (Modelo Incompleto)

Estatísticas: R^2 = 0,8971 , R^2 ajustado = 0,8917 , Erro Padrão: 0,02197				
Parâmetros	Valor	Erro Padrão	t(193)	N.P.
Intercepto	0,2239	0,0159	14,0622	0,0000
$\Delta^{(n)}$				
J11	-0,0049	0,0024	-2,0044	0,0464
J12	-0,0451	0,0021	-20,9843	0,0000
J14	-0,0186	0,0023	-7,9626	0,0000
J15	-0,0446	0,0025	-17,5900	0,0000
ω	0,2135	0,0538	3,9658	0,0001
ω x J1	0,0559	0,0061	9,2206	0,0000
ω x J2	-0,0071	0,0021	-3,4255	0,0007
ω x J3	-0,0735	0,0080	-9,1538	0,0000
ω x J11	0,0423	0,0051	8,2543	0,0000
ω x J14	0,0698	0,0047	14,7650	0,0000

Obs.: Fator acêntrico calculado pela correlação de Edmister.
t é estatística teste que segue distribuição t – student. N. P.= Nível de Probabilidade.
n = nº de pontos e p = nº de parâmetros. G.L. = graus de liberdade (n – p = 204 – 11 = 193)
R^2 ajustado = 1-((n-1)/(n-p))*(1- R^2)

O modelo completo (Tabela 4.9) foi selecionado. A equação de Rackett modificada é dada por:

$$VT = R * \sum_{i=1}^{nC} \frac{C_i * TC\ JRM(i) * ZRA(i)^{\left[1+\left(1-\frac{T}{TC\ JRM(i)}\right)^{n(i)}\right]}}{PC\ JRM(i)}, \tag{4.27}$$

Onde: T é a temperatura da fração de petróleo (K).

ZRA(i) é calculado pela Equação (4.7).

TC JRM (i) é calculado pela Equação (4.23).

PC JRM (i) é calculado pelas Equações (4.24) e (4.25).

$n(i) = 0{,}2399 + \underline{\Delta}^{(n)^t} * \underline{J}(i)$ e $\underline{\Delta}^{(n)}$ é vetor dos coeficientes da Tabela 4.9.

n(i) é o expoente de Rackett para o *Lump* molecular i

$R \equiv 83{,}14 \frac{bar \cdot cm^3}{gmol \cdot K}$, $VT \equiv cm^3$ e $C_i \equiv$ nº de moles do *lump* molecular i

Depois de calculado o volume total da fração, a densidade da mistura é estimada pela Equação (4.8). Vale a pena ressaltar que os valores estimados para o parâmetro n(i) com o conjunto de dados utilizados na regressão linear múltipla estão entre 0,139 e 0,513 e a média é 0,333.

A Figura 4.31 mostra os valores de densidade calculados com a equação de Rackett modificada contra os valores de densidade experimental. O ajuste obtido é excelente, sendo que não existem mais as inconsistências observadas anteriormente.

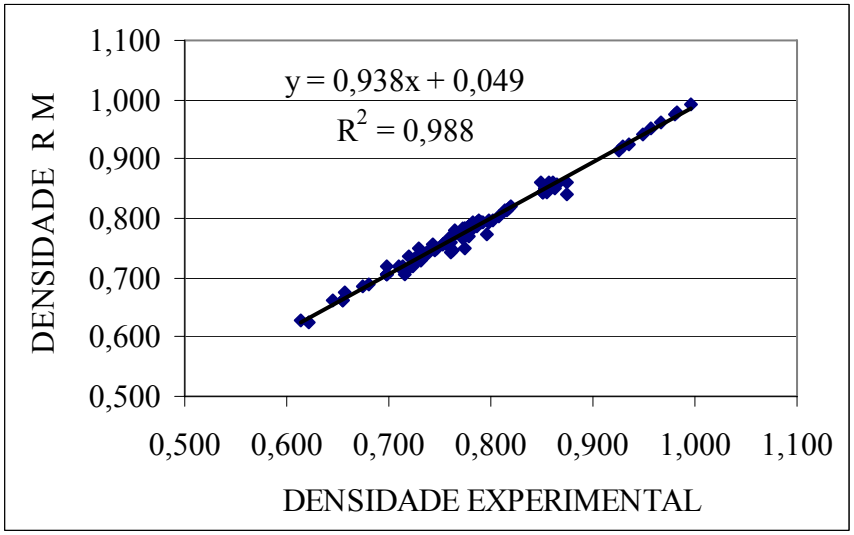


Figura 4.31 – Densidade - Método Rackett Modificado versus Experimental

Os resultados obtidos confirmam a suposição realizada por Yaws de que o parâmetro n é variável de acordo com a molécula e ressaltam o valor da abordagem de que n pode ser correlacionado com a estrutura da molécula por método de contribuição de grupos, produzindo melhorias na qualidade de predição do modelo de densidade.

Por último, pretende-se esclarecer melhor a necessidade da expansão do banco de dados no desenvolvimento dos modelos. Na verdade, os dados experimentais disponíveis cobrem preferencialmente a região de moléculas representativas das parafinas e dos monoaromáticos (grupos J1, J2, J3, J4 , J14 e J15 do método de contribuição de grupos JR). Informações de propriedades termodinâmicas de compostos polinaftênicos e poliaromáticos parcialmente hidrogenados (grupos J11, J12, J14 e J15 do método de contribuição de grupos

JR), não cobertas pelos dados experimentais, são de fundamental importância para a modelagem da carga e do processo de HCC.

As Figuras 4.32 a 4.34 representam, respectivamente, a densidade estimada pelo método Rackett original usando os modelos de JR originais, Rackett original usando os modelos de JR modificado e Rackett modificado usando os modelos de JR modificados.

As Figuras 4.32 a 4.34 mostram a evolução obtida com as correções dos modelos, considerando apenas as moléculas para as quais não havia dados experimentais disponíveis (polinaftênicos e poliaromáticos).

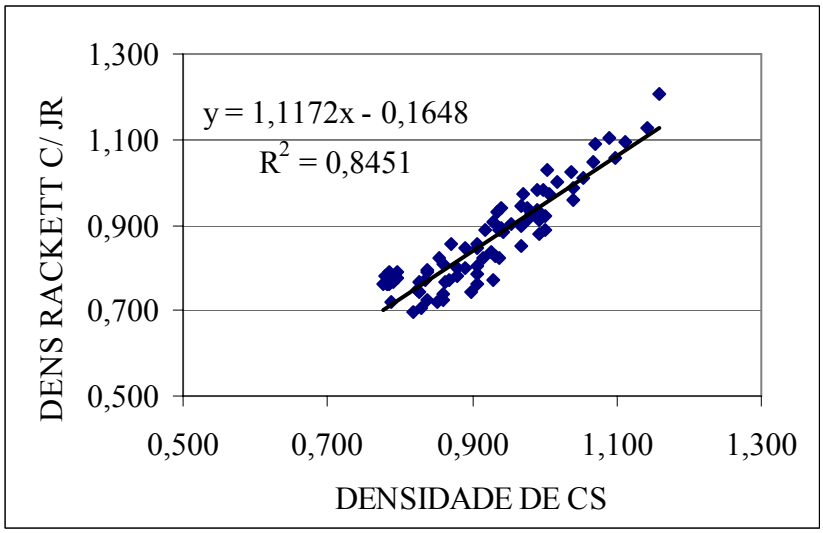


Figura 4.32 – Densidade Rackett c/ Modelos JR versus Densidade CS

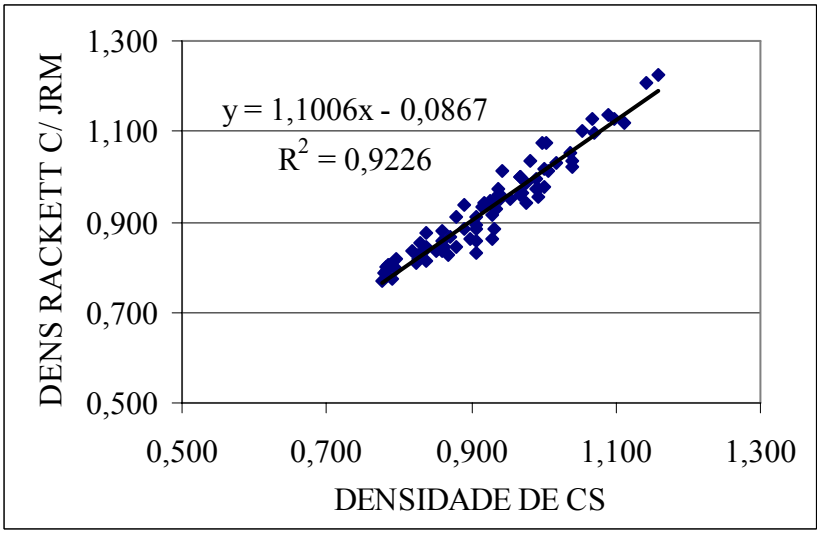


Figura 4.33 – Densidade Rackett c/ Modelos JRM versus Densidade CS

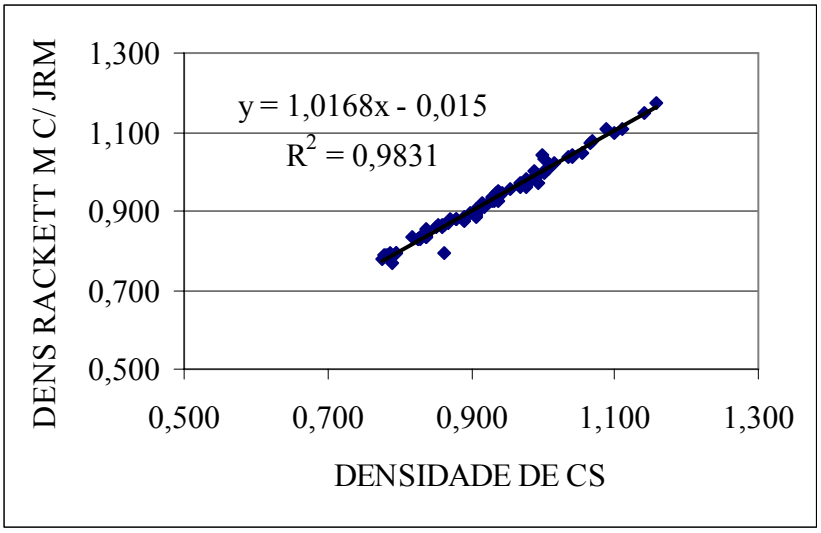


Figura 4.34 – Densidade Rackett Modificada c/ Modelos JRM versus Densidade CS

A correção efetuada nos modelos de propriedades críticas e temperatura normal de ebulição produziram efeitos positivos na estimativa da densidade, em relação aos valores previstos pelo programa *ACD Chemsketch*, tomados como mais representativos dos valores experimentais.

As modificações dos modelos de propriedades também foram exploradas apenas com os dados experimentais. Todavia, devido à menor representatividade dos *lumps* moleculares, essas tentativas não produziram as mudanças necessárias na região composicional que corresponde ao maior percentual da carga de HCC. E, certamente, foi a expansão do banco de dados que permitiu atingir melhores resultados.

4.7 – AVALIAÇÃO DO MODELO DE VISCOSIDADE CINEMÁTICA

O modelo de viscosidade cinemática de Orbey-Sandler foi avaliado com um conjunto de dados experimentais englobando 7 gasóleos de vácuo hidrogenados e seus 105 produtos de hidrocraqueamento, ou seja, 112 frações de petróleo, de propriedade da PETROBRAS. As viscosidades estão disponíveis na maioria dos casos em três temperaturas (variando entre 20, 40, 50, 60, 82,2 e 100°C) para cada corte, totalizando 329 pontos.

A Figura 4.35 mostra os valores experimentais contra os valores calculados pela metodologia de Orbey-Sandler. A observação da figura permite concluir que o modelo fornece desvios elevados em patamares mais altos da variável resposta, correspondentes às medidas de viscosidades dos gasóleos pesados de vácuo hidrogenados e de seus produtos de hidrocraqueamento em temperaturas mais baixas.

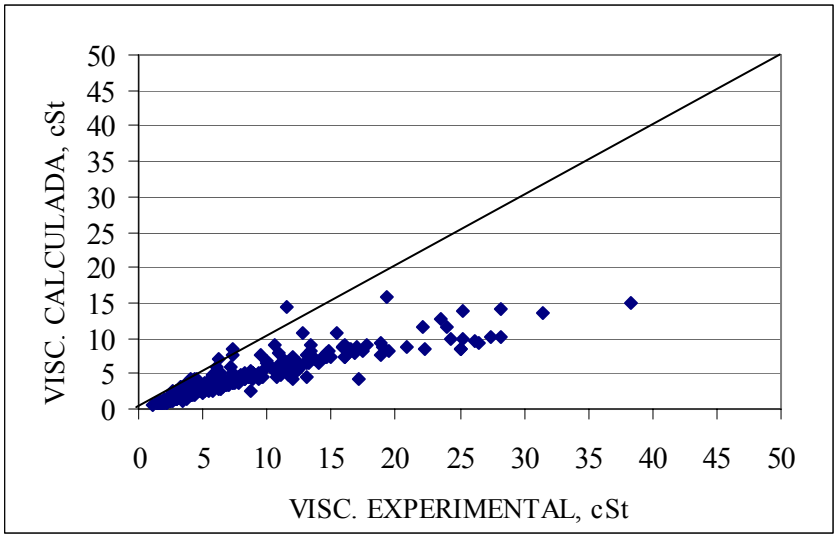


Figura 4.35 – Viscosidade por Método Orbey-Sandler versus Experimental

Uma análise preliminar da equação de Orbey-Sandler nos leva a crer que o parâmetro μ0 da Equação (4.9), pode ser uma função da estrutura da molécula no caso de viscosidades de compostos puros ou da curva de destilação ou outra propriedade do corte no caso de frações de petróleo. Assim, como nesse trabalho a viscosidade é calculada a partir das propriedades da mistura, inicialmente o vetor "MELHOR μ0" é criado a partir da Equação (4.9) e dos dados experimentais de viscosidade mencionados anteriormente. Posteriormente, a técnica de análise de regressão linear múltipla é utilizada, com o objetivo de ajustar μ0 em função das propriedades da mistura. O melhor modelo encontrado está apresentado na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Modelo de μ_0 de Orbey-Sandler em Função da Destilação D-2887

Estatísticas: R^2 = 0,7065, R^2 ajustado = 0,6984, Erro Padrão: 0,048				
Parâmetros	Valor	Erro Padrão	t(108)	N.P.
Intercepto	-0,24478	0,10002	-2,447	0,0160
T50	-0,00290	0,00021	-13,874	0,0000
T10	0,00263	0,00016	16,018	0,0000
T90	0,00161	0,00019	8,476	0,0000

Obs.: t é estatística teste que segue distribuição t – student. N. P.= Nível de Probabilidade.
n = nº de pontos e p = nº de parâmetros. G.L. = graus de liberdade (n – p = 112 – 4 = 108)
R^2 ajustado = 1-((n-1)/(n-p))*(1- R^2)

As equações podem ser escritas da seguinte forma:

$$\mu = \mu_0^{cor} * \mu_R^{K} \tag{4.28}$$

Onde: $\mu_0^{cor} = -0{,}24478 - 0{,}00290 * T50 + 0{,}00263 * T10 + 0{,}00161 * T90$ (4.29)

T10 = Temperatura 10%m da destilação simulada, K.

T50 = Temperatura 50%m da destilação simulada, K.

T90 = Temperatura 90%m da destilação simulada, K.

μ_R e K = Parâmetros calculados pelas Equações 4.11 e 4.12, respectivamente.

O valor de T_b^{MIX} para o *lump* molecular i é calculado pelo método JR modificado.

De acordo com os dados mostrados na Tabela 4.11, verifica-se que todos os parâmetros são significativos ao nível de 5% de confiança. Os valores de μ_0 estimados encontram-se entre 0,187 e 0,507, sendo que o valor médio é 0,347. Vale a pena ressaltar que o parâmetro original é 0,225.

O modelo modificado de Orbey-Sandler foi avaliado novamente, conforme pode ser visto na Figura 4.36, que mostra a qualidade de ajuste dos dados experimentais em função dos valores calculados. A modificação implementada leva a uma melhoria na qualidade de ajuste em toda faixa de viscosidade, mas os ganhos são maiores especialmente para valores mais baixos (<10 cSt), sendo que para viscosidades mais elevadas a dispersão ainda é elevada.

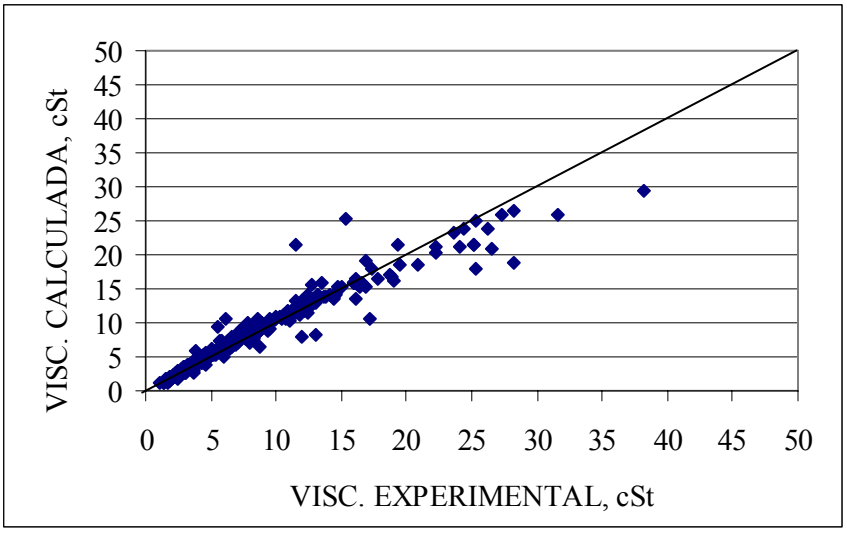


Figura 4.36 – Viscosidade por Método Orbey-Sandler Modificado versus Experimental

4.8 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O modelo de densidade de Rackett foi avaliado com 81 compostos do manual de Yaws e, posteriormente, com 95 dados experimentais a 25°C do manual *Thermodynamics Research Center* (TRC). Um trabalho extensivo foi executado na tentativa de modificar o modelo de densidade com esses dados. A qualidade de ajuste obtida foi insuficiente e, em alguns casos,

inconsistências foram identificadas. O banco de dados foi expandido e o programa *ACD Chemsketch* foi usado na estimativa das densidades das novas moléculas, que englobam os poliaromáticos parcial e totalmente hidrogenados. Os resultados melhoraram, mas ainda foram infrutíferos, daí surgiu a motivação para as avaliações e as modificações dos métodos de propriedades críticas e temperatura normal de ebulição.

As previsões da temperatura normal de ebulição (Tb) de três métodos de contribuição de grupos (Joback e Reid - JR, Marrero e Gani - MG, Constantinou e Gani - CG) foram avaliadas com 105 dados experimentais disponíveis no manual TRC, usando-se o programa programa comercial ICAS para o cálculo de Tb. Os modelos individuais não apresentaram ajustes satisfatórios, entretanto o valor médio dos métodos de JR e MG se ajustaram muito bem aos dados experimentais, exceto para temperaturas normais de ebulição superiores a 650K.

O banco de dados foi então expandido para 204 moléculas do universo do hidrocraqueamento, sendo que os dados de temperatura normal de ebulição, gerados pelo valor médio dos dois métodos (JR e MG), foram correlacionados com os dados do método JR em duas etapas: a primeira que consiste em um ajuste polinomial e a segunda que compreende um ajuste dos resíduos do modelo da etapa anterior com os grupos de JR. O novo modelo de JR modificado foi então validado com os dados experimentais mencionados e apresentou bons resultados.

As previsões da temperatura crítica (Tc) de quatro métodos de contribuição de grupos (Joback e Reid - JR, Marrero e Gani - MG, Constantinou e Gani - CG, Wilson e Jasperson - WJ) foram também avaliadas com 58 dados experimentais disponíveis no manual TRC. Nesse caso, como a temperatura normal de ebulição é utilizada no cálculo da temperatura crítica e a melhoria implementada no modelo de Tb levou a um aumento de qualidade do modelo de Tc, todas as tentativas de superar esse resultado, realizando ajustes a partir dos métodos de contribuição mencionados, foram improdutivas. Yan *et al.* (2003) esclarecem que com valores mais confiáveis de Tb, o método JR para cálculo de Tc fornece resultados bastante satisfatórios, o que corrobora o procedimento adotado.

As previsões da pressão crítica (Pc) dos quatro métodos de contribuição de grupos (Joback e Reid - JR, Marrero e Gani - MG, Constantinou e Gani - CG, Wilson e Jasperson - WJ) também foram avaliadas com os dados experimentais de Pc das mesmas moléculas utilizadas para a temperatura crítica. O melhor modelo também foi obtido por regressão linear múltipla dos resíduos entre o método de JR e o valor médio estimado pelos métodos JR e MG, com o banco de dados expandido para 204 moléculas. O novo modelo de JR modificado foi

então validado com os dados experimentais mencionados, entretanto, nesse caso, a melhoria é muito menos pronunciada.

O método de Rackett para cálculo de densidade foi novamente avaliado, com os modelos de JR modificados. Houve um ganho considerável na qualidade de ajuste, entretanto, inconsistências relativas ao comportamento de séries homólogas ainda foram identificadas. Por último, o modelo de Rackett foi modificado através da regressão linear múltipla do expoente da equação de densidade com os grupos de contribuição de JR. Inicialmente apenas dados experimentais foram utilizados na regressão, contudo, posteriormente, o banco foi expandido com dados de *software* comercial. A nova abordagem levou a uma qualidade de predição excelente para o modelo de densidade. E, indubitavelmente, foi justamente a expansão do banco de dados que permitiu atingir melhores resultados.

E, finalmente, com relação ao modelo de viscosidade cinemática, resultados satisfatórios foram encontrados com a modificação da metodologia de Orbey-Sandler, através da regressão linear do parâmetro $\mu 0$ com a curva de destilação de frações de petróleo. Entretanto, a abordagem ainda não é definitiva e abre um campo de estudo para desenvolvimento de um método de contribuição de grupo, que correlacione os parâmetros da equação de viscosidade de Orbey-Sandler com as estruturas das moléculas. A abordagem híbrida apresentada no Capítulo 2 é uma sugestão atraente para a modelagem de viscosidade de frações de petróleo ou compostos puros. Outrossim, outros métodos recentemente disponibilizados na literatura também devem ser testados para o universo do HCC, especialmente o método de contribuição de grupo de Yinhua *et al.* (2002).

5. RESULTADOS DAS RECONCILIAÇÕES DAS CARGAS

5.1 – INTRODUÇÃO

Nesse capítulo aborda-se a etapa de reconciliação de carga, que consiste na estimação dos parâmetros composicionais da fração de petróleo. São apresentadas três reconciliações de cargas, as quais são denominadas de Carga 1, Carga 2 e Carga 3. A Carga 1 é o gasóleo pesado de vácuo hidrogenado no estágio de HDT, para o qual dispomos de produtos hidrocraqueados obtidos de testes com condições diferentes de severidade. Estes testes, por sua vez, são usados no Capítulo 7 para a estimação de parâmetros cinéticos. A Carga 2 tem a mesma origem da Carga 1, ou seja, é um produto hidrogenado do mesmo gasóleo pesado de vácuo, em condições diferentes de severidade de HDT. E, por último, a Carga 3 é um gasóleo pesado de vácuo hidrogenado no estágio de HDT, oriundo de uma mistura de petróleos nacionais de composição parcialmente distinta das Cargas 1 e 2. Na verdade, 70%v das três cargas têm a mesma composição.

A finalidade da reconciliação da Carga 1 é óbvia, pois a determinação da sua composição é indispensável para a utilização da rede de reações proposta. A necessidade das duas outras reconciliações exige maiores explicações, pois são processos independentes que não serão usados na determinação dos parâmetros cinéticos. Com a reconciliação da Carga 2 pretende-se demonstrar a consistência do modelo composicional. Assim, a estimação dos parâmetros composicionais da Carga 2 deve ser tal que essa corrente guarde semelhança com a origem da Carga 1. Com a reconciliação da Carga 3 busca-se a confirmação da robustez do modelo composicional proposto, já que essa carga tem origem um pouco diferente das anteriores.

5.2 – RECONCILIAÇÃO DO GASÓLEO HIDROGENADO – CARGA 1

A primeira fase da reconciliação da Carga 1 consistiu na determinação da composição dos componentes do modelo descrito no Capítulo 3, usando-se os modelos originais de temperatura de ebulição e propriedades críticas estimadas por Joback-Reid, densidade Rackett e viscosidade cinemática Orbey-Sandler. Os principais resultados das propriedades físico-químicas calculadas estão na Tabela 5.1, onde são apresentados dois casos distintos, com o objetivo de exemplificar o comportamento da reconciliação antes das modificações implementadas.

Tabela 5.1 – Propriedades Físico-Químicas Calculadas para a Carga 1
(Fase 1: Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Originais de Propriedades)

Propriedades	Unidades	Experimentais	Calculadas Caso 1	Calculadas Caso 2
Densidade 20°C/4°C		0,8879	0,8547	0,7885
Visc. Cinemática 60°C	cSt	11,43	3,681	5,411
Temp. Dest. Simul. D-2887				
0 % / 10 %	°C	107 / 259	131 / 235	128 / 260
30 % / 50 %	°C	358 / 410	325 / 362	356 / 380
70 % / 90 %	°C	449 / 497	392 / 395	450 / 479
95 % / 100%	°C	516 / 558	429 / 563	480 / 562
RMN				
Tamanho de Cadeia		15,0	6,4	5,9
C Aromático / C Saturado	%mol	6,1 / 93,9	24,1 / 75,9	9,6 / 90,4
H Aromático / H Saturado	%mol	2,7 / 97,3	9,1 / 90,9	2,9 / 97,1
SFC				
Saturados	%m	79,8	61,1	79,8
Mono / Diaromáticos	%m	12,1 / 6,9	12,5 / 25,1	12,2 / 6,9
Tri / Poliaromáticos	%m	0,7 / 0,5	1,0 / 0,3	0,7 / 0,4
Espectrometria de Massas				
Parafinas	%v	6,5	0,5	0,8
Mono / Dinaftênicos	%v	28,6 / 26,6	25,7 / 24,3	3,7 / 10,9
Tri / Tetranaftênicos	%v	17,8 / 7,5	1,0 / 14,1	10,5 / 26,0
Pentanaftênicos	%v	0,0	0,014	30,7

Obs.: RMN = Ressonância Magnética Nuclear, SFC = Cromatografia em Fluido Supercrítico.

Algumas análises apresentadas na Tabela 5.1 são representativas das macro-propriedades, ou seja, as análises que dependem de todos os componentes da mistura, tais como curva de destilação, viscosidade e densidade. A outra classe de propriedades apresentada está ligada à composição e estrutura molecular, tais como cromatografia em fluido supercrítico (SFC), espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear (RMN), todas essas análises estão discutidas no Capítulo 3.

Em ambos os casos, as macro-propriedades apresentam desvios elevados, sendo que, especialmente no Caso 1, o ajuste da composição relativa às concentrações de saturados e diaromáticos também está inadequado, conforme pode ser verificado pela Tabela 5.1. O parâmetro de comprimento de cadeia linear de alcanos por ressonância magnética nuclear também foi estimado com desvio elevado, isto é, o valor experimental é superior ao valor calculado, mostrando que algumas das estimativas para as ramificações não representam bem as ramificações dos compostos presentes na fração real.

A Tabela 5.2 traz a composição estimada para as reconciliações apresentadas na Tabela 5.1. Os comprimentos de cadeia estimados ($R_1(x)$, $R_2(x)$, $R_3(x)$, $R_4(x)$ e $R_5(x)$) também foram incluídos na tabela.

Tabela 5.2 – Composição para a Carga 1 – Caso 1/Caso 2 – 44 Parâmetros (Fase 1: Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Originais de Propriedades)

Compostos	Conc. Massa (g/100g) Caso 1 / Caso 2	R(x)	Compostos	Conc. Massa (g/100g) Caso 1 / Caso 2	R(x)
ciclohexanos [30]	23,124/3,551	5	metil-benzofluorenos [106]	0,020/0,036	4
etil-ciclohexanos [2]	0,502/3,314	2	metil-4H-benzofluorenos [108]	0,307/1,316	4
fenil-toluenos [3]	0,357/0,029	3	metil-10H-benzofluorenos [109]	1,754/6,537	4
fenil-naftalenos [11]	0,394/0,099	4	metil-16H-benzofluorenos [110]	13,029/9,75	4
fenil-4H-naftalenos [12]	22,894/0,052	4	trimetil-pirenos [111]	0,076/0,088	3
fenil-10H-naftalenos [15]	0,122/0,016	4	trimetil-2H-pirenos [112]	0,016/0,022	3
ciclohexil-10H-naftalenos [16]	21,240/10,714	4	trimetil-6H-pirenos [115]	0,008/3,257	3
metil-naftalenos [32]	0,586/1,003	2	trimetil-10H-pirenos [116]	5,959/1,274	3
metil-4H-naftalenos [33]	0,577/0,221	2	trimetil-16H-pirenos [117]	0,406/9,593	3
metil-10H-naftalenos [34]	1,434/0,048	2	trimetil-benzopirenos [121]	0,008/0,009	3
dimetil-fenantrenos [41]	0,143/0,100	3	trimetil-4H-benzopirenos [122]	0,100/0,178	3
dimetil-4H-fenantrenos [42]	0,292/0,500	3	trimetil-6H-benzopirenos [123]	0,101/0,235	3
dimetil-8H-fenantrenos [43]	1,970/1,591	3	trimetil-10H-benzopirenos [124]	0,200/0,001	3
dimetil-14H-fenantrenos [44]	0,885/10,285	3	trimetil-14H-benzopirenos [125]	0,040/0,896	3
trimetil-crisenos [63]	0,172/0,099	4	trimetil-20H-benzopirenos [126]	0,011/26,97	3
trimetil-4H-crisenos [64]	0,316/0,243	4	metil-undecanos [136]	0,370/0,771	1
trimetil-8H-crisenos [65]	0,479/0,709	4	tetracosanos [142]	0,035/3,39e-8	1
trimetil-12H-crisenos [66]	1,069/0,681	4	Onde: R_1 = 7,223 / 0,0		
trimetil-18H-crisenos [67]	0,002/5,468	4	R_2 = 0,089 / 0,0		
benzenos [29]	0,050/1,011	5	R_3 = 0,101 / 0,0		
etil-benzenos [1]	0,788/0,009	2	R_4 = 0,069 / 0,0		
isobutil-metil-benzenos [27]	0,171/0,062	2	R_5 = 7,223 / 6,10		

Obs.: R(x) = Ramificação, pode ser R_1, R_2, R_3, R_4 ou R_5 = Tamanhos de Ramificações.
O número entre [ ] é o número do componente.

No Caso 1 o método de otimização busca o ajuste da densidade diminuindo os comprimentos de cadeia das ramificações, reduzindo o teor de parafinas e aumentando o teor de diaromáticos, que foi obtido especialmente com elevada concentração de fenil-4H-naftalenos (ver Tabela 5.2). No Caso 2, o valor de DP% para a ponderação da densidade é maior e a otimização procura reduzir o desvio das análises de composição, porém ainda nessa reconciliação, a distribuição de naftênicos tem um comportamento insatisfatório. Não é redundante ressaltar que o conceito de DP% está definido no item 3.4 do Capítulo 3.

Os modelos composicionais dos casos 1 e 2 estão desbalanceados, com concentrações elevadas de alguns poucos componentes em detrimento dos demais (ver Tabela 5.2). No Caso 1, os três componentes presentes em maior quantidade (ciclohexano, fenil-4H-naftalenos e ciclohexil-10H-naftalenos) somam cerca de 67,3%m da fração total e no Caso 2 (ciclohexil-10H-naftalenos, dimetil-14H- fenantrenos e trimetil-20H-benzopirenos) representam 48%m.

As Figuras 5.1 e 5.2 mostram os gráficos de logaritmo dos valores ajustados em função dos valores experimentais para as propriedades da fração de petróleo para os casos 1 e 2, respectivamente. Esse tipo de gráfico é utilizado a fim de permitir que variáveis de ordem

de grandezas diferentes sejam analisadas na mesma figura. Os maiores desvios nas figuras são produzidos pelos erros elevados de previsão da composição por espectrometria de massas, especialmente dos teores de parafinas e de trinaftênicos.

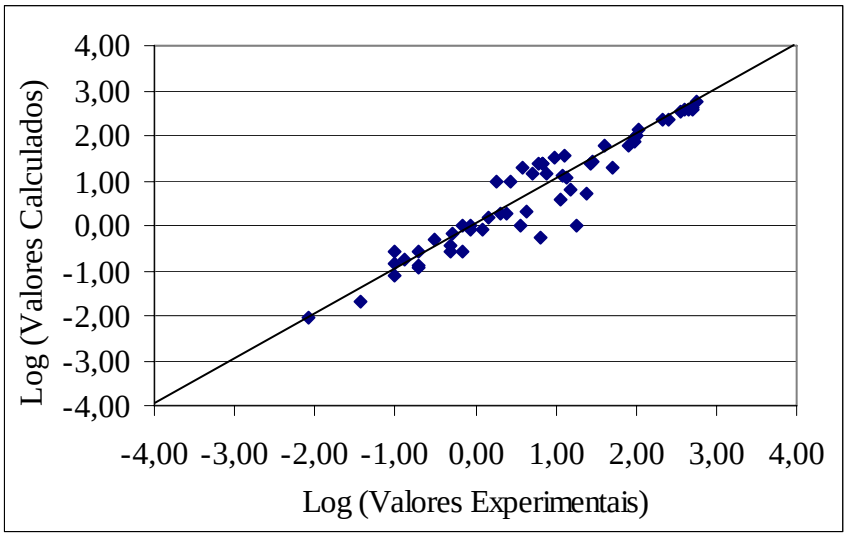


Figura 5.1 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais (Carga 1 – Caso 1 - Fase 1: Modelos Originais de Propriedades)

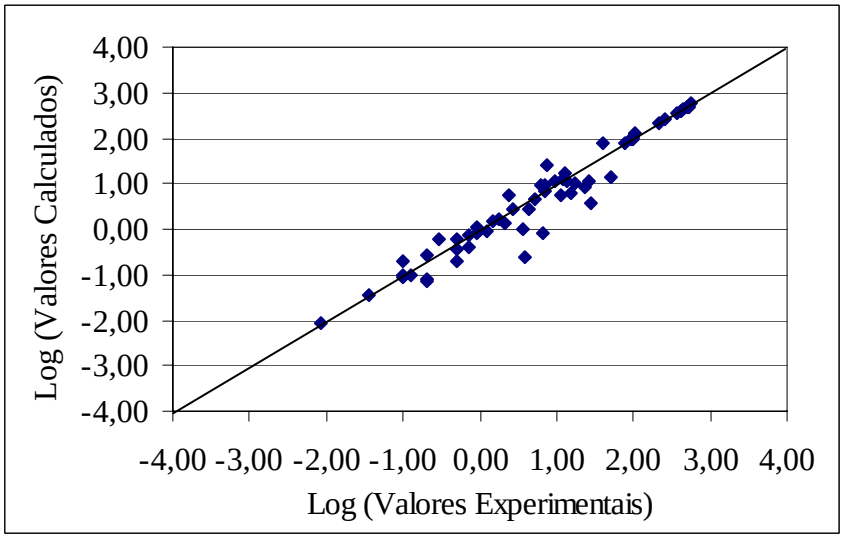


Figura 5.2 –LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais (Carga 1 – Caso 2 - Fase 1: Modelos Originais de Propriedades)

Tendo sido apresentadas as considerações acima, é útil mostrar os efeitos das modificações implementadas nos modelos de propriedades críticas, temperatura de ebulição, densidade e viscosidade cinemática, apresentados no Capítulo 4. A Tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos para as macro-propriedades com os mesmos parâmetros composicionais da Tabela 5.2, usando-se os modelos modificados. As propriedades calculadas indicam uma carga com densidade mais alta e curva de destilação simulada com ponto final de ebulição

mais baixo (ver Tabela 5.3), fato que permite uma reestimação dos parâmetros com maior flexibilidade para o ajuste das ramificações.

Tabela 5.3 – Propriedades Físico-Químicas Calculadas para a Carga 1 (Fase 1: Correção com os Modelos Modificados de Propriedades)

Propriedades	Unidades	Experimentais	Calculadas Caso 1	Calculadas Caso 2
Densidade 20°C/4°C		0,8879	0,9131	0,9195
Visc. Cinemática 60°C	cSt	11,43	4,608	7,392
Temp. Dest. Simul. D-2887				
0 % / 10 %	°C	107 / 259	133 / 232	126 / 258
30 % / 50 %	°C	358 / 410	309 / 331	324 / 356
70 % / 90 %	°C	449 / 497	360 / 367	412 / 417
95 % / 100%	°C	516 / 558	388 / 476	418 / 475

Na segunda fase da reconciliação foi efetuada a reestimação da composição dos componentes do modelo composicional, usando os novos modelos de propriedades. Os principais resultados das propriedades físico-químicas calculadas estão na Tabela 5.4 e a composição obtida está apresentada na Tabela 5.5.

Tabela 5.4 – Propriedades Físico-Químicas Calculadas para a Carga 1 – 44 parâmetros (Fase 2: Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Modificados de Propriedades)

Propriedades	Unidades	Experimental	Calculado	Desvio (%)
Densidade 20°C/4°C		0,8879	0,8805	-0,83
Visc. Cinemática 60°C / 100 °C	cSt	11,43 / 4,253	12,83 / 6,492	12 / 52,6
Temp. Dest. Simul. D-2887				
0 % / 10 %	°C	107 / 259	111 / 276	3,7 / 6,5
30 % / 50 %	°C	358 / 410	349 / 422	-2,5 / 2,9
70 % / 90 %	°C	449 / 497	489 / 515	8,9 / 3,6
95 % / 100%	°C	516 / 558	517 / 553	0,19 / -0,90
RMN				
Tamanho de Cadeia		15,0	8,5	-43,3
C Aromático / C Saturado	%mol	6,1 / 93,9	7,6 / 92,4	24,6 / -1,6
H Aromático / H Saturado	%mol	2,7 / 97,3	1,9 / 98,1	-29,6 / 0,82
SFC				
Saturados	%m	79,8	78,6	-1,5
Mono / Diaromáticos	%m	12,1 / 6,9	12,6 / 7,55	4,1 / 9,4
Tri / Poliaromáticos	%m	0,7 / 0,5	0,8 / 0,45	14,3 / 10
Espectrometria de Massas				
Parafinas	%v	6,5	5,6	-13,8
Mono / Dinaftênicos	%v	28,6 / 26,6	10,6 / 22,8	-62,9 /-14,3
Tri / Tetranaftênicos	%v	17,8 / 7,5	10,8 / 24,7	-39,3 / 229
Pentanaftênicos	%v	0,0	5,25	

Obs.: RMN = Ressonância Magnética Nuclear, SFC = Cromatografia em Fluido Supercrítico.

Tabela 5.5 – Composição Calculada para a Carga 1 – 44 parâmetros
(Fase 2: Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Modificados de Propriedades)

Compostos	Conc. Massa (g/100g)	R(x)	Compostos	Conc. Massa (g/100g)	R(x)
ciclohexanos [30]	2,014	5	metil-benzofluorenos [106]	0,043	4
etil-ciclohexanos [2]	9,334	2	metil-4H-benzofluorenos [108]	0,817	4
fenil-toluenos [3]	0,498	3	metil-10H-benzofluorenos [109]	1,048	4
fenil-naftalenos [11]	3,9e-005	4	metil-16H-benzofluorenos [110]	6,422	4
fenil-4H-naftalenos [12]	2,805	4	trimetil-pirenos [111]	0,110	3
fenil-10H-naftalenos [15]	3,299	4	trimetil-2H-pirenos [112]	0,157	3
ciclohexil-10H-naftalenos [16]	10,905	4	trimetil-6H-pirenos [115]	0,286	3
metil-naftalenos [32]	0,910	2	trimetil-10H-pirenos [116]	0,458	3
metil-4H-naftalenos [33]	0,589	2	trimetil-16H-pirenos [117]	6,486	3
metil-10H-naftalenos [34]	10,821	2	trimetil-benzopirenos [121]	0,001	3
dimetil-fenantrenos [41]	0,126	3	trimetil-4H-benzopirenos [122]	0,167	3
dimetil-4H-fenantrenos [42]	0,354	3	trimetil-6H-benzopirenos [123]	0,207	3
dimetil-8H-fenantrenos [43]	0,471	3	trimetil-10H-benzopirenos [124]	0,675	3
dimetil-14H-fenantrenos [44]	10,310	3	trimetil-14H-benzopirenos [125]	1,165	3
trimetil-crisenos [63]	0,161	4	trimetil-20H-benzopirenos [126]	5,453	3
trimetil-4H-crisenos [64]	0,269	4	metil-undecanos [136]	4,041	1
trimetil-8H-crisenos [65]	1,191	4	tetracosanos [142]	0,715	1
trimetil-12H-crisenos [66]	0,912	4	Onde: R_1 = 3,551		
trimetil-18H-crisenos [67]	12,08	4	R_2 = 8,545		
benzenos [29]	0,821	5	R_3 = 5,367		
etil-benzenos [1]	0,663	2	R_4 = 12,953		
isobutil-metil-benzenos [27]	3,193	2	R_5 = 1,384		

Obs.: R(x) = Ramificação, pode ser R_1, R_2, R_3, R_4 ou R_5 = Tamanhos de Ramificações.
O número entre [ ] é o número do componente.

As correções efetuadas nos modelos de propriedades conduziram a uma reconciliação da carga com estimação de parâmetros composicionais completamente diferentes. A adequação dos teores de aromáticos e saturados totais do novo modelo é muito superior ao anterior. O número de compostos fixados a priori como componentes da carga (39 *lumps* moleculares) também leva a um ajuste bastante razoável das propriedades de densidade e viscosidade. Por outro lado, a curva de destilação ainda apresenta alguns pontos com erros elevados (T10% e T70%). O ajuste também apresenta desvios altos na estimação da distribuição de naftênicos, especialmente dos compostos mono e tetranaftênicos, bem como na previsão do comprimento de cadeia linear de alcanos por RMN, que se mostra inferior ao valor experimental. O novo modelo composicional está mais balanceado com concentrações máximas em torno de 11%m. Além disso, as ramificações foram estimadas com valores que estão de acordo com as informações disponíveis na literatura (Hou *et al.*, 1997).

Os resultados obtidos indicam que um melhor ajuste da curva de destilação e distribuição de naftênicos pode ser obtido com um número maior de compostos. Assim, novas

explorações foram realizadas com o aumento de número de *lumps* moleculares, visando a uma melhor adequação das variáveis que apresentaram maiores desvios. Por outro lado, tendo em vista que o número de parâmetros composicionais já é elevado, a introdução desses novos compostos foi feita de forma controlada.

O Capitulo 6 apresenta a rede de reações e os *lumps* de hidrocarbonetos do modelo composicional dos produtos gerados a partir dessas reações. Alguns *lumps* aromáticos e saturados foram selecionados dentre essas moléculas, como candidatos a entrarem no modelo da carga.

O critério de escolha das novas substâncias é apresentado através do seguinte exemplo: o composto 10H-metil-naftaleno já está presente no modelo da carga com ramificação $R_2(x)$, assim os compostos 10H-metil-naftaleno com ramificações $R_3(x)$ e $R_4(x)$, produtos propostos na rede de reações de HCC, também foram selecionados para compor a carga. Dessa forma, foram escolhidos compostos com comprimentos de ramificações diferentes dos compostos do modelo original. Devido ao fato de que a variação de uma unidade do grupo CH_2 produz uma variação no ponto de ebulição da molécula em torno de 20^oC, essa abordagem pode levar a um melhor ajuste da curva de destilação. Além disso, essa decisão evita a criação de novos compostos.

O procedimento consistiu, inicialmente, em reestimar os parâmetros composicionais dos saturados da carga, produzindo a sua redistribuição entre os 11 saturados originais e 16 novos parâmetros composicionais (2 mononaftênicos, 7 dinaftênicos, 2 trinaftênicos, 1 tetranaftênico e 4 parafinas), mantendo fixos os parâmetros relativos aos aromáticos (28 parâmetros) e ramificações (5 parâmetros). Em seguida, os saturados foram fixados e os aromáticos foram reajustados acrescidos de 1 composto di-aromático e 3 compostos mono-aromáticos. No fim do processo de reconciliação com 59 parâmetros composicionais, os 5 parâmetros relativos às ramificações foram também liberados no ajuste e sofreram pequenas alterações.

Os principais resultados das propriedades físico-químicas calculadas nessa terceira fase estão na Tabela 5.6. De uma maneira geral, os desvios encontrados para as propriedades físico-químicas estão dentro de valores aceitáveis, ou seja, próximos dos erros analíticos das medidas experimentais, exceto para os teores de mono e tetranaftênicos por espectrometria de massas.

Tabela 5.6 – Propriedades Físico-Químicas Calculadas para a Carga 1 – 64 parâmetros (Fase 3: Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Modificados de Propriedades)

Propriedades	Unidades	Experimental	Calculado	Desvio (%)
Densidade 20°C/4°C		0,8879	0,8829	-0,56
Visc. Cinemática 60°C / 100 °C	cSt	11,43 / 4,253	9,837 / 5,067	-13,9 / 19,1
Temp. Dest. Simul. D-2887				
0,5% / 10 %	°C	107 / 259	106 / 256	-0,93 / -1,16
30% / 50 %	°C	358 / 410	350 / 417	-2,23 / 1,71
70% / 90 %	°C	449 / 497	453 / 508	0,89 / 2,21
95% / 99,9 %	°C	516 / 558	511 / 550	-0,97 / -1,43
Aromáticos Chevron				
Naftalenos / Fenantrenos	%m	0,89 / 0,10	0,98 / 0,104	10,1 / 4,0
Benzofluorenos	%m	0,036	0,0357	-0,83
Crisenos / Pirenos	%m	0,153 / 0,097	0,179 / 0,096	17,0 / -1,0
Benzopirenos + Perilenos	%m	0,0083	0,0085	2,4
RMN				
Tamanho de Cadeia		15,0	12,1	-19,3
C Aromático / C Saturado	%mol	6,1 / 93,9	7,9 / 92,1	29,5 / -1,92
H Aromático / H Saturado	%mol	2,7 / 97,3	1,8 / 98,2	-33,3 / 0,92
SFC				
Saturados	%m	79,8	80,31	0,64
Mono / Diaromáticos	%m	12,1 / 6,9	12,06 / 6,45	-0,33 / -6,5
Tri / Poliaromáticos	%m	0,7 / 0,5	0,69 / 0,49	-1,43 / -2,0
Espectrometria de Massas				
Parafinas	%v	6,5	6,25	-3,8
Mono / Dinaftênicos	%v	28,6 / 26,6	12,7 / 25,6	-55,6 / -3,8
Tri / Tetranaftênicos	%v	17,8 / 7,5	22,6 / 13,8	27,0 / 84,0
Pentanaftênicos	%v	0,0	0,82	---

Obs.: RMN = Ressonância Magnética Nuclear, SFC = Cromatografia em Fluido Supercrítico.

A Tabela 5.7 traz a composição estimada para a reconciliação apresentada na Tabela 5.6. Os 20 novos parâmetros composicionais foram acrescidos aos 44 parâmetros originais e também estão indicados na tabela. As concentrações dos *lumps* de hidrocarbonetos apresentam uma distribuição balanceada, sem destaque para nenhum componente específico, o que é consistente e bastante razoável.

Em princípio, o número de parâmetros composicionais obtidos ao final da reconciliação (64 parâmetros) é muito elevado, mas vinculado à sua função de representar uma fração de petróleo de alta complexidade tal como gasóleo pesado de vácuo hidrogenado, torna-se menos assustador e mais satisfatório. Por outro lado, há de se reconhecer que o número de parâmetros poderia ser otimizado, já que as concentrações de quatro dos novos compostos são muito baixas (ver Tabela 5.7). Entretanto, esse procedimento seria de pouca utilidade, já que é fortemente depende do tamanho estimado para as ramificações e, por isso, não poderia ser generalizado.

Tabela 5.7 – Composição Calculada para a Carga 1

(Fase 3: Modelos Modificados de Propriedades – 64 parâmetros)

Compostos	Conc. Massa (g/100g)	R(x)	Compostos	Conc. Massa (g/100g)	R(x)
ciclohexanos [30]	0,611	5	trimetil-benzopirenos [121]	0,009	3
etil-ciclohexanos [2]	11,30	2	trimetil-4H-benzopirenos [122]	0,207	3
fenil-toluenos [3]	0,850	3	trimetil-6H-benzopirenos [123]	0,030	3
fenil-naftalenos [11]	0,038	4	trimetil-10H-benzopirenos [124]	0,597	3
fenil-4H-naftalenos [12]	0,477	4	trimetil-14H-benzopirenos [125]	0,718	3
fenil-10H-naftalenos [15]	0,089	4	trimetil-20H-benzopirenos [126]	0,855	3
ciclohexil-10H-naftalenos [16]	0,516	4	metil-undecanos [136]	4,294	1
metil-naftalenos [32]	0,254	2	tetracosanos [142]	0,695	1
metil-4H-naftalenos [33]	1,910	2	metilbutil-ch [35]	0,345	2
metil-10H-naftalenos [34]	15,74	2	isobutil-metil-metilbutil-ch [46]	0,113	3
dimetil-fenantrenos [41]	0,104	3	metil-10H-naf [57]	4,128	3
dimetil-4H-fenantrenos [42]	0,504	3	isobutil-dimetil-10H-naf [56]	0,424	3
dimetil-8H-fenantrenos [43]	2,524	3	metil-10H-naf [83]	1,018	4
dimetil-14H-fenantrenos [44]	14,42	3	isobutil-dimetil-metilbutil-10H-naf [80]	2,045	4
trimetil-crisenos [63]	0,179	4	etilmetilhexil-dimetil-10H-naf [81]	0,737	4
trimetil-4H-crisenos [64]	0,101	4	metil-metilpropilhexil-10H-naf [82]	0,001	4
trimetil-8H-crisenos [65]	2,926	4	metil-metilbutil-10H-naf [45]	0,117	3
trimetil-12H-crisenos [66]	0,102	4	isobutil-trimetil-14H-fen [73]	1,214	4
trimetil-18H-crisenos [67]	6,992	4	dimetil-metilbutil-14H-fen [74]	7,021	4
benzenos [29]	0,211	5	etilpropil-dimetil-16H-pir [133]	0,318	3
etil-benzenos [1]	2,424	2	dimetil-octadecanos [144]	0,028	1
isobutil-metil-benzenos [27]	0,792	2	dimetil-dodecanos [148]	0,010	1
metil-benzofluorenos [106]	0,035	4	trimetil-octanos [36]	0,300	2
metil-4H-benzofluorenos [108]	0,066	4	etil-trimetil-undecanos [47]	0,092	3
metil-10H-benzofluorenos [109]	0,135	4	benzenos [38]	0,013	2
metil-16H-benzofluorenos [110]	4,233	4	etilmetilhexil-dimetil-4H-naf [78]	0,182	4
trimetil-pirenos [111]	0,096	3	isobutil-dimetil-metilbutil-4H-naf [86]	0,135	4
trimetil-2H-pirenos [112]	0,377	3	metil-naf [58]	0,691	3
trimetil-6H-pirenos [115]	0,091	3	Onde: R_1 = 2,326 / R_2 = 15,157		
trimetil-10H-pirenos [116]	2,830	3	R_3 = 0,019 / R_4 = 12,404		
trimetil-16H-pirenos [117]	2,734	3	R_5 = 1,097		

Obs.: R(x) = Ramificação, pode ser R_1, R_2, R_3, R_4 ou R_5 = Tamanhos de Ramificações.
ch = ciclohexanos, naf = naftalenos, fen = fenantrenos, pir = pirenos, número do componente entre [ ].

O que realmente se pode concluir é que o número mínimo de 44 parâmetros composicionais leva a um ajuste bastante razoável, entretanto notáveis melhorias são alcançadas com o aumento do número de componentes. Indubitavelmente, a estimação simultânea dos 64 parâmetros é inviável, fato que nos leva a ressaltar a importância das etapas seqüenciais descritas, com o objetivo de apresentar o salto de qualidade de ajuste com o aumento do número de parâmetros, especialmente da curva de destilação.

A Figura 5.3 mostra o gráfico de logaritmo dos valores ajustados em função dos valores experimentais para as propriedades da Carga 1, nessa última etapa de reconciliação. Os maiores desvios na figura são produzidos pelos erros mais elevados dos teores de

diaromáticos do tipo C_nH_{2n-16} por espectrometria de massas e carbono aromático ligado à grupo alquil por RMN.

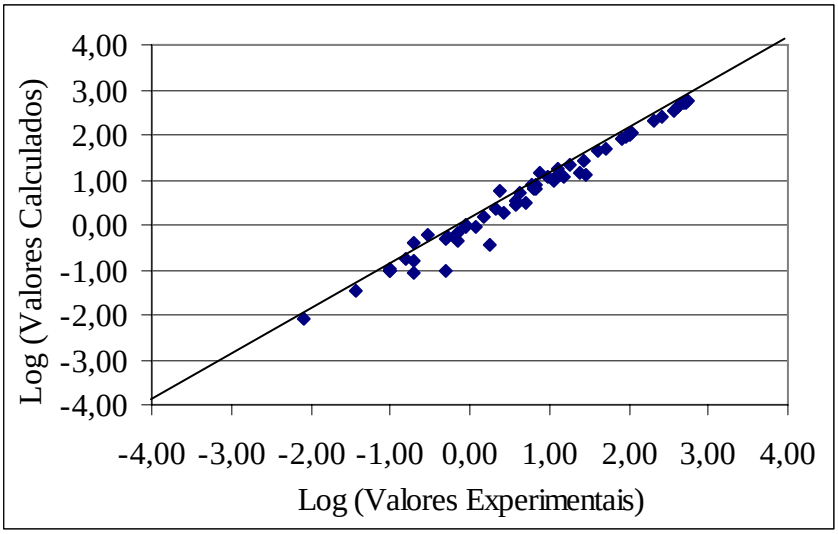


Figura 5.3 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais (Carga 1 – Fase 3: Modelos Modificados de Propriedades)

Na Figura 5.4, a percentagem molar dos hidrocarbonetos é apresentada em diagrama de colunas dentro das várias categorias de número de carbonos, para cada uma das classes de parafinas, naftênicos e aromáticos.

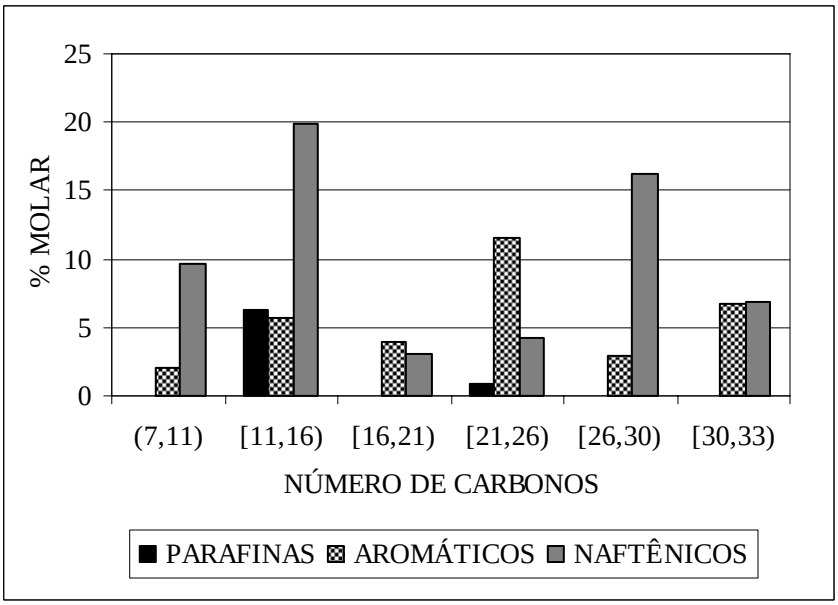


Figura 5.4 – % Molar de Hidrocarbonetos dentro das Categorias de Nº de Carbonos (Carga 1 – Fase 3: Modelos Modificados de Propriedades)

Dufresne (1987) indica que a amplitude de variação do número de carbonos para gasóleos de vácuo oriundos de diferentes petróleos é de 10 a 35, sendo que as parafinas, as

isoparafinas e os aromáticos se distribuem na forma de uma gaussiana ao longo dessa faixa. O modelo composicional proposto leva a uma distribuição mais discretizada das parafinas, enquanto que as classes de naftênicos e aromáticos se distribuem ao longo de toda a faixa de 11 a 33 átomos de carbonos.

A Tabela 5.8 traz um resumo das estimativas obtidas para os compostos aromáticos e naftênicos com as ramificações $R_2(x)$, $R_3(x)$, $R_4(x)$ e $R_5(x)$ da Carga 1. A Tabela 5.9 mostra os resultados encontrados em literatura para a modelagem composicional de gasóleo pesado de vácuo de origem não publicada (Hou *et al.*, 1997).

Tabela 5.8 – Representação Molecular da Carga 1

Tamanho do Anel	Ramificação R(x)	Classes Moleculares(*)	%mol
1	R_2 = 15,157	benzenos	14,5
	R_3 = 0,019	benzenos	0,1
	R_5 = 1,097	benzenos	2,7
2	R_2 = 15,157	naftalenos	15,5
	R_3 = 0,019	naftalenos	10,8
	R_4 = 12,404	naftalenos	2,1
	R_3 = 0,019	fenil-toluenos	1,6
3	R_3 = 0,019	fenantrenos	25,3
	R_4 = 12,404	fenantrenos	5,6
	R_4 = 12,404	benzofluorenos	3,4
	R_4 = 12,404	fenil-naftalenos	0,9
4	R_3 = 0,019	pirenos	7,9
	R_4 = 12, 404	crisenos	7,1
5	R_3 = 0,019	benzopirenos	2,5

(*) Inclui aromáticos, aromáticos parcial e totalmente hidrogenados.

Tabela 5.9 – Representação Molecular de Gasóleo Pesado de Vácuo por Hou *et al.*, 1997

Tamanho do Anel	Ramificação R(x)	Classes Moleculares (*)	%mol
1	12-20	benzenos	25
2	4-12	naftalenos e antracenos	17
3	0-7	antracenos e fenantrenos	25
4	0-3	naftacenos, crisenos, fenil-antracenos e pirenos	33

(*) Inclui aromáticos, aromáticos parcial e totalmente hidrogenados. Fonte: Hou *et al.*, 1997.

Uma comparação entre os resultados das Tabelas 5.8 e 5.9, permite concluir que normalmente o comprimento da cadeia lateral diminui com o aumento do tamanho da molécula. A representação molecular obtida por Hou *et al.* sugere que, na modelagem composicional, benzenos, naftalenos e fenantrenos devem possuir parâmetros de comprimento de cadeia distintos, porém as moléculas com 4 anéis podem ter o mesmo comprimento de cadeia, já que esse valor tende a ser baixo. Na reconciliação da carga 1, o melhor ajuste foi obtido com comprimentos de cadeias diferentes para os *lumps* de criseno e pireno. De fato, a definição dos comprimentos $R_3(x)$ e $R_4(x)$ para os *lumps* está atrelada à rede de reações, que está abordada no Capítulo 6.

5.3 – RECONCILIAÇÃO DO GASÓLEO HIDROGENADO – CARGA 2

As Cargas 1 e 2 são provenientes de um mesmo gasóleo de vácuo e passam por hidrotratamento (HDT). Este processo não altera de forma significativa os tamanhos das cadeias laterais, ou seja, as reações de desalquilação ocorrem em pequena extensão e normalmente não são detectáveis pelos métodos analíticos. É importante lembrar que o hidrotratamento produz principalmente a conversão de aromáticos a naftênicos, além das reações de remoção de enxofre e nitrogênio - conforme está apresentado na revisão bibliográfica dessa tese - de modo que o teor de parafinas não sofre mudança significativa.

A Carga 2 foi hidrogenada no primeiro estágio de HDT com menor severidade em relação à Carga 1. Por isto, ainda possui teores de enxofre total de 155mg/kg e de nitrogênio total de 512mg/kg. Em uma avaliação mais rigorosa, o modelo composicional para essa carga deveria conter compostos representativos destas classes de hidrocarbonetos. Entretanto, a aproximação de que os teores de nitrogênio e enxofre são baixos e têm pouco impacto nas propriedades nessa fração de petróleo é bastante razoável, tendo em vista que a reconciliação proposta nessa fase do trabalho, tem como objetivo avaliar a consistência do modelo composicional da metodologia de reconciliação.

Os valores estimados para a composição da Carga 1 foram usados como parâmetros iniciais na reconciliação da Carga 2. Entretanto, a estimação é seqüencial e o conhecimento de origem semelhante entre as cargas é usado no processo de reconciliação. Isto significa dizer que os parâmetros relativos às comprimentos de cadeia e ao teor de parafinas foram mantidos constantes no início da reconciliação e somente foram liberados no final. Os principais resultados das propriedades físico-químicas calculadas estão na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Propriedades Físico-Químicas Calculadas para a Carga 2 – 64 parâmetros (Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Modificados de Propriedades)

Propriedades	Unidades	Experimental	Calculado	Desvio (%)
Densidade 20°C/4°C		0,9088	0,9061	-0,30
Visc. Cinemática 60°C / 100°C	cSt	18,42 / 5,776	11,59 / 5,855	-37 / 1,37
Temp. Dest. Simul. D-2887				
0 % / 10 %	°C	141 / 290	133 / 287	-5,7 / -1,03
30% / 50 %	°C	379 / 425	382 / 432	0,79 / 1,65
70% / 90 %	°C	458 / 498	458 / 502	0,0 / 0,80
95% / 100 %	°C	514 / 545	508 / 551	-1,17 / 1,1
Aromáticos Chevron				
Naftalenos / Fenantrenos	%m	2,1 / 0,56	2,2 / 0,59	4,76 / 0,54
Benzofluorenos	%m	0,092	0,093	1,09
Crisenos / Pirenos	%m	0,62 / 0,11	0,62 / 0,12	0,0 / 9,1
Benzopirenos+Perilenos	%m	0,0176	0,0180	2,27
RMN				
Tamanho de Cadeia		15,0	10,9	-27,3
C Aromático / C Saturado	%mol	13,3 / 86,7	16,0 / 84,0	20,3 / -3,11
H Aromático / H Saturado	%mol	3,2 / 96,8	3,6 / 96,4	12,5 / -0,41
SFC				
Saturados	%m	61,4	60,9	-0,81
Mono / Diaromáticos	%m	20,5 / 15,1	21,1 / 14,6	2,9 / -3,31
Tri / Poliaromáticos	%m	2,6 / 0,4	2,7 / 0,76	3,8 / 90
Espectrometria de Massas				
Parafinas	%v	7,0	6,6	-5,7
Mono / Dinaftênicos	%v	23,5 / 19,6	7,8 / 22,3	-66,8 / 13,8
Tri / Tetranaftênicos	%v	15,6 / 4,6	20,5 / 5,8	31,4 / 26,1
Pentanaftênicos	%v	0,0	0,49	---

Obs.: RMN = Ressonância Magnética Nuclear, SFC = Cromatografia em Fluido Supercrítico

Os resultados da reconciliação da Carga 2 são excelentes, conforme pode ser verificado na Tabela 5.10. Tanto as macropropriedades quanto os ensaios composicionais foram bem ajustados. Nesse caso, a única exceção é feita aos teores de mononaftênicos. É oportuno lembrar que a Carga 1 também apresenta um comportamento semelhante com erros maiores no mononaftênicos.

A Figura 5.5, apresentada na próxima página, mostra o gráfico de logaritmo dos valores ajustados em função dos valores experimentais para as propriedades da fração de petróleo com o modelo composicional da Carga 2.

Dentre as análises de maior ponderação na reconciliação, o maior desvio na figura é produzido pelo erro mais elevado do teor de mononaftênicos por espectrometria de massas. Contudo, o ponto discrepante (ver Figura 5.5) é o teor de tetra-aromáticos do tipo C_nH_{2n-28} por espectrometria de massas, que foi usada com menor ponderação na reconciliação.

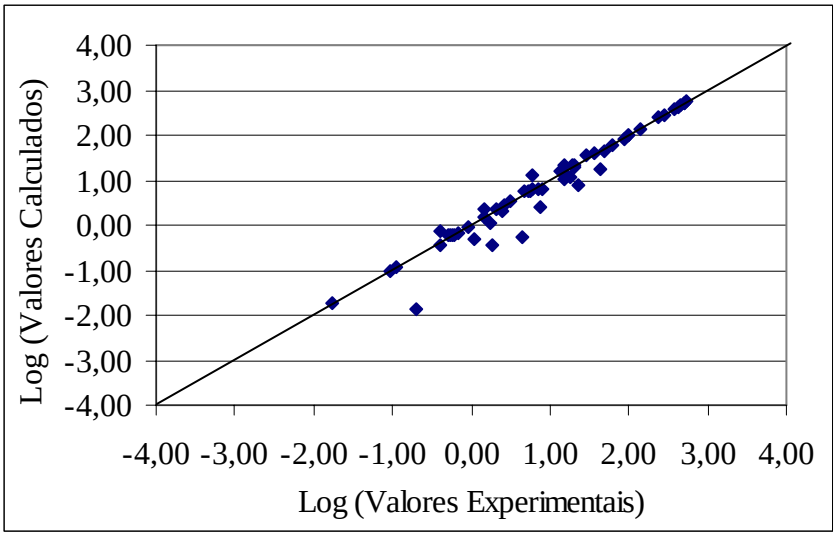


Figura 5.5 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais (Carga 2 – Modelos Modificados de Propriedades)

Na Figura 5.6 a percentagem molar dos hidrocarbonetos é apresentada em diagrama de colunas dentro das várias categorias de número de carbonos, para cada uma das classes de parafinas, naftênicos e aromáticos.

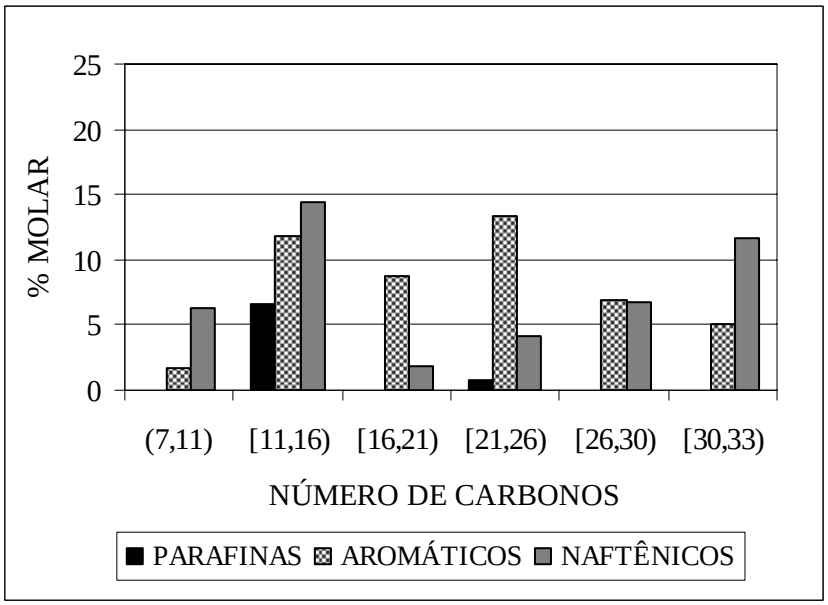


Figura 5.6 – % Molar de Hidrocarbonetos dentro das Categorias de Nº de Carbonos (Carga 2 – Modelos Modificados de Propriedades)

Conforme mencionado anteriormente, a Carga 1 foi submetida à um hidrotratamento mais severo do que a Carga 2, tendo em vista que a primeira tem teores mais elevados de naftênicos em relação à segunda. As diferenças de severidade impostas às Cargas 1 e 2 no processo de HDT, são parcialmente desvendadas pela comparação entre as Figuras 5.4 e 5.6, já que podemos ver um intercâmbio entre as concentrações molares de naftênicos e

aromáticos por faixa de número de carbonos, especialmente nas três colunas referentes às faixas [11,16) e [26,30).

A Tabela 5.11 apresenta a soma das massas dos compostos obtidos para as Cargas 1 e 2 em cada uma das classes moleculares e os desvios da Carga 2 em relação à Carga 1. As estimativas para as ramificações são semelhantes, o que está de acordo com o efeito produzido no processo de HDT.

Tabela 5.11 – *Lumps* Moleculares das Cargas 1 e 2

Lumps Moleculares	Carga 1 g/100g	Carga 2 g/100g	Desvio %
Parafinas			
Carga 1 → R_1 = 2,326 / Carga 2 → R_1 = 2,156	5,03	4,97	-1,2
Carga 1 → R_2 = 15,157 / Carga 2 → R_2 = 14,838	0,30	0,30	0,0
Carga 1 → R_3 = 0,019 / Carga 2 → R_3 = 0,014	0,09	0,35	289
Benzenos e Hidrogenados (1 anel)			
Carga 1 → R_2 = 15,157 / Carga 2 → R_2 = 14,838	14,87	9,45	-36,4
Carga 1 → R_3 = 0,019 / Carga 2 → R_3 = 0,014	0,11	0,14	27,3
Carga 1 → R_5 = 1,097 / Carga 2 → R_5 = 1,094	0,82	0,09	-88,0
Naftalenos e Hidrogenados (2 anéis)			
Carga 1 → R_2 = 15,157 / Carga 2 → R_2 = 14,838	17,91	13,26	-26,0
Carga 1 → R_3 = 0,019 / Carga 2 → R_3 = 0,014	5,36	5,08	-5,2
Carga 1 → R_4 = 12,404 / Carga 2 → R_4 = 11,806	4,12	10,4	152,4
Fenil-naftalenos (3 anéis)			
Carga 1 → R_4 = 12,404 / Carga 2 → R_4 = 11,806	1,12	1,18	5,4
Fenil-Toluenos (2 anéis)			
Carga 1 → R_3 = 0,019 / Carga 2 → R_3 = 0,014	0,85	0,72	-15,3
Fenantrenos e Hidrogenados (3 anéis)			
Carga 1 → R_3 = 0,019 / Carga 2 → R_3 = 0,014	17,56	17,42	-0,8
Carga 1 → R_4 = 12,404 / Carga 2 → R_4 = 11,806	8,24	10,63	29,0
Crisenos e Hidrogenados (4 anéis)			
Carga 1 → R_4 = 12,404 / Carga 2 → R_4 = 11,806	10,30	7,62	26,0
Benzofluorenos e Hidrogenados (3 anéis)			
Carga 1 → R_4 = 12,404 / Carga 2 → R_4 = 11,806	4,47	0,33	-92,6
Pirenos e Hidrogenados (4 anéis)			
Carga 1 → R_3 = 0,019 / Carga 2 → R_3 = 0,014	6,45	9,74	51,0
Benzopirenos e Hidrogenados (5 anéis)			
Carga 1 → R_3 = 0,019 / Carga 2 → R_3 = 0,014	2,42	8,34	244,6

O procedimento de segregação entre as classes de hidrocarbonetos por número de anéis e comprimento de cadeia apresentada na Tabela 5.11, revela que os resultados são

bastante consistentes. O processo de HDT não produz conversão entre classes moleculares distintas. Na comparação entre as Cargas 1 e 2, as inversões obtidas entre as classes são reduzidas. As maiores discrepâncias estão entre as classes de parafinas com ramificação $R_3(x)$, benzenos com ramificação $R_5(x)$, benzopirenos com ramificação $R_3(x)$ e Benzofluorenos com ramificação $R_4(x)$, que têm concentração mássica de 7,62 e 9,11g/100g de óleo nas Cargas 1 e 2, respectivamente.

Tudo que foi discutido leva a crer que a aplicação da metodologia ao primeiro estágio de HDT é bastante viável, porém exige algumas modificações no modelo composicional proposto, pois a fração de petróleo utilizada como carga de HDT contém compostos nitrogenados e sulfurados e, em alguns casos, as olefinas também estão presentes. Além disso, a melhor maneira de estimação seria definir a composição do gasóleo pesado de vácuo e propor uma rede de reações de HDT para o primeiro estágio, pois esse procedimento estimaria diretamente a composição dos produtos hidrogenados, sem produzir inconsistência nas transformações químicas.

5.4 – RECONCILIAÇÃO DO GASÓLEO HIDROGENADO – CARGA 3

A necessidade de testar a ferramenta para cargas de diferentes origens, motivou o trabalho de reconciliação da Carga 3. Infelizmente, as diferenças entre essa corrente disponível e as duas anteriores (Carga 1 e Carga 2) não são acentuadas, pois cerca de 70%v dos gasóleos de vácuo que deram origem aos três cortes hidrogenados são de mesma origem. Porém, o gasóleo da Carga 3 foi amostrado em época distinta do gasóleo das Cargas 1 e 2, o que pode provocar maiores mudanças de composição.

A Carga 3 foi profundamente hidrogenada no estágio de HDT e seus teores de nitrogênio e enxofre foram praticamente zerados, assim o modelo composicional proposto tem todos os componentes necessários para representar a qualidade desse gasóleo pesado de vácuo hidrogenado.

A estimação dos parâmetros composicionais foi realizada da mesma maneira descrita anteriormente, sendo que os principais resultados das propriedades físico-químicas calculadas estão na Tabela 5.12. A qualidade de adequação entre as análises experimentais e as variáveis calculadas é bastante satisfatória. Os maiores desvios foram obtidos nas estimativas de viscosidade e nos teores de mono e tetranaftênicos.

Tabela 5.12 – Propriedades Físico-Químicas Calculadas para a Carga 3 – 64 parâmetros (Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Modificados de Propriedades)

Propriedades	Unidades	Experimental	Calculado	Desvio (%)
Densidade 20°C/4°C		0,8825	0,8781	-0,50
Visc. Cinemática 60°C / 100°C	cSt	5,000 / 3,505	9,441 / 4,917	88,8 / 40,3
Temp. Dest. Simul. D-2887				
0 % / 10 %	°C	91 / 243	91 / 245	0,0 / 0,82
30 % / 50 %	°C	336 / 387	335 / 398	-0,30 / 2,84
70 % / 90 %	°C	431 / 490	445 / 507	3,25 / 3,47
95 % / 100%	°C	516 / 574	510 / 545	-1,16 / -5,05
Aromáticos Chevron				
Naftalenos / Fenantrenos	%m	0,72 / 0,052	0,70 / 0,052	-2,78 / 0,0
Benzofluorenos	%m	0,039	0,036	-7,69
Crisenos / Pirenos	%m	0,1062 / 0,067	0,1054 / 0,065	-0,753 / -2,98
Benzopirenos + Perilenos	%m	0,0110	0,0107	-2,73
RMN				
Tamanho de Cadeia		15,0	12,1	-19,3
C Aromático / C Saturado	%mol	4,0 / 96,0	5,0 / 95,0	25,0 / -1,04
H Aromático / H Saturado	%mol	0,8 / 97,3	0,9 / 99,1	12,5 / 1,85
SFC				
Saturados	%m	83,5	85,0	1,80
Mono / Diaromáticos	%m	10,4 / 5,7	9,8 / 4,8	-5,77 / -15,8
Tri / Poliaromáticos	%m	0,2 / 0,2	0,2 / 0,2	0,0 / 0,0
Espectrometria de Massas				
Parafinas	%v	5,6	5,3	-5,36
Mono / Dinaftênicos	%v	27,2 / 27,1	17,5 / 24,1	-35,7 / -10,7
Tri / Tetranaftênicos	%v	19,1 / 8,8	22,3 / 16,6	16,8 / 88,6
Pentanaftênicos	%v	0,0	0,1	---

Obs.: RMN = Ressonância Magnética Nuclear, SFC = Cromatografia em Fluido Supercrítico.

A Tabela 5.13, apresenta os parâmetros composicionais obtidos com a Carga 3. Conforme pode ser verificado, os *lumps* moleculares que foram acrescidos ao modelo original de 44 parâmetros, contribuem com um percentual elevado na composição global do gasóleo hidrogenado. As maiores mudanças composicionais ocorrem principalmente nos *lumps* de naftênicos derivados dos naftalenos, fenantrenos e pirenos, em relação à composição estimada para a Carga 1.

A metodologia é robusta, pois mesmo com graus semelhantes de saturação entre a Carga 1 e 3, a reconciliação dos dados leva a relações diferentes entre os naftênicos, promovendo uma concordância mais adequada entre os valores experimentais e calculados para as macro-propriedades, especialmente a densidade e a curva de destilação. Por outro lado, as diferenças obtidas nas estimativas das ramificações não são acentuadas, aliás, os resultados experimentais de tamanho de cadeia por ressonância magnética nuclear sugerem essa semelhança (ver Tabelas 5.6 e 5.13).

Tabela 5.13 – Composição Calculada para a Carga 3 – 64 parâmetros (Ajuste do Modelo Composicional com Modelos Modificados de Propriedades)

Compostos	Conc. Massa (g/100g)	R(x)	Compostos	Conc. Massa (g/100g)	R(x)
ciclohexanos [30]	0,500	5	trimetil-benzopirenos [121]	0,011	3
etil-ciclohexanos [2]	15,735	2	trimetil-4H-benzopirenos [122]	0,016	3
fenil-toluenos [3]	0,019	3	trimetil-6H-benzopirenos [123]	0,019	3
fenil-naftalenos [11]	0,018	4	trimetil-10H-benzopirenos [124]	1,920	3
fenil-4H-naftalenos [12]	0,249	4	trimetil-14H-benzopirenos [125]	0,853	3
fenil-10H-naftalenos [15]	0,024	4	trimetil-20H-benzopirenos [126]	0,117	3
ciclohexil-10H-naftalenos [16]	1,047	4	metil-undecanos [136]	3,426	1
metil-naftalenos [32]	0,569	2	tetracosanos [142]	0,029	1
metil-4H-naftalenos [33]	1,867	2	metilbutil-ch [35]	0,087	2
metil-10H-naftalenos [34]	6,382	2	isobutil-metil-metilbutil-ch [46]	0,615	3
dimetil-fenantrenos [41]	0,052	3	metil-10H-naf [57]	5,739	3
dimetil-4H-fenantrenos [42]	0,011	3	isobutil-dimetil-10H-naf [56]	2,578	3
dimetil-8H-fenantrenos [43]	2,073	3	metil-10H-naf [83]	5,253	4
dimetil-14H-fenantrenos [44]	14,190	3	isobutil-dimetil-metilbutil-10H-naf [80]	2,011	4
trimetil-crisenos [63]	0,105	4	etilmetilhexil-dimetil-10H-naf [81]	0,308	4
trimetil-4H-crisenos [64]	0,068	4	metil-metilpropilhexil-10H-naf [82]	0,095	4
trimetil-8H-crisenos [65]	1,133	4	metil-metilbutil-10H-naf [45]	0,021	3
trimetil-12H-crisenos [66]	1,204	4	isobutil-trimetil-14H-fen [73]	4,935	4
trimetil-18H-crisenos [67]	7,704	4	dimetil-metilbutil-14H-fen [74]	3,465	4
benzenos [29]	0,003	5	etilpropil-dimetil-16H-pir [133]	0,588	3
etil-benzenos [1]	1,527	2	dimetil-octadecanos [144]	0,004	1
isobutil-metil-benzenos [27]	0,224	2	dimetil-dodecanos [148]	0,025	1
metil-benzofluorenos [106]	0,036	4	trimetil-octanos [36]	0,195	2
metil-4H-benzofluorenos [108]	0,535	4	etil-trimetil-undecanos [47]	0,942	3
metil-10H-benzofluorenos [109]	0,027	4	benzenos [38]	0,597	2
metil-16H-benzofluorenos [110]	1,514	4	etilmetilhexil-dimetil-4H-naf [78]	0,112	4
trimetil-pirenos [111]	0,065	3	isobutil-dimetil-metilbutil-4H-naf [86]	0,135	4
trimetil-2H-pirenos [112]	0,006	3	metil-naf [58]	0,117	3
trimetil-6H-pirenos [115]	0,254	3	Onde: R_1 = 2,154 / R_2 = 15,410		
trimetil-10H-pirenos [116]	1,146	3	R_3 = 0,006 / R_4 = 12,253		
trimetil-16H-pirenos [117]	7,498	3	R_5 = 0,091		

Obs.: R(x) = Ramificação, pode ser R_1, R_2, R_3, R_4 ou R_5 = Tamanhos de Ramificações.
ch = ciclohexanos, naf = naftalenos, fen = fenantrenos, pir = pirenos, número do componente entre [ ].

A adequação da qualidade de ajuste tem sua representatividade visual assegurada pela Figura 5.7, que mostra o gráfico de logaritmo dos valores ajustados em função dos valores experimentais para as propriedades da fração de petróleo. Dentre as análises de maior peso na reconciliação, os maiores desvios na figura são produzidos pelos erros mais elevados nas estimativas dos teores de mono e de tetra-naftênicos por espectrometria de massas. Os pontos mais discrepantes da Figura 5.7 correspondem aos teores de diaromáticos dos tipos C_nH_{2n-14} e C_nH_{2n-16} e triaromáticos do tipo C_nH_{2n-18} por espectrometria de massas

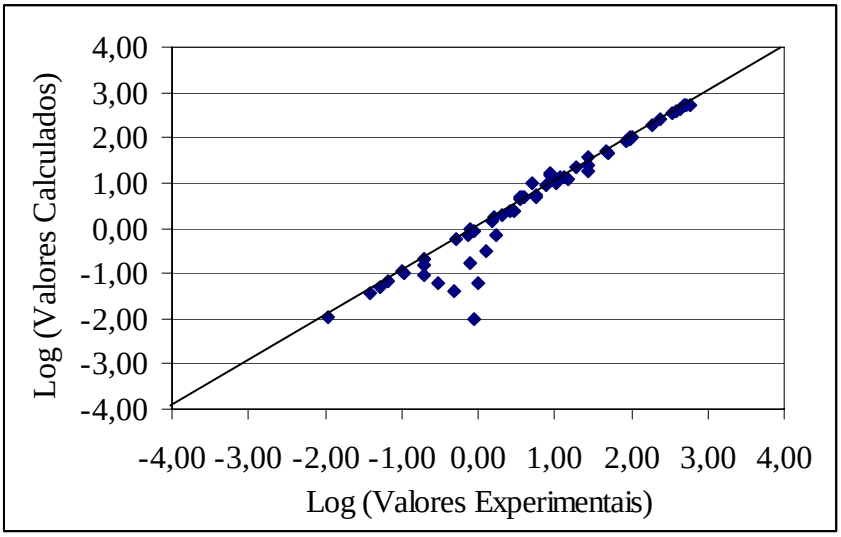


Figura 5.7 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais (Carga 3 – Modelos Modificados de Propriedades)

A Figura 5.8 traz a percentagem molar dos hidrocarbonetos em diagrama de colunas dentro das várias categorias de número de carbonos, para cada uma das classes de parafinas, naftênicos e aromáticos. Os compostos naftênicos e aromáticos se distribuem ao longo da faixa de 6 a 33 átomos de carbono, sendo as parafinas se concentram entre 11 e 16 átomos de carbono. Outrossim, verifica-se uma maior concentração de aromáticos na faixa de número de carbonos entre 21 e 26, em detrimento das outras regiões. Novamente, as diferenças entre as distribuições dos componentes naftênicos das Cargas 1 e 3 são evidentes (ver Figuras 5.4 e 5.8).

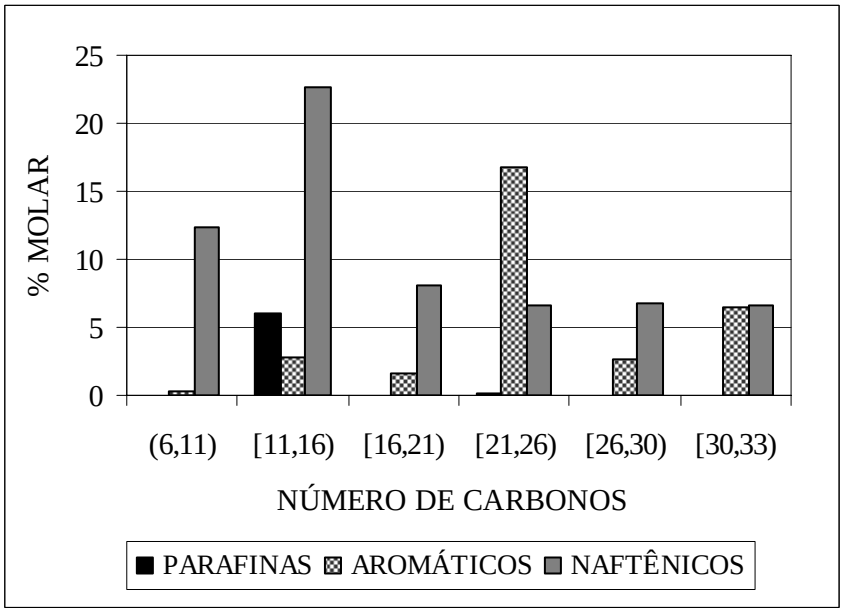


Figura 5.8 – % Molar de Hidrocarbonetos dentro das Categorias de Nº de Carbonos (Carga 3 – Modelos Modificados de Propriedades)

5.5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

A experiência com o processo de estimação dos parâmetros composicionais permite consolidar algumas conclusões importantes sobre a etapa de modelagem composicional. A primeira e mais notável é a importância do uso de modelos de propriedades consistentes e de maior exatidão no processo de reconciliação de cargas. Os modelos devem ser aplicáveis ao universo de moléculas propostas para o modelo composicional e representar as mudanças de estrutura dentro de séries homólogas.

Outra conclusão de extrema relevância é que o aumento do número de parâmetros composicionais leva a uma melhoria significativa da adequação entre os valores calculados e experimentais do vetor de caracterização do óleo. O modelo proposto originalmente para a modelagem composicional do gasóleo pesado de vácuo hidrogenado consiste de 44 parâmetros, entretanto um expressivo salto de qualidade de ajuste foi obtido com 64 parâmetros. Isso ocorre especialmente quando esse procedimento promove uma melhor distribuição dos *lumps* moleculares entre a faixa de variação do número de carbonos para os compostos presentes na fração de petróleo. Por outro lado, a estimação simultânea de um número tão elevado de parâmetros é inviável e exige um procedimento seqüencial e direcionado pelo conhecimento do processo.

Os modelos composicionais obtidos com os processos de reconciliação das Cargas 1 e 2, que são produtos de HDT do mesmo gasóleo pesado, sugerem que elas podem ser de mesma origem com graus de saturação diferentes. Entretanto, a melhor abordagem do problema é definir a composição da carga do HDT do primeiro estágio (gasóleo pesado de vácuo) e propor uma rede de reações para esse processo, a fim de gerar diretamente a composição dos produtos hidrogenados (Cargas 1 e 2), sem produzir inconsistência nas transformações químicas.

Os processos de reconciliação das três cargas de gasóleo pesado de vácuo hidrogenado produziram bons resultados, especialmente em relação às macro-propriedades. Entretanto, dentre as variáveis de maior ponderação no processo de reconciliação, o teor de mononaftênicos pela análise de espectrometria de massa apresenta os maiores erros. Esse resultado pode ser indicativo de falha no modelo composicional proposto. Por outro lado, o método de espectrometria de massas (*Group-Type Mass Spectrometry* - GT-MS) foi desenvolvido para certos tipos de frações de petróleo, dentre os quais não estão incluídas as correntes altamente hidrogenadas. Tipos diferentes de hidrocarbonetos ou grandes concentrações de compostos individuais podem causar desvios analíticos maiores. Neste caso, é provável que uma análise em diversos níveis, conforme sugerido em literatura poderia

aumentar a resolução analítica e produzir resultados mais satisfatórias em termos das variáveis da espectrometria de massas (Altgelt e Boduszynski, 1994; Neurock *et al.*, 1994; Saeger *et al.*, 2006).

E, por último, é importante ressaltar que a estimação das ramificações indica uma tendência de crescimento da cadeia com a redução do tamanho da molécula. Esse fato está de acordo com os resultados encontrados na literatura.

6 – MODELAGEM CINÉTICA DO REATOR ISOTÉRMICO DE HCC

6.1 – INTRODUÇÃO

Nesse capítulo, inicialmente, a origem dos dados experimentais relativos ao hidrocraqueamento do gasóleo pesado de vácuo hidrogenado é brevemente descrita, incluindo os principais procedimentos com o catalisador e acondicionamentos da unidade piloto em que os dados foram levantados.

As análises físico-químicas da carga são tratadas no Capítulo 3, de modo que, na seqüência, são mostradas apenas as diferenças relacionadas com a caracterização do produto. Além disso, as variáveis operacionais e outras informações da unidade experimental são apresentadas.

Posteriormente, a rede de reações é introduzida e os aspectos relacionados com a sua elaboração e complexidade são amplamente discutidos, incluindo o detalhamento dos *lumps* moleculares envolvidos e das reações consideradas. A abordagem escolhida para determinação dos parâmetros cinéticos e de adsorção é apresentada, junto com o conceito de cinéticas fundamentais e secundárias, criado para a redução do número de constantes cinéticas a serem estimadas. Adicionalmente, os modelos cinéticos utilizados são mostrados, bem como a metodologia de ajuste de seus parâmetros a partir dos testes experimentais isotérmicos. Os dados experimentais de hidrocraqueamento foram obtidos com a Carga 1. Os resultados de estimação dos parâmetros composicionais da Carga 1 são apresentados no Capítulo 5 e consitituem-se em variáveis de entrada da modelagem cinética que é descrita a seguir.

6.2 – A ORIGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais utilizados nesse trabalho foram levantados em planta piloto, no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES), da Empresa Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS S.A.). A parte experimental já estava disponível e seu desenvolvimento não fez parte do escopo desse estudo. Entretanto, apresenta-se a seguir uma descrição resumida da unidade e de todos os procedimentos utilizados, com o objetivo de clarear a origem e mostrar a qualidade dos resultados. O esquema típico da unidade piloto para hidrogenação será descrito a seguir, conforme está na Figura 6.1.

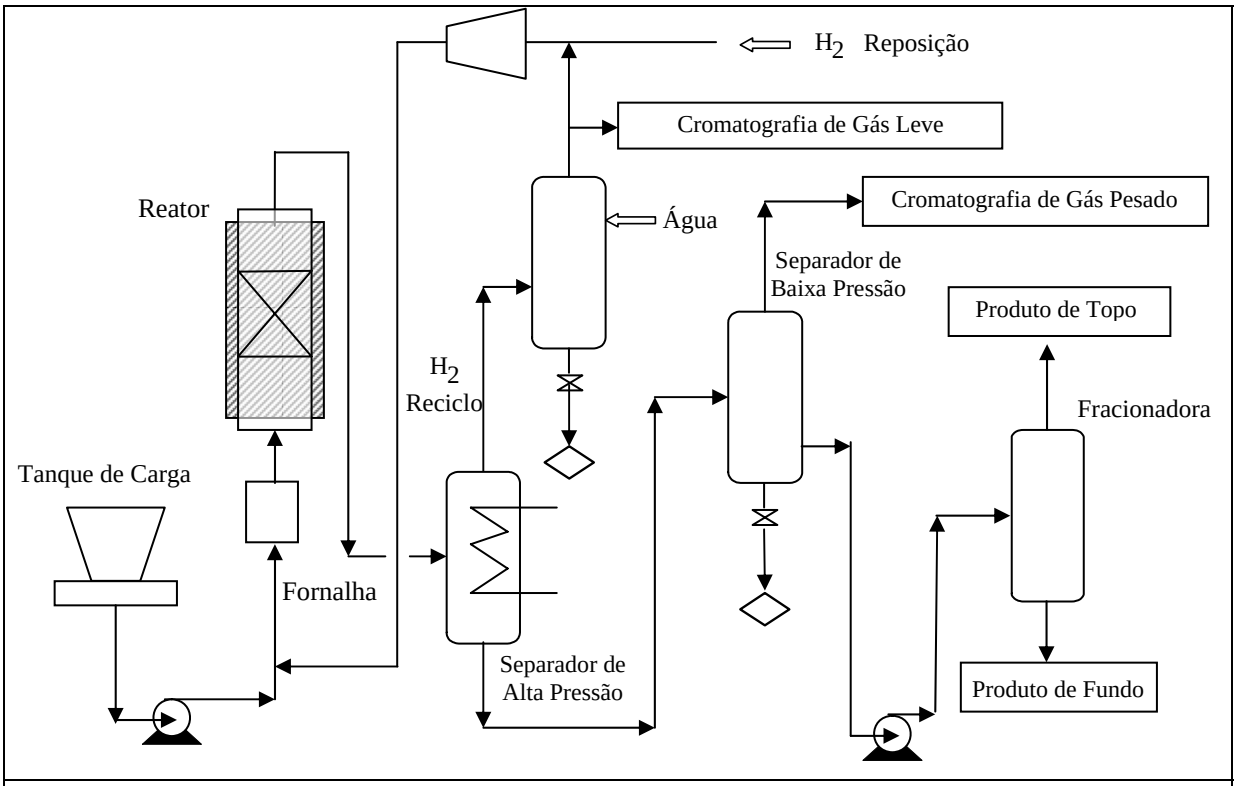


Figura 6.1 – Desenho Esquemático da Unidade Piloto de Hidrogenação

A carga é colocada em um tanque aquecido, que fica sobre uma balança. Posteriormente, a carga é impulsionada por bomba dosadora de precisão sendo a vazão controlada pela taxa de decréscimo de massa da balança. A carga é então misturada com uma corrente de hidrogênio e passa por uma fornalha de pré-aquecimento. Posteriormente, a mistura é encaminhada para o reator já carregado com catalisador e injetada em escoamento ascendente, para garantir a molhabilidade do leito catalítico. O reator de hidrogenação opera isotermicamente sob rigoroso controle de temperatura, com termopares inseridos em poço axial ao leito catalítico, de forma a se obter variações inferiores a +/-1°C. O catalisador fica inserido em uma região com quatro zonas de aquecimento. A pressão é mantida constante com precisão de +/-0,1bar.

O produto é retirado na saída do reator e passa por um separador de alta pressão, onde o efluente líquido é separado do gás, rico em hidrogênio. Esse efluente gasoso, denominado gás leve, é quantificado, lavado com água para remoção de sais de amônio e recirculado para o reator. O efluente líquido que sai do separador de alta pressão é enviado para o separador de baixa pressão, onde o gás pesado é separado do efluente líquido. O gás que sai do separador de baixa pressão é quantificado e lavado com solução de soda cáustica. A corrente líquida segue para a torre de destilação com recheios, onde o produto de topo correspondente à fração de nafta é separado do produto de fundo. O produto de topo é enviado para uma torre

estabilizadora, que opera com aquecimento no fundo. Os gases leve e pesado são enviados para análise cromatográfica em linha.

O processamento da carga (gasóleo pesado de vácuo de petróleo nacional) foi realizado em dois estágios. Nesse caso, o primeiro estágio correspondente ao hidrotratamento (catalisador comercial de NiMo suportado em Al_2O_3) e o segundo estágio é de hidrocraqueamento (catalisador comercial de NiMo suportado em Al_2O_3 – zeólita).

A carga foi hidrogenada no primeiro estágio em condições de pressão (160 bar) e temperatura (385°C) suficientes para promover a completa remoção de nitrogênio (N <10 ppm). Paralelamente, ocorrem nessa etapa a remoção total de enxofre (<5ppm), de olefinas e alguma hidrogenação de aromáticos, especialmente compostos condensados com mais de dois anéis. O produto hidrogenado do primeiro estágio, denominado gasóleo pesado de vácuo hidrogenado (GOPVH), é a carga do segundo estágio. No segundo estágio foram realizados testes com variação de temperatura e velocidade espacial do reator, com o objetivo de se avaliar a sua reatividade com o catalisador escolhido.

Os dois estágios mencionados foram realizados em duas corridas diferentes. A primeira corrida foi com o catalisador de HDT, quando um volume suficiente de produto hidrogenado foi gerado para a segunda corrida, realizada com o catalisador de HCC.

Após o carregamento do reator no início da corrida, realiza-se um teste de pressão na unidade para avaliação de possíveis vazamentos. Depois de ter sido aprovado esse teste, inicia-se os procedimentos de condicionamento do sistema catalítico de acordo com as indicações fornecidas pelo fabricante. Os procedimentos com a corrida de HCC são descritos a seguir.

O reator foi carregado primeiramente com material inerte (esferas de gama alumina), posteriormente o catalisador de HCC foi introduzido e cuidadosamente compactado através de vibrações da parede do reator. E, finalmente, uma outra camada de material inerte foi colocada para manter o leito catalítico confinado durante os testes sem que haja possibilidade de arraste ou fluidização. Tendo em vista as características higroscópicas do catalisador de HCC, esse material necessita passar preliminarmente por uma etapa de secagem, que foi realizada a 150°C.

Os catalisadores de HCC do tipo NiMo suportado em $A\ell_2O_3$ – zeólita são fornecidos na forma de óxido metálico e devem ser convertidos em sulfeto, que é a forma ativa, no interior do reator na etapa chamada de sulfetação. A sulfetação do catalisador ocorre pelo seu contato com uma carga oriunda de destilação direta, dopada com o agente sulfetante (composto contendo enxofre), em presença de hidrogênio a elevada pressão. O composto sulfetante é adicionado em quantidade suficiente para garantir 1,7%m de enxofre na carga e deve possuir

alta taxa de reação, a fim de que reaja rapidamente no interior do reator liberando H_2S, reagente responsável pela sulfetação dos óxidos metálicos. As cargas pesadas são geralmente aquecidas até cerca de 90°C, com objetivo de reduzir a viscosidade, assim o agente sulfetante é escolhido de forma a não ocorrer perdas por evaporação, por isso, o preferido é dimetildissulfeto. A carga também é dopada com 500ppm de nitrogênio (com anilina ou outra amina reativa) para controlar a atividade dos sítios ácidos do catalisador.

Como a reação de sulfetação é fortemente exotérmica, o controle da taxa de reação é feito através da elevação gradual de temperatura (25ºC/h). O procedimento de sulfetação foi executado mantendo o catalisador em três patamares isotérmicos, a saber: o primeiro a 220°C por 2h, o segundo a 320°C por 2h e o terceiro a 350°C por 6h.

Ao término do processo de sulfetação, o catalisador possui uma alta atividade inicial, com o máximo de sítios ativos, pouco ou nenhum coque depositado. Em contato com a carga de reação, o catalisador apresenta uma maior taxa de desativação no início da corrida. Por esta razão, todos os fabricantes de catalisadores de HCC recomendam que, após a sulfetação do catalisador, se inicie a operação com uma corrente hidrogenada, durante um período de tempo suficiente para estabilizar a unidade, até que o produto apresente variações mínimas em suas propriedades.

A estabilização, com carga de spindle hidrogenado, foi realizada à temperatura de 350°C, com relação entre hidrogênio e carga de 1600Nℓ/ℓ, pressão absoluta de 180bar e velocidade espacial volumétrica de 1h^{-1}. Como o objetivo de manter a atmosfera de amônia no reator nos níveis recomendados pelo fabricante, a carga de estabilização é dopada com anilina de modo a se obter um teor de nitrogênio total da ordem de 500ppm. Adicionalmente, a carga é dopada com dimetildissulfeto de modo a se obter cerca de 0,2%m de enxofre total, a fim de evitar a dessulfetação do catalisador.

Após a etapa de estabilização da atividade catalítica, inicia-se a programação experimental com as condições operacionais definidas pelo planejamento de experimentos. A carga de teste, que é profundamente hidrogenada, também é dopada com nitrogênio e enxofre nos mesmos níveis da carga de estabilização, pelas razões já expostas.

A cada mudança de condição operacional, realiza-se uma etapa de pré-teste, quando se acompanha a estabilização da densidade do produto hidrogenado, avaliando-se as condições de estabilidade da unidade. Durante o teste propriamente dito, as variáveis operacionais de temperatura e pressão são acompanhadas e mantidas estáveis, são medidas as vazões de hidrogênio, gases pesado e leve, e a variação da massa na balança de carga. Antes ou depois do fechamento de balanço material do teste, os gases leve e pesado são analisados por

cromatografia gasosa, e os valores considerados nos balanços são as médias decorrentes de 10 análises consecutivas de cada corrente.

Os testes somente são considerados aceitáveis quando as variáveis monitoradas (pressão, temperatura, vazão de hidrogênio, vazão de carga e densidade do produto) estiverem sob controle durante todo o desenrolar do teste. Os fechamentos de balanços materiais dos testes devem estar entre 97 e 103 %m.

6.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS E VARIÁVEIS OPERACIONAIS

As análises de caracterização dos produtos são as mesmas realizadas para a carga (ver Tabela 3.1 do Capítulo 3), exceto pelo fato de que a espectrometria de massas não está disponível. Esse fato produz uma redução sensível no número de variáveis, que passa a ser de 38 respostas experimentais. A inexistência de uma análise composicional que permita uma distinção entre os naftênicos e as parafinas para os produtos de HCC, nos leva a considerar, neste caso, as análises de destilação simulada e de densidade como as principais a realizar essa tarefa. Entretanto, a propriedade de distribuição de carbono por n.d.M. também ganha uma ponderação maior, por permitir a distinção entre essas duas classes de hidrocarbonetos, ainda que seja uma variável calculada.

As principais variáveis operacionais medidas durante a realização dos testes são a temperatura, a pressão total, a velocidade espacial do reator, massa de carga, massa de produto líquido e as vazões de gases leves e pesados. Tendo em vista que o consumo de hidrogênio é baixo em relação ao seu volume total que circula na unidade, a precisão da sua medida experimental é baixa. Assim, o consumo de hidrogênio é obtido normalmente por correlação, amplamente usada por companhias de petróleos em projetos de unidades industriais, que não estão disponíveis na literatura. A correlação é uma soma da contribuição de hidrogenação de aromáticos, abertura de anel naftênico e hidrocraqueamento de parafinas, que correspondem a 3 variáveis respostas, que expressam consumos de H_2 em Nℓ H_2/kg de carga.

A medição das variáveis operacionais, os resultados analíticos de carga e produto e as cromatografias dos gases leves e pesados, permitem a realização do balanço material do teste. Os gases gerados são, então, expressos em percentagem mássica da carga. Os seguintes compostos são identificados: metano, etano, propano, butano, isobutano, pentano e isopentano, hexanos, cujas variáveis somadas à massa molecular dos gases, totalizam mais 9 variáveis respostas. Assim, estão disponíveis para o processo de estimação de parâmetros do modelo cinético, 50 variáveis a serem ajustadas. É importante destacar que as informações de

nitrogênio na carga em cada teste experimental não estavam disponíveis. Entretanto, o volume total processado é oriundo de um conjunto de tambores de carga dopados com anilina, cujos teores de nitrogênio variaram entre 465 a 610ppm.

As condições dos cinco testes utilizados nesse trabalho encontram-se na Tabela 6.1. Os três primeiros testes foram utilizados na estimação dos parâmetros dos modelos cinéticos de HCC, enquanto que os testes 4 e 5, com variação de velocidade espacial, foram usados na validação da metodologia.

Tabela 6.1 – Condições Operacionais dos Testes de HCC

Teste	Pressão Total (bar)	Temperatura (^oC)	WHSV (h^{-1})	Relação H_2/carga Entrada (Nℓ/ℓ)
1	150,1	349,5	1,129	1654,6
2	150,1	359,5	1,120	1461,5
3	150,2	369,6	1,673	1807,2
4	150,1	369,4	1,120	1535,3
5	150,2	369,3	0,557	1886,0

Carga 1: Gasóleo Pesado de Vácuo Hidrogenado dopado com dimetildissulfeto e anilina. Variações de 0,189 a 0,240%m de enxofre e 465 a 610ppm de nitrogênio.
WHSV (Weight Hourly Space Velocity) = velocidade espacial do reator, definida em termos de vazão mássica da unidade dividida por massa de catalisador carregado.

O cálculo das propriedades dos produtos hidrocraqueados, seguindo o procedimento utilizado com a carga, foi baseado no método de contribuição de grupos de Joback-Reid (Poling *et al.*, 2000). Os métodos modificados de temperatura de ebulição e propriedades críticas de JR, densidade de Rackett e viscosidade cinemática de Orbey-Sandler foram utilizados, juntamente com os demais cálculos composicionais apresentados no Anexo III, para determinação do vetor de caracterização dos produtos.

6.4 – REDE DE REAÇÕES PROPOSTA

As regras escolhidas para definir a concepção da rede de reações de hidrocraqueamento, em termos de etapas e cinéticas, seguem algumas informações obtidas na literatura e buscam uma otimização dimensional, isto é, uma redução do número de *lumps* moleculares gerados e de parâmetros a serem estimados. Assim, para a rede de reações foram consideradas as seguintes premissas:

[1] As reações de hidrodessulfurização, hidrodesnitrogenação e hidrogenação de olefinas ocorrem apenas no primeiro estágio, correspondente ao hidrotratamento da carga.

Assim, a carga do segundo estágio, objeto de estudo desse trabalho, não contém olefinas e as quantidades enxofre e nitrogênio são desprezíveis.

[2] As reações de hidrogenação de aromáticos, desalquilação de naftênicos e aromáticos, bem como, hidrocraqueamento de naftênicos e parafinas, são as reações mais importantes do processo (Hydrocarbon Publishing Company, 2000).

[3] As reações de ciclização, condensação, transferência de hidrogênio e transferência de grupo metílico não são consideradas na rede de reações.

[4] As reações de isomerização não foram consideradas nesse trabalho, ou seja, não foram ajustados parâmetros de isomerização. No hidrocraqueamento do anel naftênico, ocorre inicialmente a isomerização do anel naftênico terminal para anel de 5 carbonos, seguida de craqueamento do anel de 5 carbonos (Qader, 1973; Lapinas *et al.*, 1987; Russel e Klein, 1994; Korre *et al.*, 1997; Hou *et al.*,1997). Entretanto, as duas reações são agrupadas para redução de número de *lumps* moleculares, já que também não se dispõe de método analítico para discriminação de isômeros.

[5] A isomerização do anel naftênico de 6 carbonos contendo grupo alquil, ocorre sem aumento do grau de ramificação, pois isso facilita a abertura do anel (McVicker *et al.*, 2002).

[6] Quebra de anel naftênico associado a anel aromático ocorrerá preferencialmente na posição alfa do anel aromático. Isso implica que o íon carbênio intermediário será sempre um secundário ou terciário (Hou *et al.*,1997).

[7] Os *lumps* aromáticos não são diretamente hidrocraqueados e, assim, devem ser inicialmente hidrogenados. A hidrogenação dos anéis aromáticos ocorre seqüencialmente na ordem penta, tetra, tri, di e monoaromáticos (Korre, Klein e Quann, 1995; Hou *et al.*,1997).

[8] O processo de saturação dos anéis aromáticos acorre de fora para dentro, ou seja, os anéis externos são saturados preferencialmente (Landau, 1991; Quann e Jaffe, 1992; Korre *et al.*, 1997).

[9] As reações de hidrogenação de anel aromático são reversíveis. Entretanto, considera-se a reversibilidade significativa apenas quando envolver *lumps* di, tri, tetra e penta-aromáticos, ou seja, a hidrogenação de monoaromáticos foi considerada irreversível, com o objetivo de reduzir o número de cinéticas envolvidas (Sapre e Gates, 1981; Korre *et al.*, 1995).

[10] Os *lumps* moleculares de benzopirenos são hidrogenados e hidrocraqueados levando à formação dos *lumps* de pirenos, que por sua vez, vão reagir gerando *lumps* de fenantrenos (Qader, 1973). Essa é a razão pela qual se escolheu a mesma ramificação

(R_3(x)) para os *lumps* de fenantrenos, pirenos e benzopirenos. Uma conseqüência dessa proposta é que nas reações de desalquilação de benzopireno é formado o composto etil-pentano e nas reações de desalquilação de pireno é formado propano.

[11] A reação de desalquilação de anel ocorre com cadeia lateral com pelo menos três carbonos. Neste trabalho, assumiu-se a retirada integral da cadeia alquílica para conter o crescimento da rede (Hou *et al.*, 1997). Além disso, as reações de ciclização da cadeia lateral não são consideradas, por serem reações mais lentas (Russel e Klein, 1994).

[12] As ramificações R_1(x), R_2(x), R_3(x), R_4(x) e R_5(x) não sofrem desalquilação direta, mesmo que as estimativas produzidas pela reconciliação de carga forneçam cadeias laterais com número de carbonos maior do que três. Essa consideração foi feita para evitar a elaboração de uma rede variável de reações, o que aumentaria o grau de complexidade na abordagem do processo. Por outro lado, quando a cadeia naftênica contendo a ramificação R(x) sofre abertura de anel, a ramificação gerada possui quatro carbonos e, assim, a molécula sofre desalquilação da cadeia contendo o grupo alquil R(x) estimado.

[13] A classe de parafinas craqueáveis é representada por um *lump* molecular de parafinas mono-ramificadas e um *lump* molecular de parafinas lineares, com cadeia base alquílica de 12 e 24 carbonos, respectivamente. Entretanto, o tamanho final da cadeia depende do comprimento estimado para a sua ramficação R_1(x).

[14] As reações de isomerização e hidrocraqueamento de parafinas estão agrupadas. Assim o hidrocraqueamento das parafinas foi projetado, prevendo um aumento de ramificações nos produtos. A isomerização de parafinas leva à formação de *lumps* com no máximo 2 ramificações metílicas. Não é redundância lembrar que Hou *et al.* (1997) propõem no máximo 3 ramificações.

[15] As reações de isomerização de parafinas ocorrem pelo mecanismo que leva à formação de ciclopropano protonado (PCP), assim as ramificações geradas são sempre de grupo metil. O mecanismo de isomerização por formação de ciclobutano protonado (PCB), que leva à formação de ramificação de grupo etil, não é considerado na rede de reações (Svoboda *et al.*, 1995).

[16] Metano e etano são gerados apenas a partir de parafina (*lump* metil-undecanos(R_1(x)) – número [136]) por craqueamento térmico.

[17] As reações de hidrocraqueamento dos *lumps* de benzofluorenos e seus derivados são agrupadas e não ocorrem na forma seqüencial, conforme indicado na literatura.

[18] Os anéis naftênicos dos benzofluorenos são hidrogenados sequencialmente, mas os anéis saturados não sofrem abertura de anel. Essa abordagem produz uma contenção

considerável da expansão da rede de reações, já que os novos *lumps* formados também seriam subseqüentemente desalquilados e hidrocraqueados.

[19] Os *lumps* de fenil-naftalenos sofrem hidrogenação seqüencial e craqueamento entre os anéis mono e dicíclicos. Entretanto, os anéis naftênicos produzidos não sofrem abertura de anel, pela mesma razão mencionada na regra anterior.

[20] O primeiro produto de hidrogenação do benzopireno não sofre abertura de anel, apenas hidrogenação seqüencial.

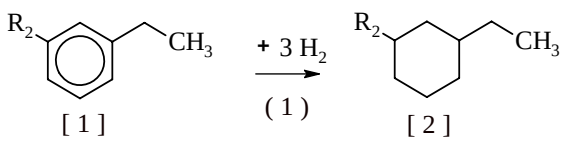
[21] Anéis naftênicos de decalinas e tetralinas contendo duas substituições não sofrem abertura de anel, antes ocorre uma desalquilação da cadeia mais longa.

[22] Todos os *lumps* aromáticos e naftênicos são passíveis de serem transformados em parafinas, ou seja, a rede de reações proposta, teoricamente, pode promover a conversão total desses *lumps* e impedir o acúmulo dessas classes moleculares no reator.

A partir da definição das 22 regras mencionadas anteriormente e dos componentes propostos para o modelo composicional original mínimo da carga de gasóleo de vácuo hidrogenado (39 *lumps* moleculares), foram criadas 232 possíveis reações. Ao final, o modelo composicional apresenta 158 *componentes*, ou seja, 157 *lumps* moleculares (hidrocarbonetos) e o hidrogênio para representar o processo de hidrocraqueamento. Dentre os 157 *lumps* moleculares, 117 *lumps* apresentam ramificações R(x) (R_1(x), R_2(x), R_3(x), R_4(x) ou R_5(x)). Todas as moléculas têm suas propriedades estimadas pelos métodos modificados, que foram apresentados no Capítulo 4, exceto no caso do hidrogênio e de 16 *lumps* moleculares mais leves, para as quais valores experimentais estão disponíveis.

Um resumo da rede de reações é apresentado na Figura 6.2. A rede completa de reações encontra-se no anexo VI, onde estão apresentados os números e os nomes das reações, bem como os números dos *lumps* moleculares e das cinéticas, discutidas a seguir. No Anexo VI, por exemplo, para a reação abaixo (hidrogenação irreversível de etil-benzenos(R2)), *R1* é o número da reação, *1B + H* é o nome da reação de hidrogenação de monoaromáticos, [1] e [2] são os números dos *lumps* envolvidos (etil-benzenos(R2) e etil-ciclohexanos(R2), respectivamente) e (1) é o número da cinética.

R 1 NOME: 1B + H



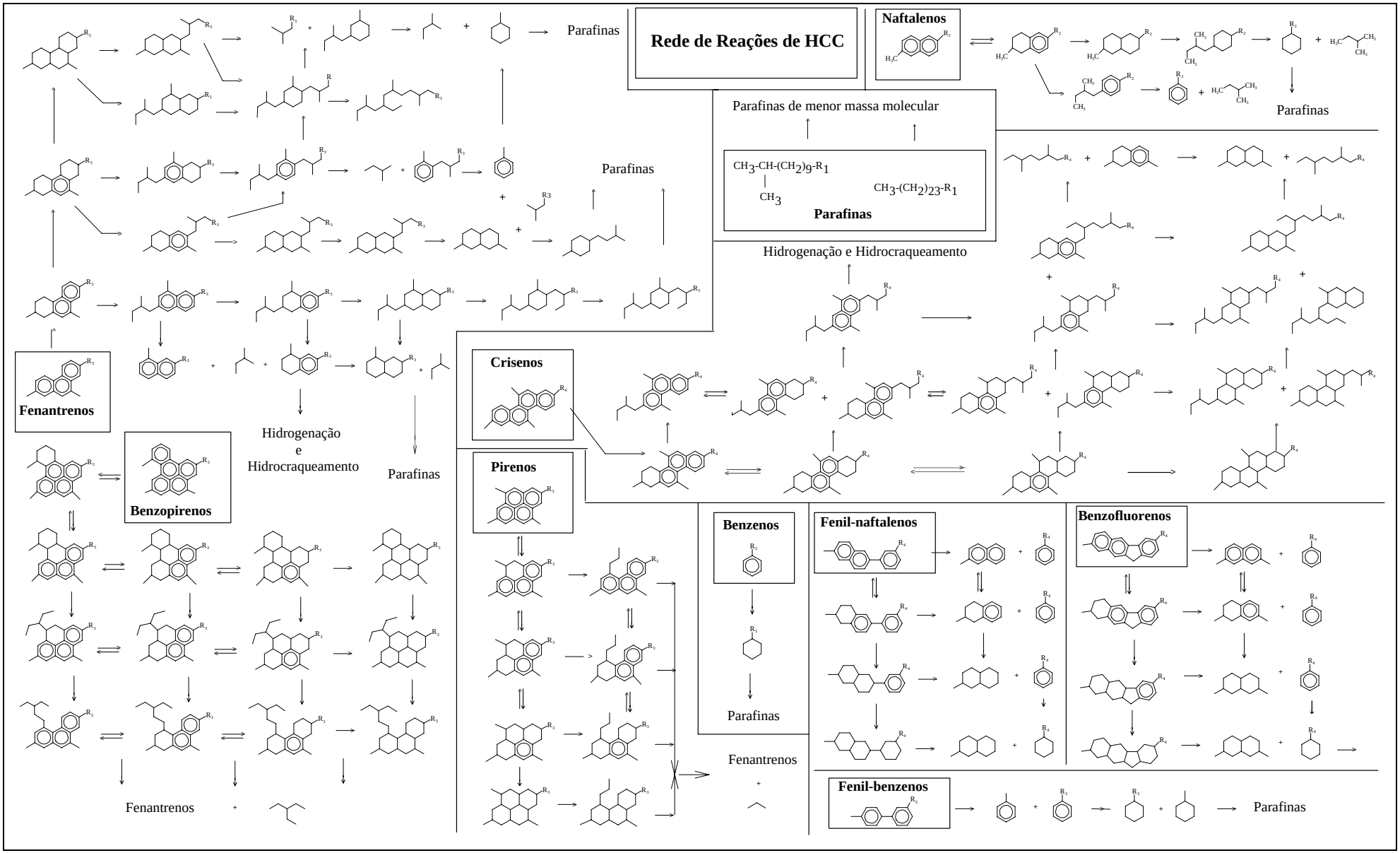


Figura 6.2 – Rede Simplificada das Reações de Hidrocraqueamento

Diante da complexidade composicional gerada com reduzido número de experimentos, o passo seguinte é reduzir o número de parâmetros do modelo cinético a serem estimados. Inicialmente, a estratégia utilizada foi reduzir o número de cinéticas totais de 232 para 75, através da observação detalhada da rede de reações, o que permitiu identificar possíveis semelhanças entre as reações consideradas (Korre *et al.*, 1995).

A etapa posterior foi selecionar um grupo de reações, para as quais foram definidas 17 cinéticas fundamentais a serem estimadas. As relações entre as cinéticas fundamentais e as demais 58 cinéticas, denominadas de secundárias, são estabelecidas por parâmetros, os quais são fixos durante a estimação. A escolha desses parâmetros, inicialmente, foi baseada em informações obtidas de literatura (Russell *et al.*, 1994; Lapinas *et al.*, 1987; Landau, 1991; Korre *et al.*, 1997; HPC, 2000). Com essa abordagem os resultados não foram satisfatórios, daí as relações foram escolhidas por um processo exaustivo de busca manual. As Tabelas 6.2 e 6.3 trazem as definições das Cinéticas Fundamentais (CF) e Secundárias (CS), respectivamente.

O Anexo VII apresenta o número e o nome das reações, a identificação da cinética, os hidrocarbonetos envolvidos e os parâmetros de relação entre as 58 Cinéticas Secundárias (CS) e as 17 Cinéticas Fundamentais (CF), escolhidos nesse trabalho. Os números dos *lumps* (reagente e produtos), da reação e da cinética compõem o que foi denominado de "DNA" da reação e não seguem nenhuma seqüência lógica.

Os nomes das estruturas seguem a norma International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, exceto pelo fato de que as posições das ramificações foram omitidas, já que as moléculas representam *lumps*.

Tabela 6.2 – Cinéticas Fundamentais

Nº Cinética	Nome Cinética	Descrição da Cinética
1	1B +H	Hidrogenação de mono-aromático (+H)
2	2B +H	Hidrogenação de diaromático - Reação Direta (+H)
3	2B -H	Hidrogenação de diaromático - Reação Reversa (-H)
4	3B +H	Hidrogenação de triaromático - Reação Direta (+H)
5	3B -H	Hidrogenação de triaromático - Reação Reversa (-H)
6	BB -C	Hidrocraqueamento entre 2 anéis aromáticos (-C)
7	B -R	Desalquilação de monoaromático (-R)
8	F -R	Desalquilação de mononaftênico (-R)
9	1F -C	Hidrocraqueamento de mononaftênico (-C)
14	2F -C	Hidrocraqueamento de dinaftênico (-C)
15	3F -C	Hidrocraqueamento de trinaftênico (-C)
37	4F -C	Hidrocraqueamento de tetranaftênico (-C)
65	5F -C	Hidrocraqueamento de pentanaftênico (-C)
10	R12 -3C	Hidrocraqueamento de parafinas C12 c/ geração de C3 (propano)
11	R24 -4C	Hidrocraqueamento de parafinas C24 c/ geração de C4 (n-butano)
12	R24 -C	Hidrocraqueamento de parafinas c/ geração de C (metano)
13	R24 -2C	Hidrocraqueamento de parafinas c/ geração de C2 (etano)

Tabela 6.3 – Cinéticas Secundárias

Nº Cinética	Nome Cinética	Descrição da Cinética
16	FF -C	Hidrocraqueamento entre 2 aneis naftênicos (-C)
17	1F1B +H	Hidrogenação de 4H-naftalenos (+H)
18	1F1B -C	Hidrocraqueamento de anel naftênico da 4H- naftalenos (-C)
19	1F2B +H	Hidrogenação de 4H-fenantrenos - Reação Direta (+H)
20	1F2B -H	Hidrogenação de 4H - fenantrenos - Reação Reversa (-H)
21	2F1B +H	Hidrogenação de 8H-fenantrenos (+H)
22	2F1B -C	Hidrocraqueamento de anel naftênico do 8H- fenantrenos (-C)
23	1F2B -C	Hidrocraqueamento de anel naftênico do 4H- fenantrenos (-C)
24	1B1F -R	Desalquilação de 4H- naftalenos (-R)
25	2F -R	Desalquilação de 8H- naftalenos (-R)
26	2B -R	Desalquilação de naftalenos (-R)
27	4B +H	Hidrogenação de tetra-aromáticos - Reação Direta (+H)
28	4B -H	Hidrogenação de tetra-aromáticos - Reação Reversa (-H)
29	1F3B +H	Hidrogenação de 4H-Crisenos/2H-Pirenos - Reação Direta (+H)
30	1F3B -H	Hidrogenação de 4H-Crisenos/2H-Pirenos- Reação Reversa (-H)
31	2F2B -H	Hidrogenação de 8H-Crisenos/6H-Pirenos - Reação Reversa (+H)
32	2F2B -H	Hidrogenação de 8H-Crisenos/6H-Pirenos - Reação Reversa (-H)
33	3F1B +H	Hidrogenação de 12H-Crisenos/10H-Pirenos (+H)
34	1F3B -C	Hidrocraqueamento de anel naftênico do 4H-Crisenos/2H-Pirenos (-C)
35	2F2B -C	Hidrocraqueamento de anel naftênico do 8H-Crisenos/6H-Pirenos (-C)
36	3F1B -C	Hidrocraqueamento de anel naftênico do 12H-crisenos/10H-pirenos(-C)
38	1B2F -R	Desalquilação de 8H-fenantrenos grupo R ligado a aromático (-R)
39	2F1B -R	Desalquilação de 8H-fenantrenos - grupo R ligado a naftênico (-R)
40	3B -R	Desalquilação de fenantrenos (-R)
41	2B1F -R	Desalquilação de 4H-fenantrenos - grupo R ligado a aromático (-R)
42	3F -R	Desalquilação de 14H-fenantrenos (-R)
43	1B1F -R	Desalquilação de 4H-naftalenos (-R)
44	1F1B -R	Desalquilação de 4H-naftalenos (-R)
45	2BFB -C	Hidrocraqueamento de anel naftênico de benzofluorenos (-C)
46	2BFB +H	Hidrogenação de benzofluorenos - Reação Direta (+H)
47	2BFB -H	Hidrogenação de benzofluorenos - Reação Reversa (-H)
48	FBFB +H	Hidrogenação de 4H-benzofluorenos
49	2FFB +H	Hidrogenação de 10H-benzofluorenos
50	2FFF -C	Hidrocraqueamento de anel naftênico de benzofluorenes (-C)
51	FBFB -C	Hidrocraqueamento de anel naftênico de benzofluorenes (-C)
52	1F2B -R	Desalquilação de 4H-fenantrenos - grupo R ligado a naftênico (-R)
53	5B +H	Hidrogenação de benzopirenos - Reação Direta (+H)
54	5B -H	Hidrogenação de benzopirenos - Reação Reversa (-H)
55	1F4B +H	Hidrogenação de 4H- benzopirenos - Reação Direta (+H
56	1F4B -H	Hidrogenação de 4H- benzopirenos - Reação Reversa (-H)
57	2F3B +H	Hidrogenação de 6H- benzopirenos - Reação Direta (+H)
58	2F3B -H	Hidrogenação de 6H- benzopirenos - Reação Reversa (-H)
59	3F2B +H	Hidrogenação de 10H- benzopirenos - Reação Direta (+H)
60	3F2B -H	Hidrogenação de 10H- benzopirenos - Reação Reversa (-H)
61	4F1B +H	Hidrogenação de 14H- benzopirenos - Reação Direta (+H)
62	2F3B -C	Hidrocraqueamento de anel naftênico de 6H-benzopirenos (-C)
63	3F2B -C	Hidrocraqueamento de anel naftênico de 10H-benzopirenos (-C)
64	4F1B -C	Hidrocraqueamento de anel naftênico de 14H-benzopirenos (-C)
66	R12 -4C	Hidrocraqueamento de Parafinas C12 c/ geração de C4
67	R12 -5C	Hidrocraqueamento de Parafinas C12 c/ geração de C5
68	R12 -6C	Hidrocraqueamento de Parafinas C12 c/ geração de C6
69	R24 -8C	Hidrocraqueamento de Parafinas C24 c/ geração de C8
70	R24-12C	Hidrocraqueamento de Parafinas C24 c/ geração de C12
71	R20- 4C	Hidrocraqueamento de Parafinas C20 c/ geração de C4
72	R20- 6C	Hidrocraqueamento de Parafinas C20 c/ geração de C6
73	R16 -7C	Hidrocraqueamento de Parafinas C16 c/ geração de C7
74	R16- 8C	Hidrocraqueamento de Parafinas C16 c/ geração de C8
75	R14 -6C	Hidrocraqueamento de Parafinas C14 c/ geração de C6

6.5 – MODELOS CINÉTICOS UTILIZADOS

O estudo cinético proposto para o hidrocraqueamento de gasóleo pesado de vácuo hidrogenado possui uma rede com 232 reações químicas. As reações direta e reversa da hidrogenação reversível de aromáticos (hidrogenação de di, tri e poliaromáticos), estão descritas por duas reações irreversíveis com sentidos opostos.

Como já mencionado, a rede utiliza 75 cinéticas, dentre as quais é feita a seleção de 17 Cinéticas Fundamentais para ajuste direto. As demais 58 Cinéticas Secundárias são calculadas em função das primeiras, através de fatores de proporcionalidade obtidos por estudo de "busca manual". Os totais de cinéticas e de reações químicas são simbolizados por *nk=75* e *nr=232.*

Torna-se necessário agora uma discussão sobre os mecanismos ou modelos cinéticos particulares de cada reação. Claramente as reações não utilizam o mesmo mecanismo. Por exemplo, são concebíveis reações que dependem do contato de reagentes H_2 e hidrocarboneto adsorvidos (apenas o primeiro, apenas o segundo ou ambos) sobre o catalisador, enquanto outras independem de contato de reagentes com sítios da superfície sólida. Adicionalmente, algumas reações ocorrem em sítios metálicos e outras em sítios ácidos do catalisador. O estudo detalhado dos mecanismos de reação não faz parte do escopo deste trabalho, de forma que algumas premissas foram adotadas.

Nesta Seção são apresentados os quatro tipos de mecanismos (Modelos Cinéticos 1, 2, 3 e 4) adotados neste trabalho para descrição da rede de reações proposta para HCC de gasóleos. Cada uma das 232 reações químicas utilizará um destes quatro mecanismos para definição do seu modelo de taxa.

Em todos os casos, entende-se que todos os compostos (H_2 inclusive) distribuem-se sob equilíbrio termodinâmico entre as fases líquido e vapor (Equilíbrio Líquido-Vapor – ELV) ao longo do reator de HCC. Este equilíbrio é modelado rigorosamente com Equações Cúbicas de Estado apropriadas a problemas com hidrocarbonetos sob alta pressão e temperatura (E.E. Soave-Redlich-Kwong ou E.E. Peng-Robinson), aplicadas a ambas as fases e sob resolução numérica de algoritmos de separação com composição global especificada tipo *FLASH(T,P,N)* conforme descrito na Seção seguinte.

O ELV é resolvido ponto a ponto ao longo do reator, permitindo que as fugacidades de todos os componentes estejam definidas em função do tempo espacial (*t*) e tenham valor uniforme ao longo das fases coexistentes no mesmo *t*. As fugacidades são importantes, pois dadas as altas pressões (100 a 200 bar), altas razões H_2/carga (1000 a 2000 Nℓ/ℓ) e altas temperaturas (300 ^{o}C a 400 ^{o}C) envolvidas, tanto a fase gás quanto a fase líquida estão longe

de apresentar comportamento de gás ideal e líquido incompressível como solução ideal, respectivamente. Nas condições estudadas, por exemplo, a fase vapor está com aproximadamente 98% mol de H_2 e 2% mol de hidrocarbonetos de massa molecular próxima a 160g/mol, significando 50 a 60% em massa de hidrocarboneto na fase vapor (volatilizados na presença de excesso de H_2). Por outro lado, a fase líquida tem 30% mol de H_2 dissolvido. Em termos globais, o reator tem, ponto a ponto, aproximadamente 95% vaporizado em mol que corresponderão a 30 a 40% vaporizado em massa. Percebe-se que ambas as fases são, ao mesmo tempo, densas e exibem razoável compressibilidade (este definitivamente é o caso de um líquido com 30% mol de H_2). Os efeitos de não idealidade são, portanto, em ambas as fases, não desprezíveis.

Não há sentido, portanto, em expressar taxas de reação em termos de pressões parciais e/ou concentrações arbitrariamente escolhidas em uma fase ou outra. Por este motivo, as taxas de reação são expressas em termos das *fugacidades* (em bar) dos reagentes pertinentes, seguindo a abordagem de outras aplicações na literatura (Martens e Marin, 2001, Madon e Iglesia, 2000). A utilização de *atividades* ao invés de *fugacidades* é uma opção cogitável, porém não traria grandes diferenças já que a *atividade* expressa a razão entre a fugacidade do composto no sistema em questão e uma sua *fugacidade de referência* na mesma temperatura. A única possível (e modesta) vantagem comparativa do uso de *atividades* nas expressões de taxa derivaria do fato de que estas são grandezas adimensionais.

As fugacidades são funções sempre positivas que variam monotonicamente com a concentração *nos extremos composicionais* de alta diluição e de alta concentração. Elas também têm a vantagem de não apresentarem descontinuidades ao longo da interface líquido-gás (sob ELV) e são cabíveis para descrever a influência da "presença química" dos reagentes nas taxas de reação, exatamente como é feito com concentrações e pressões parciais, respectivamente, em sistemas de fases líquidas diluídas e de baixa pressão. Cabe lembrar que a fugacidade de um composto atende o limite zero bar quando sua concentração se aproxima de zero, mesmo sob altíssima pressão. Em outras palavras, as taxas de reação expressas em termos de fugacidades respondem coerentemente com o teor existente de reagente, caindo suavemente para zero à medida que houver consumo do reagente definidor da respectiva velocidade de reação.

Segue a apresentação dos quatro modelos cinéticos selecionados. Em todos os casos reservou-se o índice de *lump* molecular *i* para fazer referência ao *principal reagente hidrocarboneto* E_i envolvido na reação. O índice *j* percorre todos os *nc componentes* considerados no processo de hidrocraqueamento, ou seja, *lumps* moleculares e H_2. Todas as taxas de reação são expressas em mol/s.kg_{cat}. No símbolo da constante cinética da reação *k*

(k=1..nr), $K_{R(k)}$, *R(k)* representa o índice da constante cinética utilizada pela reação *k*. Deve-se notar que diversas reações poderão *usar o mesmo mecanismo e mesma constante cinética* ou *o mesmo mecanismo com constantes cinéticas distintas*.

Modelo Cinético 1 : H_2(Adsorvido) + HC(Fase Fluida)

Na definição do modelo cinético de hidrogenação dos *lumps* aromáticos e hidrocraqueamento de *lumps* naftênicos, admitiu-se que as reações são controladas por etapa lenta envolvendo reação entre H_2 adsorvido em equilíbrio sobre o catalisador, com hidrocarboneto proveniente das fases fluidas (gás ou líquido) por mecanismo de impacto. Outrossim, admitiu-se que a adsorção de H_2 é não-dissociativa.

Todos os *lumps* moleculares estão em equilíbrio líquido-vapor e em equilíbrio de adsorção Langmuir com a fase sólida, de modo que para o *lump* molecular *i* (*i* = 1...*nc-1*) há um valor de equilíbrio para a sua fugacidade (bar) $\hat{f}_i$ que é o mesmo em todas as fases. Define-se θ_i a fração de cobertura de sítios ativos pelo *lump* molecular *i*, representada por E_i. A modelagem básica da cinética correspondente à reação *k* (*k*=1...*nr*) consiste das seguintes etapas:

- Equilíbrio de adsorção/dessorção de E_i, *lump* molecular *i* (*i* = 1...*nc-1*), sobre sítio ativo σ(s) do catalisador (E_i pode ser H_2):

$$E_{i\,(fluido)} + \sigma_{(s)} \underset{K_i^{DS*}}{\overset{K_i^{AD*}}{\Longleftrightarrow}} E_i\sigma_{(s)}$$

De acordo com a construção de equilíbrio típica de Langmuir tem-se:

$$K_i^{AD*} * \hat{f}_i * \left(1 - \sum_j^{nc} \theta_j\right) = K_i^{DS*}\ \theta_i \quad , \ i = 1...nc \tag{6.1}$$

Definindo-se $K_i^{AD} = K_i^{AD*} / K_i^{DS*}$, a equação acima pode ser invertida dando:

$$\theta_i = \frac{K_i^{AD} * \hat{f}_i}{1 + \sum_j^{nc} K_j^{AD}\ \hat{f}_j} \tag{6.2}$$

- Reação de hidrogenação lenta entre H_2 adsorvido e hidrocarboneto $E_{i(fluido)}$ proveniente de fase fluida (mecanismo de impacto), de ordem 1 para ambos reagentes, formando intermediário instável sobre sítio ativo:

$$E_{i(fluido)} + H_2\sigma_{(s)} \Rightarrow E_i\text{-}H_2\sigma_{(s)}$$

- Rápida hidrogenação subseqüente gerando novo *lump* molecular hidrogenado (ou craqueado) HE_i participando do equilíbrio de adsorção:

$$E_i\text{-}H_2\sigma_{(s)} + xH_{2(fluido)} \Rightarrow HE_i\sigma_{(s)}$$

- Desorção em equilíbrio do novo *lump* molecular hidrogenado (ou craqueado) HE_i.

$$HE_i\sigma_{(s)} \Leftrightarrow HE_{i(fluido)} + \sigma_{(s)}$$

No contexto da rede de reações e tendo-se em vista as considerações anteriores, a taxa da *k*-ésima reação é descrita pela equação abaixo, com constante cinética $K_{R(k)}$:

$$r_k = K^*_{R(k)} * \hat{f}_i * \theta_{H_2} \tag{6.3}$$

Substituindo-se a expressão encontrada para θ_{H2} (ver Equação 6.2), obtém-se a equação final para a taxa de reação k:

$$r_k = K_{R(k)} * \hat{f}_i * \frac{K^{AD}_{H_2} * \hat{f}_{H_2}}{1 + \sum_j^{nc} K^{AD}_j \hat{f}_j} \tag{6.4}$$

Modelo Cinético 2 : HC(Adsorvido) – H

Para as reações reversas às de hidrogenação de aromáticos com dois ou mais anéis, o mecanismo admitido envolve primeiramente a adsorção de equilíbrio do hidrocarboneto parcialmente hidrogenado, seguindo-se reação lenta de desidrogenação sobre sítio ativo dependendo em ordem 1 no hidrocarboneto adsorvido. Por um desenvolvimento análogo ao apresentado acima, chega-se ao modelo cinético correspondente dado pela equação abaixo:

$$r_k = K_{R(k)} * \frac{K^{AD}_i * \hat{f}_i}{1 + \sum_j^{nc} K^{AD}_j \hat{f}_j} \tag{6.5}$$

Modelo Cinético 3 : H_2(Fase Fluida) + HC(Fase Fluida)

Este modelo cinético está relacionado com o mecanismo de hidrocraqueamento térmico, que corresponde à reação de craqueamento térmico do hidrocarboneto na fase fluida gerando uma olefinas e metano ou etano, seguido da hidrogenação da olefina em sítio metálico com hidrogênio também de fase fluida. Esse modelo é usado para representar a geração de metano e etano no sistema. O modelo cinético consiste em reação de ordem 1 nos

hidrocarbonetos reagentes e H_2 sem envolver adsorção. A expressão cinética é descrita da seguinte forma:

$$r_k = K_{R(k)} * \hat{f}_i * \hat{f}_{H2} \tag{6.6}$$

Modelo Cinético 4 : H_2(Fase Fluida) + HC(Adsorvido) com Inibição de Pressão

Este modelo é baseado em proposta da literatura para hidrocraqueamento catalítico de parafinas, que leva em conta a inibição da reação produzida pelo aumento de pressão sobre hidrocarboneto adsorvido sobre sítio ativo metálico (Froment, 1987; Denayer, 2003). Provavelmente, a inibição ocorre pela saturação precoce de um precursor olefínico de craqueamento devido à concentração excessiva de H_2.

Tendo-se em vista que não são consideradas as reações de isomerização separadamente, apresenta-se a seguir uma expressão global para o hidrocraqueamento catalítico de parafinas após as etapas intermediárias onde ocorre isomerização. A proposta de modelo cinético aplicada à reação *k* considera as seguintes etapas:

- Equilíbrio de adsorção/dessorção de hidrocarboneto E_i sobre sítio ativo σ(s) do catalisador:

$$E_{i\,(fluido)} + \sigma_{(s)} \underset{K_i^{DS*}}{\overset{K_i^{AD*}}{\Longleftrightarrow}} E_i\sigma_{(s)}$$

A fração de cobertura de equilíbrio é obtida como na Equação (6.2) acima:

$$\theta_i = \frac{K_i^{AD} * \hat{f}_i}{1 + \sum_j^{nc} K_j^{AD} \hat{f}_j} \tag{6.7}$$

- Reação de desidrogenação de ordem 1 do hidrocarboneto adsorvido formando precursor olefínico de craqueamento *em equilíbrio* com a transformação do mesmo precursor por hidrogenação direta da fase fluida de ordem 1 em ambos reagentes:

$$E_i\sigma_{(s)} \Longleftrightarrow E_i{=}\sigma_{(s)} + H_{2(fluido)}$$

A expressão deste equilíbrio leva à Equação (6.8), na qual *i*= representa o precursor olefínico:

$$K^{+}_{R(k)} \frac{K_i^{AD} * \hat{f}_i}{1 + \sum_j^{nc} K_j^{AD} \hat{f}_j} = K^{-}_{R(k)} \hat{f}_{H2} \frac{K_{i=}^{AD} * \hat{f}_{i=}}{1 + \sum_j^{nc} K_j^{AD} \hat{f}_j} \tag{6.8}$$

Esta equação permite obter o termo de adsorção sob equilíbrio para o precursor olefínico:

$$\frac{K_{i=}^{AD} * \hat{f}_{i=}}{1+\sum_{j}^{nc} K_j^{AD}\ \hat{f}_j} = \left(\frac{K_{R(k)}^{+}}{K_{R(k)}^{-}}\right)\frac{K_i^{AD} * \hat{f}_i}{\hat{f}_{H2}\left(1+\sum_{j}^{nc} K_j^{AD}\ \hat{f}_j\right)} \tag{6.9}$$

- Craqueamento lento, irreversível, de ordem 1 no precursor olefínico adsorvido em equilíbrio com hidrogenação subsequente rápida gerando novo *lump* molecular hidrogenado (ou craqueado) HE_i participando do equilíbrio de adsorção:

$$E_i{=}\sigma_{(s)} + xH_{2(fluido)} \Rightarrow HE_i\sigma_{(s)}$$

- Desorção em equilíbrio do novo *lump* molecular hidrogenado (ou craqueado) HE_i.

$$HE_i\sigma_{(s)} \Leftrightarrow HE_{i(fluido)} + \sigma_{(s)}$$

A expressão da taxa para a etapa controladora de craqueamento leva à expressão

$$r_k = K_{R(k)}^{*}\frac{K_{i=}^{AD} * \hat{f}_{i=}}{1+\sum_{j}^{nc} K_j^{AD}\ \hat{f}_j} \tag{6.10}$$

As equações (6.9) e (6.10) permite escrever:

$$r_k = K_{R(k)}^{*}\left(\frac{K_{R(k)}^{+}}{K_{R(k)}^{-}}\right)\frac{K_i^{AD}\ \hat{f}_i}{\hat{f}_{H2}\left(1+\sum_{j}^{nc} K_j^{AD}\ \hat{f}_j\right)} \tag{6.11}$$

Reagrupando as constantes, tem-se:

$$r_k = K_{R(k)} * \frac{K_i^{AD} * \hat{f}_i}{\hat{f}_{H2}\left(1+\sum_{j}^{nc} K_j^{AD}\ \hat{f}_j\right)} \tag{6.12}$$

A taxa de reação acima segue ordem 1 no hidrocarboneto adsorvido e ordem -1 no H_2 da fase fluida. Visando generalização e adimensionalização, e levando-se em conta as condições de pressão nos testes de HCC utilizados neste trabalho ($P \approx 150bar$), implementou-se a Equação (6.12) através da forma abaixo pela introdução do Termo de Inibição por H_2, $\Omega(\hat{f}_{H2})$:

$$r_k = K_{R(k)} * \frac{K_i^{AD} * \hat{f}_i}{\Omega(\hat{f}_{H2}) * \left(1+\sum_{j}^{nc} K_j^{AD}\ \hat{f}_j\right)} \tag{6.13a}$$

$$\Omega(\hat{f}_{H2}) = \frac{\hat{f}_{H2}}{150} \tag{6.13b}$$

Na equação (6.13a) o efeito inibidor da pressão é traduzido via inserção do termo adimensional de fugacidade de H_2 ($\Omega(\hat{f}_{H2})$) no denominador (6.13a). O divisor desse termo deve ser interpretado como 150bar, conforme equação (6.13b).

O fator $\Omega(\hat{f}_{H2})$ poderia seguir ordens mais ou menos negativas do que -1 (por exemplo, operando-se um quadrado ou uma raiz quadrada no lado direito em (6.13b), esta ordem poderia ser alterada para -2 ou -1/2) dependendo da intensidade de inibição que se pretende aplicar. A expressão adotada em (6.13b) estabelece que o fator de inibição estará próximo de 1 em pressões próximas a 150bar ($\hat{f}_{H2} \cong 150bar$), aumentando no caso de pressões superiores a esta, e diminuindo no caso oposto (isto é, a taxa de reação aumentará em pressões inferiores a 150bar, relativamente à taxa de 150bar). Todavia, deve-se ter em conta que a Equação (6.13a) terá validade apenas no contexto de alta pressão. Sua aplicação em níveis muito baixos de pressão levará a valores absurdos para a taxa de reação devido à divisão por números pequenos em (6.13a).

O Anexo VII apresenta os modelos cinéticos que governam cada uma das 232 reações propostas (Equação (6.4) - Modelo Cinético 1, Equação (6.5) - Modelo Cinético 2, Equação (6.6) - Modelo Cinético 3 e Equação (6.13) - Modelo Cinético 4).

Representação Matricial/Vetorial das Taxas de Reação

Para expressar de forma organizada um número elevado de tais expressões de taxas de reação, a formatação matricial/vetorial é útil e adequada. A expressão compacta para o modelo de todas as taxas da rede de HCC (em mol/s.kgcat) é:

$$\underline{R}(T,\underline{\hat{f}}) = \underline{\Psi}(T,\underline{\hat{f}}) \bullet \left\{ \underline{\underline{Diag}}(\underline{\underline{D}}\,\underline{K}(T)) \left\{ \underline{\underline{S}}^{AD} \left(\underline{K}^{AD}(T) \bullet \underline{\hat{f}} \right) + \underline{\underline{S}}^{NAD}\ \underline{\hat{f}} \right\} \right\} \tag{6.14}$$

Onde deve-se fazer as seguintes considerações:

<u>1ª Consideração:</u>

$\underline{R}(T,\underline{\hat{f}})$, $\underline{\hat{f}}$, $\underline{K}(T)$ e $\underline{K}^{AD}(T)$ são vetores da rede de reações de tamanho (*nr* x 1), (*nc* x 1), (*nk* x 1) e (*nc* x 1), respectivamente. Esses vetores são referentes, às taxas de todas as reações,

às fugacidades de todos os *lumps* moleculares, a todas as constantes cinéticas e a todas as constantes de equilíbrio de adsorção, respectivamente.

2ª Consideração:

$\underline{\underline{D}}$, $\underline{\underline{S}}^{AD}$, $\underline{\underline{S}}^{NAD}$ são matrizes de tamanhos (*nr* x *nk*), (*nr* x *nc*), (*nr* x *nc*), respectivamente, tais que:

$D_{km} = 1 \Rightarrow$ *k*-ésima taxa de reação utiliza *m-ésima cinética*, senão $D_{km} = 0$;
$S_{kj}^{AD} = 1 \Rightarrow$ *k*-ésima taxa de reação é definida pelo *componente j sob adsorção*, senão $S_{kj}^{AD} = 0$;
$S_{kj}^{NAD} = 1 \Rightarrow$ *k*-ésima taxa de reação é definida pelo *componente j em fase fluida*, senão $S_{kj}^{NAD} = 0$;

Em outras palavras, estas matrizes criam associações ao operarem produtos, segundo:

$\underline{\underline{D}}$: matriz para associar cinéticas às reações;

$\underline{\underline{S}}^{AD}$: matriz para associar os *componentes* definidores de taxa *com adsorção* às reações;

$\underline{\underline{S}}^{NAD}$: matriz para associar os *componentes* definidores de taxa *sem adsorção* às reações.

Neste contexto, as reações que utilizam os Modelos Cinéticos 1 e 3 deverão ter termos não nulos em $\underline{\underline{S}}^{NAD}$ para selecionar as fugacidades dos *lumps* moleculares (desacompanhadas de suas constantes de adsorção). Por outro lado, as reações que utilizam os Modelos Cinéticos 2 e 4 deverão ter termos não nulos em $\underline{\underline{S}}^{AD}$ para selecionar as fugacidades de *lumps* moleculares (devidamente acompanhadas pelas respectivas constantes de adsorção), conforme mostrado na Equação (6.14).

3ª Consideração:

$\underline{\underline{Diag(\cdot)}}$ é um operador que atua sobre um vetor criando uma matriz diagonal preenchida pelo mesmo. Por outro lado, o símbolo $\bullet$ estabelece multiplicação *não-convencional* entre posições correspondentes de vetores de mesmo tamanho.

4ª Consideração:

$\underline{\Psi}(T, \underline{f})$ é um vetor de tamanho (*nr* x 1), que contém para cada reação *k* o respectivo termo característico de Modelo Cinético – originário das opções (6.4), (6.5), (6.6) e (6.13) – de acordo com a Equação (6.15):

$$\Psi_k(T,\underline{\hat{f}}) = \begin{cases} = \dfrac{K_{H2}^{AD}\hat{f}_{H2}}{1+\sum_j^{nc} K_j^{AD}(T)\hat{f}_j} & (\text{Reação } k \text{ com Modelo Cinético } 1) \\ = \dfrac{1}{1+\sum_j^{nc} K_j^{AD}(T)\hat{f}_j} & (\text{Reação } k \text{ com Modelo Cinético } 2) \\ = \hat{f}_{H2} & (\text{Reação } k \text{ com Modelo Cinético } 3) \\ = \dfrac{1}{\Omega(\hat{f}_{H2})\left(1+\sum_j^{nc} K_j^{AD}(T)\hat{f}_j\right)} & (\text{Reação } k \text{ com Modelo Cinético } 4) \end{cases} \quad (6.15)$$

Constantes cinéticas ($\underline{K}(T)$) e de adsorção ($\underline{K}^{AD}(T)$) podem ainda ser relacionadas à temperatura de acordo com fórmulas Arrhenius tradicionais que utilizam energias de ativação (unidades de temperatura absoluta) $\underline{E}, \underline{E}^{AD}$, e constantes de referência $\underline{K}_0, \underline{K}_0^{AD}$ conforme abaixo:

$$\underline{K}(T) = \underline{K}_0 \bullet exp(-\underline{E}/T) \quad (6.16a)$$

$$\underline{K}^{AD}(T) = \underline{K}_0^{AD} \bullet exp(\underline{E}^{AD}/T) \quad (6.16b)$$

O tempo espacial (*t*, em kgcat/(kg/s)) ao longo do reator é definido a partir da posição axial no leito (*z*, em m), da área total da seção de escoamento (*A*, em m^2), da densidade do leito (ρ^{CAT}, em kg/m^3) e da taxa mássica de carga (F_0, em kg/s) conforme a expressão abaixo:

$$t = z * A * \rho^{CAT} / F_0 \quad (6.17)$$

A velocidade espacial (*WHSV*, em kg/h/kgcat) relaciona-se com o tempo espacial (total) do reator pela Equação (6.18):

$$t^{total} = 3600 / WHSV \quad (6.18)$$

Balanços Materiais dos Componentes no Reator

Os balanços materiais dos componentes (*lumps* moleculares e hidrogênio) no reator podem ser acessados através de $\underline{N}(t)$, o vetor (*nc* x 1) de Taxas Molares (mol/s) dos *nc* *componentes* na coordenada de tempo espacial *t* do reator.

Com a expressão (6.14) de taxas de reações e introduzindo-se $\underline{\underline{H}}$, a matriz (*nc* x *nr*) de coeficientes estequiométricos dos componentes na rede de reações de hidrocraqueamento, os balanços materiais de todos os componentes em um ponto qualquer do reator podem ser descritos pela seguinte equação:

$$\frac{d}{dt}\underline{N} = \underline{\underline{H}}\left\{F_0\underline{\Psi}(T,\underline{\hat{f}})\bullet\left\{\underline{\underline{Diag}}(\underline{\underline{D}}\underline{K}(T))\left\{\underline{\underline{S}}^{AD}\left(\underline{K}^{AD}(T)\bullet\underline{\hat{f}}\right)+\underline{\underline{S}}^{NAD}\ \underline{\hat{f}}\right\}\right\}\right\} \tag{6.19}$$

A Equação (6.19) expressa um sistema de *nc* equações diferenciais ordinárias tendo *t* como variável independente. A resolução de (6.19) apresenta certa dificuldade no caso de um reator industrial adiabático, no qual o perfil de temperatura deve ser simultaneamente obtido agregando-se o balanço de energia ao longo do leito. Todavia, no caso de reator isotérmico e isobárico ou com perfis pré-definidos de temperatura e pressão – $T(t),\ P(t)$ – (i.e. o caso do reator de planta piloto de HCC, ver Capítulo 3), a integração numérica de (6.19) é de implementação relativamente simples, embora altamente consumidora de esforço computacional, através de métodos Runge-Kutta adaptativos (Solvers ODE-23, ODE-45, ODE-15S, etc, do MATLAB R12, por exemplo). Isto permite obter o valor de $\underline{N}$ na saída do reator ($\underline{N}_S$), a partir do respectivo valor de entrada ($\underline{N}_E$) e do tempo espacial total do leito. Esta resolução é expressa pela Equação (6.20):

$$\underline{N}_S = \underline{N}_E + \int_{t=0}^{t=\frac{3600}{WHSV}} \underline{\underline{H}}\left\{F_0\underline{\Psi}(T,\underline{\hat{f}})\bullet\left\{\underline{\underline{Diag}}(\underline{\underline{D}}\underline{K}(T))\left\{\underline{\underline{S}}^{AD}\left(\underline{K}^{AD}(T)\bullet\underline{\hat{f}}\right)+\underline{\underline{S}}^{NAD}\ \underline{\hat{f}}\right\}\right\}\right\} dt \tag{6.20}$$

Ao longo da marcha de integração em (6.20), as fugacidades de componentes devem ser obtidas ponto a ponto à medida que $\underline{N}$ é alterado pela rede de reações. Como já mencionado no início desta Seção, isto envolve a resolução do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) ao longo do reator via algoritmos *FLASH*(*T*,*P*,$\underline{N}$) trabalhando com uma Equação de Estado Cúbica apropriada para hidrocarbonetos nas faixas de pressão e temperatura do HCC. O ELV agrega um sistema algébrico não-linear com *nc* ($nc \approx 158$) equações ELV, *nc* balanços bifásicos de *componentes* e a restrição conhecida como Equação do *Flash*. Os aspectos específicos da resolução ELV ao longo do reator isotérmico de HCC são descritos na Seção seguinte.

6.6 – CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Em uma resolução de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) através de *Flash(T,P,N)*, uma mistura de *nc* componentes com composição global conhecida pelas taxas molares (mol/s) de todos os *componentes* ($\underline{N}$), é submetida a condições *(T,P)* em equilíbrio. As fases líquido (frações molares $\underline{X}$) e vapor (frações molares $\underline{Y}$), por ventura formados, deverão satisfazer um sistema algébrico não-linear contendo:

As *nc* equações de ELV (6.21):

$$\underline{Y} = \underline{K}^{ELV} \bullet \underline{X} \quad , \quad \underline{K}^{ELV}(T,P,\underline{X},\underline{Y}) = \frac{\underline{\hat{\phi}}^{L}(T,P,\underline{X})}{\underline{\hat{\phi}}^{V}(T,P,\underline{Y})} \qquad (6.21a \text{ e } 6.21b)$$

As *nc* equações de balanço material bifásico de componentes (6.22):

$$\beta\underline{Y} + (1-\beta)\underline{X} = \underline{Z} \quad , \quad \underline{Z} = \frac{\underline{N}}{N^{TOT}} \qquad (6.22a \text{ e } 6.22b)$$

A equação característica do *Flash* (6.23) que deriva das restrições de normalização de frações molares em cada fase:

$$\sum_{j}^{nc} \frac{Z_j(K_j^{ELV} - 1)}{1 - \beta + \beta K_j^{ELV}} = 0 \qquad (6.23)$$

Nas equações (6.21), (6.22) e (6.23) acima apresentadas, aplicam-se multiplicação e divisão, posição a posição, de vetores de mesmo tamanho (operadores $\bullet$, $\frac{\cdot}{\cdot}$). Além disto, são usados os símbolos habituais seguintes do ELV:

β : Fração molar de vaporizado total na separação ($0 \le \beta \le 1$);

$\underline{K}^{ELV}$: Vetor (*nc x 1*) de fatores de separação líquido-vapor de compostos;

$\underline{\hat{\phi}}^{L}, \underline{\hat{\phi}}^{V}$: Vetores (*nc x 1*) de coeficientes de fugacidade de compostos nas fases *L* e *V*;

N^{TOT} : Total de mol/s no sistema dado por $N^{TOT} = \sum_{j}^{nc} N_j$

O sistema algébrico do *Flash(T,P,N)* descrito acima envolve as *2*nc+1* equações algébricas e *2*nc+1* variáveis (β, $\underline{X}$, $\underline{Y}$).

Os blocos (6.21) e (6.22) podem ser explicitados para $\underline{X}$ e $\underline{Y}$ através das seguintes expressões:

$$\underline{X} = \frac{\underline{Z}}{1 - \beta + \beta \underline{K}^{ELV}} \tag{6.24}$$

$$\underline{Y} = \frac{\underline{K}^{ELV} \bullet \underline{Z}}{1 - \beta + \beta \underline{K}^{ELV}} \tag{6.25}$$

No formato acima, a resolução numérica do *Flash(T,P,*$\underline{N}$*)* envolve as Equações (6.23), (6.24) e (6.25) para as variáveis (β, $\underline{X}$, $\underline{Y}$). Após convergência na resolução destas equações, as fugacidades de todos os compostos podem ser calculadas pela Equação (6.26a) ou (6.26b), já que ambas expressões são idênticas sob ELV:

$$\underline{\hat{f}} = P\underline{Y} \bullet \underline{\hat{\phi}}^{V} = P\underline{X} \bullet \underline{\hat{\phi}}^{L} \qquad \text{(6.26a e 6.26b)}$$

Com as fugacidades de componentes as taxas de reação podem ser calculadas ponto a ponto no reator, permitindo determinar-se o integrando de (6.20) para utilização pelo "Solver" de integração numérica.

Com base nas equações finais (6.23), (6.24), (6.25) acima, e nas relações de cálculo de propriedades (6.21b), o algoritmo de resolução do *Flash(T,P,*$\underline{N}$*)*, em condições de alta pressão e temperatura é descrito abaixo. Este algoritmo é apropriado ao contexto de reatores HCC com perfis de temperatura e pressão especificados, alimentados com H_2 suficiente (i.e. ao longo do reator *sempre* há uma fase vapor) e sob conversão de HCC limitada (i.e. a severidade do HCC é contida o suficiente para garantir ao longo do reator que *sempre* haverá uma quantidade mínima de moléculas pesadas, naftênicas ou aromáticas, garantindo a durabilidade de fase líquida e sustentando o ELV).

O algoritmo genérico inclui as seguintes etapas (*n* é contador de iterações *Flash* no ponto *t* do reator):

1º) Disponibilizar dados de entrada: *WHSV*, perfil de temperatura (*T(t)*), perfil de pressão (*P(t)*), composição global de entrada no reator sob a forma de taxas molares (mol/s) de todos os componentes ($\underline{N}_E$). Fazer *t=0*, $\underline{N} = \underline{N}_E$.

2º) Disponibilizar valores *t, P, T,* $\underline{N}$ para o ponto do reator a ser resolvido.

3º) Disponibilizar estimativas iniciais $\beta^{(0)}, \underline{X}^{(0)}, \underline{Y}^{(0)}$ geradas por Análise de Estabilidade de Fases ou por uma resolução *Flash(T,P,*$\underline{N}$*)* Ideal (e.g. Lei de Raoult), ou ainda (o caso

preferido aqui) pela solução $\beta, \underline{X}, \underline{Y}$ gerada no mesmo reator no ponto imediatamente anterior ao atual. Como não há resolução prévia para o ponto de alimentação do reator (*t=0*) estas estimativas iniciais contariam apenas com as duas primeiras opções de inicialização listadas. Fazer *n=0.*

4º) Calcular valores de $\underline{K}^{ELV}$ por (6.21b) com $\underline{X}^{(n)}, \underline{Y}^{(n)}$. Os valores dos coeficientes de fugacidade de cada *componente*, em cada fase, são calculados via Equação de Estado Cúbica Soave-Redlich-Kwong – SRK (ou Peng-Robinson – PR). O Método de Contribuição de Grupos Joback-Reid modificado (JRM) nessa tese é utilizado para estimativa de propriedades críticas e fator acêntrico de componentes necessários ao processamento com equações de estado. A Equação SRK está apresentada no Anexo VIII.

5º) Com $\underline{K}^{ELV}$ obter a nova fração molar de vaporizado total $\beta^{(n+1)}$ resolvendo-se numericamente (6.23) usando-se $\beta^{(n)}$ como estimativa inicial.

6º) Com $\beta^{(n+1)}$, obter novos valores $\underline{X}^{(n+1)}, \underline{Y}^{(n+1)}$ pelas expressões (6.24) e (6.25).

7º) Calcular $DSV = \left\| \underline{X}^{(n+1)} - \underline{X}^{(n)} \right\| + \left\| \underline{Y}^{(n+1)} - \underline{Y}^{(n)} \right\|$.

8º) Voltar ao 4º procedimento se $DSV > \varepsilon$ fazendo *n=n+1.*

9º) Calcular $\underline{\hat{f}}$ com (6.26) e encerrar.

O procedimento acima disponibiliza os valores das fugacidades dos *componentes* para o cálculo das taxas de reação e integrandos (6.20), viabilizando a integração numérica do reator e permitindo obter o quadro composicional na saída do mesmo ($\underline{N}_S$). Com $\underline{N}_S$ podem ser calculados caracterizadores do efluente hidrocraqueado e a função objetivo de estimação do Modelo Cinético de HCC.

6.7 – AJUSTE DE PARÂMETROS DOS MODELOS CINÉTICOS

Considera-se que $\underline{N}_E$ expressa as taxas molares (mol/s) de todos os *componentes* na entrada do reator na base de 1 kg/s de carga (F_0=1kg/s). Para obter-se $\underline{N}_E$ utiliza-se a composição do óleo (C_i , $i = 1 \cdots nc$) estimada no processo de Reconciliação da Carga 1, apresentado no Capítulo 5. Ao final da Reconciliação da Carga os valores de número de mol (C_i , $i = 1 \cdots nc$) são normalizados a 100g de óleo passando a ser expressos em mol/100g óleo. Desta forma para o *lump i* de hidrocarbonetos tem-se $N_{Ei} = 10 * C_i * F_0$. Para o H_2 a

respectiva taxa molar de entrada no reator é definida pela coordenada de hidrogenação conhecida como Razão H_2/óleo ($R_{H2/Oleo}$ em Nℓ/kg), de modo que $N_{EH2} = F_0 * R_{H2/Oleo} / 22{,}4$. O número de moles de cada *componente* ao longo do reator é obtido mediante integração numérica da Equação (6.20). Para cálculo de caracterizadores no efluente hidrocraqueado é demandado o vetor de taxas molares na saída $\underline{N}_S$.

Na integração da Equação (6.20), as fugacidades são calculadas ponto a ponto no leito por meio dos procedimentos rigorosos de equilíbrio líquido-vapor descritos anteriormente, apropriados para sistemas bifásicos em alta pressão. No caso dos reatores de planta piloto, os perfis de temperatura e pressão são conhecidos no reator permitindo que a resolução do Equilíbrio Líquido-Vapor seja feita via procedimentos *Flash(T,P,$\underline{N}$)* explicados na Seção anterior. A Equação de Estado Cúbica Soave-Redlich-Kwong (SRK) é utilizada para modelagem termodinâmica e o cálculo de propriedades em mistura, juntamente com o método de contribuição de grupos Joback-Reid modificado (JRM) desta tese é usado para estimativa de propriedades críticas e fatores acêntricos de substâncias puras.

O consumo químico de hidrogênio (Nℓ H2/ kg de carga) é calculado por equações diferenciais ordinárias e subdividido conforme indicado na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Consumo Químico de Hidrogênio

Consumo H_2	Indicação das Cinéticas das Reações Envolvidas(*)
H2Csp[TOTAL]	Todas as Reações
H2Csp[AROM]	(1), (2), (3), (4), (5), (6), (17), (19), (20), (21), (27), (28), (29), (30), (31), (32), (33), (46), (47), (48), (49), (53), (54), (55), (56), (57), (58), (59), (60), (61)
H2Csp[NAFT]	(9), (14), (15), (16), (18), (22), (23), (34), (35), (36), (37), (45), (50), (51), (62), (63), (64), (65)
H2Csp[HCONV]	(7), (8), (10), (11), (12), (13), (24), (25), (26), (38), (39), (40), (41), (42), (43), (44), (52), (66), (67), (68), (69), (70), (71), (72), (73), (74), (75)

Obs.: (*) Para identificação das 75 cinéticas (fundamentais e secundárias) ver Tabelas 6.2 e 6.3. Para identificação das cinéticas de cada uma das 232 reações ver Anexo VII.

O procedimento consiste em tratar o reagente H_2 como sendo de três tipos diferentes, que estão relacionados com o agrupamento das reações em termos das cinéticas envolvidas. A

primeira variável, denominada de H2Csp[TOTAL], é o consumo total e depende de todas as reações de HCC. A segunda variável é o consumo H2Csp[AROM], que está relacionado com as reações de hidrogenação de aromáticos (mono, di, tri e poliaromáticos) e, ainda, com o hidrocraqueamento entre anéis aromáticos e naftênicos. A terceira variável, denominada de H2Csp[NAFT], é o consumo de hidrogênio relacionado com as reações de abertura de anéis naftênicos. E, finalmente, a quarta variável, identificada por H2Csp[HCONV], representa o consumo de hidrogênio com o hidrocraqueamento de parafinas e a desalquilação de naftênicos e aromáticos. Assim, cada classe de consumo de hidrogênio demanda a integração numérica de uma equação diferencial ordinária referente ao balanço de H_2 específico ao caso; isto é, contabilizando-se apenas o reagente hidrogênio que participa da classe em questão com sua estequiometria apropriada.

As Equações (2.11) e (2.12) reportadas por Korre *et al*. (1997), foram adaptadas para fornecer as constantes de adsorção dos hidrocarbonetos. Os parâmetros da equação descrita abaixo são médias entre os coeficientes correspondentes das Equações (2.11) e (2.12).

$$ln\ \underline{K}^{AD*} = 0{,}7444 + 0{,}9712\ \underline{N}ar + 0{,}1091\ \underline{N}sc \qquad (6.27)$$

Na expressão acima os vetores $\underline{N}_{ar}$, $\underline{N}_{sc}$ de tamanho (*nc* x 1) são, respectivamente, números de anéis aromáticos e números de carbonos saturados dos *lumps* moleculares.

Certamente o contexto de definição das constantes estimadas por (6.27) não é o mesmo da forma implementada nas Equações (6.14), (6.19) ou (6.20) – além de outras pequenas diferenças de abordagem, as constantes de adsorção de Korre *et al.*, por exemplo, devem ser utilizadas com concentrações e não fugacidades. Todavia, é razoável esperar que *razões de constantes* no contexto de Korre *et al. sejam aproximadamente iguais* às razões respectivas no contexto de (6.14), (6.19) ou (6.20). Tendo isto em mente, constantes de adsorção dos hidrocarbonetos geradas por (6.27) foram adimensionalizadas pela constante de adsorção do benzeno também estimada pela Equação (6.27), K_{Benz}^{AD*}. Tem-se assim:

$$\underline{REL}^{AD} = \underline{K}^{AD*} / K_{Benz}^{AD*} \qquad (6.28)$$

Onde o superscrito "*" faz referência à estimativa com (6.27).

No ajuste do Modelo Cinético de HCC, as 17 Constantes Cinéticas Fundamentais são estimadas juntamente com as Constantes de Adsorção de dois *componentes* apenas: H_2 (K_{H2}^{AD}) e benzeno[21] (K_{Benz}^{AD}), denominadas Constantes de Adsorção Fundamentais. As demais constantes de adsorção são tiradas com as razões criadas na Equação (6.28) acima, conforme mostrado na Equação (6.29):

$$\underline{K}^{AD} = K_{Benz}^{AD} * \underline{REL}^{AD} \tag{6.29}$$

As 17 Constantes Cinéticas Fundamentais e as duas Constantes de Adsorção Fundamentais são estimadas sobre resultados experimentais de HCC em três temperaturas de reação. Deve-se notar que todos os *lumps* moleculares atuam na competição por adsorção sobre o catalisador, porém, com constantes de adsorção proporcionais à do Benzeno pela relação (6.29) e com fatores de proporcionalidade definidos no modelo de Korre *et al.*. Além disso, mantém-se a estimação individual da constante de adsorção do H_2, devido à sua importância óbvia nas reações de HCC.

Considerou-se a ausência de compostos nitrogenados e sulfurados na alimentação do reator de HCC, de modo que as gerações de amônia e sulfeto de hidrogênio no reator foram desprezadas. É conhecida a forte influência da adsorção de NH_3 sobre a atividade do catalisador e este fato foi discutido na revisão bibliográfica. Entretanto, conforme indicado na Seção 6.3, a amplitude de variação entre os teores de nitrogênio da carga (465 a 610ppm de nitrogênio na carga dopada com anilina), permite concluir que a aproximação é válida. De qualquer forma, conforme mencionado anteriormente, os valores de nitrogênio em cada teste não estavam disponíveis.

No ajuste do Modelo Cinético, os parâmetros do reator de HCC ($\underline{\hat{\theta}}$) – compreendendo as 17 Constantes Cinéticas Fundamentais e as 2 Constantes de Adsorção Independentes – são manipulados pelo mesmo método de otimização de Busca Direta empregado no ajuste do Modelo Composicional da Carga 1 (SIMPLEX – Nelder-Mead) visando aderência de caracterizadores do produto hidrocraqueado sobre caracterizadores experimentais disponíveis em testes isotérmicos de Planta Piloto de hidrogenação do CENPES – PETROBRAS.

A função objetivo (FOB) a ser minimizada é definida pela soma de quadrados ponderados dos desvios absolutos entre os valores experimentais de caracterização do produto de HCC ($\underline{E}_P$) e os respectivos valores estimados ($\underline{V}_P(\underline{\hat{\theta}})$) pelo modelo do reator e pelos modelos calculadores de propriedades do produto hidrocraqueado:

$$FOB(\underline{\hat{\theta}}) = (1/2)(\underline{V}_P(\underline{\hat{\theta}}) - \underline{E}_P)^T \cdot \underline{\underline{WRESP}} \cdot (\underline{V}_P(\underline{\hat{\theta}}) - \underline{E}_P) \tag{6.30}$$

$$\underline{\underline{WRESP}} = \underline{\underline{diag}}\left[\frac{1}{(\underline{E}_P \bullet \underline{DP}\%/100)^2}\right] \tag{6.31}$$

onde:

$\underline{V}_P(\underline{\hat{\theta}})$: Vetor de caracterizadores estimados com modelos do reator (6.20) e modelos de propriedades para o produto hidrocraqueado;

$\underline{E}_P$: Vetor de caracterizadores experimentais do produto hidrocraqueado (PH);

$\underline{\underline{WRESP}}$: Matriz diagonal de ponderação de respostas (propriedades), sendo proporcional à inversa da matriz de variâncias e covariâncias do vetor de caracterização experimental, admitindo-se que valores experimentais de caracterização sejam estatisticamente independentes;

$\underline{DP}\%$: Vetor de desvios padrão percentuais (estimados) de valores experimentais;

$\bullet$, $\frac{\cdot}{\cdot}$: Multiplicação e divisão entre posições correspondentes de vetores;

No processo de otimização dos parâmetros foi empregado o algoritmo SIMPLEX Nelder-Mead (Reklaitis *et al.*, 1983) disponível no *Toolbox* de otimização do MATLAB 6.5 (The MathWorks Inc.). A imposição de limites inferiores ($\underline{\theta}_L$) e superiores ($\underline{\theta}_U$) no espaço de busca foi efetuada através da mesma transformação de variáveis empregada no ajuste do Modelo Composicional de Gasóleos:

$$\underline{\hat{\theta}}(\underline{\eta}) = \underline{\theta}_L + (\underline{\theta}_U - \underline{\theta}_L) \bullet \left(\frac{\underline{\eta} \bullet \underline{\eta}}{1 + \underline{\eta} \bullet \underline{\eta}} \right) \tag{6.32}$$

Onde $\underline{\eta}$ expressa o vetor de variáveis independentes de busca irrestrita manipuladas pelo algoritmo SIMPLEX. Desta forma, com a Equação (6.30), o problema de estimação de parâmetros do Modelo Cinético de HCC corresponde à seguinte Formulação Restrita de Otimização:

$$\begin{array}{l} Min \quad FOB(\underline{\hat{\theta}}) \\ \left\{ \underline{\theta}_L \le \underline{\hat{\theta}} \le \underline{\theta}_U \right\} \end{array} \tag{6.33}$$

Ou, equivalentemente, à seguinte Formulação Irrestrita (com a Equação (6.32)):

$$\begin{array}{l} Min \quad FOB(\underline{\hat{\theta}}(\underline{\eta})) \\ \left\{ \underline{\eta} \right\} \end{array} \tag{6.34}$$

Na resolução das equações diferenciais do reator HCC – Equações (6.19) ou (6.20) – foi usado o "Solver" Runge-Kutta ODE23 baseado em Bogacki e Shampine (1889) disponível no *Toolbox* de resolução de equações diferenciais ordinárias (ODE) do MATLAB.

Analogamente ao processo de Reconciliação de Cargas (Cap. 5), um aspecto importante na estimação dos parâmetros do Modelo Cinético de HCC está relacionado com a definição das ponderações (DP%) dos caracterizadores do produto hidrocraqueado (PH).

A Tabela 6.5 apresenta os valores de DP% adotados nesta fase do trabalho. Deve-se notar que o aumento de ponderação (i.e. aumento da "pressão" de ajuste) sobre um determinado caracterizador ocorre pela redução do correspondente DP%. Interpreta-se, assim, que valores experimentais com pequenos DP% (i.e. 1% ou menos) têm alta confiabilidade e

devem ser perseguidos com maior intensidade no processo de busca de aderência de predições do Modelo Cinético a observações experimentais.

Tabela 6.5 – DP% dos Caracterizadores no Processo de Estimação de Parâmetros do Modelo Cinético de HCC

Caracterizadores	DP%	Caracterizadores	DP%
Densidade 20/4°C	0,1	Índice de Refração a 20°C	10
Viscosidade a 40°C	50	RMN	
Viscosidade a 60°C	50	Carbono Aromático	1
Viscosidade a 100°C	50	Carbono Saturado	1
H por RMN	1	Carbono Aromático, Alquila	50
Destilação Simulada		Carbono Aromático, Hidrogênio	2
PIE	1	Hidrogênio – Aromático	2
T 5%	1	Hidrogênio – Saturado	2
T 10%	0,5	Relação Atômica C/H	10
T 30%	0,5	Alcanos Lineares	50
T 50%	0,5	Tamanho Médio dos Alcanos Lineares	10
T 70%	0,5	Carbono por n.d.M.	
T 90%	0,5	Carbono Parafínico	20
T 95%	0,5	Carbono Aromático	20
PFE	1	Carbono Naftênico	20
Aromáticos por UV		Massa Molecular dos Gases Leves	50
Naftalenos	1	Rendimento de Metano	5
Fenantrenos	1	Rendimento de Etano	5
Benzofluorenos	1	Rendimento de Propano	5
Crisenos	1	Rendimento de Isobutano	5
Pirenos	1	Rendimento de Butano	5
Benzopirenos	1	Rendimento de Isopentano	10
SFC		Rendimento de Pentano	10
Saturados	1	Rendimento de Hexano	10
Monoaromáticos	1	Consumo de Hidrogênio	
Diaromáticos	1	Hidrogenação de Aromáticos	10
Triaromáticos	10	Hidrocraqueamento de Naftênicos	10
Poliaromáticos	50	Hidrocraqueamento de Parafinas	10

Em geral, foram mantidos os valores de DP% escolhidos na Reconciliação de Cargas, excetuando-se casos específicos. Os teores de triaromáticos e poliaromáticos por cromatografia em fluido supercrítico (SFC) do produto hidrocraqueado são muito baixos e, nessa região, o erro analítico é maior. Assim os DP% associados a estas respostas são maiores que os anteriores. Como explicado na Seção 6.3 de caracterização de produtos, as análises físico-químicos disponíveis não permitem a distinção entre naftênicos e parafinas, ou entre naftênicos de número de anéis diferentes. Isto decorre da ausência de análises de espectrometria de massas no produto hidrocraqueado. Desta forma, foram aumentados os

DP% das análises que fornecem informações diretas ou indiretas sobre essas duas classes de hidrocarbonetos separadamente (e.g. distribuição n.d.M. de carbono, consumo de hidrogênio na hidrogenação, abertura de anel naftênico e hidrocraqueamento de parafinas).

A Figura 6.3 mostra um fluxograma esquemático acerca da estimação de parâmetros e resolução numérica do Modelo Cinético do reator piloto isotérmico.

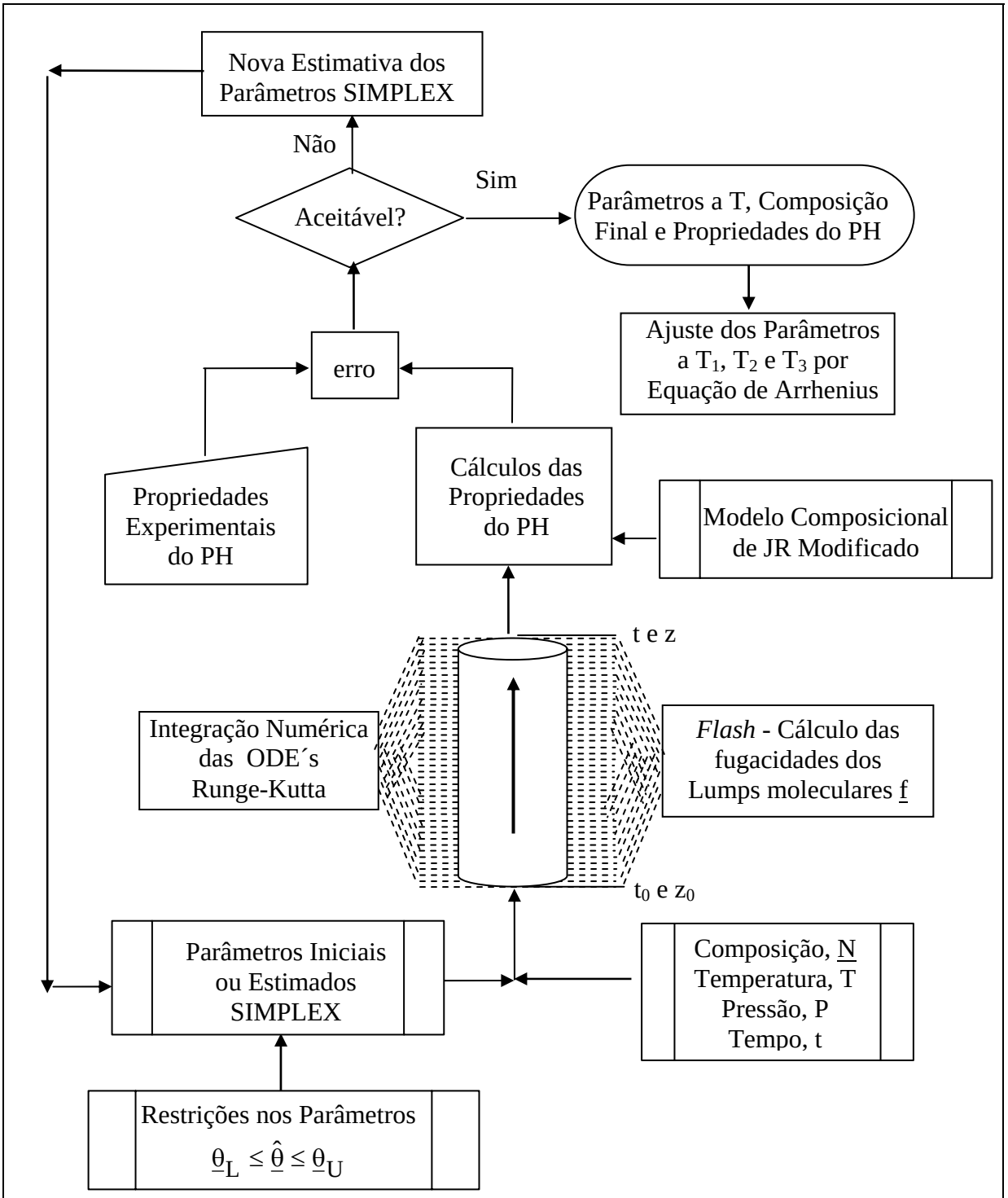


Figura 6.3 – Fluxograma Esquemático do Processo de Estimação dos Parâmetros Cinéticos

6.8 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados experimentais utilizados nesse trabalho foram obtidos em reator isotérmico de fluxo ascendente da planta piloto de hidrogenação do CENPES-PETROBRAS. A parte experimental já estava disponível e seu levantamento não fez parte do escopo desta tese.

O vetor de caracterização do produto é constituído de 38 respostas analíticas, as quais juntamente com as 12 variáveis de processo, relacionadas com a geração de gases leves e consumo de hidrogênio, totalizam 50 valores experimentais para serem usados no ajuste do Modelo Cinético de HCC. As análises físico-químicas do produto hidrocraqueado são semelhantes às da carga, exceto pelo fato de que não há análises de espectrometria de massas dos produtos.

A modelagem composicional dos produtos hidrocraqueados não é implementada diretamente. Ao contrário, ela decorre da ação do Modelo Cinético do reator HCC sobre o Modelo Composicional da carga alimentada. Todavia, o elenco de metodologias para estimação de propriedades do produto hidrocraqueado é idêntico ao utilizado para a carga, ambos baseados no método de contribuição de grupos de Joback-Reid (Poling et al., 2000). Os métodos modificados neste trabalho para temperatura normal de ebulição de JR, propriedades críticas de JR, densidade de Rackett e viscosidade cinemática de Orbey-Sandler foram utilizados, juntamente com os demais cálculos de propriedades e indicadores composicionais apresentados no Anexo III, para o vetor de caracterização do hidrocraqueado.

Um conjunto de 22 regras empíricas permitiu a concepção de uma rede de 232 reações químicas para o processo de hidrocraqueamento de gasóleos pesados de vácuo hidrogenados com 157 *lumps* químicos envolvidos (hidrocarbonetos) além do hidrogênio.

Visando a reduzir a dimensionalidade do espaço de busca de parâmetros do Modelo de HCC, foram selecionadas 75 cinéticas, dentre as quais, definiu-se 17 Constantes Cinéticas Fundamentais participando diretamente do ajuste de parâmetros, enquanto as demais 58 constantes cinéticas foram consideradas secundárias e calculadas a partir das fundamentais através de fatores de proporcionalidade fixos.

As constantes de adsorção dos hidrocarbonetos e H_2 são consideradas no modelo. Todavia, visando à redução do número de parâmetros envolvidos, apenas duas constantes de Langmuir são ajustadas, a saber, as constantes de adsorção do benzeno e do hidrogênio. As demais constantes de adsorção são expressas em função do valor estimado para o benzeno admitindo-se fatores de proporcionalidade gerados pela correlação de Korre *et al*. (1997). A constante de adsorção da amônia não é considerada, por não haver dados experimentais específicos nem compostos nitrogenados no Modelo Composicional das cargas de HCC.

As reações de hidrocraqueamento consideradas compreendem a hidrogenação de aromáticos, desalquilação de aromáticos e naftênicos, abertura de anéis naftênicos, hidrocraqueamento de parafinas e hidrocraqueamento entre anéis aromáticos e naftênicos de compostos não-condensados. As reações de hidrogenação de monoaromáticos, desalquilação e de hidrocraqueamento são irreversíveis. A reversibilidade inerente às reações de hidrogenação de aromáticos com 2 ou mais anéis é reproduzida por meio de duas reações elementares opostas.

Quatro modelos cinéticos (mecanismos) foram usados na modelagem cinética da rede de reações de HCC. As fugacidades dos *lumps* moleculares são usadas nas expressões de taxa, por representarem o efeito da não-idealidade em sistemas líquido-vapor em processos reativos complexos a temperaturas e pressões elevadas.

O Modelo Cinético 1 segue o formato Langmuir-Hinshelwood para representar o hidrocraqueamento de naftênicos e a reação direta de hidrogenação de aromáticos, envolvendo a participação do intermediário adsorvido apenas com respeito ao H_2. O Modelo Cinético 2 segue o formato Langmuir-Hinshelwood para representar a reação de ordem 1 de desidrogenação de aromáticos de 2 ou mais anéis, sendo o suprimento de hidrocarboneto reagente fornecido pelo intermediário adsorvido sobre o catalisador. O Modelo Cinético 3 é de ordem 1 em relação às fugacidades de hidrocarboneto e de H_2, considera apenas as fases fluidas (não depende do catalisador) e é usado para representar a geração de metano e etano por craqueamento térmico de parafinas. O Modelo Cinético 4 segue outra expressão de Langmuir-Hinshelwood para hidrocraqueamento catalítico de parafinas, em que a fugacidade do hidrogênio atua como inibidor da reação.

Durante a otimização numérica para ajuste de parâmetros do Modelo Cinético ($\underline{\hat{\theta}}$), são manipulados valores referentes às 17 constantes cinéticas fundamentais e às 2 constantes de adsorção de H_2 e benzeno. No processo de estimação dos parâmetros foi empregado o algoritmo SIMPLEX Nelder-Mead (Reklaitis *et al.*, 1983) disponível no *Toolbox* de otimização do MATLAB 6.5. A integração numérica das 161 equações diferenciais ordinárias do modelo reacional – 158 balanços materiais de compostos adicionados a 3 balanços materiais de H_2 alocado às 3 classes de consumo de hidrogênio – é realizada por algoritmo Runge-Kutta ODE-23 baseado em Bogacki e Shampine (1889) disponível no *Toolbox* de equações diferenciais ordinárias (ODE) do MATLAB 6.5.

Na resolução do reator isotérmico realiza-se cálculo rigoroso de equilíbrio líquido-vapor a cada passo de integração. A função objetivo (FOB) a ser minimizada para os parâmetros do Modelo Cinético de HCC é definida pela soma de quadrados ponderados dos desvios absolutos entre os valores experimentais ($\underline{E}_P$) e os correspondentes estimados para o

produto hidrocraqueado através dos modelos do reator e de caracterizadores (propriedades) deste produto ($\underline{V}_P(\underline{\hat{\theta}})$).

7 – RESULTADOS DA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DO MODELO DE HCC

7.1 – INTRODUÇÃO

Após a etapa de Reconciliação da Carga – i.e. ajuste do modelo composicional de cargas de HCC, executado para um gasóleo pesado de vácuo hidrogenado denominado de Carga 1 – os *lumps* moleculares alimentados no reator de HCC estão totalmente definidos, seja em termos de seus parâmetros estruturais de ramificação alquílica, seja em termos de suas composições molares. A reconciliação final da Carga 1 levou a um modelo composicional com 64 parâmetros, abrangendo os cinco comprimentos de ramificações compartilhadas ($R_1(x)$, $R_2(x)$, $R_3(x)$, $R_4(x)$ e $R_5(x)$) e as 59 concentrações em mol/100g de óleo dos diferentes *lumps* escolhidos.

A Carga 1 foi hidrocraqueada em planta piloto de hidrogenação nas condições operacionais descritas no Capítulo 6, as quais cobrem variações de temperatura (*T*), velocidade espacial mássica (WHSV) e razão H_2/carga. Estes experimentos de HCC, conduzidos no CENPES-PETROBRAS, disponibilizados para esta tese, são denominados Testes.

Com os resultados de reconciliação da Carga 1 descrita no Capítulo 5 e com as definições da rede de reações e da modelagem cinética apresentadas no Capítulo 6, é possível prever-se a composição e as propriedades do produto hidrocraqueado. Assim, os parâmetros dos modelos cinéticos de HCC – 17 constantes Cinéticas Fundamentais e 2 Constantes de Adsorção "Fundamentais" foram estimados conforme metodologia descrita no Capítulo 6. Para um dado catalisador, em princípio, estes parâmetros são dependentes apenas da temperatura, dessa forma os ajustes do Modelo Cinético foram conduzidos para cada temperatura de reação em que dados estão disponíveis. Cada temperatura de reação disponível poderia compreender um ou mais experimentos de hidrogenação com a mesma carga, variando-se, ou não, as demais coordenadas experimentais de pressão, WHSV, razão H_2/carga etc. No contexto deste trabalho, cada ajuste isotérmico compreendeu apenas um experimento (Teste) de HCC.

Neste Capítulo apresentam-se os resultados de ajuste de parâmetros do Modelo Cinético de HCC em cada temperatura de reação envolvida. Com os parâmetros ajustados são apresentados resultados simulados com respeito à qualidade do produto e às características de processo, tais como perfis de distribuição de espécies ao longo do reator, consumo de hidrogênio e geração de gases leves. Estes resultados referem-se ao HCC da Carga 1 em três

condições operacionais diferentes de temperatura, velocidade espacial e razão Nℓ de H_2 por kg de carga definidas pelos Testes 1, 2 e 3 (Tabela 6.1 do Capítulo 6).

A partir das constantes cinéticas e de adsorção estimadas nas três temperaturas de reação selecionadas (T_1 =349,5^{o}C, T_2 =359,5^{o}C e T_3 =369,6^{o}C) são apresentados ajustes lineares nas expressões de Arrhenius a dois parâmetros – Energia de Ativação e Termo de Referência. Os resultados destes ajustes Arrhenius são comparados com informações disponíveis na literatura.

Os parâmetros estimados na temperatura T_2 são utilizados para previsão das condições do reator em duas velocidades espaciais diferentes, porém na mesma temperatura (Testes 4 e 5 – Tabela 6.1 do Capítulo 6) e representam a avaliação final do modelo ajustado. Por último, realiza-se uma comparação entre os efeitos decorrentes da utilização na modelagem das duas equações de estado cúbicas (Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson), utilizando as composições calculadas para o produto final, a partir dos parâmetros estimados para o Modelo Cinético de HCC.

7.2 – RESULTADOS DO AJUSTE CINÉTICO NA TEMPERATURA T_1

O primeiro ajuste isotérmico foi realizado com os resultados do Teste 1, na temperatura (T_1) de 349,5^{o}C e velocidade espacial de 1,129h^{-1}. Um resumo da previsão de qualidade de produto hidrocraqueado está no Anexo IX. A Figura 7.1 mostra o gráfico de logaritmo dos valores ajustados em função dos valores experimentais para as propriedades do produto.

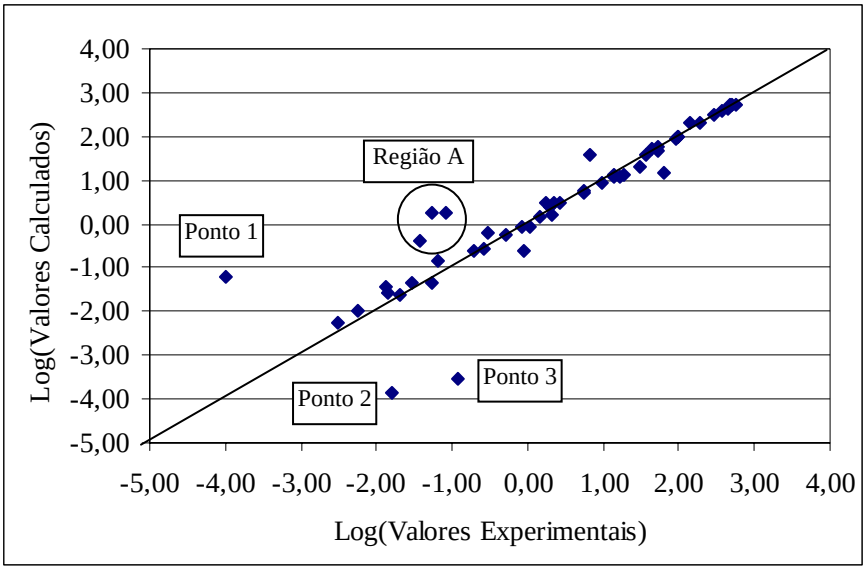


Figura 7.1 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais
Produto de Hidrocraqueamento – Teste 1 – T_1 =349,5^{o}C

Os maiores desvios na figura 7.1, são produzidos pelas estimativas de poliaromáticos por SFC (ponto 1 na figura), pirenos por método Chevron (ponto 2 na figura) e rendimento de gases (isobutanos – ponto 3 na figura, butanos, isopentanos e hexanos – região *A* na figura). O rendimento experimental de C5 e C6 leva em conta apenas as quantidades geradas nos gases leve e pesado da planta piloto, portanto, provavelmente não representa o teor total de C5 e C6 formado no processo, já que deve haver gases dissolvidos no líquido. O resultado calculado engloba a concentração total dos dois componentes, assim a simulação do processo indica teores mais altos desses compostos.

A percentagem molar dos hidrocarbonetos é apresentada na Figura 7.2 em diagrama de colunas, dentro das várias categorias de número de carbonos, para cada uma das classes parafinas, naftênicos e aromáticos. A Figura 7.2 pode ser comparada com a Figura 5.4 para a Carga 1 (ver Capítulo 5). As parafinas da Carga 1 concentram-se nas faixas [C11,C16) e [C21,C30). Na Figura 7.2, as parafinas mostram-se distribuídas ao longo da faixa (C1,C30), devido às reações de desalquilação de aromáticos e naftênicos. As velocidades das reações de HCC das parafinas são baixas, pois sua redução de concentração nas faixas [C11,C16) e [C21,C30) não é expressiva. Houve uma diminuição considerável da concentração molar de aromáticos ao longo de toda a faixa de distribuição de carbonos. Por outro lado, o teor de naftênicos cresce sensivelmente na faixa [C21,C26) e reduz-se em [C30,C33), devido às reações de desalquilação de naftênicos. As percentagens mássicas correspondentes às classes de parafinas, naftênicos e aromáticos são 17,45, 75,70 e 6,85%, respectivamente.

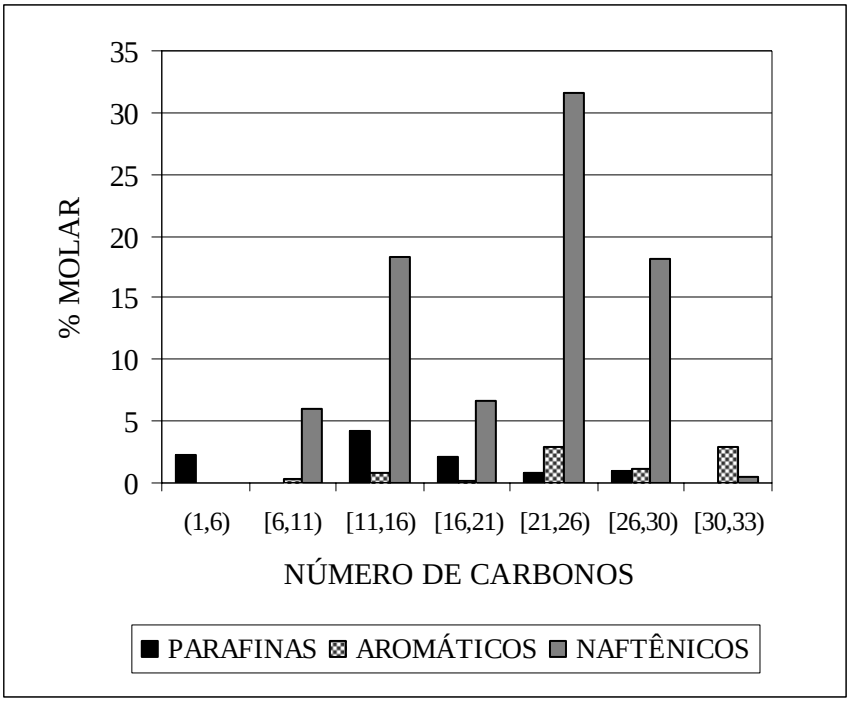


Figura 7.2 – % Molar de Hidrocarbonetos dentro das Categorias de Nº de Carbonos Produto de Hidrocraqueamento – Teste 1 - T_1 =349,5°C

A Figura 7.3 apresenta os perfis de consumo de hidrogênio (Nℓ/kg carga) ao longo do reator, incluindo o consumo total e os consumos pelas classes de reações definidas no Capítulo 6.

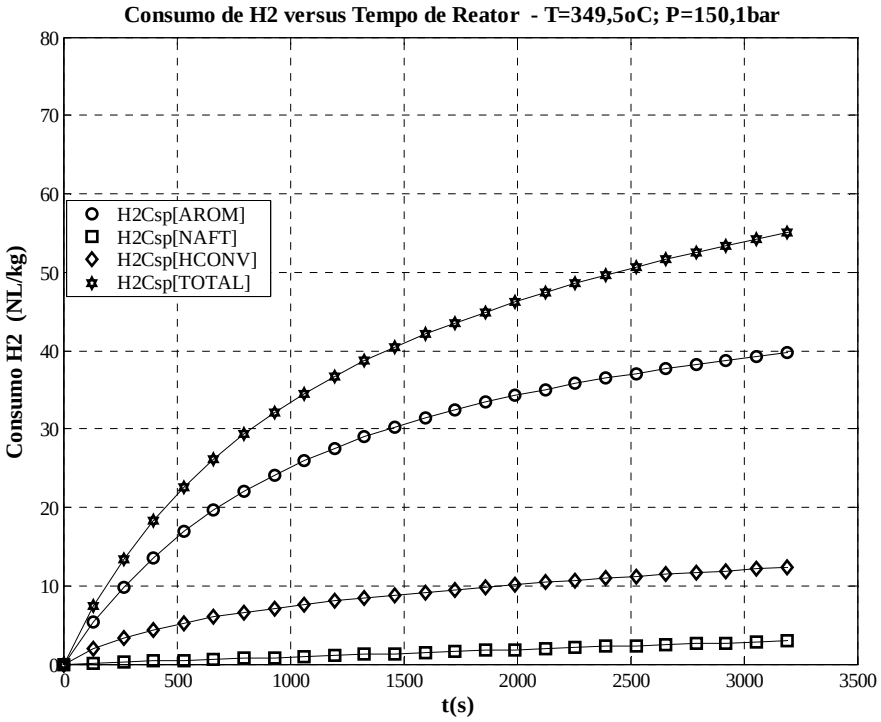


Figura 7.3 – Perfis de Consumo de Hidrogênio Total e por Classe de Reações – Teste 1

Conforme pode ser verificado na Figura 7.3, o maior percentual de consumo de hidrogênio está alocado nas reações de hidrogenação de aromáticos, que respondem por cerca de 72% do consumo total para velocidade espacial de 1,129h^{-1} (~ 3214 s). Além disso, o consumo de hidrogênio com as reações de abertura de anéis naftênicos corresponde a um percentual de aproximadamente 5%.

A Figura 7.4 apresenta o perfil de percentagem mássica vaporizada ao longo do reator. A mistura no início do reator está cerca de 27%m vaporizada. À medida que ocorrem as reações de hidrocraqueamento, a percentagem mássica vaporizada cresce gradativamente até atingir aproximadamente 32%m nas condições do efluente do reator do Teste 1.

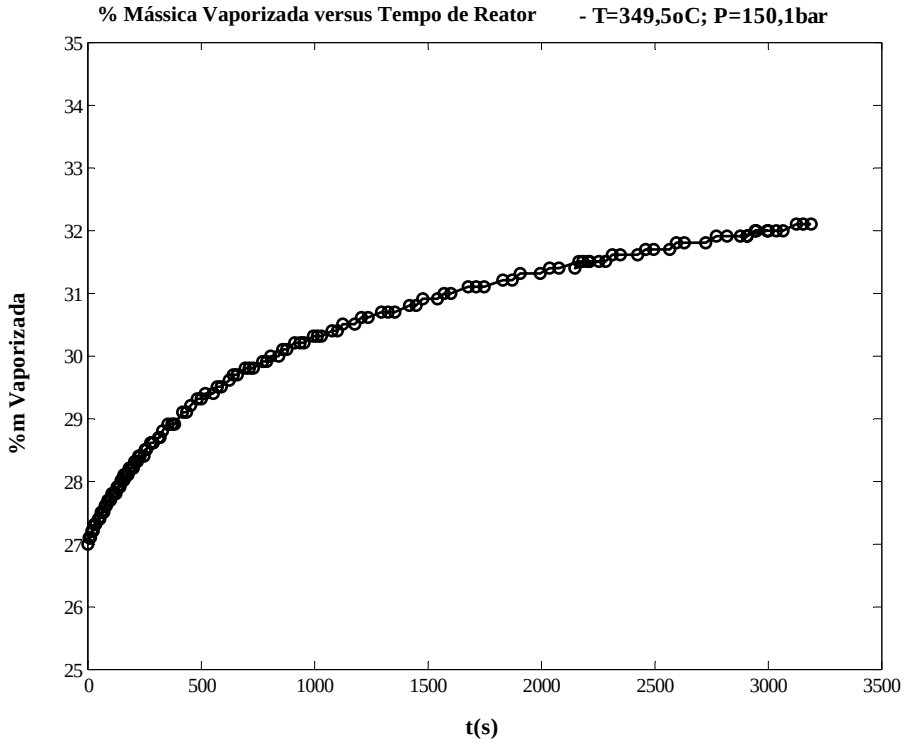


Figura 7.4 – Perfil de % Mássica Vaporizada ao Longo do Reator – Teste 1

Os resultados de caracterização relacionados com a curva de destilação simulada (D-2887) e com teores de saturados e aromáticos pelo método de cromatografia em fluido supercrítico (SFC) mostram as transformações físico-químicas da mistura ao longo do reator. As Figuras 7.5 e 7.6 apresentam, respectivamente, os perfis das temperaturas da curva de destilação simulada e os resultados da cromatografia em fluido supercrítico.

Na Figura 7.5, verifica-se uma redução das temperaturas da curva de destilação simulada, sendo que as maiores mudanças ocorrem nas temperaturas de ponto inicial, bem como de vaporizados 10%m, 30%m e 50%m. Os saltos bruscos na curva indicam que a composição do produto, ou seja, as concentrações dos *lumps* moleculares apresentam um nível ainda acentuado de discretização.

Na Figura 7.6, o teor de saturados aumenta de 80,3%m para 92%m. Por outro lado, verificam-se reduções em todas as classes de aromáticos (mono, di, tri e poliaromáticos). Em outras palavras, os resultados seguem a tendência esperada para o processo.

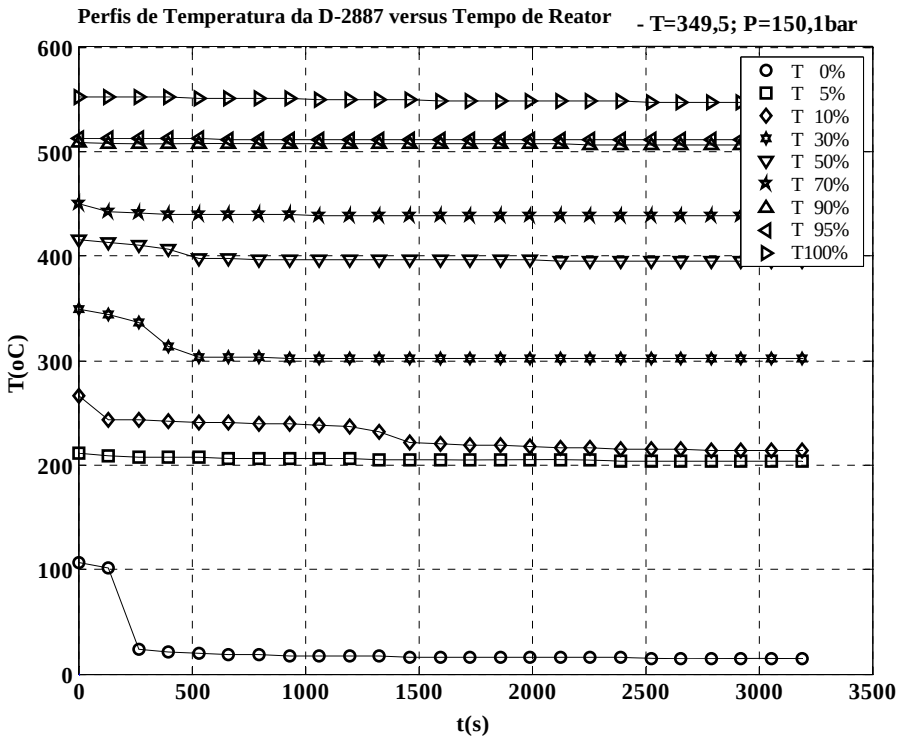


Figura 7.5 – Perfis de Temperaturas de Destilação Simulada ao Longo do Reator – Teste 1

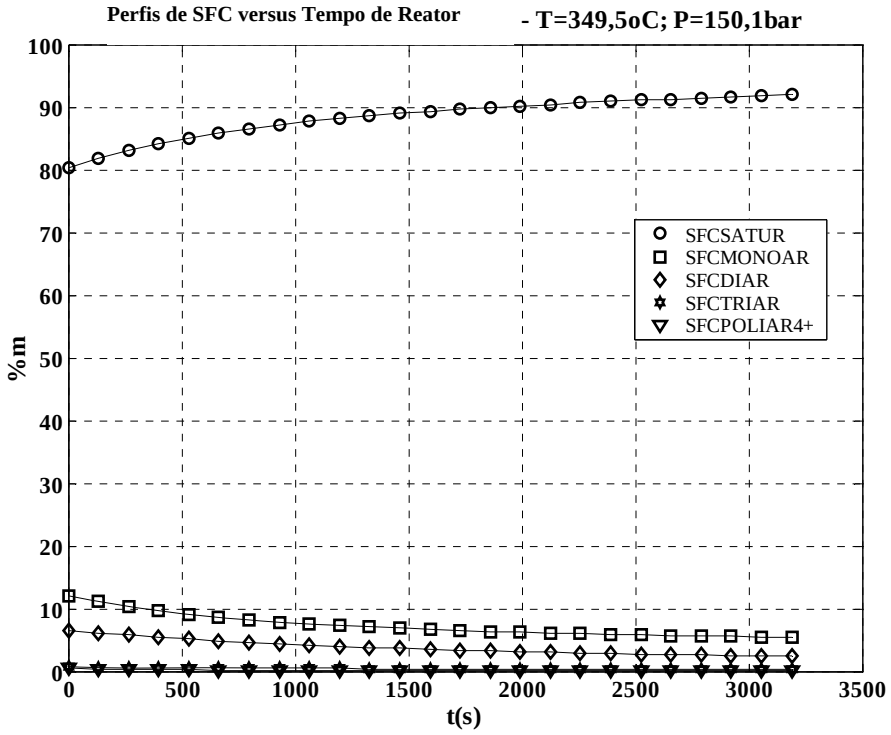


Figura 7.6 – Perfis de Composição (%m) pelo Método SFC ao Longo do Reator – Teste 1

A Figura 7.7 apresenta os perfis de gases leves produzidos nas condições do Teste 1 de hidrocraqueamento (metano – YLD[CH4], etano – YLD[C2H6], propano - YLD[C3H8], isobutano - YLD[iC4], butano – YLD[nC4], isopentano - YLD[iC5], pentano – YLD[nC5],

C1 a C4 - YLD[C1-C4] e C5 a C6 - YLD[C5-C6]). A geração dos gases leves aumenta ao longo do reator.

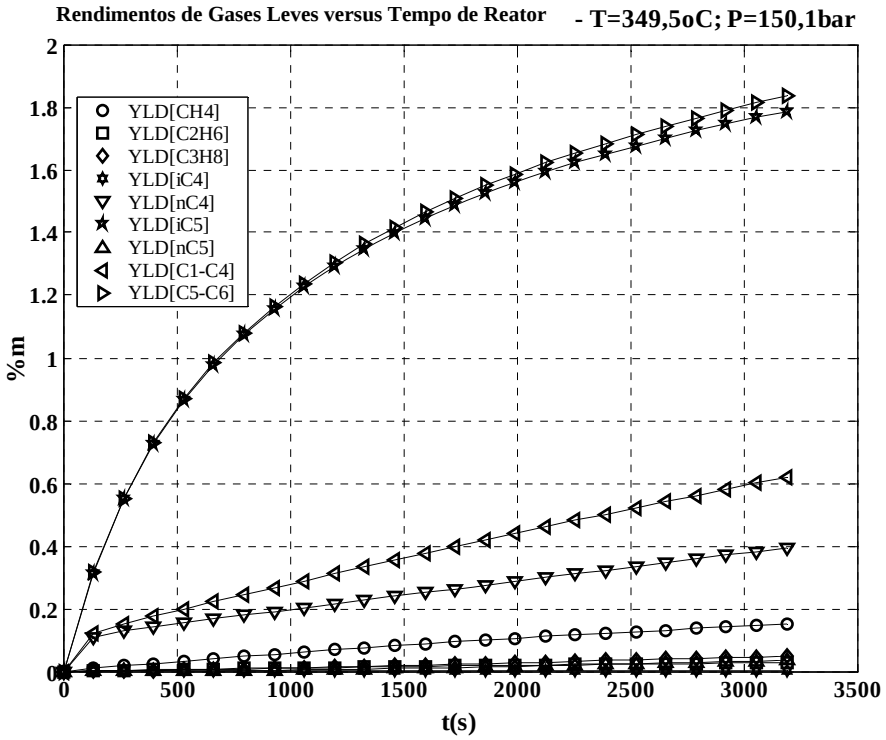


Figura 7.7 – Perfis de Rendimentos de Gases Leves ao Longo do Reator - Teste 1

O Anexo X fornece os perfis de concentrações dos principais *lumps* moleculares ao longo do reator para a temperatura T_1. Algumas substâncias não estão presentes originalmente na Carga 1 e são formadas ao longo do reator. Para exemplificar esse comportamento, foram escolhidos um monoaromático - metilbutil-benzeno[20] e duas parafinas - metil-decanos(R1) [152] e dimetil-heptanos [154]. No caso do metilbutil-benzeno[20], o composto é formado a partir da abertura de anel do metil-4H-naftaleno[13] e passa a ser consumido pela reação de hidrogenação do monoaromático e, principalmente, por desalquilação do grupo alquil. O balanço de formação e consumo do metilbutil-benzeno[20] faz com que seu perfil apresente um máximo em um ponto intermediário do reator.

No segundo exemplo, o composto dimetil-heptanos [154] é formado por hidrocraqueamento de metil-undecanos [147] e não sofre sobrecraqueamento. Assim, sua concentração apenas aumenta ao longo do reator, sendo que o mesmo pode ser dito do metil-decanos(R1) [152], que é formado a partir do hidrocraqueamento de metil-undecanos(R1) [136].

O composto metilbutil-benzenos(R2) [37] está presente originalmente na Carga 1, porém também pode ser formado a partir da abertura de anel de metil-4H-naftalenos(R2) [33] e, ainda, pode ser consumido pela reação de desalquilação. Entretanto, a taxa de formação desse composto é maior do que a taxa de consumo e sua concentração cresce ao longo do

reator. O composto benzenos(R5) [29] também está presente originalmente na carga e não é formado por outra reação, sendo apenas consumido por hidrogenação.

Os *lumps* metil-naftalenos(R2) [32], metil-4H-naftalenos(R2) [33] e metil-10H-naftalenos(R2) [34] também estão ilustrados no Anexo X. O *lump* metil-4H-naftalenos(R2) [33] está presente na Carga 1, mas também recebe contribuições da reação de hidrogenação de metil-naftalenos(R2) [32]. Entretanto, suas reações de consumo por abertura do anel naftênico, gerando metilbutil-benzenos(R2) [37] e por hidrogenação, formando metil-10H-naftalenos(R2) [34], são mais rápidas e produzem uma queda acentuada da sua concentração ao longo do reator. Por outro lado, as reações de formação e consumo de metil-10H-naftalenos(R2) [34] estão equilibradas, o que faz com que sua concentração mude pouco ao longo do reator. Um raciocínio semelhante pode ser construído para outros *lumps* fornecidos no Anexo X.

7.3 – RESULTADOS DO AJUSTE CINÉTICO NA TEMPERATURA T_2

O segundo ajuste isotérmico foi realizado com o Teste 2, na temperatura (T_2) de 359,5°C e velocidade espacial de 1,120h^{-1}, sendo que um resumo da previsão de qualidade de produto está no Anexo IX. A Figura 7.8 apresenta o gráfico de logaritmo dos valores ajustados em função dos valores experimentais para as propriedades do produto hidrocraqueado.

Os resultados são semelhantes àqueles obtidos na temperatura T_1, os maiores desvios na figura 7.8 são produzidos pelas estimativas de poliaromáticos por cromatografia em fluido supercrítico (ponto 1 na figura), pirenos por método Chevron (ponto 2 na figura) e rendimento de gases (isobutanos, butanos, isopentanos e hexanos – região *A* na Figura).

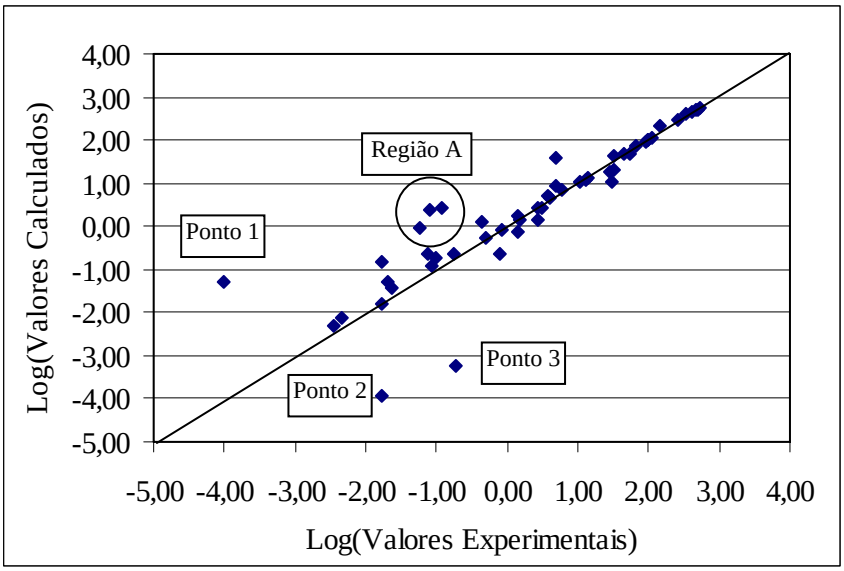


Figura 7.8 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais
Produto de Hidrocraqueamento – Teste 2 – T_2 =359,5°C

A Figura 7.9 mostra o diagrama de colunas da percentagem molar dos hidrocarbonetos, dentro das várias categorias de número de carbonos, para cada uma das classes parafinas, naftênicos e aromáticos, nas condições do Teste 2.

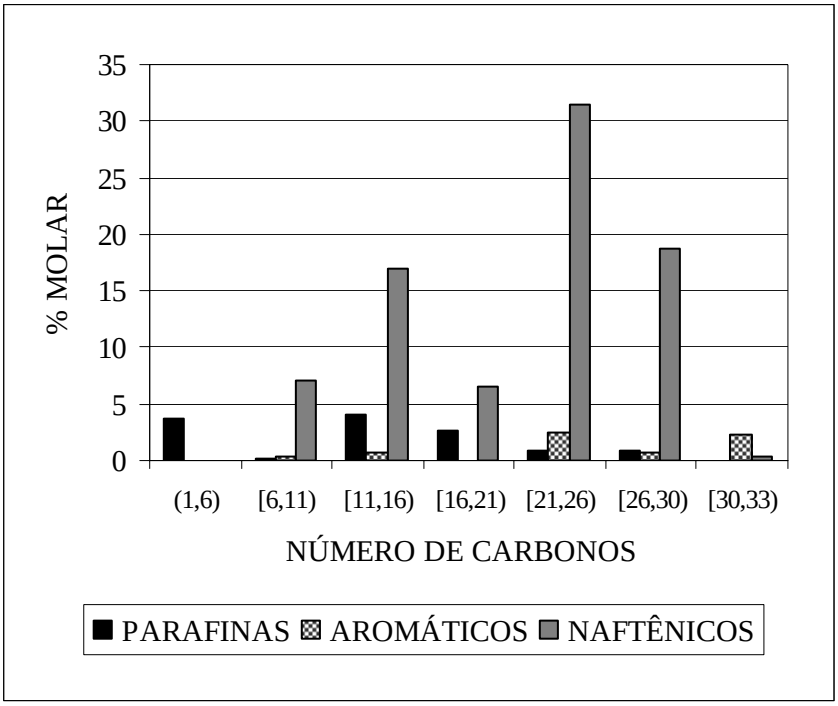


Figura 7.9 – % Molar de Hidrocarbonetos dentro das Categorias de Nº de Carbonos Produto de Hidrocraqueamento – Teste 2 – T_2 =359,5°C

A Figura 7.9 pode ser comparada com a Figura 5.4 da Carga 1 (Capítulo 5) e com a Figura 7.2 do Teste 1. Na Figura 7.9, as parafinas mostram-se distribuídas ao longo da faixa (C1,C30), devido principalmente às reações de desalquilação de aromáticos e naftênicos, entretanto sua concentração na faixa (C1,C6) do Teste 2 é maior em relação ao Teste 1.

Em relação ao conteúdo original da Carga 1, a redução da concentração das parafinas do Teste 2 nas faixas [C11,C16) e [C21,C30) não é pronunciada (ver Figura 7.9). Entretanto, houve uma redução apreciável de aromáticos ao longo de toda a faixa de distribuição de carbonos. Por outro lado, ocorreu um aumento acentuado de naftênicos em [C21,C26), bem como uma redução elevada dessa classe de hidrocarbonetos na faixa [C30,C33). As distribuições de naftênicos e aromáticos das Figuras 7.9 (Teste 2) e Figura 7.2 (Teste 1) são bastante semelhantes. A percentagem mássica de parafinas, naftênicos e aromáticos do produto do Teste 2 são 21,81, 72,74 e 5,45%, respectivamente.

Os perfis de consumo de hidrogênio (Nℓ/kg carga) por classes de reações, ao longo do reator nas condições do Teste 2 são apresentados na Figura 7.10.

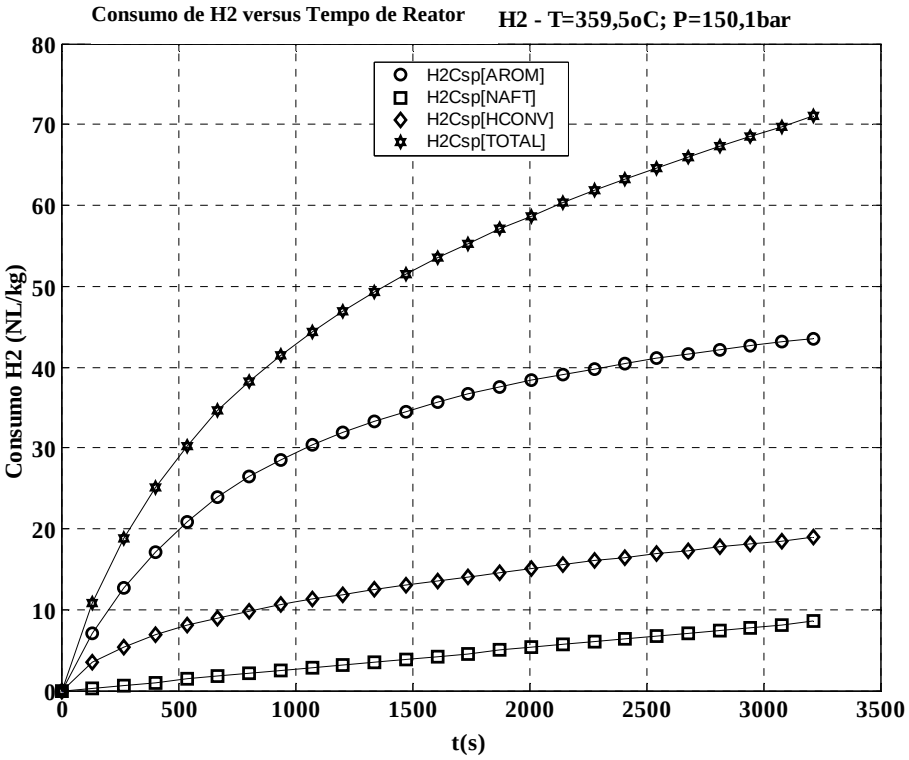


Figura 7.10 – Perfis de Consumo de Hidrogênio Total e por Classe de Reações – Teste 2

Uma comparação entre os consumos de hidrogênio do Teste 1 (Figura 7.2) e Teste 2 (Figura 7.10), permite concluir que houve um aumento no consumo total de hidrogênio de aproximadamente 55 para 71Nℓ/kg de carga. Na Figura 7.10, o maior percentual de consumo de hidrogênio ocorre com as reações de hidrogenação de aromáticos, que respondem por cerca de 60% do consumo total. Adicionalmente, o consumo de hidrogênio com as reações de abertura de anéis naftênicos corresponde a um percentual de aproximadamente 12%.

A Figura 7.11 traz o perfil de percentagem mássica vaporizada ao longo do reator. A mistura no início do reator está 26,3%m como fase vapor. À medida que ocorrem as reações de hidrocraqueamento, a percentagem mássica aumenta até aproximadamente 33,5%m. A temperatura do Teste 2 é mais alta do que a do Teste 1, mas a razão Nℓ de H_2 alimentado por kg de carga do Teste 2 é inferior à do Teste 1. É provável que este segundo efeito tenha se contraposto ao primeiro e explica porque a percentagem vaporizada do Teste 2 é ligeiramente inferior à observada para o Teste 1.

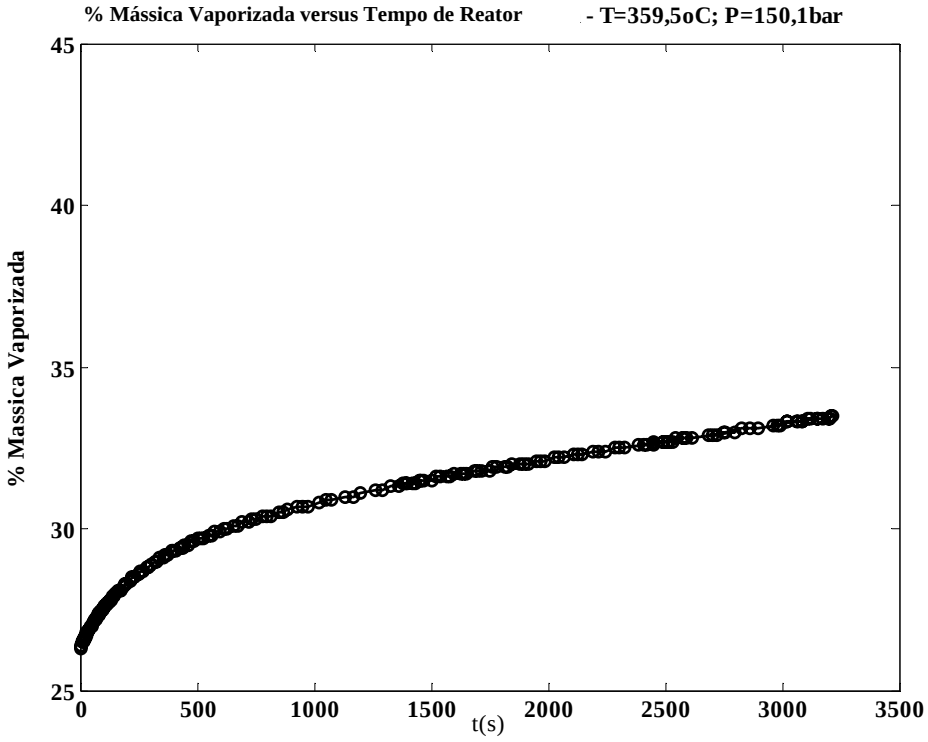


Figura 7.11 – Perfil de % Mássica Vaporizada ao Longo do Reator – Teste 2

As Figuras 7.12 e 7.13 mostram os perfis das temperaturas da curva de destilação simulada e os resultados do SFC, respectivamente, para o Teste 2.

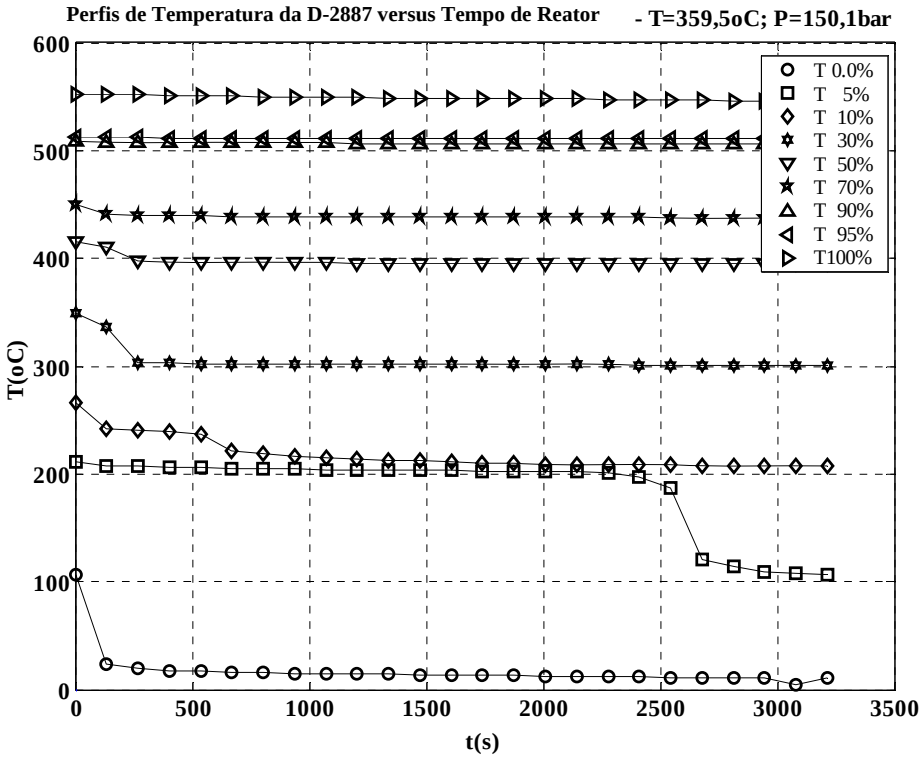


Figura 7.12 – Perfis de Temperaturas de Destilação Simulada no Reator – Teste 2

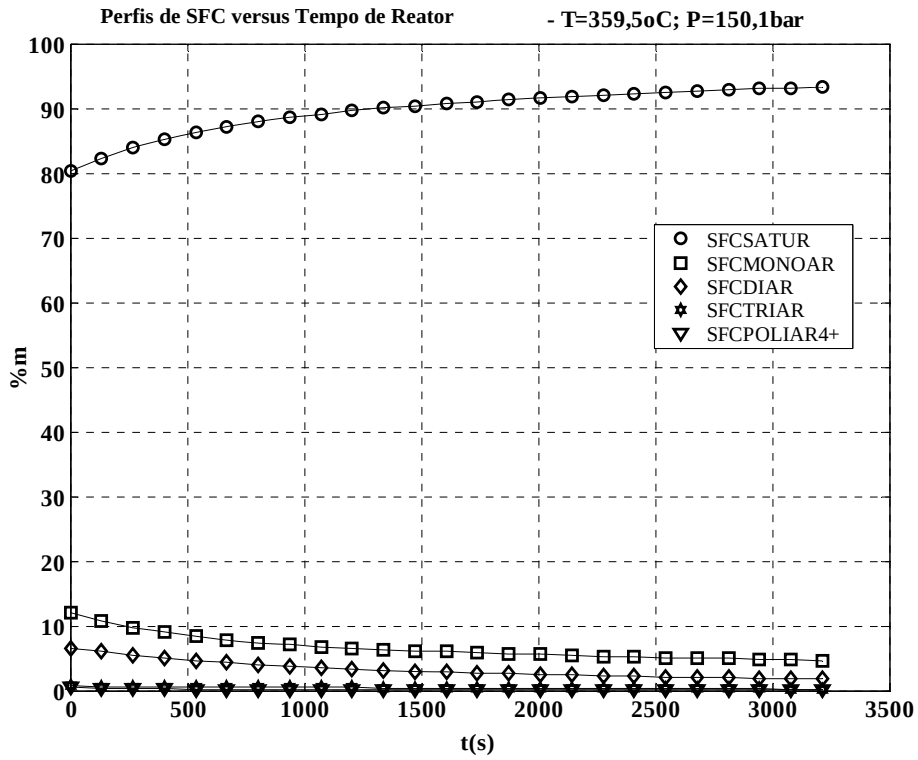


Figura 7.13 – Perfis de Composição em %m pelo Método SFC no Reator – Teste 2

Os comportamentos obtidos com os perfis de propriedades na temperatura T_2 são semelhantes aos apresentados para a temperatura T_1. Observa-se uma redução das temperaturas da curva de destilação simulada, sendo que as maiores mudanças ocorrem nas temperaturas de ponto inicial, e de vaporizados 10%m, 30%m e 50%m (Figura 7.12).

Na Figura 7.13, os resultados seguem a tendência esperada para o processo, com o aumento do teor de saturados de 80,3%m para 93,5%m e redução dos teores de aromáticos (mono, di, tri e poliaromáticos).

A Figura 7.14 mostra o perfil de gases leves produzidos nas condições do Teste 2 de hidrocraqueamento, ocorrendo crescimento dos teores destes gases ao longo do reator (metano – YLD[CH4], etano – YLD[C2H6], propano - YLD[C3H8], isobutano - YLD[iC4], butano – YLD[nC4], isopentano - YLD[iC5], pentano – YLD[nC5], C1 a C4 - YLD[C1-C4] e C5 a C6 - YLD[C5-C6]). O Teste 2 produz mais leves em relação ao Teste 1, devido ao aumento de temperatura de operação.

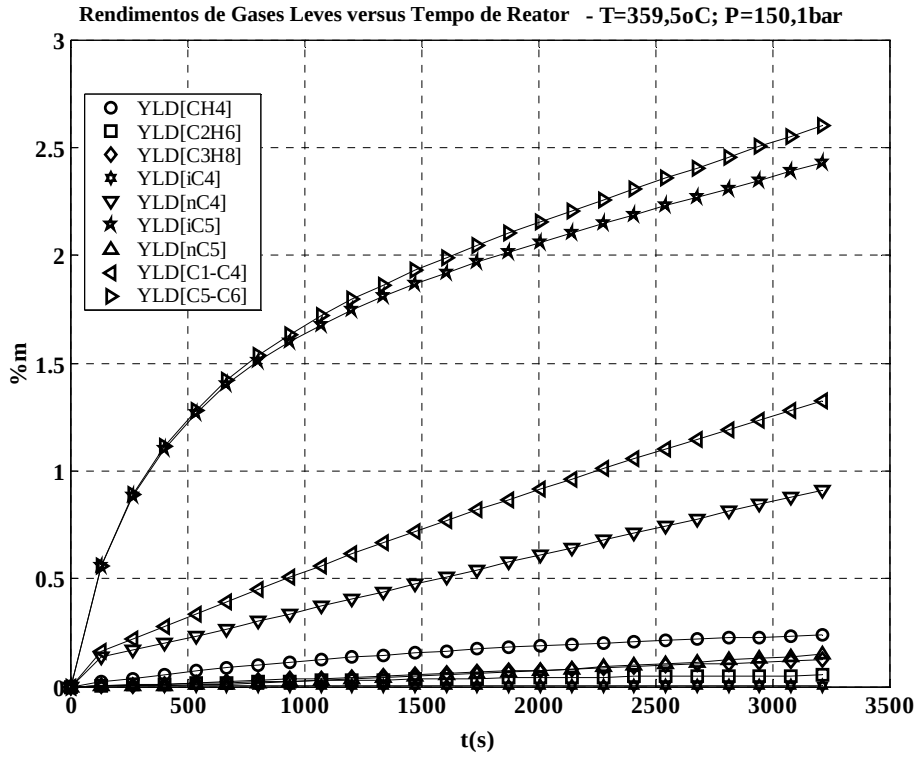


Figura 7.14 – Perfis de Rendimentos de Gases Leves ao Longo do Reator – Teste 2

O Anexo XI fornece os perfis das taxas molares dos principais *lumps* moleculares ao longo do reator para a temperatura T_2. Uma comparação cuidadosa entre os perfis nas condições dos Testes 1 e 2, permite visualizar as mudanças entre as taxas de reação ao longo do reator, inerentes às diferenças de severidade entre as duas condições (o Teste 2 é mais severo do que Teste 1). A abordagem composicional para a modelagem cinética de HCC permite inferir sobre em quais *lumps* uma determinada mudança de condição operacional tem seus maiores efeitos.

7.3 – RESULTADOS DO AJUSTE CINÉTICO NA TEMPERATURA T_3

O terceiro e último ajuste isotérmico foi realizado com o Teste 3, na temperatura (T_3) de 369,6^{o}C e velocidade espacial de 1,673h^{-1}. Um resumo dos principais resultados de previsão de qualidade do produto está apresentado no Anexo IX. A Figura 7.15 mostra a qualidade de ajuste entre os valores calculados e os valores experimentais do produto hidrocraqueado, através de um gráfico de logaritmo. Novamente, os maiores desvios nas variáveis resposta são produzidos pelos resultados referentes a poliaromáticos por cromatografia em fluido supercrítico, pirenos por método Chevron e rendimento de gases (isobutanos, butanos, isopentanos e hexanos).

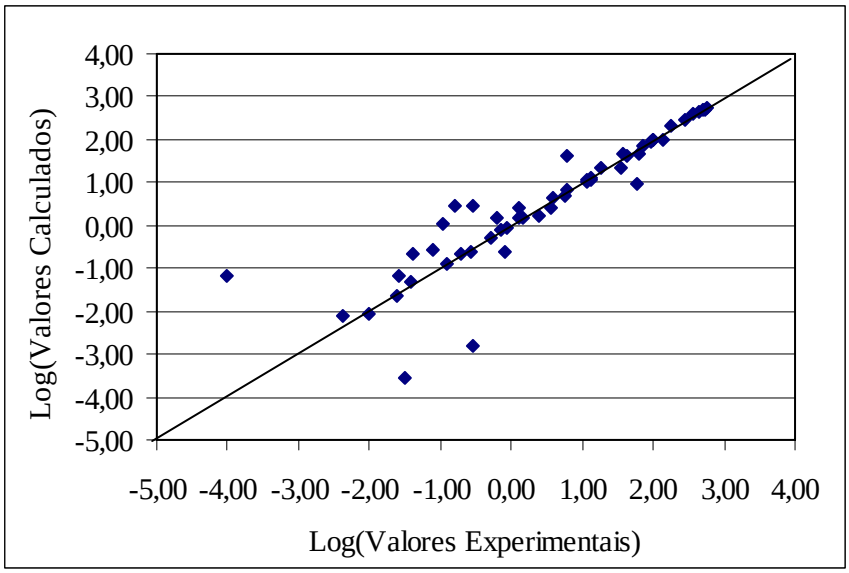


Figura 7.15 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais
Produto de Hidrocraqueamento – Teste 3 – T_3 =369,6°C

A Figura 7.16 traz o diagrama de colunas da percentagem molar dos hidrocarbonetos por categorias de número de carbonos e classes parafinas, naftênicos e aromáticos. Conforme pode ser observado pela Figura 7.16, houve uma redução de aromáticos e um aumento considerável de parafinas. Em termos de percentagem mássica, os teores são 23,70% de parafinas, 70,74% naftênicos e 5,56% aromáticos.

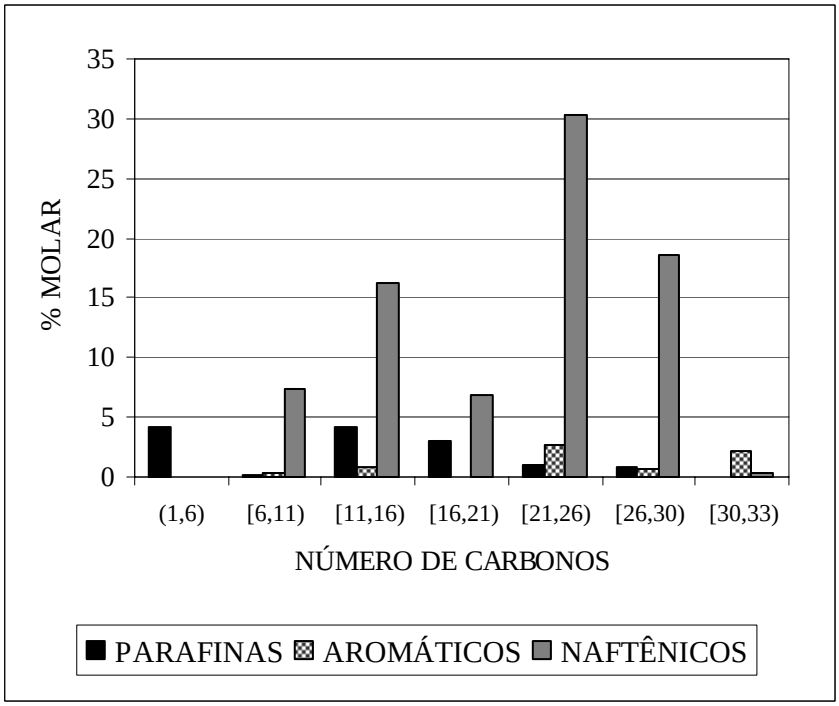


Figura 7.16 – % Molar de Hidrocarbonetos dentro das Categorias de Nº de Carbonos
Produto de Hidrocraqueamento – Teste 3 – T_3 =369,6°C

Os perfis de consumo de hidrogênio por classe de reações estão na Figura 7.17. Observa-se que o maior percentual de consumo de hidrogênio corresponde às reações de hidrogenação de aromáticos, que respondem por aproximadamente 56% do consumo total. Por outro lado, o consumo de hidrogênio com as reações de abertura de anéis naftênicos corresponde a um percentual de aproximadamente 15%.

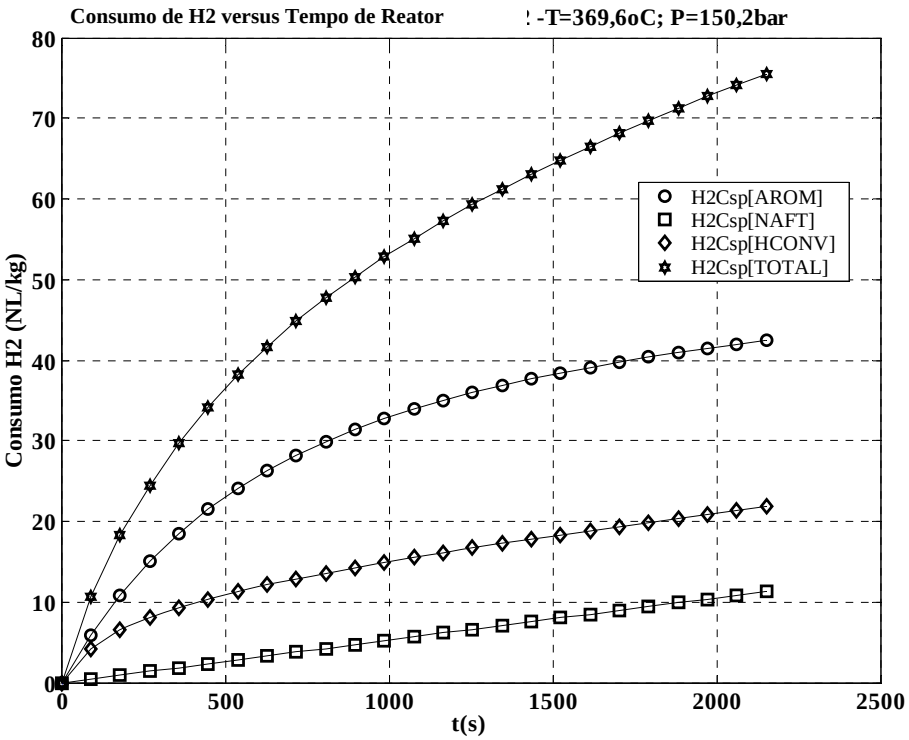


Figura 7.17 – Perfis de Consumo de Hidrogênio Total e por Classe de Reações – Teste 3

Nas condições do Teste 3, tendo em vista que tanto a temperatura como a razão Nℓ de H_2 por kg de carga são mais altas em relação aos testes anteriores, a percentagem vaporizada inicial é de 33%m chegando a 41,5%m na saída do reator. A Figura 7.18 mostra o perfil de percentagem mássica vaporizada ao longo do reator.

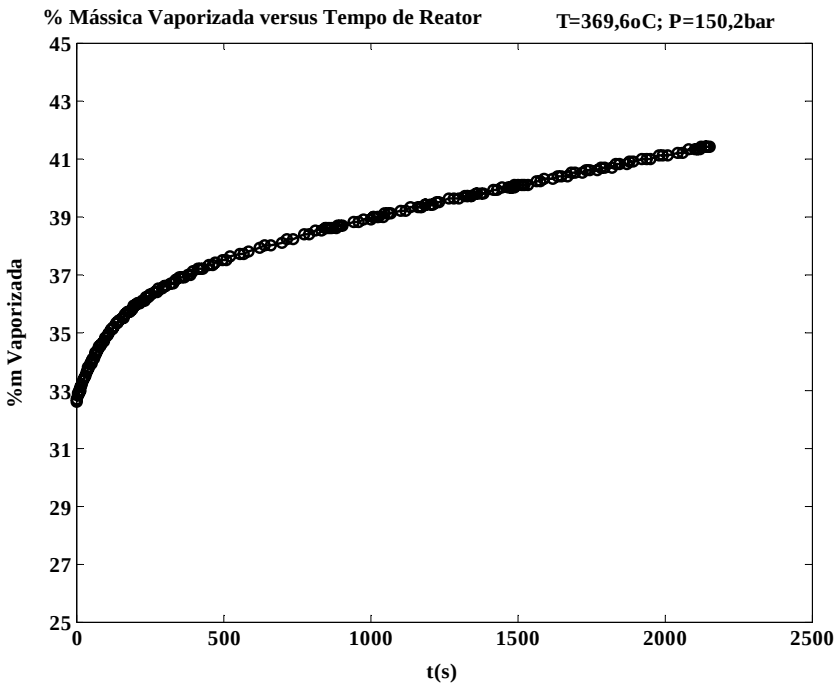


Figura 7.18 – Perfil de % Mássica Vaporizada ao Longo do Reator – Teste 3

A Figura 7.19 traz os perfis das temperaturas da curva de destilação simulada. Os comportamentos obtidos com os perfis de propriedades na temperatura T_3 de reação são semelhantes aos apresentados anteriormente.

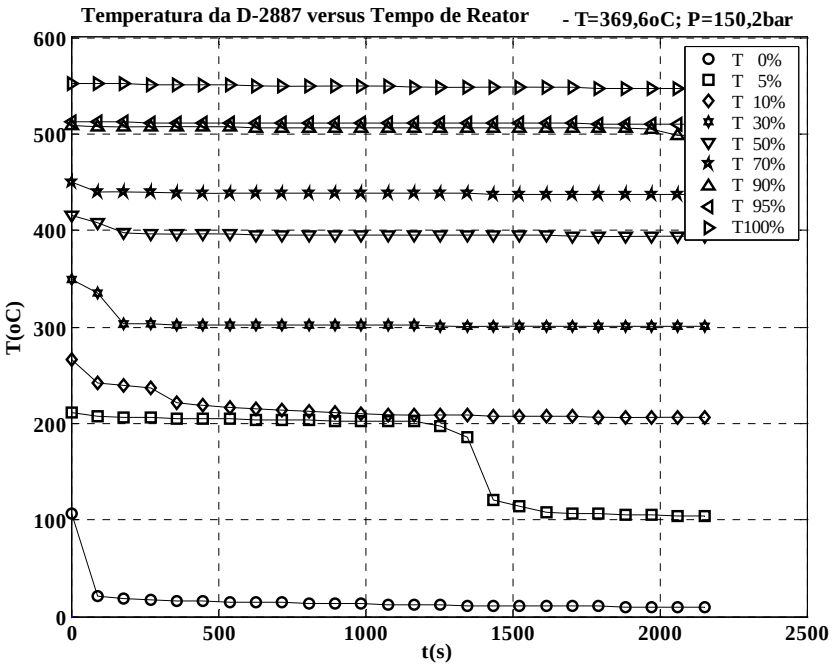


Figura 7.19 – Perfis de Temperaturas de Destilação Simulada no Reator – Teste 3

De acordo a Figura 7.20, os perfis de resposta ao longo do reator para os resultados relacionados com o ensaio SFC, mostram uma redução de aromáticos e aumento de saturados, que passa de 80,3%m para 93,2%m.

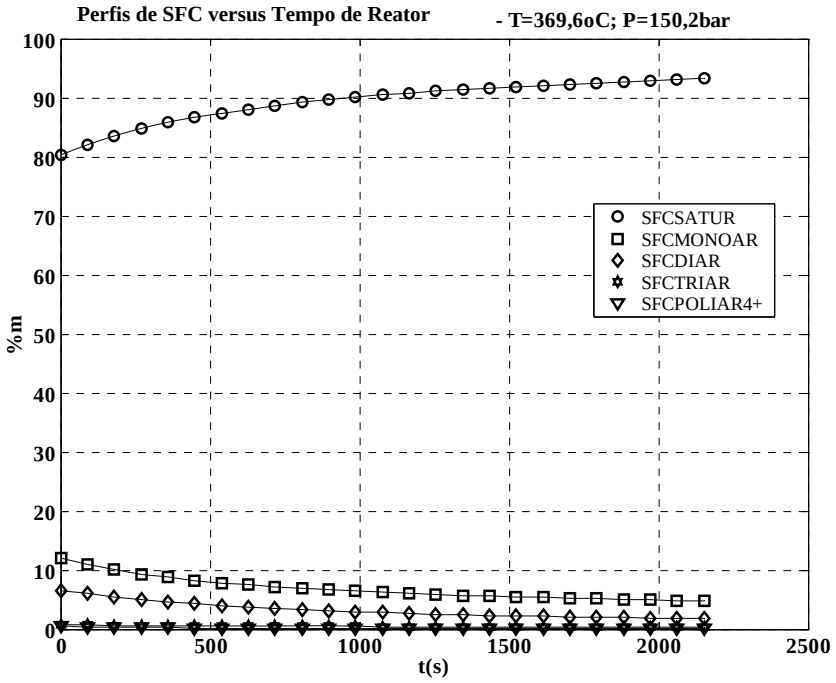


Figura 7.20 – Perfis de Composição em %m pelo Método SFC ao Longo do Reator

O Teste 3 produz um rendimento maior de gases leves em relação aos testes anteriores, como pode ser verificado pela Figura 7.21, que apresenta o perfil de geração de gases leves ao longo do reator.

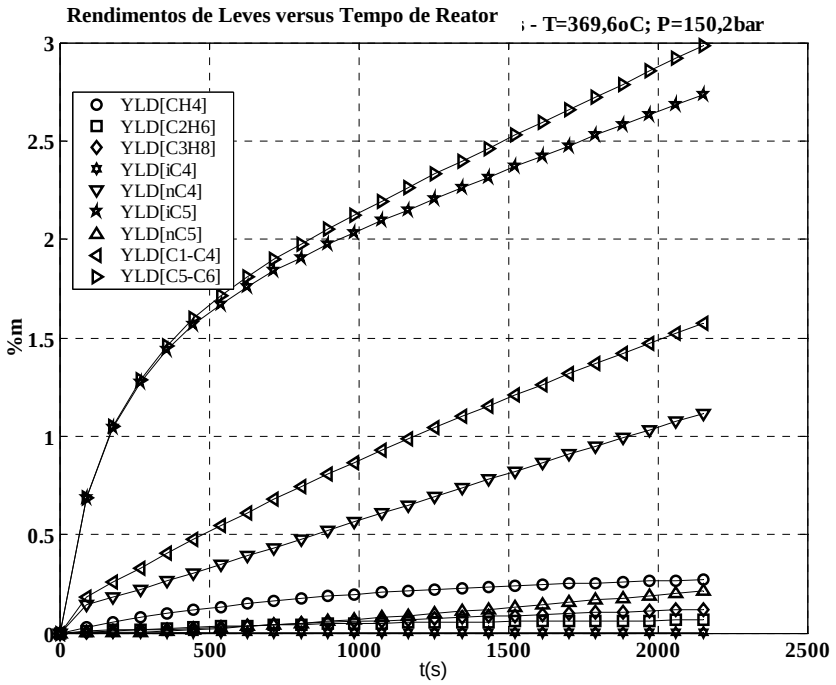


Figura 7.21 – Perfis de Rendimentos de Gases Leves ao Longo do Reator – Teste 3

O Anexo XII apresenta os perfis das taxas das principais espécies químicas ao longo do reator para a temperatura de reação T_3.

7.5 – AJUSTE DA EXPRESSÃO DE ARRHENIUS

Os resultados da estimação de parâmetros cinéticos dos três testes de hidrocraqueamento (Teste 1, Teste 2 e Teste 3) foram usados no ajuste de expressões de Arrhenius dadas pelas Equações (6.16a) para as constantes cinéticas e (6.16b) para constantes de adsorção envolvidas. Valores das constantes de velocidade das 17 Cinéticas Fundamentais estimados no processo de ajuste cinético estão apresentados na Tabela 7.1. As constantes de equilíbrio das reações de hidrogenação reversíveis também estão fornecidas na tabela e correspondem à constante de taxa da reação direta dividida pela correspondente de reação reversa.

Tabela 7.1 – Parâmetros Cinéticos das Cinéticas Fundamentais

Reação	CF	Unidade	Parâmetros Cinéticos - k			ko	Ea (kJ/mol)	R^2
			T_1	T_2	T_3			
1B +H	(1)	mol/(s kg cat . bar)	0,00011	0,00014	0,00016	7,77E+00	57,6	0,9916
2B +H	(2)	mol/(s kg cat . bar)	0,00066	0,00085	0,00111	1,06E+04	86,0	0,9992
2B -H	(3)	mol/(s kg cat)	9,78E-05	1,94E-04	3,57E-04	1,26E+14	216,0	0,9997
3B +H	(4)	mol/(s kg cat . bar)	0,00086	0,00112	0,00138	4,11E+03	79,7	0,9979
3B -H	(5)	mol/(s kg cat)	9,57E-05	1,88E-04	2,84E-04	1,66E+11	181,6	0,9919
BB -C	(6)	mol/(s kg cat)	3,79E-05	4,97E-05	5,83E-05	4,13E+01	71,9	0,9898
B -R	(7)	mol/(s kg cat . bar)	0,00161	0,00225	0,00281	9,80E+04	92,8	0,9942
F -R	(8)	mol/(s kg cat . bar)	0,00076	0,00129	0,00210	1,26E+11	169,6	0,9998
1F -C	(9)	mol/(s kg cat . bar)	5,86E-06	1,01E-05	2,07E-05	2,44E+12	210,4	0,9964
2F -C	(14)	mol/(s kg cat . bar)	1,18E-05	3,21E-05	7,29E-05	3,50E+20	303,7	0,9988
3F -C	(15)	mol/(s kg cat . bar)	1,32E-05	3,76E-05	7,39E-05	1,67E+19	287,2	0,9934
4F -C	(37)	mol/(s kg cat . bar)	2,45E-05	5,70E-05	7,04E-05	1,63E+10	176,3	0,9476
5F -C	(65)	mol/(s kg cat . bar)	3,64E-05	7,07E-05	0,00011	1,74E+11	186,9	0,9953
R12 -3C	(10)	(mol . bar)/(s kg cat)	1,18E-06	2,59E-06	6,21E-06	1,66E+17	276,2	0,9991
R24 -4C	(11)	(mol . bar)/(s kg cat)	4,29E-06	6,19E-06	2,32E-05	1,25E+18	280,8	0,9478
R24 -C	(12)	mol/(s kg cat .bar^2)	5,27E-07	1,09E-06	2,58E-06	7,75E+15	264,6	0,9984
R24 -2C	(13)	mol/(s kg cat .bar^2)	5,17E-08	1,25E-07	3,33E-07	5,33E+18	310,4	0,9993
Constantes de equilíbrio			Parâmetros - k			ko	ΔH (kJ/mol)	R^2
			T_1	T_2	T_3			
Hidrogenação de diaromáticos.			6,75	4,38	3,11	4,11E+03	130,0	0,9977
Hidrogenação de triaromáticos.			8,99	5,96	4,86	2,47E-08	101,9	0,9846

Obs.: CF = Cinética Fundamental. T_1 = 349,5°C; T_2= 359,5°C e T_3 = 369,6°C

Os resultados encontrados na Tabela 7.1 permitem concluir que:

1º) A faixa de variação da energia de ativação obtida com o catalisador de NiMo suportado em zeólita USY, para as reações de hidrocraqueamento de naftênicos (1F – C, 2F – C, 3F – C, 4F – C e 5F – C) é de 187 a 304 kJ/mol, sendo que esses resultados estão acima dos valores sugeridos por Korre e Klein (1996) para catalisador de NiW suportado em zeólita USY, pois os autores indicam uma variação de 80 a 170kJ/mol.

2º) A constante cinética de hidrocraqueamento de naftênicos cresce com o aumento do tamanho do anel da seguinte forma mononaftênico <<< dinaftênico < trinaftênico << tetranaftênico <<< pentanaftênicos. Por outro lado, as diferenças são menores em temperaturas mais elevadas.

3º) A faixa de variação da energia de ativação de HCC de parafinas é de 265 a 281 kJ/mol. Os valores encontrados em literatura para a energia de ativação de parafinas, normalmente são com catalisador de metal nobre (Pt) suportado em zeólita ou sílica-alumina e, além disso, os autores geralmente consideram separadamente os mecanismos de isomerização e hidrocraqueamento, o que dificulta a comparação dos resultados. Entretanto, os resultados encontrados com o catalisador de NiMo suportado em zeólita são compatíveis com os valores indicados por Calemma *et al.* (2004) para catalisador de Pt suportado em sílica-alumina e estão acima da faixa sugerida por Froment com catalisador de Pt suportado em zeólita (ver Tabela 2.9 do Capítulo 2).

4º) A energia de ativação de desalquilação de naftênicos é quase o dobro do valor encontrado para desalquilação de aromáticos.

5º) Existe um consenso em literatura de que as reações de desalquilação são as mais rápidas dentre todas as reações relevantes de hidrocraqueamento (HPC, 2000), assim os valores mais elevados encontrados para suas constantes cinéticas atendem essas expectativas.

6º) A energia de ativação para formação de etano é superior à encontrada para metano, por mecanismo de hidrocraqueamento térmico.

7º) A energia de ativação encontrada para monoaromáticos é compatível com o valor sugerido por Cao *et al.* (2004) com catalisador de NiMo suportado em zeólita USY (ver Tabela 2.9 do Capítulo 2).

8º) Para reações reversíveis de hidrogenação de aromáticos, a variação entre as energias de ativação da reação direta e inversa é aproximadamente igual à entalpia de reação (Stanislaus e Cooper, 1994). Para naftalenos, o calor reação de hidrogenação é de aproximadamente -125kJ/mol (Gomes, 2007), sendo que a faixa de variação para aromáticos é de 120 a 140 kJ/mol (Dauzacker, 2001) . A diferença encontrada entre as

energias de ativação das reações direta e reversa para diaromáticos é de -130kJ/mol e para triaromáticos é de -101,9 kJ/mol, o que é consistente com valores de literatura.

9º) As constantes de equilíbrio para as reações de hidrogenação de diaromáticos e triaromáticos diminuem com o aumento da temperatura, o que está de acordo com os fundamentos para reações reversíveis exotérmicas.

Os parâmetros cinéticos das 58 Cinéticas Secundárias são fornecidos nas Tabelas 7.2a e 7.2b. Tendo-se em vista que os parâmetros de relação entre as Cinéticas Secundárias e as Cinéticas Fundamentais, apresentados no Anexo VII, foram mantidos constantes nas três temperaturas, as energias de ativação das Cinéticas Secundárias resultam iguais às das suas correspondentes Fundamentais.

Tabela 7.2a – Parâmetros Cinéticos das Cinéticas Secundárias – 1ª. Parte

Reação	CS	Unidade	Parâmetros Cinéticos - k			ko	Ea (kJ/mol)	R^2
			T_1	T_2	T_3			
FF -C	(16)	mol/(s kg cat . bar)	3,79E-05	4,97E-05	5,83E-05	4,13E+01	71,9	0,9898
1F1B +H	(17)	mol/(s kg cat . bar)	0,003392	0,004203	0,004791	2,33E+02	57,6	0,9916
1F1B –C	(18)	mol/(s kg cat . bar)	5,86E-05	1,01E-04	0,000207	2,44E+13	210,4	0,9964
1F2B +H	(19)	mol/(s kg cat . bar)	0,006623	0,008459	0,011098	1,06E+05	86,0	0,9992
1F2B –H	(20)	mol/(s kg cat)	9,78E-04	0,001943	0,003574	1,26E+15	216,0	0,9997
2F1B +H	(21)	mol/(s kg cat . bar)	0,003392	0,004203	0,004791	2,33E+02	57,6	0,9916
2F1B -C	(22)	mol/(s kg cat . bar)	1,18E-05	3,21E-05	7,29E-05	3,50E+20	303,7	0,9988
1F2B -C	(23)	mol/(s kg cat . bar)	1,17E-05	2,03E-05	4,15E-05	4,89E+12	210,4	0,9964
1B1F -R	(24)	mol/(s kg cat . bar)	0,03222	0,045034	0,056198	1,96E+06	92,8	0,9942
2F -R	(25)	mol/(s kg cat . bar)	0,015174	0,025882	0,041992	2,52E+12	169,6	0,9998
2B -R	(26)	mol/(s kg cat . bar)	0,03222	0,045034	0,056198	1,96E+06	92,8	0,9942
4B +H	(27)	mol/(s kg cat . bar)	0,01714	0,022444	0,02764	8,22E+04	79,7	0,9979
4B -H	(28)	mol/(s kg cat)	0,001913	0,003754	0,005684	3,33E+12	181,6	0,9919
1F3B +H	(29)	mol/(s kg cat . bar)	0,01714	0,022444	0,02764	8,22E+04	79,7	0,9979
1F3B –H	(30)	mol/(s kg cat)	0,001913	0,003754	0,005684	3,33E+12	181,6	0,9919
2F2B +H	(31)	mol/(s kg cat .bar)	0,006623	0,008459	0,011098	1,06E+05	86,0	0,9992
2F2B –H	(32)	mol/(s kg cat)	9,78E-04	0,001943	0,003574	1,26E+15	216,0	0,9997
3F1B +H	(33)	mol/(s kg cat . bar)	0,003392	0,004203	0,004791	2,33E+02	57,6	0,9916
1F3B -C	(34)	mol/(s kg cat . bar)	5,86E-05	1,01E-04	0,000207	2,44E+13	210,4	0,9964
2F2B -C	(35)	mol/(s kg cat . bar)	0,000118	0,000321	0,000729	3,50E+21	303,7	0,9988
3F1B -C	(36)	mol/(s kg cat . bar)	1,32E-05	3,76E-05	7,39E-05	1,67E+19	287,2	0,9934
1B2F -R	(38)	mol/(s kg cat . bar)	0,001611	0,002252	0,00281	9,80E+04	92,8	0,9942
2F1B -R	(39)	mol/(s kg cat . bar)	0,007587	0,012941	0,020996	1,26E+12	169,6	0,9998
3B -R	(40)	mol/(s kg cat . bar)	0,01611	0,022517	0,028099	9,80E+05	92,8	0,9942
2B1F -R	(41)	mol/(s kg cat . bar)	0,01611	0,022517	0,028099	9,80E+05	92,8	0,9942
3F -R	(42)	mol/(s kg cat . bar)	0,007587	0,012941	0,020996	1,26E+12	169,6	0,9998
1B1F -R	(43)	mol/(s kg cat . bar)	0,01611	0,022517	0,028099	9,80E+05	92,8	0,9942
1F1B -R	(44)	mol/(s kg cat . bar)	0,007587	0,012941	0,020996	1,26E+12	169,6	0,9998
2BFB -C	(45)	mol/(s kg cat . bar)	3,79E-05	4,97E-05	5,83E-05	4,13E+01	71,9	0,9898
2BFB +H	(46)	mol/(s kg cat . bar)	0,013246	0,016918	0,022196	2,12E+05	86,0	0,9992
2BFB -H	(47)	mol/(s kg cat . bar)	0,001956	0,003886	0,007149	2,52E+15	216,0	0,9997
FBFB +H	(48)	mol/(s kg cat . bar)	0,002826	0,003503	0,003993	1,94E+02	57,6	0,9916

Tabela 7.2b – Parâmetros Cinéticos das Cinéticas Secundárias – 2ª. Parte

Reação	CS	Unidade	Parâmetros Cinéticos - k			ko	Ea (kJ/mol)	R^2
			T_1	T_2	T_3			
2FFB +H	(49)	mol/(s kg cat . bar)	0,002826	0,003503	0,003993	1,94E+02	57,6	0,9916
2FFF -C	(50)	mol/(s kg cat . bar)	3,79E-05	4,97E-05	5,83E-05	4,13E+01	71,9	0,9898
FBFB -C	(51)	mol/(s kg cat . bar)	3,79E-05	4,97E-05	5,83E-05	4,13E+01	71,9	0,9898
1F2B -R	(52)	mol/(s kg cat . bar)	0,007587	0,012941	0,020996	1,26E+12	169,6	0,9998
5B +H	(53)	mol/(s kg cat . bar)	0,004285	0,005611	0,00691	2,06E+04	79,7	0,9979
5B -H	(54)	mol/(s kg cat)	4,78E-04	0,000939	0,001421	8,32E+11	181,6	0,9919
1F4B +H	(55)	mol/(s kg cat . bar)	0,025711	0,033666	0,04146	1,23E+05	79,7	0,9979
1F4B -H	(56)	mol/(s kg cat)	0,00287	0,005631	0,008526	4,99E+12	181,6	0,9919
2F3B +H	(57)	mol/(s kg cat . bar)	0,00857	0,011222	0,01382	4,11E+04	79,7	0,9979
2F3B -H	(58)	mol/(s kg cat)	9,57E-04	0,001877	0,002842	1,66E+12	181,6	0,9919
3F2B +H	(59)	mol/(s kg cat . bar)	0,006623	0,008459	0,011098	1,06E+05	86,0	0,9992
3F2B -H	(60)	mol/(s kg cat)	9,78E-04	0,001943	0,003574	1,26E+15	216,0	0,9997
4F1B +H	(61)	mol/(s kg cat . bar)	0,002261	0,002802	0,003194	1,55E+02	57,6	0,9916
2F3B -C	(62)	mol/(s kg cat . bar)	1,18E-05	3,21E-05	7,29E-05	3,50E+20	303,7	0,9988
3F2B -C	(63)	mol/(s kg cat . bar)	1,32E-05	3,76E-05	7,39E-05	1,67E+19	287,2	0,9934
4F1B -C	(64)	mol/(s kg cat . bar)	2,45E-05	5,70E-05	7,04E-05	1,63E+10	176,3	0,9476
R12 -4C	(66)	mol/(s kg cat . bar)	1,18E-06	2,59E-06	6,21E-06	1,66E+17	276,2	0,9991
R12 -5C	(67)	mol/(s kg cat . bar)	3,55E-06	7,76E-06	1,86E-05	4,99E+17	276,2	0,9991
R12 -6C	(68)	mol/(s kg cat . bar)	2,37E-05	5,18E-05	0,000124	3,33E+18	276,2	0,9991
R24 -8C	(69)	(mol . bar)/(s kg cat)	2,14E-05	3,09E-05	0,000116	6,24E+18	280,8	0,9478
R24 -12C	(70)	(mol . bar)/(s kg cat)	8,57E-05	0,000124	0,000465	2,50E+19	280,8	0,9478
R20 - 4C	(71)	(mol . bar)/(s kg cat)	2,14E-05	3,09E-05	0,000116	6,24E+18	280,8	0,9478
R20 - 6C	(72)	(mol . bar)/(s kg cat)	4,29E-05	6,19E-05	0,000232	1,25E+19	280,8	0,9478
R16 - 7C	(73)	(mol . bar)/(s kg cat)	1,18E-05	2,59E-05	6,21E-05	1,66E+18	276,2	0,9991
R16 - 8C	(74)	(mol . bar)/(s kg cat)	2,37E-05	5,18E-05	0,000124	3,33E+18	276,2	0,9991
R14 - 6C	(75)	(mol . bar)/(s kg cat)	5,92E-06	1,29E-05	3,11E-05	8,32E+17	276,2	0,9991

A Tabela 7.3 fornece os parâmetros de adsorção estimados para o hidrogênio e benzeno, ao passo que as Tabelas 7.4a a 7.4c trazem os resultados das constantes de adsorção para os demais hidrocarbonetos. As energias de ativação de todos os hidrocarbonetos são iguais à do benzeno, pois a relação entre os valores das constantes de adsorção dos hidrocarbonetos e do benzeno foi mantida constante nas três estimações de parâmetros. Desde que o processo de adsorção é exotérmico, as constantes de adsorção diminuem com o aumento da temperatura (Bond,1974).

É interessante notar que a constante de adsorção do hidrogênio é a mais baixa dentre todas, o que justifica a abordagem de alguns autores, que desprezam a constante de adsorção desse composto e consideram apenas os demais hidrocarbonetos.

Tabela 7.3 – Parâmetros de Adsorção do Hidrogênio e Benzeno

Componentes	Parâmetro de Adsorção - K^{AD} (bar^{-1})			Ko^{AD}	Ea^{AD} (kJ/mol)	R^2
	350°C	360°C	370°C			
H_2	0,8903	0,7281	0,5330	6,33E-08	85,4	0,9912
C_6H_6	6,016	5,235	4,252	8,75E-05	57,8	0,9924

Tabela 7.4a – Parâmetros de Adsorção dos Hidrocarbonetos – 1ª. Parte

Componentes	Parâmetro de Adsorção - K^{AD} (bar^{-1})			Ko^{AD}	Ea^{AD} (kJ/mol)	R^2
	350°C	360°C	370°C			
ciclohexanos(R2) [39]	5,520	4,803	3,901	8,03E-05	57,8	0,9924
ciclohexanos(R3) [7]	5,222	4,544	3,690	7,59E-05	57,8	0,9924
ciclohexanos(R4) [18]	4,940	4,298	3,491	7,18E-05	57,8	0,9924
ciclohexanos(R5) [30]	4,673	4,066	3,303	6,79E-05	57,8	0,9924
benzenos(R2) [38]	7,941	6,910	5,612	1,15E-04	57,8	0,9924
benzenos(R3) [5]	7,512	6,537	5,309	1,09E-04	57,8	0,9924
benzenos(R4) [14]	7,107	6,184	5,022	1,03E-04	57,8	0,9924
benzenos(R5) [29]	6,723	5,850	4,751	9,77E-05	57,8	0,9924
etil-benzenos(R2) [1]	9,916	8,628	7,008	1,44E-04	57,8	0,9924
etil-ciclohexanos(R2) [2]	6,893	5,998	4,871	1,00E-04	57,8	0,9924
fenil-toluenos(R3) [3]	23,514	20,460	16,618	3,42E-04	57,8	0,9924
metil-pentanos(R3) [9]	5,222	4,544	3,690	7,59E-05	57,8	0,9924
metil-pentanos(R4) [25]	4,940	4,298	3,491	7,18E-05	57,8	0,9924
dimetil-hexanos(R2) [10]	6,893	5,997	4,871	1,00E-04	57,8	0,9924
fenil-naftalenos(R4) [11]	62,308	54,215	44,033	9,06E-04	57,8	0,9924
fenil-4H-naftalenos(R4) [12]	34,684	30,179	24,512	5,04E-04	57,8	0,9924
fenil-10H-naftalenos(R4) [15]	24,109	20,978	17,038	3,51E-04	57,8	0,9924
ciclohexil-10H-naftalenos(R4) [16]	16,758	14,582	11,843	2,44E-04	57,8	0,9924
metil-pentanos(R2) [40]	5,520	4,803	3,901	8,03E-05	57,8	0,9924
metil-propil-benzenos(R2) [27]	12,383	10,774	8,751	1,80E-04	57,8	0,9924
propanos(R2) [28]	3,956	3,442	2,796	5,75E-05	57,8	0,9924
hexanos(R4) [101]	4,940	4,298	3,491	7,18E-05	57,8	0,9924
hexanos(R5) [31]	4,673	4,066	3,302	6,79E-05	57,8	0,9924
metil-naftalenos(R2) [32]	24,857	21,628	17,567	3,61E-04	57,8	0,9924
metil-4H-naftalenos(R2) [33]	13,837	12,040	9,779	2,01E-04	57,8	0,9924
metil-10H-naftalenos(R2) [34]	9,618	8,369	6,797	1,40E-04	57,8	0,9924
metilbutil-ciclohexanos(R2) [35]	9,618	8,369	6,797	1,40E-04	57,8	0,9924
metilbutil-ciclohexanos(R4) [95]	8,607	7,489	6,083	1,25E-04	57,8	0,9924
trimetil-octanos(R2) [36]	9,618	8,369	6,797	1,40E-04	57,8	0,9924
metilbutil-benzenos(R2) [37]	13,837	12,040	9,779	2,01E-04	57,8	0,9924
dimetil-fenantrenos(R3) [41]	73,607	64,041	52,014	1,07E-03	57,8	0,9924
dimetil-4H-fenantrenos(R3) [42]	40,971	35,649	28,954	5,96E-04	57,8	0,9924
dimetil-8H-fenantrenos(R3) [43]	22,807	19,845	16,118	3,32E-04	57,8	0,9924
dimetil-14H-fenantrenos(R3) [44]	15,853	13,794	11,203	2,31E-04	57,8	0,9924
metil-metilbutil-10H-naftalenos(R3) [45]	15,853	13,794	11,203	2,31E-04	57,8	0,9924
isobutil-metil-metilbutil-ciclohexanos(R3) [46]	15,853	13,794	11,203	2,31E-04	57,8	0,9924
etil-trimetil-undecanos(R3) [47]	15,853	13,794	11,203	2,31E-04	57,8	0,9924
metil-metilbutil-4H-naftalenos(R3) [48]	22,807	19,845	16,118	3,32E-04	57,8	0,9924
metil-metilbutil-naftalenos(R3) [49]	40,971	35,649	28,954	5,96E-04	57,8	0,9924
metil-4H-naftalenos(R3) [50]	13,090	11,389	9,250	1,90E-04	57,8	0,9924

Tabela 7.4b – Parâmetros de Adsorção dos Hidrocarbonetos – 2ª. Parte

Componentes	Parâmetro de Adsorção - K^{AD} (bar^{-1})			Ko^{AD}	Ea^{AD} (kJ/mol)	R^2
	350°C	360°C	370°C			
trimetil-2H-pirenos(R3) [112]	102,70	89,360	72,578	1,49E-03	57,8	0,9924
dimetil-propil-fenantrenos(R3) [113]	102,70	89,360	72,578	1,49E-03	57,8	0,9924
trimetil-6H-pirenos(R3) [115]	57,169	49,743	40,402	8,31E-04	57,8	0,9924
trimetil-10H-pirenos(R3) [116]	31,824	27,690	22,490	4,63E-04	57,8	0,9924
trimetil-16H-pirenos(R3) [117]	22,121	19,247	15,633	3,22E-04	57,8	0,9924
dimetil-propil-14H-fenantrenos(R3) [118]	22,121	19,247	15,633	3,22E-04	57,8	0,9924
dimetil-propil-8H-fenantrenos(R3) [119]	31,824	27,690	22,490	4,63E-04	57,8	0,9924
dimetil-propil-4H-fenantrenos(R3) [120]	57,169	49,743	40,402	8,31E-04	57,8	0,9924
trimetil-benzopirenos(R3) [121]	645,30	561,48	456,03	9,38E-03	57,8	0,9924
trimetil-4H-benzopirenos(R3) [122]	128,24	111,58	90,628	1,86E-03	57,8	0,9924
trimetil-6H-benzopirenos(R3) [123]	160,14	139,33	113,17	2,33E-03	57,8	0,9924
trimetil-10H-benzopirenos(R3) [124]	89,141	77,562	62,996	1,30E-03	57,8	0,9924
trimetil-14H-benzopirenos(R3) [125]	49,621	43,176	35,067	7,21E-04	57,8	0,9924
trimetil-20H-benzopirenos(R3) [126]	34,492	30,011	24,375	5,01E-04	57,8	0,9924
etilpropil-dimetil-2H-pirenos(R3) [127]	160,140	139,33	113,17	2,33E-03	57,8	0,9924
etilpentil-dimetil-fenantrenos(R3) [128]	160,140	139,33	113,17	2,33E-03	57,8	0,9924
etilpropil-dimetil-6H-pirenos(R3) [129]	89,141	77,562	62,995	1,30E-03	57,8	0,9924
etilpropil-dimetil-4H-pirenos(R3) [130]	89,141	77,562	62,996	1,30E-03	57,8	0,9924
etilpropil-dimetil-10H-pirenos(R3) [131]	49,621	43,176	35,067	7,21E-04	57,8	0,9924
etilpentil-dimetil-8H-fenantrenos(R3) [132]	49,621	43,176	35,067	7,21E-04	57,8	0,9924
etilpropil-dimetil-16H-pirenos(R3) [133]	34,492	30,011	24,375	5,01E-04	57,8	0,9924
etilpentil-dimetil-14H-pirenos(R3) [134]	34,492	30,011	24,375	5,01E-04	57,8	0,9924
metil-undecanos(R1) [136]	11,361	9,886	8,029	1,65E-04	57,8	0,9924
dimetil-heptanos(R1) [137]	8,142	7,085	5,754	1,18E-04	57,8	0,9924
metil-heptanos(R1) [139]	7,286	6,340	5,149	1,06E-04	57,8	0,9924
metil-hexanos(R1) [140]	6,521	5,674	4,608	9,48E-05	57,8	0,9924
metil-pentanos(R1) [141]	5,835	5,077	4,124	8,48E-05	57,8	0,9924
tetracosanos(R1) [142]	43,070	37,475	30,437	6,26E-04	57,8	0,9924
dimetil-octadecanos(R1) [144]	27,622	24,034	19,521	4,02E-04	57,8	0,9924
dimetil-tetradecanos(R1) [146]	17,715	15,414	12,519	2,58E-04	57,8	0,9924
dimetil-dodecanos(R1) [148]	14,187	12,344	10,026	2,06E-04	57,8	0,9924
metil-nonanos (R1) [150]	9,099	7,917	6,430	1,32E-04	57,8	0,9924
metil-decanos(R1) [152]	10,167	8,847	7,185	1,48E-04	57,8	0,9924
isobutil-metil-metilbutil-benzenos(R3) [157]	22,807	19,845	16,118	3,32E-04	57,8	0,9924
isobutil-metil-ciclohexanos(R2) [159]	9,618	8,369	6,797	1,40E-04	57,8	0,9924
metil-pentil-10H-naftalenos (R4) [161]	14,997	13,049	10,599	2,18E-04	57,8	0,9924
isobutano(R2)[162]	4,421	3,846	3,124	6,43E-05	57,8	0,9924
metano [151]	2,400	2,088	1,696	3,49E-05	57,8	0,9924
etano [149]	2,682	2,334	1,895	3,90E-05	57,8	0,9924

Tabela 7.4c – Parâmetros de Adsorção dos Hidrocarbonetos – 3ª. Parte

Componentes	Parâmetro de Adsorção - K^{AD} (bar^{-1})			Ko^{AD}	Ea^{AD} (kJ/mol)	R^2
	350°C	360°C	370°C			
propano [114]	2,997	2,608	2,118	4,36E-05	57,8	0,9924
butano [138]	3,349	2,914	2,367	4,87E-05	57,8	0,9924
isobutano [143]	3,349	2,914	2,367	4,87E-05	57,8	0,9924
pentano [104]	3,742	3,256	2,645	5,44E-05	57,8	0,9924
isopentano [22]	3,742	3,256	2,645	5,44E-05	57,8	0,9924
metil-pentanos [26]	4,182	3,639	2,955	6,08E-05	57,8	0,9924
tolueno [4]	6,723	5,859	4,751	9,77E-05	57,8	0,9924
metil-ciclohexano [6]	4,673	4,066	3,302	6,79E-05	57,8	0,9924
metil-hexano [8]	4,673	4,066	3,302	6,79E-05	57,8	0,9924
ciclohexano [23]	4,182	3,639	2,955	6,08E-05	57,8	0,9924
etil-pentanos [135]	4,673	4,066	3,302	6,79E-05	57,8	0,9924
metil-heptano [145]	5,222	4,544	3,690	7,59E-05	57,8	0,9924
metil-4H-naftaleno [13]	10,483	9,121	7,408	1,52E-04	57,8	0,9924
metil-10H-naftaleno [17]	7,286	6,340	5,149	1,06E-04	57,8	0,9924
metilbutil-ciclohexano [19]	7,286	6,340	5,149	1,06E-04	57,8	0,9924
metilbutil-benzenos [20]	10,483	9,121	7,408	1,52E-04	57,8	0,9924
dimetil-nonano [24]	7,286	6,340	5,149	1,06E-04	57,8	0,9924
isobutil-metil-ciclohexanos [158]	8,142	7,085	5,754	1,18E-04	57,8	0,9924
dimetil-4H-naftalenos [98]	11,7138	10,192	8,278	1,70E-04	57,8	0,9924
dimetil-10H-naftalenos[96]	8,142	7,085	5,754	1,18E-04	57,8	0,9924
trimetil-nonanos [60]	8,142	7,085	5,754	1,18E-04	57,8	0,9924
metil-metilbutil-benzenos [61]	11,714	10,192	8,278	1,70E-04	57,8	0,9924
trimetil-8H-fenantrenos [76]	20,410	17,759	14,424	2,97E-04	57,8	0,9924
dimetil-heptanos [154]	5,835	5,077	4,124	8,48E-05	57,8	0,9924
dimetil-octanos [84]	6,521	5,674	4,608	9,48E-05	57,8	0,9924
trimetil-4H-fenantrenos [89]	36,665	31,902	25,911	5,33E-04	57,8	0,9924
trimetil-14H-fenantrenos [90]	14,187	12,344	10,026	2,06E-04	57,8	0,9924
dimetil-metilbutil-10H-naftalenos [92]	14,187	12,344	10,026	2,06E-04	57,8	0,9924
dimetil-metilbutil-naftalenos [93]	36,665	31,902	25,911	5,33E-04	57,8	0,9924
etilpropil-metil-benzenos [102]	11,714	10,192	8,278	1,70E-04	57,8	0,9924
etilpropil-metil-ciclohexanos [103]	8,142	7,085	5,754	1,18E-04	57,8	0,9924
dimetil-etil-octanos [105]	8,142	7,085	5,754	1,18E-04	57,8	0,9924
dimetil-naftalenos [107]	21,043	18,310	14,871	3,06E-04	57,8	0,9924
metil-undecanos [147]	8,142	7,085	5,754	1,18E-04	57,8	0,9924
metil-naftalenos[156]	18,831	16,385	13,308	2,74E-04	57,8	0,9924
metil-metilbutil-ciclohexanos [51]	7,286	6,340	5,149	1,06E-04	57,8	0,9924
dimetil-pentil-10H-naftalenos [160]	14,187	12,344	10,026	2,06E-04	57,8	0,9924

7.6 – AVALIAÇÃO DA PREDIÇÃO DO MODELO

Os Testes 4 e 5 foram usados para avaliação da qualidade preditiva do Modelo Cinético de HCC. As comparações entre valores experimentais e calculados para o produto hidrocraqueado são apresentadas nas Figuras 7.22 e 7.23. Estas figuras trazem os dados em gráfico do logaritmo dos valores calculados contra os experimentais, a fim de permitirem a visualização de todo o conjunto dos caracterizadores do produto hidrocraqueado.

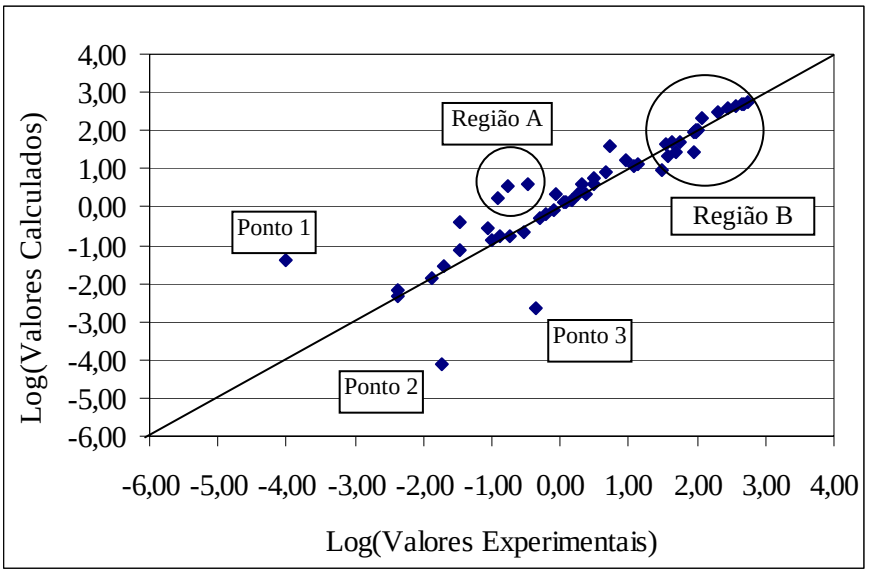


Figura 7.22 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais – Teste 4
Temperatura = 369,3°C, Pressão Total = 150,2bar; WHSV=1,120h^{-1}

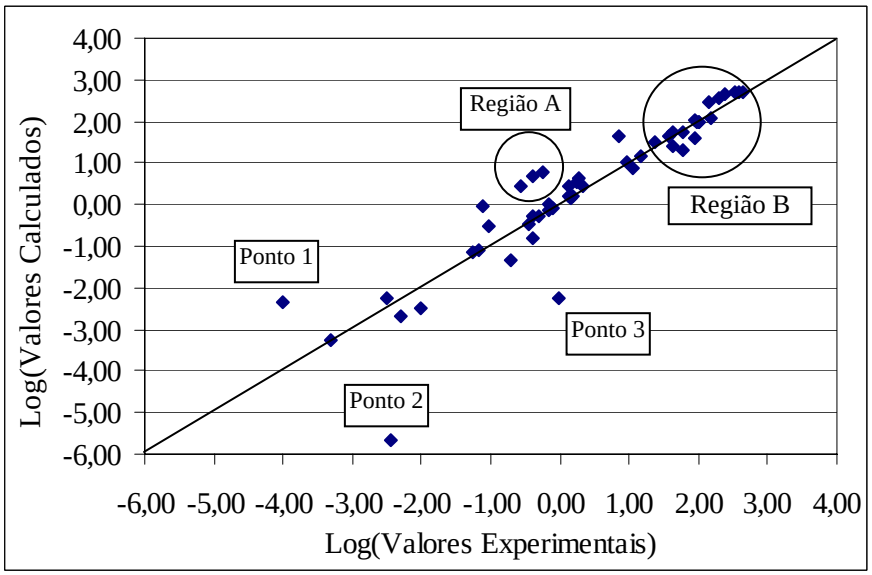


Figura 7.23 – LogLog dos Valores Calculados versus Experimentais – Teste 5
Temperatura = 369,3°C, Pressão Total = 150,2bar; WHSV=0,557h^{-1}

Os valores dos parâmetros do Teste 3 foram usados na simulação das duas condições de reação, pois os Testes 4 e 5 foram obtidos na mesma pressão e temperatura do Teste 3 com mudanças apenas na velocidade espacial (WHSV) e na razão de alimentação de hidrogênio (Nℓ H_2 por kg de carga).

Os Testes 4 e 5 apresentam as mesmas características de predição. Houve uma redução generalizada da qualidade preditiva de todos os caracterizadores. As estimativas de poliaromáticos por SFC (ponto 1 na figura), pirenos por método Chevron (Ponto 2 na figura) e rendimento de gases (isobutanos – ponto 3 na figura, butanos, isopentanos e hexanos – região *A* na figura) apresentam erros elevados, mantendo o comportamento observado para o Teste 3 (ver Figura 7.15). Além disso, a região *B*, que contém os pontos da curva de destilação simulada, apresenta maior grau de dispersão comparativamente ao ajuste isotérmico do Teste 3.

Os resultados encontrados reforçam a necessidade de se investir esforços no desenvolvimento de uma abordagem de otimização global de parâmetros do Modelo Cinético de HCC em trabalhos futuros, incluindo uma nova proposição de estimação dos parâmetros cinéticos, com o objetivo de obter uma redução da dimensão do problema. Eventualmente, a reavaliação do problema também pode incluir uma ampliação da rede de reações, já que o aumento do número de *lumps* moleculares traz um efeito positivo na representatividade do produto hidrocraqueado.

Além do estudo de validação da metodologia, realizou-se uma comparação sobre as diferenças decorrentes da utilização na modelagem das duas equações de estado cúbicas (Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson). Conforme, mencionado anteriormente, o processo de estimação de parâmetros do Modelo Cinético foi efetuado com a Equação de Estado Cúbica Soave-Redlich-Kwong. Os parâmetros do Modelo Cinético de HCC estimados a 359,5^{o}C foram usados para calcular as composições dos *lumps* moleculares na saída do reator, por meio da utilização da Equação de Estado Cúbica de Peng-Robison para cálculo da fugacidade. A Figura 7.24 fornece um histograma dos desvios percentuais das composições (em mol/100g de óleo) calculadas para os *lumps* moleculares do produto hidrocraqueado, entre SRK e PR, por classe molecular (parafinas, aromáticos e naftênicos). Verifica-se que em 72% dos casos, os desvios encontram-se entre -20 e 20%. Alguns desvios mais elevados são identificados (>50%), especialmente para *lumps* da classe de aromáticos. Entretanto, para o universo de aplicação do hidrocraqueamento, as diferenças encontradas não se refletiram na estimação das propriedades do produto hidrocraqueado (PH).

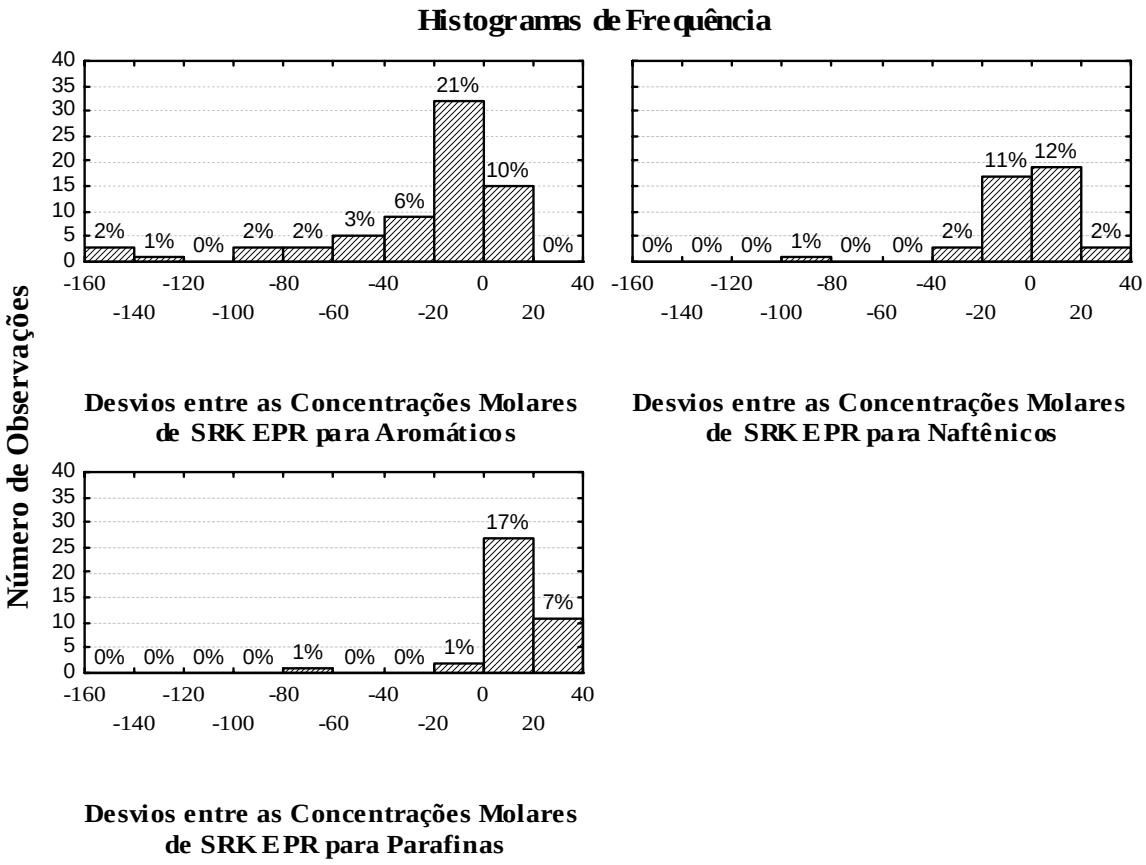


Figura 7.24– Desvios entre as Equações de Estado Cúbicas – SRK e PR

7.7 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os parâmetros cinéticos e as constantes de adsorção foram estimados com Testes em três temperaturas diferentes, sendo que os ajustes dos parâmetros são individuais por temperatura. Assim, as expressões de Arrhenius são obtidas posteriormente, o que levou na maioria dos casos à necessidade de reestimar os parâmetros para produzir uma melhor adequação final da dita equação. Assim, os valores de R^2 são fornecidos para todos os ajustes como uma medida de qualidade cabível, já que o número de pontos é bastante reduzido.

A proposição de uma rede com 232 reações, 158 compostos e 75 cinéticas, produziu resultados consistentes e foi capaz de representar de forma satisfatória as transformações mais importantes observadas no processo de hidrocraqueamento, conforme pode ser observado pelo Anexo IX. Os resultados de previsão de rendimentos de gases leves, mais especificamente pentanos e hexanos, necessitam ser melhorados. Por outro lado, as quedas acentuadas em alguns pontos dos perfis de destilação simulada ao longo do reator, indicam que o nível de discretização do modelo composicional do produto hidrogenado ainda é alto.

Esse aspecto poderia ser melhorado com aumento do número de reações ou de *lumps* moleculares ou, ainda, com um procedimento de estimação simultânea de parâmetros.

Um aspecto importante, que merece ser destacado, é que os cálculos de previsão de qualidade do efluente total do reator foram realizados considerando-se todo o conteúdo de pentanos na fração líquida, ou seja, os componentes mais leves do que C5 foram excluídos do processo de cálculo do vetor de caracterização do produto líquido. Os dados experimentais obtidos em planta piloto geram gases leves que possuem até hexanos, sendo que no processo de separação da planta, o líquido certamente deve conter butanos, pentanos e hexanos. O procedimento de separação direta foi utilizado para simplificar a abordagem, já que a correta a definição do efluente total exige uma destilação com refluxo após a saída do reator para separação dos gases.

8 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

8.1 – CONCLUSÕES GERAIS

O estudo realizado em Modelagem Composicional e Cinética de Hidrocraqueamento de Frações de Petróleo permite extrair uma série de conclusões que podem ser enumeradas da seguinte forma:

1º) O processo de hidrocraqueamento produz liberação de calor ao longo do reator industrial, assim a estimação confiável do perfil de temperatura no leito é imperiosa na definição do projeto da unidade e na determinação das melhores condições operacionais. A composição da carga muda e, por isso, tem um impacto elevado na evolução de calor das reações e na estimativa dos efeitos térmicos no reator. Esses efeitos também estão relacionados com a razão de alimentação entre hidrogênio e carga, sendo que o balanço apropriado de hidrogênio é indispensável para o aumento de precisão na estimativa do seu consumo. A modelagem eficiente do reator isotérmico, a partir de dados levantados em planta piloto, possibilita o equacionamento da reatividade da carga e se constitui em uma etapa preliminar importante à modelagem do reator industrial adiabático.

2º) A proposta de uma rede de reações detalhada é imprescindível para previsões mais realísticas dos rendimentos, conversões, balanço de energia do reator, consumos de H_2 e, principalmente, das propriedades físico-químicas dos produtos. Apenas com uma abordagem composicional, é possível avaliar de forma eficiente os efeitos das condições operacionais nas taxas das reações das diversas famílias de compostos químicos, o que possibilita projetar as modificações do produto a nível molecular. Aliás, as especificações de derivados de petróleo no mundo inteiro caminham para um detalhamento a esse nível, com restrições em classes de hidrocarbonetos, o que corrobora a abordagem adotada nessa tese.

3º) A disponibilização de métodos mais confiáveis para as estimativas de constantes físicas (temperatura crítica, pressão crítica, temperatura normal de ebulição e fator acêntrico) e propriedades termodinâmicas (pressão de vapor, densidade de líquido, viscosidade de líquido, capacidades caloríficas etc.) de substâncias puras é de fundamental importância para o sucesso da abordagem de Modelagem Composicional.

4º) A avaliação dos modelos de temperatura normal de ebulição e de propriedades críticas (temperatura e pressão) do Método de Contribuição de Grupos Joback-Reid, com dados experimentais de literatura, mostrou inconsistências nos resultados de algumas séries homólogas de espécies químicas. A análise de outros modelos de contribuição de grupos, disponíveis em literatura, indicou melhores resultados com os valores médios produzidos com os modelos de Joback-Reid e Marrero-Gani, pelo menos para o universo de moléculas do processo de hidrocraqueamento.

5º) Os modelos de propriedades críticas e de temperatura normal de ebulição de Joback-Reid foram então modificados, através de ajuste por regressão linear múltipla com base nos grupos funcionais da metodologia. Melhorias significativas foram alcançadas, especialmente com os modelos de temperatura normal de ebulição e de temperatura crítica.

6º) O modelo de Rackett para densidade de líquido saturado em função da temperatura foi avaliado, utilizando-se dados de literatura. Mesmo com as modificações implementadas nos modelos de propriedades de Joback-Reid, utilizados como entrada na previsão da densidade, o método apresentou resultados inconsistentes. O método de Rackett foi modificado por meio de regressão linear múltipla do expoente chave da sua equação (usualmente 2/7) contra a freqüência dos grupos Joback-Reid e contra o fator acêntrico com compostos do universo do hidrocraqueamento. O avanço na qualidade de predição da densidade de líquidos saturados é notável.

7º) O modelo de viscosidade cinemática de Orbey-Sandler foi avaliado para frações de cargas e de produtos do processo de hidrocraqueamento, sendo que os resultados encontrados não foram satisfatórios. O método foi modificado por meio de regressão linear múltipla do termo de viscosidade de referência da equação Orbey-Sandler contra temperaturas das curvas de destilação simulada de frações de petróleo, a partir de valores de viscosidade cinemática em várias temperaturas catalogadas em um banco de dados da PETROBRAS. Melhorias significativas foram alcançadas, mas os desvios para patamares de viscosidades elevadas ainda são elevados.

8º) A abordagem utilizada nas modificações dos modelos de propriedades levou à disponibilização de ferramentas para predição de propriedades mais adequadas ao

universo de classes moleculares do processo de hidrocraqueamento em relação aos métodos disponíveis em literatura.

9º) Um modelo composicional foi proposto para um gasóleo pesado de vácuo hidrogenado, carga do processo de hidrocraqueamento. Neste Modelo Composicional o elenco mínimo de *lumps* moleculares é constituído por 39 moléculas distribuídas entre aromáticos, naftênicos e parafinas. Os *Lumps* do Modelo Composicional são criados associando-se uma concentração (mol/100g de óleo) e um termo de ramificação alquílica linear a cada ancestral. Para cada *Lump* o termo de ramificação alquílica é escolhido dentre um conjunto de 5 opções ($R_1(x)$, $R_2(x)$, $R_3(x)$, $R_4(x)$ e $R_5(x)$) e sua inserção na molécula ancestral segue as recomendações de Quann e Jaffe (1992, 1996) sobre aspectos estruturais típicos de moléculas de hidrocarbonetos pesados de petróleo. A utilização das 5 opções de ramificação alquílica é direcionada de acordo com a estrutura molecular que se pretende do *Lump* em questão. Este Modelo Composicional tem um porte mínimo, portanto, de 44 parâmetros a serem estimados. Entretanto, melhorias foram obtidas na previsão de propriedades da carga, especialmente com relação à curva de destilação simulada, após a expansão do modelo para 59 *Lumps*. Nesta expansão manteve-se a mesma estrutura de ancestrais anterior; isto é, os novos *L*umps ingressos no Modelo Composicional corresponderam a variações no quadro de descendentes dos principais ancestrais anteriores, selecionados à luz do universo molecular de gasóleos de vácuo hidrogenados. Os resultados mostram que o aumento do número de *Lumps* produz redução na discretização do modelo composicional e leva a um aumento de qualidade nas estimativas das propriedades.

10º) Foi proposta uma rede de reações químicas de hidrocraqueamento de gasóleos de vácuo hidrogenados. Esta rede abrange as principais transformações que ocorrem no hidrocraqueamento de gasóleos tais como hidrogenação de aromáticos, desalquilação de aromáticos e naftênicos, abertura de anéis naftênicos, hidrocraqueamento catalítico de parafinas, hidrocraqueamento térmico de parafinas e hidrocraqueamento entre anéis aromáticos e naftênicos de compostos não-condensados. Efeitos de isomerização são levados em conta indiretamente como parte intrínseca de algumas destas transformações. Na rede de reações, as reações de hidrogenação de monoaromáticos, desalquilação e de hidrocraqueamento são irreversíveis, porém como as reações de hidrogenação de aromáticos, com dois ou mais anéis, apresentam reversibilidade

notória, estas são acompanhadas de reações reversas de desidrogenação. A rede proposta consiste de 232 reações, 158 *componentes* (hidrocarbonetos e hidrogênio) e 75 cinéticas complementadas por 4 mecanismos possíveis. Esta rede de reações deu origem a um Modelo Cinético de HCC no qual as taxas de todas as reações pertinentes são expressas em termos das fugacidades dos reagentes definidores da velocidade de reação, respeitando-se o mecanismo característico de cada uma. A resolução do Modelo Cinético demanda a definição prévia da corrente de carga do reator, dos perfis de temperatura e pressão ao longo do leito e da velocidade espacial escolhida (WHSV). Em seguida, os balanços materiais dos *componentes* presentes devem ser integrados numericamente com ferramentas apropriadas a grandes sistemas de equações diferenciais ordinárias, levando à determinação de perfis no leito e da caracterização do efluente do processo. O Modelo Cinético implementado exige a resolução ponto a ponto no reator de Equilíbrio Líquido-Vapor para determinação dos perfis de fugacidades e, assim, dos perfis de taxas de reação. As resistências à transferência de massa não são consideradas nos modelos.

11º) A princípio, os parâmetros do Modelo Cinético baseado na rede de HCC foram reduzidos para 75 constantes cinéticas envolvidas, com base em observação de semelhanças estruturais entre as moléculas e informações sobre reatividade de literatura. Contudo, o modelo ainda possui 158 constantes de adsorção de Langmuir. Em face destes números proibitivos, e com base em material de literatura abordando relações de proporcionalidade de parte dos processos cinéticos e de adsorção envolvidos, segregaram-se 17 cinéticas ditas fundamentais e 2 constantes primordiais de adsorção - as do H_2 e do benzeno – definindo-se assim o conjunto essencial de parâmetros do Modelo Cinético de HCC, para fins de ajuste sobre dados de caracterização de produtos hidrocraqueados isotermicamente. Estes parâmetros finais do Modelo Cinético de HCC aqui desenvolvido, teoricamente, são apenas dependentes da temperatura de reação.

12º) As demais 58 constantes cinéticas do Modelo Cinético de HCC – denominadas secundárias – foram feitas proporcionais às fundamentais, utilizando-se um critério de similaridade das reações características de cada cinética. Valores dos fatores de proporcionalidades entre as cinéticas secundárias e as fundamentais corresponderam, inicialmente, a números propostos na literatura, sendo, posteriormente, modificados manualmente ao longo da otimização de parâmetros do Modelo Cinético. Todavia, uma

vez escolhidos, foram mantidos fixados em todos os ajustes conduzidos para as várias temperaturas de reação. A busca manual de parâmetros levou a um aumento de flexibilidade no procedimento de ajuste do modelo e redução da discretização da composição dos produtos hidrocraqueados.

13º) Analogamente ao implementado para as constantes cinéticas secundárias, as constantes de adsorção para os restantes 156 *lumps* moleculares do Modelo Composicional e Cinético foram feitas proporcionais à constante de adsorção de Langmuir do Benzeno. Tais fatores de proporcionalidade são interpretados como independentes da temperatura, e foram estimados pelas razões correspondentes com resultados da correlação de Korre *et al.* (1997) para constantes de adsorção de Langmuir sobre catalisadores de HCC. Na realidade, os fatores de proporcionalidade não são constantes com a temperatura. Além disso, o contexto de aplicação da equação de Korre *et al.* não é o mesmo da aplicação apresentada nessa tese. Por outro lado, as aproximações realizadas são razoáveis e foram decisivas para a simplificação do problema.

14º) A rede de reações de HCC e o respectivo Modelo Cinético foram tratados para ajuste de seus parâmetros essenciais (17 constantes cinéticas e 2 constantes de adsorção) sobre dados de reação gerados em Planta Piloto de Hidrogenação do CENPES-PETROBRAS, com uma carga de gasóleo pesado de vácuo hidrogenado, para a qual o Modelo Composicional foi desenvolvido neste trabalho. Três testes de HCC, realizados em temperaturas diferentes, foram selecionados para estimar via regressão não-linear, os parâmetros essenciais do Modelo Cinético de HCC. Posteriormente estes valores ajustados foram tratados em regressões lineares Arrhenius para obtenção das energias de ativação para as reações da rede. O processo de ajuste com as três temperaturas tem como objetivo apresentar uma validação da metodologia e não pretende defender nenhuma idéia de que a estimação dos parâmetros do modelo pode ser realizada com robustez e generalidade com apenas três experimentos.

15º) O Modelo Cinético de HCC aqui proposto e sua Rede de Reações reproduzem satisfatoriamente a qualidade do produto hidrocraqueado e os consumos de hidrogênio alocados nas principais classes de transformações de hidrocraqueamento. Entretanto, os resultados de previsão de rendimentos de leves (C_5^-) ainda precisam ser melhorados.

16º) A metodologia em duas etapas aqui utilizadas – Modelagem Composicional da Carga e o Modelo Cinético de HCC – tem como objetivo a definição de uma estrutura de alta utilidade para Engenharia e Projeto de reatores complexos de hidrorrefino de frações de petróleo, que tenha como principais características: (i) independência com respeito à natureza e origem da carga processada, se o Modelo Composicional respectivo estiver disponível; e (ii) boa qualidade nas suas predições especialmente no que concerne à caracterização do produto gerado, ao tempo espacial necessário para as transformações e aos efeitos térmicos envolvidos. Isto obviamente exige que a fenomenologia físico-química pertinente esteja corretamente descrita em seus principais aspectos. Acredita-se que, com as abordagens aqui demonstradas, um razoável esforço, acompanhado de relativo sucesso, tenha sido despendido nesta direção.

17º) As conclusões extraídas dos resultados sobre a qualidade do efluente total do reator, não permitem inferência sobre a qualidade das frações individuais produzidas no hidrocraqueamento (nafta, querosene de aviação, óleo diesel e resíduo). Para tanto, torna-se necessário modelar simultaneamente o processo de separação dos produtos hidrocraqueados.

18º) A metodologia empregada apresenta um número elevado de parâmetros, entretanto o nível de informação sobre rendimento, qualidade e consumo de hidrogênio talvez seja o mais completo dentre todas as metodologias habitualmente empregadas na engenharia de refino. Assim, desenvolvimentos são necessários na tentativa de redução de dimensionalidade nas duas etapas (Modelagem Composicional da Carga e Modelo Cinético do HCC), mas que ainda permitam manter os benefícios da abordagem.

19º) O caminho está aberto para descrever em detalhe o hidrocraqueamento de misturas complexas em reator industrial trifásico e adiabático, empregando-se metodologia de Modelagem Composicional e Modelagem Reacional com Base Molecular. É consenso na literatura que essa abordagem não é mais embrionária, necessitando ser suficientemente expandida, já que representa uma tendência mundial em modelagem de processos de refino de petróleo, à medida que avançam as áreas correlatas de métodos analíticos químicos e de estimação de propriedades termodinâmicas para misturas complexas.

8.2 – RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A abordagem de Modelagem Composicional e Modelagem Reacional de Base Molecular abrem um campo de pesquisa bastante amplo de opções em trabalhos futuros, sendo que alguns dos estudos sugeridos são:

1º) Elaboração de um modelo de viscosidade cinemática através de modelagem híbrida, utilizando os modelos termodinâmicos disponíveis em literatura e a metodologia de redes neurais, com a finalidade de realizar um mapeamento mais adequado da influência da estrutura química molecular na viscosidade das substâncias puras. Essa abordagem implica na avaliação de regras de aditividade para cálculo de viscosidade de misturas.

2º) Modificação do diagrama químico de caracterização de frações pesadas, com a implementação de uma abordagem em vários níveis, com base nas informações disponíveis em literatura e superficialmente discutidas nesta tese.

3º) Desenvolvimento de algoritmo para geração automática de moléculas, com base no diagrama químico disponível para as frações de petróleo.

4º) Ampliação da rede de reações com uma abordagem em construção automática, visando reduzir o grau de simplificação imposto pela abordagem da pré-definição de uma rede fixa. Por exemplo, a estimação do modelo composicional leva à proposição de comprimentos de grupo alquil diferentes, fazendo com que as moléculas possuam reatividades distintas. Esse fato pode gerar a necessidade de modificação da estrutura da rede de reações.

5º) Modificação da abordagem de estimação de parâmetros do Modelo Cinético de HCC, com a introdução de modelos que correlacionem os parâmetros do Modelo Cinético com entalpia de reação, propriedades das substâncias (por exemplo, temperatura de ebulição) ou estruturas das moléculas (métodos de contribuição de grupos), com base nas informações disponíveis em literatura, que foram discutidas com mais profundidade nesta tese.

6º) Estudo mais profundo dos efeitos das diferentes variáveis operacionais no desempenho do processo, especialmente da variação da pressão total, já que o presente estudo

enfocou experimentos de HCC que priorizaram variações de temperatura. A modificação da abordagem de estimação dos parâmetros cinéticos pode viabilizar uma otimização que permita englobar um maior número de testes.

7º) Estudo de diferentes mecanismos de reação por classes de hidrocarbonetos ou reações.

8º) Levantamento de dados adicionais com cargas diferentes, para avaliação do grau de generalização da metodologia e proposição, se for o caso, de modificação da abordagem, a fim de que o modelo seja capaz de incorporar os efeitos de mudanças de carga de uma maneira mais eficiente.

9º) Estudos de simulação do fracionamento do efluente total do reator de hidrocraqueamento, com o objetivo de avaliar com maior profundidade características de qualidade e rendimentos das frações produzidas de nafta, querosene de aviação, óleo diesel e resíduo. Nesse caso, cada derivado de petróleo tem características próprias que necessitam de especificidades de modelo composicional; por exemplo, os números de cetano e de octano que medem aspectos de qualidade da ignição e combustão do derivado, respectivamente, óleo diesel e gasolina.

10º) Aplicação da metodologia em outros processos de refino, tais como craqueamento catalítico, coqueamento retardado, isomerização, etc. Contudo, principalmente, adaptação da metodologia para o processo de hidrotratamento de gasóleo pesado de vácuo, visando a completar a Planta de Hidrocraqueamento.

11º) Desenvolvimento de modelos de desativação de catalisadores, com a finalidade de avaliar a utilização do simulador em análise de desempenho da unidade industrial. O conhecimento e o adequado mapeamento do processo de desativação do catalisador, seja temporário ou permanente, têm um papel importante no completo entendimento do hidrocraqueamento e na estimativa de tempo de campanha das unidades industriais. Existem diferentes mecanismos de desativação e estudos específicos são necessários na definição da melhor forma de introduzir a desativação no modelo fenomenológico proposto.

12º) Realização de estudo de fluidodinâmica de reator trifásico. O comportamento fluidodinâmico do sistema também pode afetar o desempenho do reator, pois está relacionado com a extensão com que os reagentes são colocados em contato. Enquanto a difusão intrapartícula é um resultado do projeto do catalisador, pois é principalmente uma função das características do catalisador; a disponibilidade dos reagentes na superfície do catalisador é um fenômeno governado pela fluidodinâmica.

9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ABSI-HALABI, M., STANISLAUS, A. – Coke formation on catalysts during hydroprocessing of heavy oils. *Applied Catalysis*, Vol. 72, pp. 193-215, **1991**.

[2] ACD/CHEMSKETCH Version 8.0 – Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD/Labs), 90 Adelaide Street West, Toronto, Ontario M5H 3V0, Canada.

[3] AKHMEDOV, V. M., AL-KHOWAITER, S. H., AKHMEDOV, E., SADIKHOV, A. – Low temperature hydrocracking of hydrocarbons on Ni-supported catalysts. *Applied Catalysis A: General* Vol. 181, pp. 51-61, **1999**.

[4] ALBAHRI, T. A. – Flammability characteristics of pure hydrocarbons, Chemical Engineering Science, Vol. 58, pp. 3629-3641, **2003**.

[5] ALVAREZ, F., RIBEIRO, F. R., PEROT, G., THOMAZEAU, C., GUISNET, M. – Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes. 7. Influence of the Balance between Acid and Hydrogenating Functions on the Transformation of n-Decane on Pt/HY Catalysts. *Journal of Catalysis*, Vol. 162, pp. 179-189, **1996**.

[6] ALTGELT, K. H., BODUSZYNSKI – Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions, Marcel Dekker, Inc., **1994**.

[7] ANCHEYTA, J., SÁNCHEZ, S., RODRÍGUEZ, M. A. – Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review. *Catalysis Today*, Vol. 109, pp. 76-92, **2005**.

[8] ARIAS, P. L., CAMBRA, J. F., GÜEMEZ, B., BARRIO, V. L., NARARRO, R., PAWELEC, B., FIERRO, J. L. G. – Methyl-naphthalene hydrogenation on Pt/HY-$A\ell_2O_3$ catalysts. An approach to hydrogenation of polyaromatic hydrocarbon mixtures. *Fuel Processing Technology*, Vol. 64, pp. 117-133, **2000**.

[9] ASTM D-3238-95 – Standard Test Method for Calculation of Carbon Distribution and Structural Group Analysis of Petroleum Oils by the n-d-M Method, *Annual Book ASTM Stand.*, **1995**.

[10] ASTM D-4052-96 – Standard Test Method for Density of Liquids by Digital Density Meter, *Annual Book ASTM Stand.*, **2002**.

[11] ASTM D-1747-99 – Standard Test Method for Refractive Index of Viscous Materials, *Annual Book ASTM Stand.*, **1999**.

[12] ASTM D-2887-03 – Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. *Annual Book ASTM Stand.*, **2003**.

[13] ASTM D-445-03– Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity). *Annual Book ASTM Stand.*,**2003**.

[14] ASTM D-5186-03– Standard Test Method for Determination of the Aromatic Content and Polynuclear Aromatic Content of Diesel Fuels and Aviation Turbine Fuels by Supercritical Fluid Chromatography. *Annual Book ASTM Stand.*,**2003**.

[15] AVAULLEE, L., TRASSY, L., NEAU, E., JAUBERT, J. N. – Thermodynamic modeling for petroleum fluids. I. Equation of state and group contribution for the estimation of thermodynamic parameters of heavy hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 139, pp.155-170, **1997**.

[16] AYASSE, A. R., NAGAISHI, H., CHAN, E. W., GRAY, M. R. – Lumped kinetics of hydrocracking of bitumen. *Fuel*, Vol. 76, No. 11, pp. 1025-1033, **1997**.

[17] BALTANAS, M. A., VAN RAEMDONCK, K. K., FROMENT, G. F., MOHEDAS, S. R. – Fundamental Kinetic Modeling of Hydroisomerization and Hydrocracking on Noble-Metal-Loaded Faujasites. 1. Rate Parameters for Hydroisomerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 28, No. 7, pp. 899-910, **1989**.

[18] BASAK, K., MADHUSUDAN, S., MANNA, U., VERMA, R. P. – Industrial hydrocracker model based on novel continuum lumping approach for optimization in petroleum refiney. *Catalysis Today*, Vol. 98, pp. 253-264, **2004**.

[19] BARBOSA, L. C., MEDEIROS, J. L. de, ARAÚJO, O. de Q. F., SILVA, R. M. C. F. da Optimal Design of Lube Base Oil Hydroprocessing. AIChE Sixth International Conference of Refinery Processing, Conference Proceedings, Spring National Meeting, March 30 - April 3, New Orleans, Louisiana, pp.26-36, **2003.**

[20] BENAZZI, E., LEITE, L., MARCHAL-GEORGE, N., TOULHOAT, H., RAYBAUD, P. – New insights into parameters controlling the selectivity in hydrocracking reactions. *Journal of Catalysis*, Vol. 217, pp. 376-387, **2003**.

[21] BHUTANI, N., RAY, A. K., RANGAIAH, G. P. – Modeling, Simulation and Multi-objective Optimization of an Industrial Hydrocracking Unit. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, pp. 1354-1372, **2006**.

[22] BOGACHI, P., SHAMPINE, L. F. – A 3(2) pair of Runge-Kutta formulas. *Appl. Math. Letters*, Vol. 2, pp. 1-9, **1989**.

[23] BOLLAS, G. M., PAPADOKONSTADAKIS, S., MICHALOPOULOS, J., ARAMPATZIS, G., LAPPAS A. A., VASALOS, I. A., LYGEROS, A. – Using hybrid

neural networks in scaling up an FCC model from a pilot plant to an industrial unit. *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 42, pp. 697-713, **2003**.

[24] BOND, G. C. – Heterogeneous catalysis: principles and applications, Oxford University Press, England, **1974**.

[25] BOOZARJOMEHRY, R. B., ABDOLAHI, F., MOOSAVIAN, M. A. – Characterization of basic properties for pure substances and petroleum fractions by neural network. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 231, pp. 188-196, **2005**.

[26] BOROWIECKI, T. DZIEMBAJ, R., DROZDEK, M., GIECKO, G., PANCZYK, M., PIWOWARSKA Z. – Studies of the model NiMo/alumina catalysts in the n-butane hydrogenolysis reaction. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 247, pp. 17-25, **2003**.

[27] BOUCHY, M., PEUREUX-DENYS, S., DUFRESNE, P., KASZTELAN, S. – Hydrogenation and Hydrocracking of a Model Light Cycle Oil Feed. 2. Properties of a Sulfided NiMo Hydrocracking Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 32, No. 8, pp. 1592-1602, **1993**.

[28] CALEMMA, V., PERATELLO, S., PEREGO, C. – Hydrocracking and Hydroisomerization of Long-Chain n-alkanes on Pt/amorphous SiO_2-$A\ell_2O_3$. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 190, pp. 207-218, **2000**.

[29] CALEMMA, V., PERATELLO, S., STROPPA, F., GIARDINO, R., PEREGO, C. – Hydrocracking and Hydroisomerization of Long-Chain n-Paraffins. Reactivity and Reaction Pathway for Base Oil Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 43, No. 4, pp. 934-940, **2004**.

[30] CAMPBELL, D. M.; KLEIN, M. T. – Construction of a molecular representation of a complex feedstock by Monte Carlo and quadrature methods. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 160, pp. 41-54, **1997**.

[31] CAO, Z. XU, X., QI, Y., LU, S., QI, B. – Hydrocracking of Tetralin over Mo-Ni/USY Dual Functional Catalysts. Petroleum Science and Technology, Vol. 22, No. 5&6, pp. 617-629, **2004**.

[32] CONSTANTINOU L., GANI, R. – New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. *AIChE Journal*, Vol. 40, No. 10, pp. 1697-1710, **1994**.

[33] COOPER, B. H., DONNIS, B. B. L. – Aromatic saturation of distillates: an overview. *Applied Catalysis A: General* Vol. 137, pp. 203-223, **1996**.

[34] CORMA, A., MARTINEZ, A., PERGHER, S., PERATELLO, S., PEREGO, C., BELLUSI, G. – Hydrocracking-Hydroisomerization of n-decane on amorphous

silica-alumina with uniform pore diameter. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 152, pp. 107-125, **1997**.

[35] DAUBERT, T. E. – Strengths and Weaknesses of Predictive Methods for Estimating Thermophysical Properties. *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 41, pp. 942-946, **1996**.

[36] DAUZACKER, E. R. Estudo do Processo de Saturação dos Compostos de Aromáticos em Destilados Médios, Tese de Mestrado, UFRJ/COPPE, março, **2001**.

[37] DEBRABANDERE, B., FROMENT, G. F. – Influence of the hydrocarbon chain length on the kinetics of the hydroisomerization and hydrocracking of n-paraffins. *Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions*, pp. 379-389, **1997**.

[38] DENAYER, J. F. M., MARTENS, J. A., JACOBS, P. A., THYBAUT, J. W., MARIN, G. B., BARON, G. V. – Influence of the zeolite composition on the hydro-isomerisation and hydrocracking of alkanes on Pt/USY zeolites: modelling of the reaction kinetics using an adsorption-reaction approach. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 246, pp. 17-28, **2003**.

[39] DENAYER, J. F., BARON, G. V., SOUVERIJNS, W., MARTENS, J. A., JACOBS, P. A. – Hydrocracking of n-Alkane Mixtures on Pt/H-Y zeolite: Chain Length Dependence of the Adsorption and the Kinetic Constants. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, No. 8, pp. 3242-3247, **1997**.

[40] DENAYER, J. F. M., OCAKOGLU, R.A., HUYBRECHTS, W., DEJONCKHEERE, B., JACOBS, P., CALERO, S., KRISHNA, R., SMIT, B., BARIN, G. V., MARTENS, J. A. – High-pressure liquid phase hydroconversion of heptane/nonane mixtures on Pt/H-Y zeolite catalyst. *Journal of Catalysis*, Vol. 220, pp. 66-73, **2003**.

[41] DEWACHTERE, N. V., SANTAELLA, F., FROMENT, G. F. – Application of a single-event kinetic model in the simulation of an industrial riser reactor for the catalytic cracking of vacuum gas oil. *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, pp. 3653-3660, **1999**.

[42] DU, H., FAIRBRIDGE, C., YANG, H., RING, Z. – Review: The chemistry of selective ring-opening catalysts. *Applied Catalysis A: General, Vol. 294*, pp. 1-21, **2005**.

[43] DUFRESNE, P., BIGEARD P. H., BILLON, A. – New Developments in Hydrocracking: Low Pressure High-Conversion Hydrocracking. *Catalysis Today*, Vol. l, pp.367-364, **1987**.

[44] FETZER, J. C. – The Production of Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during Catalytic Hydrocracking. Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemical Industries. M. Absi-Halabi *et al.* (Editors), pp. 263-271, **1995**.

[45] FRIEDMAN, Y. Z. – What's wrong with unit closed loop optimization? – *Hydrocarbon Processing*, October, pp. 107-116, **1995**.

[46] FROMENT, G. F. – Kinetic of the hydroisomerization and hydrocracking of paraffins on a platinum containing bifunctional Y-zeolite. *Catalysis Today*, Vol. 1, pp. 455-473, **1987**.

[47] FROMENT, G. F. – Kinetic modeling of acid-catalyzed oil refining processes. *Catalysis Today*, Vol. 52, pp. 153-163, **1999**.

[48] FROMENT, G. F. – Single Event Kinetic Modeling of Complex Catalytic Processes, *Catalysis Reviews*, Vol. 47, pp. 83-124, **2005**.

[49] GANI, R., CONSTANTINOU, L. – Molecular Structure Based Estimation of Properties for Process Design, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 116, pp 75-86, 1996.

[50] GAUTIER, S., QUIGNARD, A. – Low Resolution ^{1}H NMR – The Ultimate Tool for Accurate Determination of Hydrogen Content in Petroleum Products. Revue de L' Institut Français du Pétrole, Vol. 50, No. 2, **1995**.

[51] GIRGIS, M. J., GATES, B. C. – Reviews – Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High Pressure Catalytic Hydroprocessing Compounds. *Ind. Eng. Chem. Res*., Vol. 30, pp. 2021-2058, **1991**.

[52] GIRGIS, M. J., GATES, B. C. – Catalytic Hydroprocessing of Simulated Heavy Coal Liquids. 2. Reaction Networks of Aromatic Hydrocarbons and Sulfur and Oxygen Heterocyclic Compounds. *Ind. Eng. Chem. Res*., Vol. 33, No. 10, pp. 2301-2313, **1994**.

[53] GOMES, J. R. – Projeto e Montagem de Reator Piloto Pseudo-adiabático com Aplicação em Processo de Hidrorrefino, Tese de Mestrado, UFRJ/COPPE, maio, **2007**.

[54] GUISNET, M., THOMAZEAU, C., LEMBERTON, J. L., MIGNARD, S. – Model Reaction for the *in Situ* Characterization of the Hydrogenating and Acid Properties of Industrial Hydrocracking Catalysts. *Journal of Catalysis*, Vol. 151, pp. 102-110, **1995**.

[55] HAYNES, H. W. Jr – Hydrocracking Polycyclic Hydrocarbons over a Dual-Functional Zeolite (Faujasite) – Based Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 22, pp. 401-409, **1983**.

[56] HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY (HPC) – Advanced Clean Middle Distillates Production Technology, pp VII-162, March, **2000**.

[57] HASAN, M. U., ALI, M. F., BUKHARI, A. – Structural characterization of Saudi Arabian heavy crude oil by n.m.r. spectrometry. *Fuel*, Vol. 52, pp. 518-523, **1993.**

[58] HOU, G. H., MIZAN, T., KLEIN, M. T. Computer-Assisted Kinetic Modeling of Hydroprocessing. 214th National Meeting, American Chemical Society, September 7-11, Las Vegas, NV, pp. 670-672, **1997**.

[59] HOU, G. H., MIZAN, T., KLEIN, M. T. Automated Molecule-Based Kinetic Modeling of Complex Processes – A hydroprocessing application. AIChE Spring National Meeting, Houston, TX, March pp. 14-18, **1999**.

[60] HU, S., TOWLER, G., ZHU, X. X. (FRANK) – Combine Molecular Modeling with Optimization to Stretch Refinery Operation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 41, pp. 825-841, **2002**.

[61] HUDEBINE, D., VERSTRAETE, J. J. – Molecular reconstruction of LCO gasoils from overall petroleum analyses. *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, pp. 4755-4763, **2004**.

[62] INTEGRATED COMPUTER AIDED SYSTEM (ICAS) Version 8.0 – Toolbox ProPred - Component Property Prediction Version 3.6. Computer Aided Process Engineering Center, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, DK-2800, Kongens Lyngby, Denmark.

[63] ISODA, T., MAEMOTO, S., KUSAKABE, K., MOROOKA, S. – Hydrocracking of Pyrenes over a Nickel-Supported Y-Zeolite Catalyst and an Assessment of the Reaction Mechanism Based on MD Calculations. *Energy & Fuel*, Vol. 13, pp. 617-623, **1999**.

[64] JACOB, S. M., QUANN, R. J., SANCHEZ, E., WELLS, M. – Compositional modeling reduces crude-analysis time, predicts yields. *Oil & Gas Journal*, July 6, **1998**.

[65] JOBACK, K. G. – A Unified Approach to Physical Property Estimation Using Multivariate Statistical Techniques. M. Sc. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, June, **1984**.

[66] KIKUCHI, E., MORITA, Y. – Hydrogenolysis de n-pentane on Nickel Catalyst. *Journal of Catalysis*, Vol. 15, pp. 215-223, **1969**.

[67] KLINCEWICZ, K. M., REID, R. C. – Estimation of Critical Properties with Group Contribution Methods. *AIChE Journal*, Vol. 30, No. 1, pp. 137-142, **1984**.

[68] KOCHLOEFL, K., BAZANT, V. – Hydrogenolysis of Saturated Hydrocarbons on a Nickel Catalyst. II. Selectivity of Hydrogenolytic Cleavage of some Aliphatic and Alicyclic Hydrocarbons and Their Reactivity. *Journal of Catalysis*, Vol. 10, pp. 140-148, **1968**.

[69] KONTOGEORGIS, G. M., TASSIOS, D. P. – Critical constants and acentric factors for long-chain alkanes suitable for corresponding states applications. A critical review. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 66, pp. 35-49, **1997**.

[70] KORRE, S. C., KLEIN, M. T., QUANN, R. J. – Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Hydrogenation. 1. Experimental Reaction Pathways and Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 34, No. 1, pp. 101-117, **1995**.

[71] KORRE, S. C., KLEIN, M. T. – Development of temperature-independent quantitative structure/reactivity relationships for metal- and acid-catalysed reations. *Catalysis Today*, Vol. 31, pp. 79-91, **1996**.

[72] KORRE, S. C., KLEIN, M. T. e QUANN, R. J. – Hydrocracking of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Development of Rate Laws through Inhibition Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, No. 6, pp. 2041-2050, **1997**.

[73] KRISHNA, R., SAXENA, A. K. – Use of an Axial-Dispersion Model for Kinetic Description of Hydrocracking. *Chemical Engineering Science*, Vol. 44, No. 3, pp. 703-712, **1989**.

[74] KUZNETSOV, P. N. – Study of n-octane hydrocracking and hydroisomerization over Pt/HY zeolites using the reactors of different configurations. *Journal of Catalysis*, Vol. 218, pp. 12-23, **2003.**

[75] LANDAU, R. – Efficient Chemical Modeling the Hydrocracking of Heavy Oils. Ph. D. Thesis, University of Delaware, June, **1991**.

[76] LAPINAS, A. T., KLEIN, M. T., GATES, B. C. – Catalytic Hydrogenation and Hydrocracking of Fluoranthene: Reaction Pathways and Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26, No. 5, pp. 1026-1033, **1987**.

[77] LAPINAS, A. T., KLEIN, M. T., GATES, B. C., MACRIS, A., LYONS, E. – Catalytic Hydrogenation and Hydrocracking of Fluorene: Reaction Pathways, Kinetics and Mechanisms. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30, No. 1, pp. 42-50, **1991**.

[78] LAXMINARASIMHAN, C. S., VERMA, R. P., RAMACHANDRAN, P. A. – Continuous Lumping Model for Simulation of Hydrocracking. *AIChE Journal*, Vol. 42, No. 9, pp. 2645-2653, **1996**.

[79] LEITE, L., BENAZZI, E., MARCHAL-GEORGE, N. – Hydrocracking of phenanthrene over bifunctional Pt catalysis. *Catalysis Today*, Vol. 65, pp. 241-247, **2001**.

[80] LEMBERTON, J. L., BAUDON, A., GUISNET, M., MARCHAL, N., MIGNARD, S. – Hydrocracking of C10 hydrocarbons over a sulfided NiMo/Y zeolite catalyst.

Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions, G.F. Froment, B. Delmon and P. Grange, editors, pp. 129-136, **1997**.

[81] MADON, R. J., IGLESIA, E. – Catalytic reaction rates in thermodynamically non-ideal systems. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 163, pp. 189-204, **2000**.

[82] MARRERO, J., GANI, R. – Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*, Vol.183-184, pp. 183-208, **2001**.

[83] MARRERO-MOREJÓN, J., PARDILLO-FONTDEVILA, E. – Estimation of Pure Component Properties Using Group-Interaction Contributions. *AIChE Journal*, Vol. 45, No. 3, pp. 615-621, **1999**.

[84] MARRERO-MOREJÓN, J., PARDILLO-FONTDEVILA, E. – Short communication – Estimation of liquid viscosity at ambient temperature of pure organic compounds by using group-interaction contributions. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 79, pp. 69-72, **2000**.

[85] MARTENS, G., G., MARIN, G., B., MARTENS, J. A., JACOBS, P. A., BARON, G. V. – A Fundamental Kinetic Model for Hydrocracking of C_8 to C_{12} Alkanes on Pt/US-Y Zeolites. *Journal of Catalysis*, Vol. 195, pp. 253-267, **2000**.

[86] MARTENS, G., G., MARIN, G., B. – Kinetics for Hydrocracking Based on Structural Classes: Model Development and Application. *AIChE Journal*, Vol. 47, No. 7, pp. 1607-1621, **2001**.

[87] MARTENS, J. A., JACOBS, P. A., WEITKAMP, J. – Attempts to Rationalize the Distribution of Hydrocracked Products. II. Relatives Rates of Primary Hydrocracking of Long Chain Paraffins in Open Zeolites. *Applied Catalysis*, Vol. 20, pp. 283-303, **1986**.

[88] MATLAB® – Version 6.5 - The Language of Technical Computing, Mathworks, Inc..

[89] McVICKER, G. B., DAAGE, M., TOUVELLE, M. S., HUDSON, C. W., KLEIN, D. P., BAIRD, JR., W. C., COOK, B. R., CHEN, J. G., HANTZER, S., VAUGHAN, D. E. W., ELLIS, E. S., FEELEY, O. C. – Selective Ring Opening of Naphthenic Molecules. *Journal of Catalysis*, Vol. 210, pp. 137-148, **2002.**

[90] MEDEIROS, J. L. de, ARAÚJO, O. de Q. F., SILVA, R. M. C. F. da A Methodology for Diesel Hydrotreating Modeling Based on a Continuous Compositional Framework", AIChE Sixth International Conference of Refinery Processing, Conference Proceedings, Spring National Meeting, March 30 - April 3, 2003, New Orleans, Louisiana, pp.348-358, **2003**.

[91] MEHROTRA, A. K., MONNERY, W. D., SVRCEK, W. Y. – A review of practical calculation methods for the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 117, pp. 344-355, **1996**.

[92] MIKI, Y., SUGIMOTO, Y. – Hydrocracking of polycyclic aromatic compounds. 1. Methylnaphthalenes. *Fuel Processing Technology*, Vol. 43, pp. 137-146, **1995**.

[93] MINDERHOUD, J. K., van VEEN, J. A. R. – First-stage hydrocracking: Process and catalytic aspects. *Fuel Processing Technology*, Vol. 35, pp. 87-110, **1993**.

[94] MOHANTY, S., KUNZRU, D., SARAF, D. N. – Hydrocracking: a review. *Fuel*, Vol. 69, pp. 1467-1473, **1990**.

[95] MOHANTY, S., SARAF, D. N., KUNZRU, D. – Modeling of a hydrocracking reactor. *Fuel Processing Technology*, Vol. 29, pp. 1-17, **1991**.

[96] NANNOOLAL, Y., RAREY, J., RAMJUGERNATH, D., CORDES, W. – Estimation of pure component properties. Part 1: Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contribution and group interactions. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 226, pp. 45-63, **2004**.

[97] NANNOOLAL, Y., RAREY, J., RAMJUGERNATH, D. – Estimation of pure component properties. Part 2: Estimation of critical property data by group contribution. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 252, pp. 1-27, **2007**.

[98] NARASIMHAN, C. S. L., THYBAUT, J. W., MARIN, G. B., JACOBS, P. A., MARTENS, J. A., DENAYER, J. F., BARON, G. V. – Kinetic modeling of pore mouth catalysis in the hydroconversion of n-octane on Pt-H-ZSM-22. *Journal of Catalysis*, Vol. 220, pp. 399-413, **2003.**

[99] NEUROCK, M., NIGAM, A., TRAUTH, D., KLEIN, M. T. – Molecular Representation of Complex Hydrocarbon Feedstocks Through Efficient Characterization and Stochastic Algorithms. *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, No. 24A, pp. 4153-4177, **1994**.

[100] NOMURA, M., AKAGI, K., MURATA, S., MATSUI, H. – Hydrocracking of polycyclic aromatic compounds using zeolite catalysts: Explanation of product distribution based on a computer aided molecular design study on the interation of zeolite and substrates. *Catalysis Today*, Vol. 29, pp. 235-240, **1996**.

[101] OKINO, M. S. e MAVROVOUNIOTIS, M. L. – Simplification of Mathematical Models of Chemical Reaction Systems. *Chemical Reviews*, Vol. 98, No. 2, pp. 391-408, **1998**.

[102] PACHECO, M. A., DASSORI, C. G. – Hydrocracking: An Improved Kinetic Model and Reactor Modeling. *Chem. Eng. Comm.*, Vol. 189, pp. 1684-1704, **2002**.

[103] PITAULT, I., NEVICATO, D., FORISSIER, M., BERNARD, J-R. – Kinetic Model Based on a Molecular Description for Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 49, No. 24A, pp. 4249-4262, **1994**.

[104] POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O'CONNELL, J. P. – The Properties of Gases and Liquids, 5th edition, McGraw-Hill, **2001**.

[105] PSICHOGIOS, D. C., UNGAR, L. H. A hybrid neural network-first principles approach to process modelling. *AIChE Journal*, Vol. 38, No. 10, pp. 1499-1511, **1992**.

[106] QADER, S. A. – Hydrocracking of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons over Silica-Alumina Based Dual Functional Catalysts. *Journal of the Institute of Petroleum*, Vol. 59, No. 568, pp. 178-187, **1973**.

[107] QUANN, R. J., JAFFE, S. B. – Building Useful Models of Complex Reaction Systems in Petroleum Refining. *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, No. 10, pp. 1615-1635, **1996**.

[108] QUANN, R. J., JAFFE, S. B. – Structure-Oriented Lumping: Describing the Chemistry of Complex Hydrocarbon Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 31, No. 11, pp. 2483-2497, **1992**.

[109] RASEEV, S. – Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining. Marcel Dekker, Inc., **2003**.

[110] RAYCHAUDHURI, U., BANERJEE, T. S., GHAR, R. N. – Kinetic Parameters of hydroprocessing reactions in a flow reactor. *Fuel Science and Technology*, Vol. 12, No. 2, pp. 315-333, **1994**.

[111] REKLAITIS, G.V., RAVINDRAN, A., RAGSDELL, K.M., Engineering Optimization, J. Wiley & Sons, **1983**.

[112] RIAZI, M. R., AL-OTAIBI, G. N. – Estimation of viscosity of liquid hydrocarbon systems. *Fuel*, Vol. 80, pp. 27-32, **2001**.

[113] RIAZI, M. R. – Characterization and Properties of Petroleum Fractions. First Edition, ASTM International Standards Worlwide, **2005**.

[114] ROUSSEL, M., LEMBERTON, J.-L., GUISNET, M., CSERI, T., BENAZZI, E. – Mechanisms of n-decane hydrocracking on a sulfided NiW on silica-alumina catalyst. *Journal of Catalysis*, Vol. 218, pp. 427-437, **2003**.

[115] RUSSELL, C. L., KLEIN, M.T. – Catalytic Hydrocracking Reaction Pathways, Kinetics, and Mechanisms of n-Alkylbenzenes. *Energy & Fuels*, Vol. 8, No. 6, pp. 1394-1401, **1994**.

[116] SAEGER, R. B., QUANN, R., KENNEDY, C. R. – Compositional modeling of refinery streams and processes. The 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, September 10-14, 2006.

[117] SÁNCHEZ, S., RODRÍGUEZ, M. A., ANCHEYTA, J. – Kinetic Model for Moderate Hydrocracking of Heavy Oils. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 44, pp. 9409-9413, **2005**.

[118] SANTIKUNAPORN, M., HERRERA, J. E., JONGPATIWUT, S., RESASCO, D. E., ALVAREZ, W. E., SUGHRUE, E. L. – Ring opening of decalin and tetralin on HY and Pt/HY zeolite catalysts. *Journal of Catalysis*. Vol. 228, pp. 100-113, **2004**.

[119] SAPRE, A. V., GATES, B. C. – Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons Catalyzed by Sulfided CoO-MoO_3/γ-$A\ell_2O_3$: Reactivities and Reaction Networks. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, Vol. 20, pp. 68-73, **1981**.

[120] SASTRI, S. R. S. , RAO, K. K. – A new method for predicting saturated liquid viscosity at temperatures above the normal boiling point. *Fluid Phase Equilibria*, Vol 175, pp 311-323, **2000**.

[121] SATO, K., IWATA, Y., MIKI, Y., YONEDA, T., NISHIJIMA A., MIKI, Y., SHIMADA, H. – Hydrocracking of diphenylmethane and tetralin over bifunctional NiW sulfide catalysts supported on three kinds of zeolites. *Catalysis Today*, Vol.45, pp. 367-374, **1998**.

[122] SATO, K., IWATA, Y., MIKI, Y., SHIMADA, H. – Hydrocracking of Tetralin over NiW/USY Zeolite Catalysts: For the Improvement of Heavy-Oil Upgrading Catalysts. *Journal of Catalysis*, Vol.186, pp. 45-56, **1999**.

[123] SAU, M., BASAK, K., MANNA, U., SANTRA, M., VERMA, R. P. – Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions. *Catalysis Today*, Vol. 109, pp112-119, **2005**.

[124] SCHWEITZER, J-M, GALTIER, P., SCHWEICH, D. – A single events kinetic model for the hydrocracking of paraffins in a three-phase reactor. *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, pp. 2441-2452, **1999**.

[125] SKANDER, N., CHITOUR, C. E. – A New Group-Contribution Method for the Estimation of Physical Properties of Hydrocarbons. *Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 57, No. 4, pp. 369-376, **2002**.

[126] SOUVERIJNS, W., MARTENS, J. A., FROMENT, G. F., JACOBS, P. A. – Hydrocracking of Isoheptadecanes on Pt/H-ZSM-22: An Example of Pore Mouth Catalysis. *Journal of Catalysis*, Vol. 174, pp. 177-184, **1998**.

[127] STANGELAND, B. E. – A Kinetic Model for the Prediction of Hydrocracker Yields. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, Vol 13, No. 1, pp. 71-76, **1974**.

[128] STANISLAUS, A., COOPER, B. H. – Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review. *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, Vol 36, No. 1, pp. 75-123, **1994**.

[129] STORK, W. H. J. – Molecules, catalysts and reactors in hydroprocessing of oil fractions. *Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions*, G.F. Froment, B. Delmon and P. Grange, editors, pp. 41-67, **1997**.

[130] SULLIVAN, R. F., EGAN, C. J., LANGLOIS, G. E. – Hydrocracking of Alkylbenzenes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Acidic Catalysts. Evidence for Cyclization of the Side Chains. *Journal of Catalysis*, Vol. 3, pp. 183-195, **1964**.

[131] SVOBODA, G. D., VYNCKIER, E., DEBRABANDERE, B., FROMENT, G. F. – Single-Event Rate Parameters for Paraffin Hydrocracking on a PT/US-Y Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 34, No. 11, pp. 3793-3800, **1995**.

[132] TEETER, R. M. – High-resolution mass spectrometry for type analysis of complex hydrocarbon mixtures. *Mass Spectrometry Reviews*, Vol. 4, pp. 123-145, **1985**.

[133] THERMODYNAMIC TABLES HYDROCARBONS (TRC). Thermodynamic Research Center, The Texas A&M University System, College Station, Texas, **1992**.

[134] THOMPSON, M. L., KRAMER, M. A. – Modeling Chemical Processes Using Prior Knowledge and Neural Networks. *AIChE Journal*, Vol. 40, No. 8, pp. 1328-1340, **1994**.

[135] TRAUTH, D. M., STARK, S. M., PETTI, T. F., NEUROCK, M., YASAR, M., KLEIN, M. T. – Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization and Monte Carlo Modelling. 205th National Meeting, American Chemical Society, March 28 - April 2, Denver, CO, pp. 434-439, **1993**.

[136] VALAVARASU, G., BHASKAR, M., SAIRAM, B., BALARAMAN, K. S., BALU, K. – A Four Lump Kinetic Model for the Simulation of the Hydrocracking Process. *Petroleum Science and Technology*. Vol. 23, pp. 1323-1332, **2005**.

[137] WALAS, S., Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth Publishers, USA, **1985**.

[138] WANG, L., GALA, H. – Hydrocracking Catalyst Technology. 2004 *AIChE Spring National Meeting, Conference Proceedings*, pp 2002-2016, **2004**.

[139] WARD, J. W. – Hydrocracking processes and catalysts. *Fuel Processing Technology*, Vol. 35, pp. 55-85, **1993**.

[140] WEITKAMP, J., JACOBS, P. A., MARTENS, J. A. – Isomerization and Hydrocracking of C_9 through C_{16} n-Alkanes on Pt/HZSM-5 Zeolite. *Applied Catalysis*, Vol. 8, pp. 123-141, **1983**.

[141] WEN, X., QIANG, Y. – A New Group Contribution Method for Estimating Critical Properties of Organic Compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 40, pp. 6245-6250, **2001**.

[142] XIONG, Q. E A. JUTAN. Grey-box Modeling and Control of Chemical Processes. *Chemical Engineering Science*, Vol. 57, pp. 1027-1039. **2002**.

[143] YAN X., DONG, Q., HONG, X. – Reliability Analysis of Group-Contribution Methods in Predicting Critical Temperatures of Organic Compounds. *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 48, pp. 374-380, **2003**.

[144] YANG M-G, NAKAMURA, I., FUJIMOTO, K. – Hydro-thermal cracking of heavy oils and its model compound. *Catalysis Today*, Vol. 43, pp. 273-280, **1998**.

[145] YAWS, C. L. – Chemical Properties Handbook – Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, **1999**.

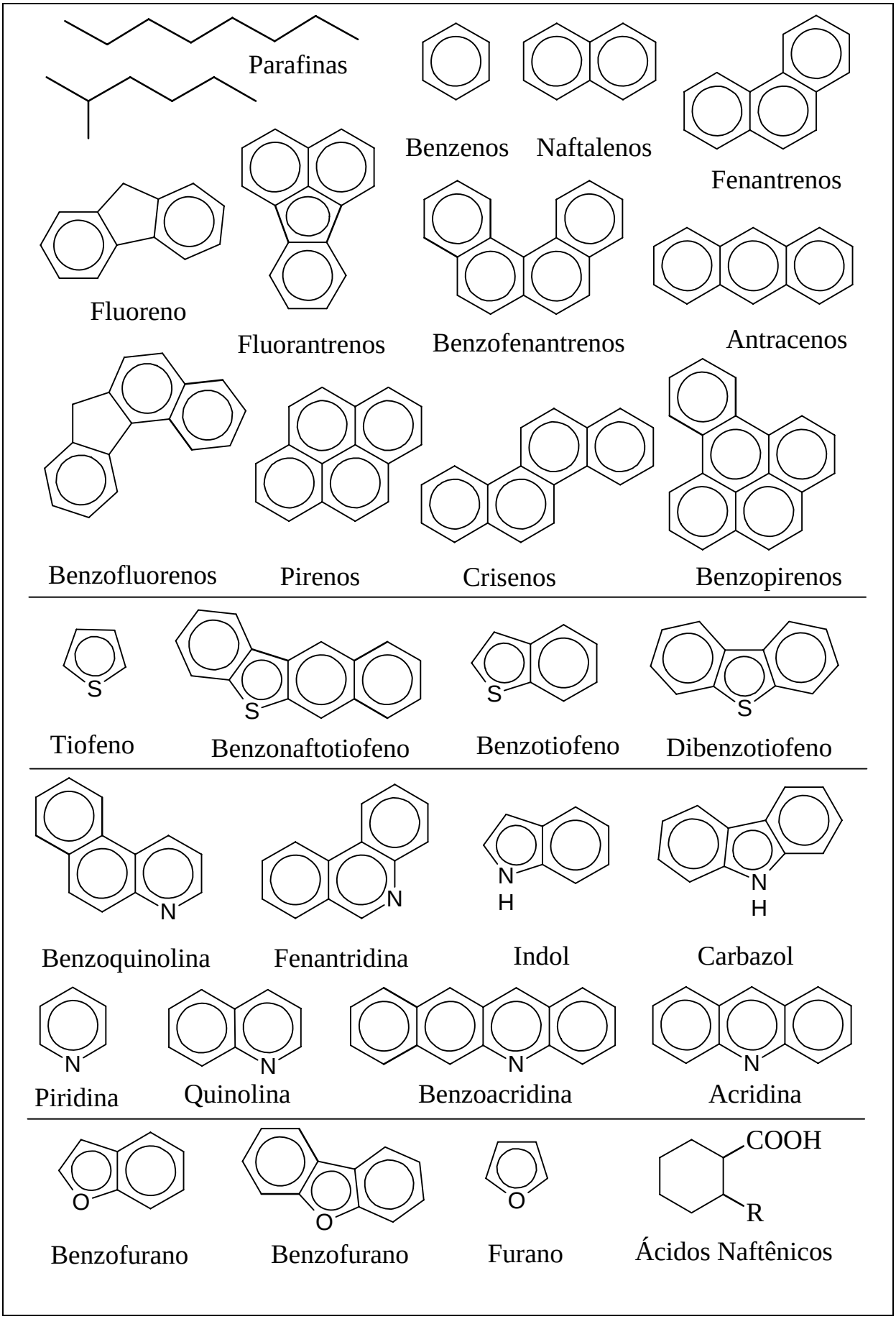
[146] YINGHUA, L., PEISHENG, M., PING, L. – Estimation of liquid viscosity of pure compounds at different temperatures by a corresponding-states group-contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 198, pp. 123-130, **2002**.

[147] ZHUANG, H., ANG, W.J., OHSHIMA, M. E CHIU, M.S., Modeling and Control of a Nonlinear Process Based on the Extended Self-Organizing Map Network. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 41, pp. 2941-2947, **2002**.

ANEXO

I. PRINCIPAIS CONSTITUINTES DAS FRAÇÕES DE PETRÓLEO

Tabela I.1 – Principais Constituintes das Frações de Petróleo



Obs.: Os naftênicos são os compostos provenientes da saturação completa dos aromáticos.

ANEXO

II. MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO JOBACK E REID

Tabela I.1 – Grupos Joback para Modelagem Composicional

CLASSES	Nº	GRUPO	delta T_c $\Delta(T_c)$	delta T_b $\Delta(T_b)$	delta P_c $\Delta(P_c)$
GRUPOS ALIFÁTICOS	1	$-CH_3$	0,0141	23,58	-0,0012
	2	$-CH_2-$	0,0189	22,88	0,0000
	3	>CH–	0,0164	21,74	0,0020
	4	>C<	0,0067	18,25	0,0043
	5	$=CH_2$	0,0113	18,18	-0,0028
	6	=CH–	0,0129	24,96	-0,0006
	7	=C<	0,0117	24,14	0,0011
	8	=C=	0,0026	26,15	0,0028
	9	≡CH	0,0027	9,20	-0,0008
	10	≡C–	0,0020	27,38	0,0016
ANÉIS NAFTÊNICOS	11	$-CH_2-$	0,0100	27,15	0,0025
	12	>CH–	0,0122	21,78	0,0004
	13	>C<	0,0042	21,32	0,0061
ANÉIS AROMÁTICOS	14	=CH–	0,0082	26,73	0,0011
	15	=C<	0,0143	31,01	0,0008
HALOGENADOS	16	–F	0,0111	-0,03	-0,0057
	17	–Cl	0,0105	38,13	-0,0049
	18	–Br	0,0133	66,86	0,0057
	19	–I	0,0068	93,84	-0,0034
OXIGENADOS	20	–OH (álcool)	0,0741	92,88	0,0112
	21	–OH (fenol)	0,0240	76,34	0,0184
	22	–O– (não anel)	0,0168	22,42	0,0015
	23	–O– (anel)	0,0098	31,22	0,0048
	24	>C=O (não anel)	0,0380	76,75	0,0031
	25	>C=O (anel)	0,0284	94,97	0,0028
	26	–HC=O (aldeído)	0,0379	72,24	0,0030
	27	–COOH (ácido)	0,0791	169,09	0,0077
	28	–COO–(éster)	0,0481	81,10	0,0005
	29	=O (demais)	0,0143	-10,50	0,0101
NITROGENADOS	30	$-NH_2$	0,0243	73,23	0,0109
	31	>NH (não anel)	0,0295	50,17	0,0077
	32	>NH (anel)	0,0130	52,82	0,0114
	33	>N– (anel)	0,0169	11,74	0,0074
	34	=N– (não anel)	0,0255	74,60	-0,0099
	35	=N– (anel)	0,0085	57,55	0,0076
	36	=NH	0	0	0
	37	–CN	0,0496	125,66	-0,0101
	38	$-NO_2$	0,0437	152,54	0,0064
SULFURADOS	39	–SH	0,0031	63,56	0,0084
	40	–S–(não anel)	0,0119	68,78	0,0049
	41	–S– (anel)	0,0019	52,10	0,0051

ANEXO

III. Cálculo dos Caracterizadores da Fração de Petróleo

III.1) Construção das Moléculas do Modelo Composicional do HGOPV

Segundo as regras de crescimento molecular sugeridas por Quann e Jaffe (1996), o vetor de frequência de grupos Joback *($\underline{J}(i,X)$)* do *lump* molecular *(i,X)* é definido a partir do seu respectivo ancestral (*i*) pelo seguinte critério:

$$\underline{J}(i,X) = \underline{Jancest}_i + \underline{J}_{CH2}*X + \underline{J}_{subs}(i,X)$$

Onde:

$\underline{Jancest}_i$: vetor de freqüência de grupos Joback do ancestral i.

$\underline{J}_{CH2}$: vetor de contribuição do grupo $-CH_2-$ alifático.

X : vetor com o número de carbonos na ramificação alquílica (R1, R2, R3, R4 ou R5) estimada para os *lumps* moleculares.

$\underline{J}_{subs}(X)$: vetor que substitui os grupos =CH– por =C< em anel aromático e/ou $>CH_2$ por >CH– em anel naftênico em função da adição de X ao vetor $\underline{Jancest}_i$.

Após a definição dos vetores de frequência Joback de cada *lump* molecular, os mesmos são agrupados em uma matriz $\underline{\underline{J}}$ (41 x nº de *lumps* moleculares) que permite o cálculo de diversas propriedades. Para efetuar o cálculo das propriedades, foi necessária a definição de "vetores anotadores" de átomos, dispostos na Tabela III.1.1. Esses anotadores informam a quantidade de um determinado átomo presente em cada um dos grupos de contribuição funcional Joback e possuem dimensão [41 x 1]. São essenciais para o cálculo de propriedades e indicadores de caracterização.

Tabela III.1.1: Vetores "Anotadores de Átomos"

Nome	Descrição	Nome	Descrição
q_H	Hidrogênio Total	q_{CAR}	Carbono Aromático
q_C	Carbono Total	q_{CNAF}	Carbono Naftênico
q_{HAROM}	Hidrogênio Aromático	q_{CPAR}	Carbono Parafínico

Também foram criados vetores denominados "identificadores de *lumps* moleculares". Estes vetores têm dimensão (1 x nº de *lumps* moleculares) e indicam com dígito 1 a presença de uma determinada característica no *lump* ou com dígito 0 a ausência. Estes vetores,

dispostos na Tabela III.1.2, são utilizados para calcular determinadas propriedades do óleo, como os percentuais mássicos e volumétricos de diversos compostos.

Tabela III.1.2: Descrição dos Identificadores de L*umps* Moleculares p/ Classes Químicas

Nome	*Lumps* moleculares
ISAT	Saturados
IPARAF	Parafínicos
IALIF	Alifáticos
I1NAF	Mononaftênicos
I2NAF	Dinaftênicos
I3NAF	Trinaftênicos
I4NAF	Tetranaftênicos
I5NAF	Pentanaftênicos
ITNAF	Naftênicos
I1ARO	Monoaromáticos
I2ARO	Diaromáticos
I3ARO	Triaromáticos
I4ARO	Tetra-aromáticos
I5ARO	Penta-aromáticos
ITARO	Aromáticos
I8HCRIS	8H-Crisênicos
I4HNAF	4H-Naftênicos
INAFTAL	Naftalênicos
IFENANT	Fenantrênicos
IBFLUOR	Benzofluorênicos

Os anotadores de átomos empregados no cálculo das propriedades deste trabalho são descritos a seguir:

Anotador de átomos de hidrogênio:
$q_H=[3\ 2\ 1\ 0\ 2\ 1\ 0\ 0\ 1\ 0\ 2\ 1\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 1\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ 1\ 1\ 0\ 0\ 2\ 1\ 1\ 0\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0]^t$

Anotador de átomos de carbono:
$q_C=[1\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 1\ 1\ 1\ 1\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0]^t$

Anotador de átomos de carbono aromático:
$q_{CAR}=[0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 1\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0]^t$

Anotador de átomos de carbono naftênico:
$q_{CNAF}=[0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 1\ 1\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0]^t$

Anotador de átomos de carbono parafínico:
$q_{CPAR}=[1\ 1\ 1\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0]^t$

Anotador de átomos de hidrogênio aromático:
$q_{HAROM}=[0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0]^t$

III.2) Cálculo dos Caracterizadores da Fração de Petróleo

As definições dos Anotadores de Átomos e os Identificadores de *Lumps* Moleculares permitem calcular as seguintes propriedades:

- Curva de Destilação
- Naftênicos (%mol)
- Aromáticos (%mol)
- Parafinas (%mol)
- Monoaromáticos (%m/m)
- Diaromáticos (%m/m)
- Triaromáticos (%m/m)
- Tetra-aromáticos (%m/m)
- Penta-aromáticos (%m/m)
- Aromáticos totais (%m/m)

Massa de Mistura

A massa de *lump* i na mistura (g/100g de óleo) é: $M_i = \underline{q}^t * \underline{J}(i,x) * C_i$

onde: $\underline{q}$ é o vetor de massas moleculares dos grupos Joback

C_i é o número de moles do *lump i* em 100 g da fração de petróleo.

A massa total da fração de petróleo (g/100g de óleo) é: $MT = \sum_{i=1}^{n_C} M_i$

onde: n_C é o número de *lumps* usados no modelo composicional da fração de petróleo.

Massa Molecular da Mistura

O número de moles totais da fração de petróleo (gmol/100g de óleo) é: $NT = \sum_{i=1}^{n_C} C_i$

A massa molecular da fração de petróleo: $MM = \frac{MT}{NT}$

Carbonos Aromáticos, Naftênicos e Parafínicos (%m)

Os percentuais mássicos de carbono aromático, naftênico e parafínico são definidos como:

$$PER_CAR = \frac{\underline{q}^t_{CAR} * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i}{\underline{q}^t_{CAR} * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i + \underline{q}^t_{CNAF} * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i + \underline{q}^t_{CPAR} * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i} * 100$$

$$PER_CNAF = \frac{\underline{q}^t_{CNAF} * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i}{\underline{q}^t_{CAR} * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i + \underline{q}^t_{CNAF} * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i + \underline{q}^t_{CPAR} * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i} * 100$$

$$PER_CPAR = \frac{\underline{q}^t_{CPAR} * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i}{\underline{q}^t_{CAR} * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i + \underline{q}^t_{CNAF} * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i + \underline{q}^t_{CPAR} * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i} * 100$$

Hidrogênio Aromático (%m)

O percentual mássico de hidrogênio aromático é definido como:

$$PER_HAROM = \frac{q^t_{HAROM} * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i}{q^t_H * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i} * 100$$

Naftalenos (%m)

O percentual mássico de naftalenos é definido como: $PER_NAFT = \frac{\underline{M} * INAFTAL}{MT} * 100$

Benzofluorenos (%m)

O percentual mássico de benzofluorenos é definido como: $PER_BFLUOR = \frac{\underline{M} * IBFLUOR}{MT} * 100$

Crisenos (%m)

O percentual mássico de crisenos é definido como: $PER_CRIS = \frac{\underline{M} * I4ARO}{MT} * 100$

Fenantrenos (%m)

O percentual mássico de Fenantrenos é definido como: $PER_FENANT = \frac{\underline{M} * IFENANT}{MT} * 100$

Relação Molar C/H

A relação molar C/H é: $RCHMOL = \frac{q^t_C * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i}{q^t_H * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i}$

Relação Mássica C/H

A Relação mássica C/H é: $RCH = \frac{q_C^t * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i}{q_H^t * \sum_{i=1}^{n_C} \underline{J}(i,x) * C_i} * 12$

Saturados (%v)

O percentual volumétrico de saturados é: $PER_SAT = \frac{\underline{V}^t * \underline{ISAT}}{VT} * 100$

Parafinas (%v)

O percentual volumétrico de parafinas é: $PER_PARAF = \frac{\underline{V}^t * \underline{IPARAF}}{VT} * 100$

Mononaftênicos (%v)

O percentual volumétrico de mononaftênicos é: $PER_1NAF = \frac{\underline{V}^t * \underline{I1NAF}}{VT} * 100$

Dinaftênicos (%v)

O percentual volumétrico de dinaftênicos é: $PER_2NAF = \frac{\underline{V}^t * \underline{I2NAF}}{VT} * 100$

Trinaftênicos (%v)

O percentual volumétrico de trinaftênicos é: $PER_3NAF = \frac{\underline{V}^t * \underline{I3NAF}}{VT} * 100$

Monoaromáticos (%v)

O percentual volumétrico de monoaromáticos é: $PER_1ARO = \frac{\underline{V}^t * \underline{I1ARO}}{VT} * 100$

Diaromáticos (%v)

O percentual volumétrico de diaromáticos é: $PER_2ARO = \frac{\underline{V}^t * \underline{I2ARO}}{VT} * 100$

Triaromáticos (%v)

O percentual volumétrico de triaromáticos é: $PER_3ARO = \frac{\underline{V}^t * \underline{I3ARO}}{VT} * 100$

Tetra-aromáticos (%v)

O percentual volumétrico de tetra-aromáticos é: $PER_4ARO = \frac{\underline{V}^t * \underline{I4ARO}}{VT} * 100$

Aromáticos Totais (%v)

O percentual volumétrico de aromáticos totais é: $PER_TARO = \frac{\underline{V}^t * \underline{ITARO}}{VT} * 100$

Curva de Destilação Simulada (CDSM)

A curva de destilação simulada relaciona a fração mássica destilada da fração de petróleo com a temperatura. Para sua determinação, são consideradas as seguintes definições:

$\underline{T_D}$: vetor (n_d x 1) de temperaturas da CDSM, onde n_d é o número de pontos da curva.

$\underline{\underline{XD}}$: matriz [$n_d$ x n_{cL}] com comprimentos de cadeia lateral X dos *lumps* moleculares (n_{cL} = número de *lumps* moleculares) com temperaturas de ebulição dadas em $\underline{T_D}$.

Cada componente X_{Dk} da matriz pode ser determinado resolvendo-se a equação:

$$T_{eb}(i, X_{Dk}) - T_{Dk} = 0 \text{, com } k=2..n_d-1$$

onde $T_{eb}(i,X_{Dk})$ é a temperatura de ebulição do composto i que possui comprimento de cadeia lateral $X=X_{Dk}$.

As temperaturas referentes a 0 e 100% de vaporização do óleo foram calculadas por:

$$T_{MIN} = \underset{\{i\}}{MIN} \{T_{eb}(i, X = 0)\}$$

$$T_{MAX} = \underset{\{i\}}{MAX} \{T_{eb}(i, X = X_i^{MAX})\}$$

Seja $\underline{\underline{MD}}$ a matriz [n_d x n_{cL}] de massas destiladas para cada intervalo de temperatura. As massas MD_{ki} da matriz podem ser calculadas por:

$$MD_{ki} = \underline{q}^t * \underline{J}(i, X_{Dk}) * C_i$$

onde: $\underline{q}$ é o vetor de massas moleculares dos grupos e C_i é o número de moles do *lump i* em 100 g de óleo.

Para cada temperatura de interesse, a fração destilada foi calculada por:

$$SD_k = \frac{\sum_i^{n_C} MD_{ki}}{MT}$$

Onde: SD_k é a fração mássica destilada até a temperatura T_k.

MD_{ki} é a massa do *lump i* destilada até a temperatura T_k.

Depois de calculadas as quantidades destiladas em % mássica da fração de petróleo para algumas temperaturas, realiza-se uma interpolação com o objetivo de determinar a temperatura para as quais se dispõe dos dados experimentais: pontos de destilação de 0,5% (Ponto Inicial de Ebulição - PIE), 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95% e 99,5% (Ponto Final de Ebulição - PFE) da fração de petróleo.

ANEXO

IV. VALORES EXPERIMENTAIS E CALCULADOS DAS PROPRIEDADES TB, TC E PC PELOS MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS JR, CG, MG E WJ

Legenda:

J1, J2, J3, J4, J11, J12, J14 E J15 são os grupos JR.

TBJR = Temperatura normal de ebulição calculada pelo método JR, K.

TBMG = Temperatura normal de ebulição calculada pelo método MG, K.

TBCG = Temperatura normal de ebulição calculada pelo método CG, K.

TBEXP = Valor experimental da temperatura de ebulição (Fonte: TRC), K.

PCJR = Pressão crítica calculada pelo método JR, bar.

PCMG = Pressão crítica calculada pelo método MG, bar.

PCCG = Pressão crítica calculada pelo método CG, bar.

PCWJ = Pressão crítica calculada pelo método WJ, bar.

PCEXP = Valor experimental da pressão crítica (Fonte: TRC), bar.

TCJR = Temperatura crítica calculada pelo método JR, K.

TCMG= Temperatura crítica calculada pelo método MG, K.

TCCG = Temperatura crítica calculada pelo método CG, K.

TCWJ = Temperatura crítica calculada pelo método WJ, K.

TCEXP = Valor experimental da temperatura crítica (Fonte: TRC), K.

Compostos	J1	J2	J3	J4	J11	J12	J14	J15	TBJR	TBMG	TBCG	TBEXP	PCJR	PCMG	PCCG	PCWJ	PCEXP	TCJR	TCMG	TCCG	TCWJ	TCEXP
etil-benzeno	1	1	0	0	0	0	5	1	409,1	417,4	411,3	---	36,5	36,2	36,0	37,8	---	618,6	623,4	620,1	633,0	---
butil-metil-benzenos	2	2	1	0	0	0	5	1	477,3	473,1	468,5	---	26,7	26,4	25,9	26,3	---	683,9	674,7	667,6	676,7	---
isobutil-metil-benzenos	3	1	1	0	0	0	4	2	482,3	469,1	468,5	---	26,3	26,2	25,5	26,0	---	690,2	671,3	669,6	671,1	---
metil-metilbutil-benzenos	3	2	1	0	0	0	4	2	505,2	472,0	485,3	---	23,9	23,7	20,7	22,9	---	710,1	667,1	677,8	664,3	---
butil-dimetil-toluenos	3	3	0	0	0	0	3	3	510,6	495,8	497,4	---	23,4	23,3	23,1	24,1	---	712,2	689,2	695,9	697,7	---
isopropil-metil-benzenos	3	0	1	0	0	0	4	2	459,4	451,2	451,1	449,9	29,1	29,3	28,3	29,0	---	670,2	659,0	651,3	657,0	---
propil-metil-benzenos	2	2	0	0	0	0	4	2	459,9	464,6	458,9	456,6	28,8	28,7	28,4	29,9	---	665,8	664,0	661,9	676,5	---
tridecil-benzeno	1	12	0	0	0	0	5	1	660,8	593,3	586,5	614,5	13,6	15,1	13,6	13,9	11,9	844,9	782,4	767,1	765,3	784,7
dodecil-benzeno	1	11	0	0	0	0	5	1	637,9	581,9	575,5	600,8	14,6	15,9	14,5	14,9	13,0	823,4	771,7	757,7	758,5	774,8
undecil-benzeno	1	10	0	0	0	0	5	1	615,0	570,0	563,9	586,4	15,8	16,8	15,6	16,0	14,3	802,3	760,5	747,8	751,1	764,2
decil-benzeno	1	9	0	0	0	0	5	1	592,2	557,4	551,6	571,0	17,0	17,8	16,8	17,2	15,7	781,5	748,7	737,3	743,0	752,8
octil-benzeno	1	7	0	0	0	0	5	1	546,4	529,7	524,5	537,6	20,1	20,4	19,7	20,2	19,0	740,4	723,2	714,4	724,3	726,9
heptil-benzeno	1	6	0	0	0	0	5	1	523,5	514,5	509,5	519,3	21,9	22,0	21,5	22,0	21,1	720,1	709,3	701,7	713,4	712,3
hexil-benzeno	1	5	0	0	0	0	5	1	500,6	498,2	493,3	499,3	24,1	23,9	23,6	24,2	23,3	699,9	694,5	688,0	701,2	696,3
pentil-benzeno	1	4	0	0	0	0	5	1	477,8	480,6	475,7	478,6	26,5	26,2	26,0	26,7	---	679,7	678,6	673,3	687,4	---
isobutil-benzeno	2	1	1	0	0	0	5	1	454,4	453,2	445,9	445,9	29,6	29,0	28,6	29,1	---	663,9	656,8	648,3	659,8	---
butil-benzeno	1	3	0	0	0	0	5	1	454,9	461,4	456,4	456,4	29,3	28,9	28,7	29,7	---	659,5	661,7	657,2	671,8	---
propil-benzeno	1	2	0	0	0	0	5	1	432,0	440,5	435,1	432,4	32,6	32,1	32,0	33,3	32,0	639,1	643,3	639,6	653,9	638,3
dimetil-benzenos	2	0	0	0	0	0	4	2	414,1	419,2	415,9	413,8	35,9	36,7	36,3	38,0	35,9	625,1	628,3	624,1	635,8	621,2
trimetil-benzenos	3	0	0	0	0	0	3	3	442,0	435,4	441,9	443,2	31,5	31,6	31,9	32,9	---	652,0	638,9	648,3	646,3	---
tolueno	1	0	0	0	0	0	5	1	386,2	389,2	386,1	383,8	41,1	42,2	41,8	43,3	41,1	597,8	604,1	596,2	604,6	591,8
benzeno	0	0	0	0	0	0	6	0	358,4	359,0	351,3	353,3	47,7	49,0	48,6	50,7	49,0	569,7	578,5	563,2	573,2	562,2
etil-ciclohexano	1	1	0	0	5	1	0	0	402,0	408,2	405,5	---	31,5	31,0	30,8	30,5	---	602,9	609,8	613,8	603,7	---
butil-metil-ciclohexanos	2	2	1	0	5	1	0	0	470,2	466,0	464,1	---	23,5	23,5	22,8	22,4	---	669,2	663,9	662,8	653,9	---
isobutil-metil-metilbutil-ciclohexanos	5	3	2	0	3	3	0	0	574,8	535,1	527,0	---	14,8	16,1	15,4	14,9	---	765,1	729,9	722,7	703,7	---
metil-metilbutil-ciclohexanos	3	2	1	0	4	2	0	0	488,4	479,3	475,8	---	20,9	21,2	20,8	20,4	---	684,6	674,7	672,9	662,7	---
etilpropil-metil-ciclohexanos	3	2	1	0	4	2	0	0	488,4	459,9	454,0	---	20,9	22,9	22,6	22,1	---	684,6	655,8	654,2	645,4	---
dimetil-hexanos	4	2	2	0	0	0	0	0	381,6	375,6	382,3	384,5	25,8	25,6	25,4	23,8	---	552,6	550,5	553,4	537,3	---
etilpropil-metil-ciclohexanos	3	1	1	0	4	2	0	0	465,5	459,9	454,0	---	22,8	22,9	22,6	22,1	---	664,2	656,8	654,2	645,4	---
isopropil-ciclohexano	2	0	1	0	5	1	0	0	424,4	427,9	417,9	427,9	28,6	28,4	27,5	27,2	---	628,2	621,1	623,8	620,8	---
hexadecil-ciclopentano	1	15	0	0	4	1	0	0	695,2	609,0	604,5	639,2	10,7	12,9	11,1	11,1	9,2	869,8	792,2	778,4	762,6	794,7
pentadecil-ciclopentano	1	14	0	0	4	1	0	0	672,3	598,5	594,5	626,2	11,4	13,4	11,8	11,8	10,0	846,9	782,0	769,5	756,0	785,7
tetradecil-ciclopentano	1	13	0	0	4	1	0	0	649,4	587,4	584,0	613,2	12,2	14,0	12,6	12,6	10,9	824,4	771,2	760,3	749,0	776,0
tridecil-ciclopentano	1	12	0	0	4	1	0	0	626,5	575,8	572,8	599,1	13,1	14,7	13,4	13,4	11,8	802,3	760,0	750,5	741,3	765,6

Compostos	J1	J2	J3	J4	J11	J12	J14	J15	TBJR	TBMG	TBCG	TBEXP	PCJR	PCMG	PCCG	PCWJ	PCEXP	TCJR	TCMG	TCCG	TCWJ	TCEXP
decil-ciclopentano	1	9	0	0	4	1	0	0	557,9	536,6	535,3	552,5	16,3	17,2	16,6	16,4	15,3	737,7	722,6	717,6	713,8	729,1
octil-ciclopentano	1	7	0	0	4	1	0	0	512,1	506,1	505,8	516,7	19,1	19,6	19,4	19,2	18,3	695,6	693,8	691,7	690,3	699,5
heptil-ciclopentano	1	6	0	0	4	1	0	0	489,2	489,2	489,3	497,1	20,9	21,0	21,1	20,8	20,1	674,7	677,9	677,3	676,4	682,6
hexil-ciclopentano	1	5	0	0	4	1	0	0	466,4	470,8	471,3	476,1	22,8	22,8	23,1	22,6	22,2	653,8	660,8	661,6	660,7	664,1
metil-ciclopentano	1	0	0	0	4	1	0	0	352,0	340,4	343,7	345,0	38,4	38,4	38,5	37,3	37,8	546,9	538,3	533,3	526,4	532,8
propil-ciclopentano	1	2	0	0	4	1	0	0	397,7	404,3	405,4	404,1	30,7	30,1	31,3	30,2	30,2	590,4	600,6	604,2	597,9	596,2
metil-ciclohexano	1	0	0	0	5	1	0	0	379,1	376,9	376,2	374,1	35,2	35,1	33,5	33,7	34,7	581,6	577,2	575,8	569,3	572,2
ciclohexano	0	0	0	0	6	0	0	0	360,9	355,5	356,8	353,9	41,3	41,3	37,7	38,9	40,7	565,4	560,5	558,2	549,7	553,5
hexil-ciclohexano	1	5	0	0	5	1	0	0	493,5	491,8	489,4	---	21,3	21,5	20,8	20,9	20,1	685,8	684,6	683,8	680,1	687,7
dimetil-naftalenos	2	0	0	0	0	0	6	4	529,6	535,2	520,4	---	30,1	31,9	29,5	33,2	---	761,1	776,8	764,6	788,0	---
fenil-tolueno	1	0	0	0	0	0	9	3	555,2	549,1	533,2	---	30,2	36,4	28,6	31,0	---	801,0	835,6	772,3	799,3	---
metil-naftaleno	1	0	0	0	0	0	7	3	501,7	526,7	503,1	516,0	34,1	35,5	33,4	38,2	---	736,4	762,2	752,2	791,6	---
metil-metilbutil-naftalenos	3	2	1	0	0	0	6	4	620,7	586,6	567,2	---	20,7	21,2	19,8	21,8	---	840,3	822,1	796,2	808,6	---
dimetil-metilbutil-naftalenos	4	2	1	0	0	0	5	5	648,5	595,4	580,0	---	18,7	19,7	18,1	19,8	---	865,2	831,3	805,9	809,6	---
decil-naftaleno	1	9	0	0	0	0	7	3	707,6	632,5	612,0	654,2	15,1	16,5	14,7	15,8	---	910,0	846,3	825,5	829,7	---
nonil-naftaleno	1	8	0	0	0	0	7	3	684,8	623,0	602,3	640,7	16,3	17,5	15,8	17,0	---	889,6	838,3	818,8	826,5	---
octil-naftaleno	1	7	0	0	0	0	7	3	661,9	613,1	592,2	626,7	17,6	18,6	17,0	18,6	---	869,5	829,9	811,7	823,2	---
hexil-naftaleno	1	5	0	0	0	0	7	3	616,1	591,9	570,2	595,7	20,8	21,5	20,0	22,0	---	830,4	812,2	796,8	815,9	---
pentil-naftaleno	1	4	0	0	0	0	7	3	593,2	580,5	558,3	579,2	22,7	23,3	21,8	24,2	---	811,3	802,8	788,9	811,9	---
butil-naftaleno	1	3	0	0	0	0	7	3	570,4	568,5	545,7	562,3	25,0	25,4	23,9	26,7	---	792,3	793,0	780,6	807,7	---
isopropil-naftaleno	2	0	1	0	0	0	7	3	547,0	547,0	526,8	541,1	27,8	28,5	26,3	29,4	---	778,3	779,9	766,1	790,5	---
propil-naftaleno	1	2	0	0	0	0	7	3	547,5	555,8	532,2	546,3	27,6	27,9	26,4	29,8	---	773,6	782,8	771,9	803,2	---
etil-naftaleno	1	1	0	0	0	0	7	3	524,6	542,3	517,7	531,3	30,6	31,0	29,3	33,6	31,0	755,0	772,2	762,7	798,5	774,0
naftaleno	0	0	0	0	0	0	8	2	473,9	517,8	484,2	491,1	39,0	40,0	38,2	44,8	40,5	711,5	746,6	739,0	796,3	748,4
biciclohexil	0	0	0	0	10	2	0	0	513,1	509,3	486,7	---	26,0	25,6	23,4	24,6	---	745,1	727,0	688,2	723,9	---
metil-4H-naftaleno	1	0	0	0	3	1	4	2	493,8	494,7	475,1	---	30,8	31,3	29,4	32,0	---	722,1	722,2	692,0	731,4	---
metil-metilbutil-4H-naftaleno	3	2	1	0	4	0	2	4	622,3	561,1	553,6	---	19,4	19,4	17,9	19,3	---	838,1	783,4	757,1	765,1	---
isobutil-dimetil-4H-naftaleno	4	1	1	0	3	1	2	4	617,7	558,2	547,2	---	18,8	19,0	17,8	19,2	---	833,4	779,2	752,0	761,1	---
dimetil-4H-naftaleno	2	0	0	0	3	1	3	3	521,6	504,5	494,9	---	27,3	28,4	26,2	28,2	---	747,2	739,5	709,0	731,9	---
4H-etilmetilhexil-dimetil-4H-naftaleno	5	4	2	0	3	1	2	4	731,6	610,9	599,6	---	13,0	14,5	12,5	13,2	---	936,1	824,8	793,1	786,5	---
isobutil-dimetil-metilbutil-4H-naftaleno	6	3	2	0	2	2	2	4	727,0	608,5	597,6	---	12,7	14,2	12,7	13,1	---	931,3	825,0	794,1	783,5	---
isobutil-dimetil-4H-naftaleno	4	1	1	0	2	2	3	3	608,0	558,2	547,2	---	18,5	19,0	17,8	19,2	---	822,7	779,2	752,0	761,1	---
isobutil-dimetil-naftaleno	4	1	1	0	0	0	5	5	625,6	582,6	567,2	---	20,4	21,1	19,5	21,6	---	846,2	822,4	797,2	803,1	---
ciclohexil-benzeno	0	0	0	0	5	1	5	1	520,2	512,1	493,7	---	29,7	28,8	27,5	28,6	---	761,0	744,0	699,1	742,8	---

Compostos	J1	J2	J3	J4	J11	J12	J14	J15	TBJR	TBMG	TBCG	TBEXP	PCJR	PCMG	PCCG	PCWJ	PCEXP	TCJR	TCMG	TCCG	TCWJ	TCEXP
4H-naftaleno	0	0	0	0	4	0	4	2	475,5	482,3	463,4	---	35,7	36,3	32,9	36,7	---	708,1	713,5	683,0	728,3	---
metil-10H-naftaleno	1	0	0	0	7	3	0	0	477,0	477,8	461,1	---	26,4	27,0	25,8	26,4	---	695,4	682,0	667,8	690,8	---
metil-metilbutil-10H-naftaleno	3	2	1	0	6	4	0	0	586,3	548,0	532,0	---	16,6	17,9	17,0	16,9	---	792,3	748,6	732,1	736,0	---
dimetil-10H-naftaleno	2	0	0	0	6	4	0	0	495,2	490,4	473,0	---	23,2	24,0	23,4	23,7	---	710,0	692,1	677,6	697,0	---
isobutil-dimetil-metilbutil-10H-naftalenos	6	3	2	0	4	6	0	0	690,9	598,0	579,0	---	11,2	13,5	12,2	11,8	---	887,2	796,3	775,1	761,1	---
4H-etilmetilhexil-dimetil-10H-naftaleno	5	4	2	0	5	5	0	0	695,6	599,7	582,6	---	11,4	13,7	12,0	11,9	---	892,1	796,1	772,9	763,2	---
dimetil-metilpropilhexil-10H-naftalenos	4	5	2	0	6	4	0	0	700,2	602,9	588,0	---	11,7	13,9	12,1	11,9	---	896,9	800,0	777,5	767,4	---
10H-dimetil-metilbutil-10H-naftaleno	4	2	1	0	5	5	0	0	604,5	557,3	540,4	---	15,0	16,6	15,8	15,6	---	807,3	756,1	739,1	739,5	---
10H-isobutil-dimetil-10H-naftaleno	4	1	1	0	5	5	0	0	581,6	543,8	524,8	---	16,2	17,6	16,9	16,7	---	787,5	743,7	726,3	730,4	---
dimetilpentil-10H-naftaleno	3	4	0	0	5	5	0	0	604,9	562,4	545,5	---	14,9	16,5	15,8	15,7	---	803,9	758,9	742,9	746,4	---
metilpentil-10H-naftaleno	2	4	0	0	6	4	0	0	586,7	553,4	537,3	---	16,5	17,8	17,0	17,0	---	788,6	751,4	736,2	743,2	---
propil-ciclohexano	1	2	0	0	5	1	0	0	424,9	432,2	429,9	429,9	28,4	27,9	27,7	27,5	27,1	623,8	630,9	634,0	627,2	625,6
10H-naftaleno	0	0	0	0	8	2	0	0	458,8	464,4	448,5	---	30,3	30,7	28,6	29,7	---	680,8	671,5	657,4	684,1	---
fenil-naftaleno	1	0	0	0	0	0	11	5	670,7	621,0	598,4	---	25,7	31,6	23,8	26,2	---	927,9	908,0	847,8	882,2	---
dimetil-fenantreno	2	0	0	0	0	0	8	6	645,1	597,0	588,9	636,4	25,6	25,0	22,3	27,3	---	889,7	844,1	841,8	856,7	---
dimetil-metilbutil-fenantreno	4	2	1	0	0	0	7	7	764,0	640,9	635,0	---	16,5	17,4	14,9	17,2	---	991,1	884,6	871,6	856,3	---
trimetil-fenantreno	3	0	0	0	0	0	7	7	672,9	604,8	600,4	652,2	22,9	23,1	20,2	24,5	---	913,2	859,2	849,4	853,7	---
metil-benzofluoreno	1	0	0	0	1	0	9	7	706,4	645,2	618,3	---	25,4	30,4	23,9	27,4	---	959,9	930,3	874,1	929,0	---
propil-dimetil-fenantreno	3	2	0	0	0	0	7	7	718,7	624,0	617,5	---	19,2	19,2	16,9	20,3	---	949,6	862,6	858,7	855,2	---
etilpentil-dimetil-fenantreno	4	4	1	0	0	0	7	7	809,8	663,8	640,8	---	14,2	14,9	12,6	14,0	---	1030,7	898,8	857,2	859,7	---
metil-fenantreno	1	0	0	0	0	0	9	5	617,2	599,8	579,0	628,3	28,7	26,5	25,4	31,2	26,0	866,4	859,5	836,0	876,3	887,8
etil-fenantreno	1	1	0	0	0	0	9	5	640,1	611,1	589,2	---	26,0	23,8	22,7	27,9	24,0	883,8	866,1	842,7	877,0	891,0
fenantreno	0	0	0	0	0	0	10	4	589,3	591,8	566,1	611,6	32,4	29,1	28,5	35,4	28,7	843,2	844,4	827,8	881,9	873,0
fenil-naftaleno	0	0	0	0	0	0	12	4	642,8	615,3	586,8	---	28,8	35,2	26,6	29,4	---	905,4	899,8	840,1	889,0	---
fenil-4H-naftaleno	1	0	0	0	3	1	8	4	662,7	600,7	581,3	---	23,5	28,1	21,4	23,3	---	914,4	887,6	814,7	842,6	---
dimetil-4H-fenantreno	2	0	0	0	3	1	5	5	637,1	604,2	571,3	---	23,4	24,2	22,0	25,3	---	876,3	848,4	808,6	855,6	---
dimetil-metilbutil-4H-fenantreno	4	2	1	0	4	0	3	7	765,7	647,1	623,8	---	15,5	16,5	14,4	16,2	---	989,4	885,8	845,7	856,5	---
isobutil-trimetil-4H-fenantreno	5	1	1	0	3	1	3	7	761,0	644,4	619,2	---	15,1	16,2	14,3	16,2	---	984,8	883,1	842,6	852,9	---
dimetil-4H-fenantreno	2	0	0	0	4	0	4	6	646,7	602,9	577,1	---	23,8	25,0	21,8	25,2	---	886,7	853,7	813,3	853,9	---
trimetil-4H-fenantreno	3	0	0	0	3	1	4	6	665,0	611,7	583,9	---	21,1	22,4	20,0	22,8	---	900,1	863,3	817,7	853,0	---
metil-4H-benznofluoreno	1	0	0	0	4	1	6	6	698,4	627,0	602,8	---	23,2	27,2	21,5	24,5	---	946,7	911,9	845,8	890,8	---
propil-dimetil-4H-fenantreno	3	2	0	0	2	2	5	5	701,1	632,3	600,7	---	17,5	18,8	17,2	19,1	---	926,7	871,0	826,1	857,6	---
etilpentil-dimetil-4H-fenantreno	4	4	1	0	2	2	5	5	792,1	663,4	633,9	---	13,1	15,0	13,0	14,0	---	1008,6	896,3	848,7	859,2	---
4H-fenantreno	0	0	0	0	4	0	6	4	591,0	599,5	550,2	590,2	29,9	28,5	27,0	32,4	---	839,7	852,0	794,1	879,3	---

Compostos	J1	J2	J3	J4	J11	J12	J14	J15	TBJR	TBMG	TBCG	TBEXP	PCJR	PCMG	PCCG	PCWJ	PCEXP	TCJR	TCMG	TCCG	TCWJ	TCEXP
fenil-10H-naftaleno	1	0	0	0	6	4	5	1	636,3	580,9	553,7	---	20,2	20,8	19,9	20,0	---	878,6	806,9	757,7	800,8	---
dimetil-8H-fenantreno	2	0	0	0	7	1	1	5	638,8	580,7	558,0	---	21,8	22,7	19,7	22,4	---	873,5	827,6	772,4	812,4	---
dimetil-metilbutil-8H-fenantreno	4	2	1	0	5	3	2	4	738,4	617,9	602,4	---	14,1	15,4	13,9	14,6	---	956,5	831,3	799,7	810,7	---
isobutil-trimetil-8H-fenantreno	5	1	1	0	5	3	1	5	743,4	624,5	601,1	---	13,9	15,8	13,8	14,7	---	962,3	862,5	806,7	819,4	---
dimetil-8H-fenantreno	2	0	0	0	5	3	3	3	619,5	566,8	549,9	---	21,1	22,7	20,9	21,8	---	852,5	797,4	756,7	792,9	---
trimetil-8H-fenantreno	3	0	0	0	6	2	1	5	657,0	588,8	566,9	---	19,4	20,6	18,2	20,3	---	887,1	833,0	777,0	811,7	---
metil-10H-benzofluoreno	1	0	0	0	6	5	4	2	662,3	597,4	565,4	---	19,6	21,4	20,6	20,7	---	901,1	820,6	774,7	833,2	---
propil-dimetil-8H-fenantreno	3	2	0	0	6	2	1	5	702,7	611,8	589,2	---	16,5	17,9	15,6	17,3	---	924,6	852,2	793,6	821,5	---
etilpentil-dimetil-8H-fenantreno	4	4	1	0	6	2	1	5	793,8	645,6	624,2	---	12,4	14,5	12,0	12,9	---	1007,5	879,6	820,3	829,6	---
8H-fenantreno	0	0	0	0	6	2	4	2	573,4	550,3	524,5	568,2	26,7	27,7	25,4	27,0	---	815,1	777,3	738,3	795,4	---
ciclohexil-10H-naftaleno	1	0	0	0	11	5	0	0	629,1	578,9	548,5	---	18,1	19,1	17,4	17,9	---	863,8	794,1	749,9	785,4	---
dimetil-14H-fenantreno	2	0	0	0	8	6	0	0	593,0	556,3	529,8	---	18,3	19,9	18,9	19,1	---	816,7	761,3	735,6	764,9	---
isobutil-trimetil-14H-fenantreno	5	1	1	0	6	8	0	0	697,7	604,6	577,3	---	12,1	14,5	13,3	13,0	---	907,5	806,7	777,8	783,3	---
dimetil-metilbutil-14H-fenantreno	4	2	1	0	7	7	0	0	702,3	607,8	582,9	---	12,4	14,7	13,3	13,1	---	912,2	810,4	782,2	787,4	---
trimetil-14H-fenantreno	3	0	0	0	7	7	0	0	611,3	565,2	538,4	---	16,4	18,2	17,4	17,5	---	830,8	768,5	742,4	766,8	---
metil-16H-benzofluoreno	1	0	0	0	10	7	0	0	645,5	586,9	555,0	---	17,4	19,3	18,4	18,2	---	876,2	795,1	760,8	804,8	---
propil-dimetil-14H-fenantreno	3	2	0	0	7	7	0	0	657,0	590,6	564,5	---	14,1	16,2	15,3	15,1	---	869,3	793,5	767,8	782,0	---
etilpentil-dimetil-14H-fenantreno	4	4	1	0	7	7	0	0	748,1	627,6	627,6	---	10,9	13,4	13,4	11,5	---	953,1	828,2	828,2	797,3	---
trimetil-criseno	3	0	0	0	0	0	9	9	788,4	642,5	637,3	---	19,9	21,5	16,7	20,4	---	1037	916,8	877,6	888,0	---
trimetil-pireno	3	0	0	0	0	0	7	9	734,9	622,3	625,7	---	21,9	20,7	18,4	23,5	---	977,0	877,4	879,2	881,2	---
criseno	0	0	0	0	0	0	12	6	704,8	631,6	611,1	714,2	27,4	27,1	23,2	28,0	---	968,4	910,8	861,2	915,9	---
pireno	0	0	0	0	0	0	10	6	651,4	610,3	597,9	668,0	30,7	25,8	26,0	33,6	---	907,5	870,3	863,0	913,2	---
metil-pireno	1	0	0	0	0	0	9	7	679,2	567,3	594,1	683,2	27,3	26,6	22,2	27,3	---	930,3	849,3	840,1	831,8	---
trimetil-4H-criseno	3	0	0	0	3	1	6	8	780,4	643,4	634,8	---	18,4	19,9	16,4	19,0	---	1024,4	915,4	875,0	879,6	---
trimetil-2H-pireno	3	0	0	0	1	1	6	8	726,1	625,4	617,3	---	20,8	20,3	18,5	22,7	---	965,5	877,9	865,7	880,0	---
etilpropil-dimetil-2H-Pireno	4	2	1	0	1	1	6	8	817,2	612,8	623,8	---	15,2	16,9	13,0	15,1	---	1044,8	883,5	828,1	816,7	---
trimetil-8H-criseno	3	0	0	0	7	1	2	8	782,1	652,0	616,5	---	17,3	18,4	16,6	18,0	---	1022,1	890,4	841,6	882,0	---
trimetil-6H-pireno	3	0	0	0	3	3	4	6	708,5	635,0	600,4	---	18,9	19,8	18,9	21,4	---	942,4	880,7	834,4	882,9	---
etilpropil-dimetil-6H-pireno	4	2	1	0	3	3	4	6	799,6	617,4	618,5	---	14,0	15,9	13,1	14,3	---	1022,6	880,9	822,6	815,4	---
trimetil-12H-criseno	3	0	0	0	8	4	1	5	754,8	633,3	605,9	---	15,6	17,5	15,1	16,4	---	989,1	873,2	811,9	848,3	---
trimetil-10H-pireno	3	0	0	0	6	4	1	5	700,5	610,9	585,4	---	17,5	19,2	17,6	19,1	---	929,8	852,4	797,0	839,8	---
etilpropil-dimetil-10H-pireno	4	2	1	0	6	4	1	5	791,6	622,3	615,9	---	13,1	15,2	12,9	13,5	---	1010,8	881,2	819,1	814,7	---
trimetil-18H-criseno	3	0	0	0	9	9	0	0	709,1	614,2	581,2	---	13,4	15,8	14,5	14,4	---	934,3	820,2	784,8	811,3	---
trimetil-16H-pireno	3	0	0	0	7	9	0	0	654,8	589,7	558,0	---	14,9	17,2	16,8	16,6	---	874,2	793,7	767,4	797,9	---

Compostos	J1	J2	J3	J4	J11	J12	J14	J15	TBJR	TBMG	TBCG	TBEXP	PCJR	PCMG	PCCG	PCWJ	PCEXP	TCJR	TCMG	TCCG	TCWJ	TCEXP
etilpropil-dimetil-16H-pireno	4	2	1	0	7	9	0	0	745,9	630,2	598,8	---	11,4	14,1	12,9	12,6	---	956,4	829,9	802,5	814,8	---
trimetil-benzopireno	3	0	0	0	0	0	9	11	850,4	657,4	660,2	---	19,1	19,7	15,6	19,7	---	1100	936,0	905,0	911,1	---
trimetil-4H-benzopireno	3	0	0	0	3	1	6	10	842,5	658,2	658,0	---	17,6	18,3	15,4	18,4	---	1087,8	934,7	902,7	902,2	---
trimetil-6H-benzopireno	3	0	0	0	3	3	6	8	824,0	663,7	648,3	---	16,6	17,3	15,4	17,9	---	1066,4	911,5	887,9	904,8	---
trimetil-10H-benzopireno	3	0	0	0	5	5	4	6	806,4	671,8	633,9	---	15,2	16,9	15,7	17,0	---	1043,9	913,9	860,5	906,5	---
trimetil-14H-benzopireno	3	0	0	0	8	6	1	5	798,4	651,5	620,1	---	14,2	16,5	14,6	15,5	---	1031,7	889,5	829,3	870,6	---
trimetil-20H-benzopireno	3	0	0	0	9	11	0	0	752,7	634,0	597,2	---	12,3	15,1	14,1	13,8	---	977,3	840,6	804,8	835,6	---
hexano	2	4	0	0	0	0	0	0	336,7	337,4	347,2	341,9	31,1	30,9	31,5	30,0	---	500,0	503,7	516,6	501,0	---
tetracosano	2	22	0	0	0	0	0	0	748,5	635,8	632,4	664,5	8,1	11,1	8,6	8,8	---	918,1	807,3	794,1	766,5	---
octadecano	2	16	0	0	0	0	0	0	611,2	572,9	573,4	589,5	11,5	13,6	11,9	12,2	11,4	770,1	742,7	739,3	725,1	745,2
heptadecano	2	15	0	0	0	0	0	0	588,4	560,5	561,6	575,2	12,3	14,2	12,6	13,0	12,2	747,0	729,9	728,3	716,0	733,3
hexadecano	2	14	0	0	0	0	0	0	565,5	547,3	549,2	560,0	13,2	14,9	13,4	13,8	13,2	724,2	716,4	716,5	706,1	720,6
pentadecano	2	13	0	0	0	0	0	0	542,6	533,3	536,0	543,8	14,2	15,6	14,4	14,8	14,2	701,7	702,1	704,0	695,2	706,8
tetradecano	2	12	0	0	0	0	0	0	519,7	518,3	521,8	526,7	15,2	16,5	15,4	15,8	15,2	679,3	686,8	690,5	683,1	691,9
tridecano	2	11	0	0	0	0	0	0	496,8	502,3	506,6	508,6	16,4	17,5	16,6	17,0	16,5	657,1	670,4	676,0	669,6	675,8
dodecano	2	10	0	0	0	0	0	0	474,0	485,0	490,1	489,5	17,8	18,6	18,0	18,3	17,8	635,0	652,8	660,2	654,6	658,2
undecano	2	9	0	0	0	0	0	0	451,1	466,2	472,2	469,1	19,3	19,9	19,5	19,7	19,3	612,8	633,7	642,9	637,5	639,0
decano	2	8	0	0	0	0	0	0	428,2	445,8	452,6	447,3	21,1	21,4	21,2	21,3	21,0	590,7	612,9	623,7	618,1	617,9
nonano	2	7	0	0	0	0	0	0	405,3	423,2	430,9	424,0	23,1	23,2	23,2	23,2	22,9	568,4	590,1	602,3	595,7	594,6
octano	2	6	0	0	0	0	0	0	382,4	398,1	406,6	398,8	25,4	25,3	25,6	25,2	24,9	545,9	564,7	578,0	569,7	568,8
heptano	2	5	0	0	0	0	0	0	359,6	369,8	379,1	371,6	28,0	27,8	28,3	27,5	27,4	523,1	536,2	549,9	538,6	540,3
dimetil-nonano	4	5	2	0	0	0	0	0	450,2	449,8	454,9	---	19,6	20,1	19,4	19,0	---	618,8	623,3	626,1	615,1	---
metil-pentano	3	2	1	0	0	0	0	0	336,2	322,8	328,9	---	31,4	31,1	31,3	28,7	---	503,5	493,9	496,7	479,2	---
isobutil-metil-benzeno	2	2	0	0	0	0	4	2	459,9	451,2	451,1	---	28,8	29,3	28,3	29,0	---	665,8	659,0	651,3	657,0	---
trimetil-octano	5	3	3	0	0	0	0	0	449,8	441,2	446,9	---	19,8	20,2	19,4	18,7	---	622,0	618,2	618,6	603,3	---
etil-trimetil-undecano	6	6	4	0	0	0	0	0	563,7	524,3	526,8	---	13,5	15,1	13,4	13,3	---	733,2	702,2	695,9	676,4	---
isobutano	3	0	1	0	0	0	0	0	290,5	231,7	227,2	---	39,4	39,4	39,4	31,9	36,4	455,9	404,6	376,7	360,1	407,9
trimetil-nonano	5	4	3	0	0	0	0	0	472,6	462,2	469,5	---	18,2	18,9	17,9	17,4	---	643,6	639,3	641,1	623,8	---
dimetil-heptano	4	3	2	0	0	0	0	0	404,4	414,5	417,5	411,2	23,4	24,0	23,6	22,7	---	574,9	588,7	592,4	583,5	---
dimetil-octano	4	4	2	0	0	0	0	0	427,3	427,8	436,2	433,7	21,4	21,7	21,2	20,5	---	596,9	602,3	608,3	593,3	---
dimetil-octano	4	5	0	1	0	0	0	0	425,0	429,8	436,3	431,7	21,5	21,7	21,6	20,6	---	597,5	605,2	610,3	596,1	---
etil-dimetil-octano	5	4	3	0	0	0	0	0	472,6	462,2	469,5	467,9	18,2	18,9	17,9	17,4	---	643,6	639,3	641,1	623,8	---
dimetil-nonadecano	4	15	2	0	0	0	0	0	679,0	598,0	596,1	---	9,7	12,2	10,0	10,1	---	843,7	771,7	760,6	737,6	---
dimetil-heptadecano	4	13	2	0	0	0	0	0	633,2	575,2	574,6	590,7	10,9	13,1	11,1	11,3	---	796,5	748,7	740,5	721,5	---

Compostos	J1	J2	J3	J4	J11	J12	J14	J15	TBJR	TBMG	TBCG	TBEXP	PCJR	PCMG	PCCG	PCWJ	PCEXP	TCJR	TCMG	TCCG	TCWJ	TCEXP
dimetil-hexadecano	4	12	2	0	0	0	0	0	610,4	562,9	563,0	577,2	11,7	13,7	11,8	12,0	---	773,5	736,2	729,6	712,4	---
dimetil-pentadecano	4	11	2	0	0	0	0	0	587,5	549,9	550,6	562,7	12,5	14,3	12,6	12,8	---	750,8	723,1	718,0	702,5	---
dimetil-tridecano	4	9	2	0	0	0	0	0	541,7	521,3	523,4	531,2	14,3	15,7	14,3	14,5	---	706,3	694,4	692,2	679,5	---
dimetil-undecano	4	7	2	0	0	0	0	0	496,0	488,4	492,0	495,2	16,7	17,6	16,5	16,5	---	662,4	661,5	662,1	651,2	---
metil-nonadecano	3	16	1	0	0	0	0	0	656,6	591,5	591,0	612,7	10,2	12,6	10,5	10,8	---	818,6	763,6	755,9	735,6	---
metil-octadecano	3	15	1	0	0	0	0	0	633,7	580,1	580,3	599,7	10,9	13,1	11,2	11,4	---	795,0	752,0	745,9	727,6	---
metil-heptadecano	3	14	1	0	0	0	0	0	610,8	568,0	569,0	585,7	11,6	13,6	11,8	12,1	---	771,7	739,7	735,3	718,9	---
metil-hexadecano	3	13	1	0	0	0	0	0	587,9	555,2	555,4	570,7	12,4	14,2	12,6	12,9	---	748,9	726,3	722,3	709,3	---
metil-pentadecano	3	12	1	0	0	0	0	0	565,0	541,7	542,6	555,0	13,3	14,9	13,4	13,7	---	726,3	712,6	710,2	698,9	---
metil-tridecano	3	10	1	0	0	0	0	0	519,3	511,9	514,2	521,5	15,3	16,5	15,4	15,6	---	681,8	682,4	683,2	674,7	---
metil-dodecano	3	9	1	0	0	0	0	0	496,4	495,4	498,4	503,1	16,6	17,5	16,5	16,8	---	659,7	665,7	668,0	660,5	---
metil-undecano	3	8	1	0	0	0	0	0	473,5	477,5	481,2	483,6	17,9	18,7	17,9	18,0	---	637,7	647,7	651,4	644,5	---
2-metil-heptano	3	4	1	0	0	0	0	0	382,0	387,0	393,1	391,4	25,6	25,4	25,4	24,5	---	549,2	557,2	564,0	553,8	---
dimetil-octadecanos	4	14	2	0	0	0	0	0	656,1	587,0	587,0	594,2	10,3	12,6	10,5	10,7	---	819,9	760,9	752,3	729,9	---
dimetil-tetradecanos	4	10	2	0	0	0	0	0	564,6	536,1	539,2	539,2	13,3	15,0	13,4	13,6	---	728,5	709,7	707,5	691,7	---
dimetil-dodecanos	4	8	2	0	0	0	0	0	518,8	505,5	510,3	507,2	15,4	16,6	15,4	15,4	---	684,3	679,1	680,1	666,2	---
2-metil-nonano	3	6	1	0	0	0	0	0	427,8	437,0	444,6	440,6	21,2	21,6	21,2	20,9	---	593,7	607,7	616,2	605,9	---
2-metil-decano	3	7	1	0	0	0	0	0	450,6	458,2	464,9	462,7	19,5	20,0	19,5	19,4	---	615,8	628,9	636,1	626,6	---
dimetil-hexanos	4	3	0	1	0	0	0	0	379,2	378,5	384,5	382,6	25,9	25,6	25,8	24,0	---	553,4	551,4	556,2	541,6	---
dietil-metil-pentanos	5	3	1	1	0	0	0	0	424,5	420,3	424,7	442,9	21,6	21,8	21,5	20,1	24,7	600,9	598,9	598,6	582,8	634,3
etil-trimetil-pentanos	6	2	0	2	0	0	0	0	421,7	413,0	417,4	442,7	21,8	21,9	21,8	19,8	25,9	605,4	594,1	592,2	572,6	643,0
etil-trimetil-pentanos	6	1	2	1	0	0	0	0	424,1	410,3	412,4	435,5	21,8	21,9	21,4	19,6	25,6	604,5	592,5	586,2	569,0	640,3
etil-metil-heptanos	4	5	0	1	0	0	0	0	425,0	429,8	436,3	437,0	21,5	21,7	21,6	20,6	23,9	597,5	605,2	610,3	596,1	617,8
etil-metil-heptanos	4	4	2	0	0	0	0	0	427,3	427,8	436,2	431,1	21,4	21,7	21,2	20,5	23,0	596,9	602,3	608,3	593,3	610,7
trimetil-hexanos	5	2	1	1	0	0	0	0	401,7	415,4	409,7	403,8	23,7	24,7	23,8	22,7	24,8	579,1	592,2	587,2	584,7	582,3
2-metil-octanos	3	5	1	0	0	0	0	0	404,9	413,5	422,0	416,3	23,2	23,4	23,2	22,6	23,1	571,6	584,3	593,8	582,0	587,0
etil-metil-pentanos	4	2	2	0	0	0	0	0	381,6	375,6	382,3	388,8	25,8	25,6	25,4	23,8	27,0	552,6	550,5	553,4	537,3	567,0
etil-metil-pentanos	4	3	0	1	0	0	0	0	379,2	378,2	386,0	391,4	25,8	25,7	26,1	23,9	28,1	553,4	555,1	560,5	541,2	576,5
2-metil-hexano	3	3	1	0	0	0	0	0	359,1	357,2	363,5	363,2	28,2	28,0	28,1	26,5	27,3	526,5	527,8	533,4	520,2	530,1
2-metil-pentano	3	2	1	0	0	0	0	0	336,2	322,8	328,9	334,9	31,4	31,1	31,3	28,7	30,7	503,5	493,9	496,7	479,2	501,0
dimetil-butanos	4	1	0	1	0	0	0	0	333,5	311,3	317,1	331,1	31,7	31,4	31,8	27,7	30,8	508,0	486,2	485,3	462,2	488,7
dimetil-butanos	4	0	2	0	0	0	0	0	335,8	324,1	316,8	322,9	31,6	32,1	31,7	28,8	31,3	507,2	499,2	487,9	481,2	499,9
isopentanos	3	1	1	0	0	0	0	0	313,4	282,0	287,3	301,0	35,0	34,9	35,1	30,7	33,8	480,0	454,3	450,5	427,8	460,4
pentanos	2	3	0	0	0	0	0	0	313,8	299,5	309,5	309,2	34,7	34,6	35,3	32,6	33,7	476,4	465,9	475,8	454,3	469,7

ANEXO

V. VALORES EXPERIMENTAIS E CALCULADOS DAS DENSIDADES PELO MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DO PROGRAMA ACD *CHEMSKETCH* VERSÃO 8.0

Legenda:
J1, J2, J3, J4, J11, J12, J14 E J15 são os grupos JR.
DENSC = Densidade a 25°C estimada pelo ACD *Chemsketch*.
DENEXP = Densidade a 25°C experimental do TRC.

Compostos	J1	J2	J3	J4	J11	J12	J14	J15	DENCS	DENEXP	Compostos	J1	J2	J3	J4	J11	J12	J14	J15	DENCS	DENEXP
etil-benzeno	1	1	0	0	0	0	5	1	0,868	---	decil-ciclopentano	1	9	0	0	4	1	0	0	0,814	0,807
butil-metil-benzenos	2	2	1	0	0	0	5	1	0,861	---	octil-ciclopentano	1	7	0	0	4	1	0	0	0,809	0,801
isobutil-metil-benzenos	3	1	1	0	0	0	4	2	0,862	---	heptil-ciclopentano	1	6	0	0	4	1	0	0	0,806	0,797
metil-metilbutil-benzenos	3	2	1	0	0	0	4	2	0,861	---	hexil-ciclopentano	1	5	0	0	4	1	0	0	0,802	0,793
butil-dimetil-toluenos	3	3	0	0	0	0	3	3	0,867	---	metil-ciclopentano	1	0	0	0	4	1	0	0	0,774	0,744
isopropil-metil-benzenos	3	0	1	0	0	0	4	2	0,861	0,861	propil-ciclopentano	1	2	0	0	4	1	0	0	0,785	0,772
propil-metil-benzenos	2	2	0	0	0	0	4	2	0,865	0,860	metil-ciclohexano	1	0	0	0	5	1	0	0	0,776	0,765
tridecil-benzeno	1	12	0	0	0	0	5	1	0,857	0,851	ciclohexano	0	0	0	0	6	0	0	0	0,790	0,774
dodecil-benzeno	1	11	0	0	0	0	5	1	0,857	0,855	hexil-ciclohexano	1	5	0	0	5	1	0	0	0,861	---
undecil-benzeno	1	10	0	0	0	0	5	1	0,858	0,852	dimetil-naftalenos	2	0	0	0	0	0	6	4	1,000	---
decil-benzeno	1	9	0	0	0	0	5	1	0,858	0,852	fenil-tolueno	1	0	0	0	0	0	9	3	0,983	---
octil-benzeno	1	7	0	0	0	0	5	1	0,860	0,853	metil-naftaleno	1	0	0	0	0	0	7	3	1,016	---
heptil-benzeno	1	6	0	0	0	0	5	1	0,860	0,853	metil-metilbutil-naftalenos	3	2	1	0	0	0	6	4	0,954	---
hexil-benzeno	1	5	0	0	0	0	5	1	0,861	0,854	dimetil-metilbutil-naftalenos	4	2	1	0	0	0	5	5	0,947	---
pentil-benzeno	1	4	0	0	0	0	5	1	0,863	0,855	decil-naftaleno	1	9	0	0	0	0	7	3	0,930	0,925
isobutil-benzeno	2	1	1	0	0	0	5	1	0,862	0,849	nonil-naftaleno	1	8	0	0	0	0	7	3	0,935	0,930
butil-benzeno	1	3	0	0	0	0	5	1	0,864	0,856	octil-naftaleno	1	7	0	0	0	0	7	3	0,941	0,936
propil-benzeno	1	2	0	0	0	0	5	1	0,866	0,858	hexil-naftaleno	1	5	0	0	0	0	7	3	0,954	0,949
dimetil-benzenos	2	0	0	0	0	0	4	2	0,865	0,864	pentil-naftaleno	1	4	0	0	0	0	7	3	0,963	0,958
trimetil-benzenos	3	0	0	0	0	0	3	3	0,869	0,874	butil-naftaleno	1	3	0	0	0	0	7	3	0,973	0,967
tolueno	1	0	0	0	0	0	5	1	0,871	0,862	isopropil-naftaleno	2	0	1	0	0	0	7	3	0,980	0,982
benzeno	0	0	0	0	0	0	6	0	0,873	0,874	propil-naftaleno	1	2	0	0	0	0	7	3	0,984	0,980
etil-ciclohexano	1	1	0	0	5	1	0	0	0,779	---	etil-naftaleno	1	1	0	0	0	0	7	3	0,999	0,996
butil-metil-ciclohexanos	2	2	1	0	5	1	0	0	0,795	---	naftaleno	0	0	0	0	0	0	8	2	1,037	---
isobutil-metil-metilbutil-ciclohexanos	5	3	2	0	3	3	0	0	0,787	---	biciclohexil	0	0	0	0	10	2	0	0	0,891	---
metil-metilbutil-ciclohexanos	3	2	1	0	4	2	0	0	0,786	---	metil-4H-naftaleno	1	0	0	0	3	1	4	2	0,935	---
etilpropil-metil-ciclohexanos	3	2	1	0	4	2	0	0	0,781	---	metil-metilbutil-4H-naftaleno	3	2	1	0	4	0	2	4	0,919	---
dimetil-hexanos	4	2	2	0	0	0	0	0	0,707	0,698	isobutil-dimetil-4H-naftaleno	4	1	1	0	3	1	2	4	0,906	---
etilpropil-metil-ciclohexanos	3	1	1	0	4	2	0	0	0,783	---	dimetil-4H-naftaleno	2	0	0	0	3	1	3	3	0,928	---
isopropil-ciclohexano	2	0	1	0	5	1	0	0	0,796	0,798	4H-etilmetilhexil-dimetil-4H-naftaleno	5	4	2	0	3	1	2	4	0,890	---
hexadecil-ciclopentano	1	15	0	0	4	1	0	0	0,824	0,819	isobutil-dimetil-metilbutil-4H-naftaleno	6	3	2	0	2	2	2	4	0,878	---
pentadecil-ciclopentano	1	14	0	0	4	1	0	0	0,822	0,818	isobutil-dimetil-4H-naftaleno	4	1	1	0	2	2	3	3	0,906	---
tetradecil-ciclopentano	1	13	0	0	4	1	0	0	0,821	0,816	isobutil-dimetil-naftaleno	4	1	1	0	0	0	5	5	0,955	---
tridecil-ciclopentano	1	12	0	0	4	1	0	0	0,820	0,814	ciclohexil-benzeno	0	0	0	0	5	1	5	1	0,939	---

Compostos	J1	J2	J3	J4	J11	J12	J14	J15	DENCS	DENEXP	Compostos	J1	J2	J3	J4	J11	J12	J14	J15	DENCS	DENEXP
4H-naftaleno	0	0	0	0	4	0	4	2	0,97	---	fenil-10H-naftaleno	1	0	0	0	6	4	5	1	0,941	---
metil-10H-naftaleno	1	0	0	0	7	3	0	0	0,853	---	dimetil-8H-fenantreno	2	0	0	0	7	1	1	5	0,977	---
metil-metilbutil-10H-naftaleno	3	2	1	0	6	4	0	0	0,836	---	dimetil-metilbutil-8H-fenantreno	4	2	1	0	5	3	2	4	0,925	---
dimetil-10H-naftaleno	2	0	0	0	6	4	0	0	0,838	---	isobutil-trimetil-8H-fenantreno	5	1	1	0	5	3	1	5	0,916	---
isobutil-dimetil-metilbutil-10H-naftalenos	6	3	2	0	4	6	0	0	0,819	---	dimetil-8H-fenantreno	2	0	0	0	5	3	3	3	0,977	---
4H-etilmetilhexil-dimetil-10H-naftaleno	5	4	2	0	5	5	0	0	0,83	---	trimetil-8H-fenantreno	3	0	0	0	6	2	1	5	0,954	---
dimetil-metilpropilhexil-10H-naftalenos	4	5	2	0	6	4	0	0	0,838	---	metil-10H-benzofluoreno	1	0	0	0	6	5	4	2	0,991	---
10H-dimetil-metilbutil-10H-naftaleno	4	2	1	0	5	5	0	0	0,827	---	propil-dimetil-8H-fenantreno	3	2	0	0	6	2	1	5	0,937	---
10H-isobutil-dimetil-10H-naftaleno	4	1	1	0	5	5	0	0	0,825	---	etilpentil-dimetil-8H-fenantreno	4	4	1	0	6	2	1	5	0,937	---
dimetilpentil-10H-naftaleno	3	4	0	0	5	5	0	0	0,828	---	8H-fenantreno	0	0	0	0	6	2	4	2	0,989	---
metilpentil-10H-naftaleno	2	4	0	0	6	4	0	0	0,837	---	ciclohexil-10H-naftaleno	1	0	0	0	11	5	0	0	0,906	---
propil-ciclohexano	1	2	0	0	5	1	0	0	0,786	0,790	dimetil-14H-fenantreno	2	0	0	0	8	6	0	0	0,880	---
10H-naftaleno	0	0	0	0	8	2	0	0	0,872	---	isobutil-trimetil-14H-fenantreno	5	1	1	0	6	8	0	0	0,851	---
fenil-naftaleno	1	0	0	0	0	0	11	5	1,064	---	dimetil-metilbutil-14H-fenantreno	4	2	1	0	7	7	0	0	0,859	---
dimetil-fenantreno	2	0	0	0	0	0	8	6	1,084	---	trimetil-14H-fenantreno	3	0	0	0	7	7	0	0	0,867	---
dimetil-metilbutil-fenantreno	4	2	1	0	0	0	7	7	1,012	---	metil-16H-benzofluoreno	1	0	0	0	10	7	0	0	0,931	---
trimetil-fenantreno	3	0	0	0	0	0	7	7	1,066	---	propil-dimetil-14H-fenantreno	3	2	0	0	7	7	0	0	0,862	---
metil-benzofluoreno	1	0	0	0	1	0	9	7	1,158	---	etilpentil-dimetil-14H-fenantreno	4	4	1	0	7	7	0	0	0,859	---
propil-dimetil-fenantreno	3	2	0	0	0	0	7	7	1,036	---	trimetil-criseno	3	0	0	0	0	0	9	9	1,123	---
etilpentil-dimetil-fenantreno	4	4	1	0	0	0	7	7	0,968	---	trimetil-pireno	3	0	0	0	0	0	7	9	1,159	---
metil-fenantreno	1	0	0	0	0	0	9	5	1,105	---	criseno	0	0	0	0	0	0	12	6	1,190	---
etil-fenantreno	1	1	0	0	0	0	9	5	1,082	---	pireno	0	0	0	0	0	0	10	6	1,248	---
fenantreno	0	0	0	0	0	0	10	4	1,13	---	metil-pireno	1	0	0	0	0	0	9	7	1,213	---
fenil-naftaleno	0	0	0	0	0	0	12	4	1,081	---	trimetil-4H-criseno	3	0	0	0	3	1	6	8	1,067	---
fenil-4H-naftaleno	1	0	0	0	3	1	8	4	1,003	---	trimetil-2H-pireno	3	0	0	0	1	1	6	8	1,111	---
dimetil-4H-fenantreno	2	0	0	0	3	1	5	5	1,017	---	etilpropil-dimetil-2H-Pireno	4	2	1	0	1	1	6	8	1,054	---
dimetil-metilbutil-4H-fenantreno	4	2	1	0	4	0	3	7	0,981	---	trimetil-8H-criseno	3	0	0	0	7	1	2	8	0,999	---
isobutil-trimetil-4H-fenantreno	5	1	1	0	3	1	3	7	0,969	---	trimetil-6H-pireno	3	0	0	0	3	3	4	6	1,040	---
dimetil-4H-fenantreno	2	0	0	0	4	0	4	6	1,036	---	etilpropil-dimetil-6H-pireno	4	2	1	0	3	3	4	6	1,002	---
trimetil-4H-fenantreno	3	0	0	0	3	1	4	6	1,006	---	trimetil-12H-criseno	3	0	0	0	8	4	1	5	0,994	---
metil-4H-benznofluoreno	1	0	0	0	4	1	6	6	1,089	---	trimetil-10H-pireno	3	0	0	0	6	4	1	5	0,994	---
propil-dimetil-4H-fenantreno	3	2	0	0	2	2	5	5	0,968	---	etilpropil-dimetil-10H-pireno	4	2	1	0	6	4	1	5	0,967	---
etilpentil-dimetil-4H-fenantreno	4	4	1	0	2	2	5	5	0,943	---	trimetil-18H-criseno	3	0	0	0	9	9	0	0	0,907	---
4H-fenantreno	0	0	0	0	4	0	6	4	1,069	---	trimetil-16H-pireno	3	0	0	0	7	9	0	0	0,907	---

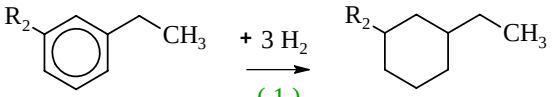
Compostos	J1	J2	J3	J4	J11	J12	J14	J15	DENCS	DENEXP	Compostos	J1	J2	J3	J4	J11	J12	J14	J15	DENCS	DENEXP
etilpropil-dimetil-16H-pireno	4	2	1	0	7	9	0	0	0,899	---	dimetil-hexadecano	4	12	2	0	0	0	0	0	0,779	0,787
trimetil-benzopireno	3	0	0	0	0	0	9	11	1,201	---	dimetil-pentadecano	4	11	2	0	0	0	0	0	0,775	0,782
trimetil-4H-benzopireno	3	0	0	0	3	1	6	10	1,141	---	dimetil-tridecano	4	9	2	0	0	0	0	0	0,767	0,773
trimetil-6H-benzopireno	3	0	0	0	3	3	6	8	1,098	---	dimetil-undecano	4	7	2	0	0	0	0	0	0,755	0,760
trimetil-10H-benzopireno	3	0	0	0	5	5	4	6	1,040	---	metil-nonadecano	3	16	1	0	0	0	0	0	0,786	0,786
trimetil-14H-benzopireno	3	0	0	0	8	6	1	5	1,002	---	metil-octadecano	3	15	1	0	0	0	0	0	0,783	0,782
trimetil-20H-benzopireno	3	0	0	0	9	11	0	0	0,928	---	metil-heptadecano	3	14	1	0	0	0	0	0	0,780	0,779
hexano	2	4	0	0	0	0	0	0	0,675	0,655	metil-hexadecano	3	13	1	0	0	0	0	0	0,776	0,775
tetracosano	2	22	0	0	0	0	0	0	0,797	0,796	metil-pentadecano	3	12	1	0	0	0	0	0	0,772	0,770
octadecano	2	16	0	0	0	0	0	0	0,781	0,779	metil-tridecano	3	10	1	0	0	0	0	0	0,763	0,760
heptadecano	2	15	0	0	0	0	0	0	0,777	0,775	metil-dodecano	3	9	1	0	0	0	0	0	0,757	0,753
hexadecano	2	14	0	0	0	0	0	0	0,773	0,770	metil-undecano	3	8	1	0	0	0	0	0	0,750	0,745
pentadecano	2	13	0	0	0	0	0	0	0,769	0,765	2-metil-heptano	3	4	1	0	0	0	0	0	0,709	0,698
tetradecano	2	12	0	0	0	0	0	0	0,764	0,759	dimetil-octadecanos	4	14	2	0	0	0	0	0	0,786	0,789
tridecano	2	11	0	0	0	0	0	0	0,758	0,753	dimetil-tetradecanos	4	10	2	0	0	0	0	0	0,771	0,773
dodecano	2	10	0	0	0	0	0	0	0,751	0,745	dimetil-dodecanos	4	8	2	0	0	0	0	0	0,761	0,761
undecano	2	9	0	0	0	0	0	0	0,743	0,737	2-metil-nonano	3	6	1	0	0	0	0	0	0,733	0,726
decano	2	8	0	0	0	0	0	0	0,734	0,726	2-metil-decano	3	7	1	0	0	0	0	0	0,742	0,736
nonano	2	7	0	0	0	0	0	0	0,724	0,714	dimetil-hexanos	4	3	0	1	0	0	0	0	0,711	0,699
octano	2	6	0	0	0	0	0	0	0,711	0,699	dietil-metil-pentanos	5	3	1	1	0	0	0	0	0,733	0,775
heptano	2	5	0	0	0	0	0	0	0,695	0,679	etil-trimetil-pentanos	6	2	0	2	0	0	0	0	0,734	0,778
dimetil-nonano	4	5	2	0	0	0	0	0	0,741	---	etil-trimetil-pentanos	6	1	2	1	0	0	0	0	0,731	0,763
metil-pentano	3	2	1	0	0	0	0	0	0,673	---	etil-metil-heptanos	4	5	0	1	0	0	0	0	0,734	0,746
isobutil-metil-benzeno	2	2	0	0	0	0	4	2	0,861	---	etil-metil-heptanos	4	4	2	0	0	0	0	0	0,732	0,732
trimetil-octano	5	3	3	0	0	0	0	0	0,739	---	trimetil-hexanos	5	2	1	1	0	0	0	0	0,719	0,720
etil-trimetil-undecano	6	6	4	0	0	0	0	0	0,769	---	2-metil-octanos	3	5	1	0	0	0	0	0	0,722	0,710
isobutano	3	0	1	0	0	0	0	0	0,612	---	etil-metil-pentanos	4	2	2	0	0	0	0	0	0,707	0,715
trimetil-nonano	5	4	3	0	0	0	0	0	0,747	---	etil-metil-pentanos	4	3	0	1	0	0	0	0	0,711	0,724
dimetil-heptano	4	3	2	0	0	0	0	0	0,721	0,722	2-metil-hexano	3	3	1	0	0	0	0	0	0,693	0,674
dimetil-octano	4	4	2	0	0	0	0	0	0,732	0,731	2-metil-pentano	3	2	1	0	0	0	0	0	0,673	0,654
dimetil-octano	4	5	0	1	0	0	0	0	0,734	0,729	dimetil-butanos	4	1	0	1	0	0	0	0	0,675	0,657
etil-dimetil-octano	5	4	3	0	0	0	0	0	0,747	0,761	dimetil-butanos	4	0	2	0	0	0	0	0	0,671	0,644
dimetil-nonadecano	4	15	2	0	0	0	0	0	0,788	---	isopentanos	3	1	1	0	0	0	0	0	0,647	0,615
dimetil-heptadecano	4	13	2	0	0	0	0	0	0,783	0,790	pentanos	2	3	0	0	0	0	0	0	0,649	0,621

ANEXO

VI. REDE DE REAÇÕES DE HCC

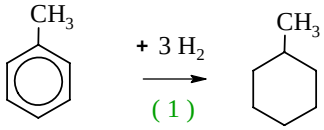
Tabela VI.1 – Reações de Hidrogenação de Monoaromáticos

R 1 NOME: 1B $^{+}$ H



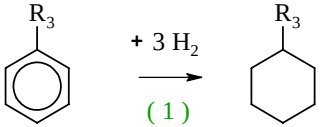
[1] [2]

R 3 NOME: 1B $^{+}$ H



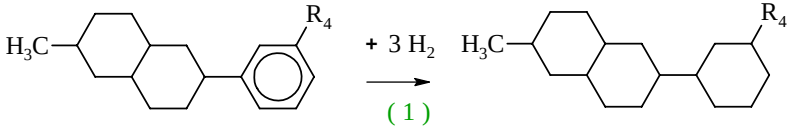
[4] [6]

R 4 NOME: 1B $^{+}$ H



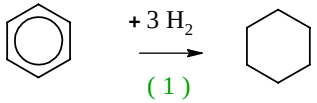
[5] [7]

R 12 NOME: 1B $^{+}$ H



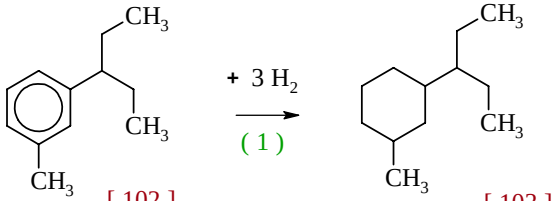
[15] [16]

R 18 NOME: 1B $^{+}$ H



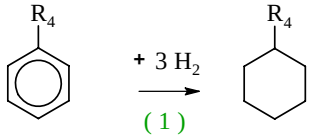
[21] [23]

R 226 NOME: 1B $^{+}$ H



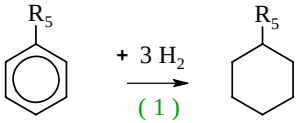
[102] [103]

R 21 NOME: 1B $^{+}$ H



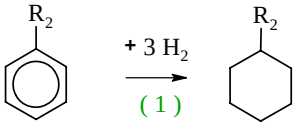
[14] [18]

R 25 NOME: 1B $^{+}$ H



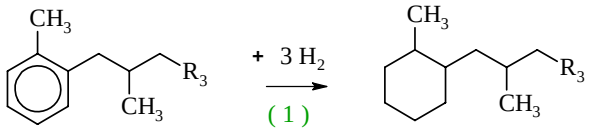
[29] [30]

R 35 NOME: 1B $^{+}$ H



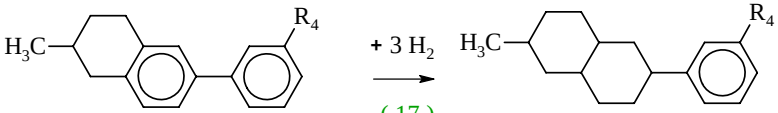
[38] [39]

R 227 NOME: 1B $^{+}$ H



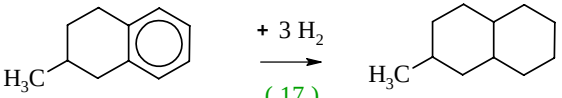
[53] [62]

R 11 NOME: 1F 1B $^{+}$ H



[12] [15]

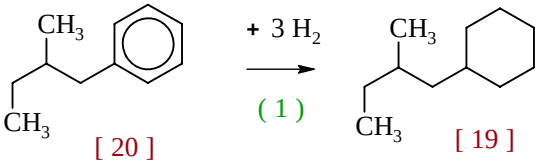
R 14 NOME: 1F 1B $^{+}$ H



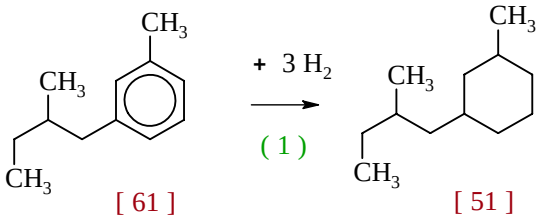
[13] [17]

Tabela VI.1 – Reações de Hidrogenação de Monoaromáticos (Cont.)

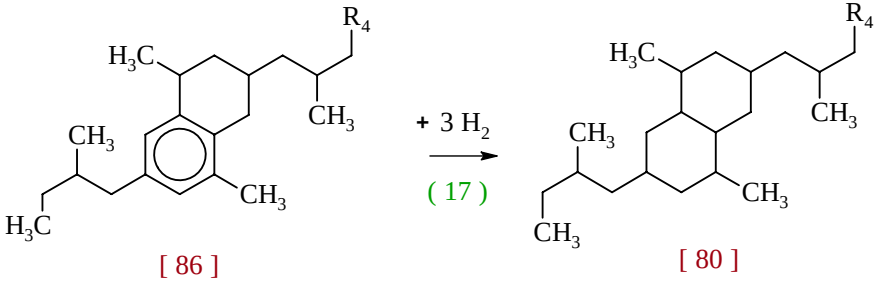
R 223 NOME: 1B + H



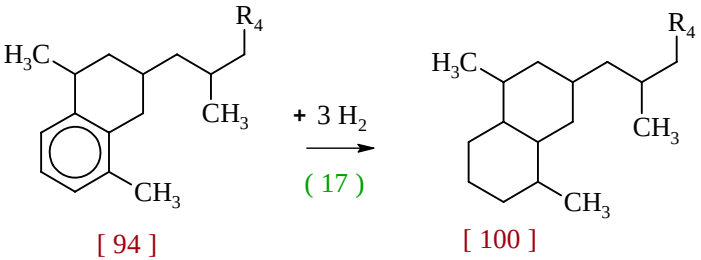
R 225 NOME: 1B + H



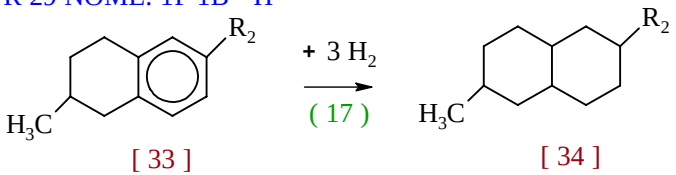
R 231 NOME: 1F 1B + H



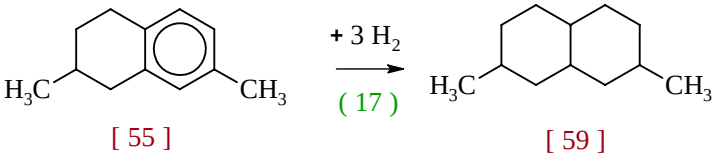
R 233 NOME: 1F 1B + H



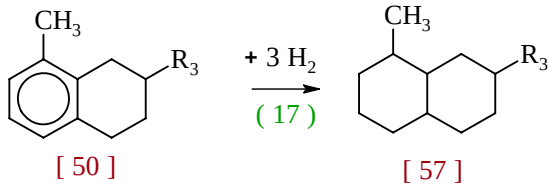
R 29 NOME: 1F 1B + H



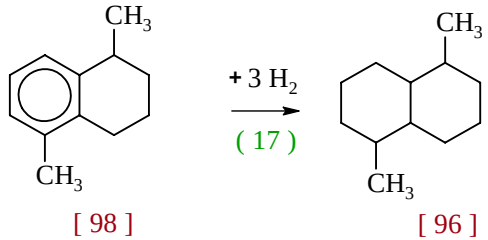
R 61 NOME: 1F 1B + H



R 64 NOME: 1F 1B + H



R 121 NOME: 1F 1B + H



R 224 NOME: 2F 1B + H

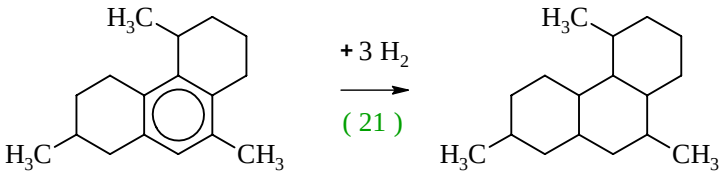
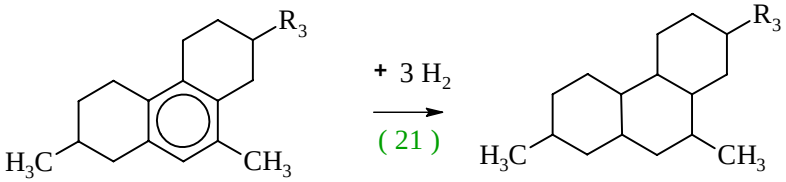


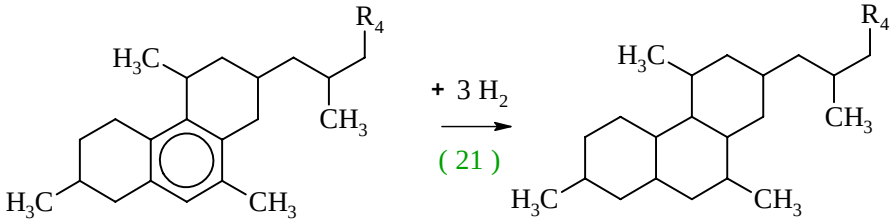
Tabela VI.1 – Reações de Hidrogenação de Monoaromáticos (Cont.)

R 41 NOME: 2F 1B $^{+}$ H



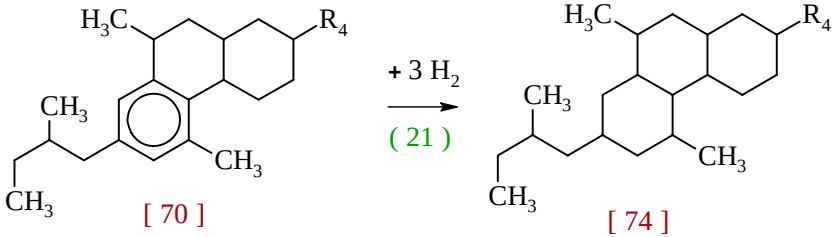
[43] [44]

R 92 NOME: 2F 1B $^{+}$ H



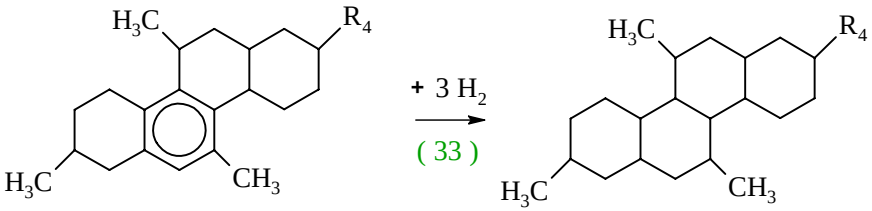
[71] [73]

R 216 NOME: 2F 1B $^{+}$ H



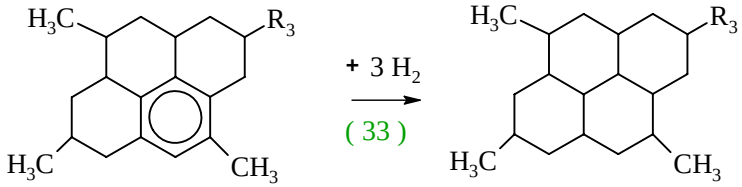
[70] [74]

R 77 NOME: 3F 1B $^{+}$ H



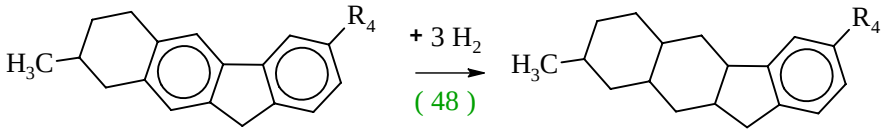
[66] [67]

R 158 NOME: 3F 1B $^{+}$ H



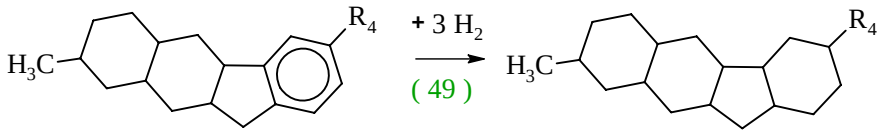
[116] [117]

R 144 NOME: FBFB $^{+}$ H



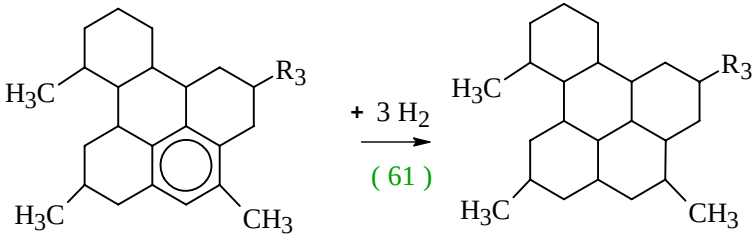
[108] [109]

R 145 NOME: 2FFB $^{+}$ H



[109] [110]

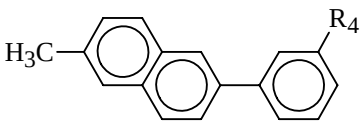
R 173 NOME: 4F 1B $^{+}$ H



[125] [126]

Tabela VI.2 – Reações de Hidrogenação de Diaromáticos

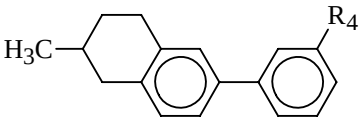
R 8 NOME: 2B + H



[11]

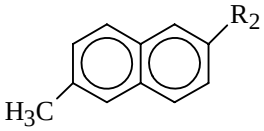
+ 2 H_2 (2) ⇌ (3) - 2 H_2

R 9 NOME: 2B - H



[12]

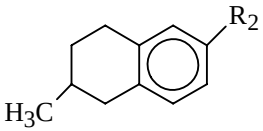
R 27 NOME: 2B + H



[32]

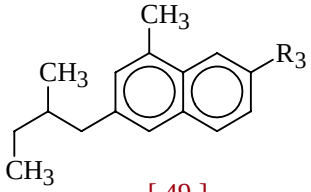
+ 2 H_2 (2) ⇌ (3) - 2 H_2

R 28 NOME: 2B - H



[33]

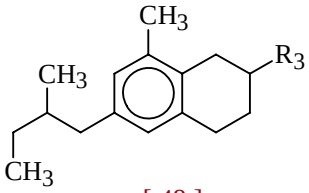
R 47 NOME: 2B + H



[49]

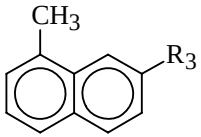
+ 2 H_2 (2) ⇌ (3) - 2 H_2

R 48 NOME: 2B - H



[48]

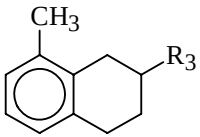
R 62 NOME: 2B + H



[58]

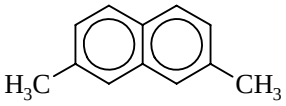
+ 2 H_2 (2) ⇌ (3) - 2 H_2

R 63 NOME: 2B - H



[50]

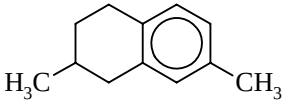
R 148 NOME: 2B + H



[107]

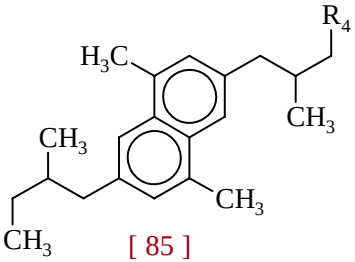
+ 2 H_2 (2) ⇌ (3) - 2 H_2

R 149 NOME: 2B - H



[55]

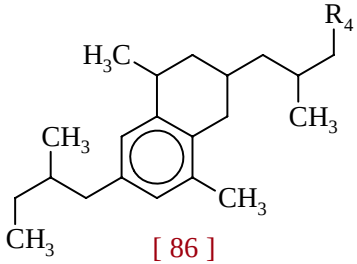
R 105 NOME: 2B + H



[85]

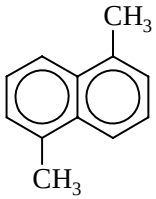
+ 2 H_2 (2) ⇌ (3) - 2 H_2

R 106 NOME: 2B - H



[86]

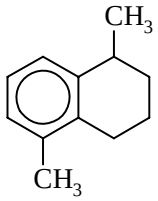
R 119 NOME: 2B + H



[97]

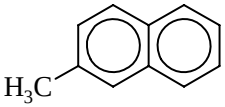
+ 2 H_2 (2) ⇌ (3) - 2 H_2

R 120 NOME: 2B - H



[98]

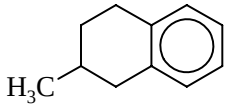
R 208 NOME: 2B + H



[156]

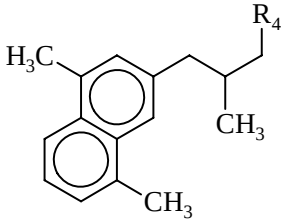
+ 2 H_2 (2) ⇌ (3) - 2 H_2

R 209 NOME: 2B - H



[13]

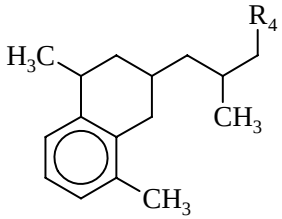
R 234 NOME: 2B + H



[99]

+ 2 H_2 (2) ⇌ (3) - 2 H_2

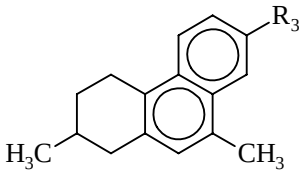
R 235 NOME: 2B - H



[94]

Tabela VI.2 – Reações de Hidrogenação de Diaromáticos (Cont.)

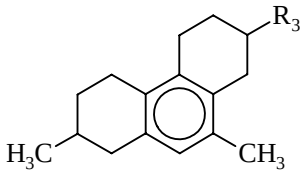
R 39 NOME: 1F 2B $^{+}$ H



[42]

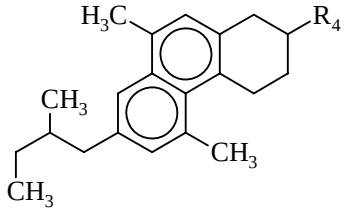
+ 2 H_2 (19) ⇌ (20) - 2 H_2

R 40 NOME: 1F 2B - H



[43]

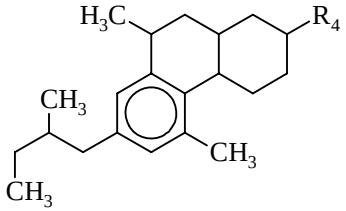
R 83 NOME: 1F 2B $^{+}$ H



[69]

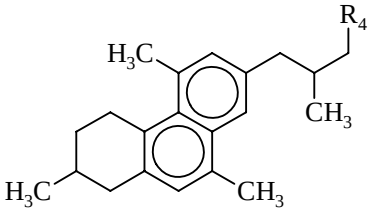
+ 2 H_2 (19) ⇌ (20) - 2 H_2

R 84 NOME: 1F 2B - H



[70]

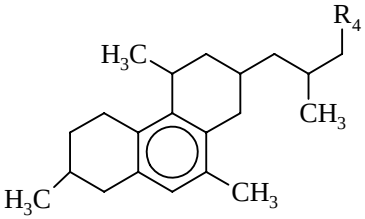
R 87 NOME: 1F 2B $^{+}$ H



[72]

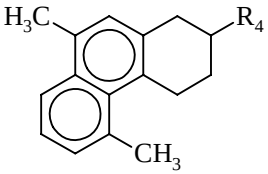
+ 2 H_2 (19) ⇌ (20) - 2 H_2

R 88 NOME: 1F 2B - H



[71]

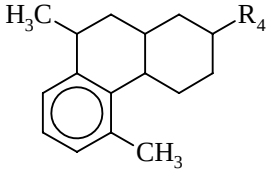
R 132 NOME: 1F 2B $^{+}$ H



[88]

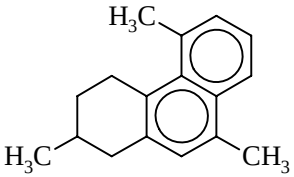
+ 2 H_2 (19) ⇌ (20) - 2 H_2

R 133 NOME: 1F 2B - H



[75]

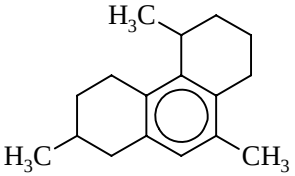
R 134 NOME: 1F 2B $^{+}$ H



[89]

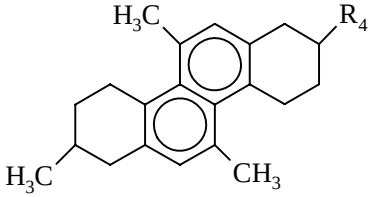
+ 2 H_2 (19) ⇌ (20) - 2 H_2

R 135 NOME: 1F 2B - H



[76]

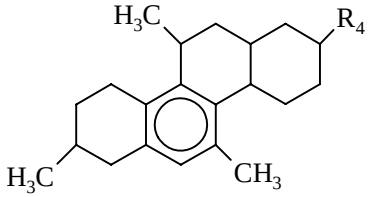
R 75 NOME: 2F 2B $^{+}$ H



[65]

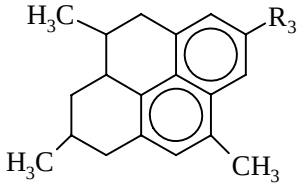
+ 2 H_2 (31) ⇌ (32) - 2 H_2

R 76 NOME: 2F 2B - H



[66]

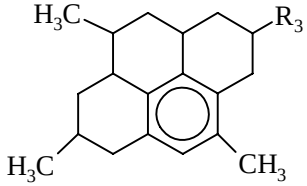
R 156 NOME: 2F 2B $^{+}$ H



[115]

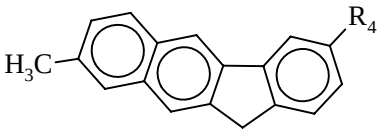
+ 2 H_2 (31) ⇌ (32) - 2 H_2

R 157 NOME: 2F 2B - H



[116]

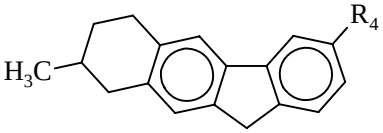
R 142 NOME: 2BFB $^{+}$ H



[106]

+ 2 H_2 (46) ⇌ (47) - 2 H_2

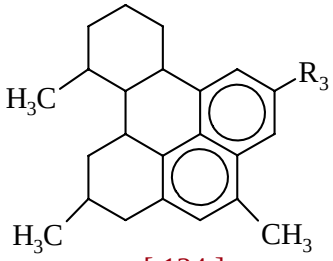
R 143 NOME: 2BFB - H



[108]

Tabela VI.2 – Reações de Hidrogenação de Diaromáticos (Cont.)

R 171 NOME: 3F 2B $^{+}$ H



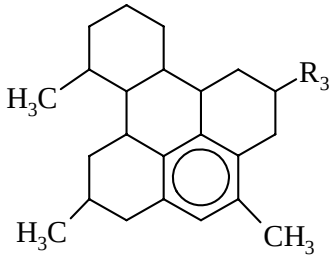
[124]

+ 2 H_2

(59) ⇌ (60)

- 2 H_2

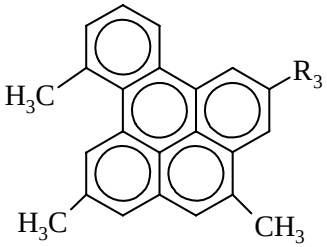
R 172 NOME: 3F 2B - H



[125]

Tabela VI.3 – Reações de Hidrogenação de Penta-aromáticos

R 165 NOME: 5B $^{+}$ H



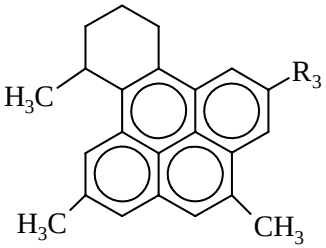
[121]

+ 2 H_2

(53) ⇌ (54)

- 2 H_2

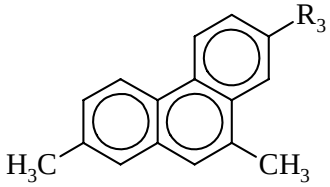
R 166 NOME: 5B - H



[122]

Tabela VI.4 – Reações de Hidrogenação de Triaromáticos

R 37 NOME: 3B $^{+}$ H



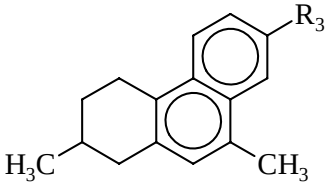
[41]

+ 2 H_2

(4) ⇌ (5)

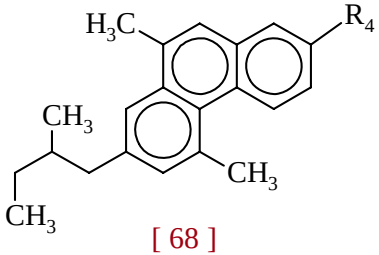
- 2 H_2

R 38 NOME: 3B - H



[42]

R 80 NOME: 3B $^{+}$ H



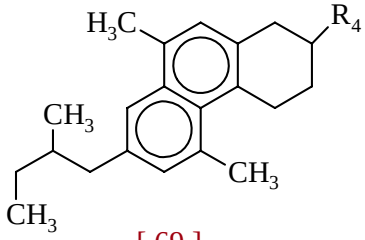
[68]

+ 2 H_2

(4) ⇌ (5)

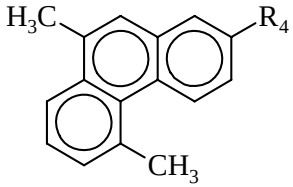
- 2 H_2

R 81 NOME: 3B - H



[69]

R 130 NOME: 3B $^{+}$ H



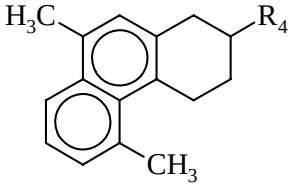
[87]

+ 2 H_2

(4) ⇌ (5)

- 2 H_2

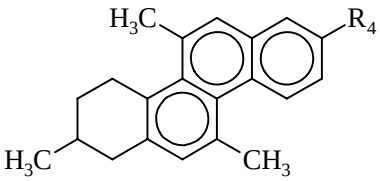
R 131 NOME: 3B - H



[88]

Tabela VI.4 – Reações de Hidrogenação de Triaromáticos (Cont.)

R 73 NOME: 3B $^{+}$ H



[64]

+ 2 H_2

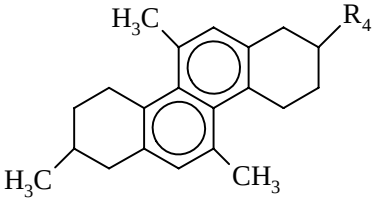
(29)

⇌

(30)

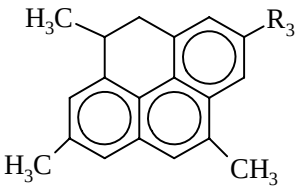
- 2 H_2

R 74 NOME: 3B - H



[65]

R 154 NOME: 3B $^{+}$ H



[112]

+ 2 H_2

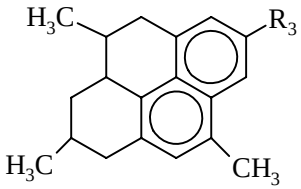
(29)

⇌

(30)

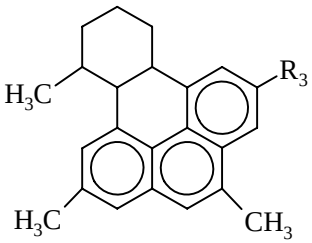
- 2 H_2

R 155 NOME: 3B - H



[115]

R 169 NOME: 2F 3B $^{+}$ H



[123]

+ 2 H_2

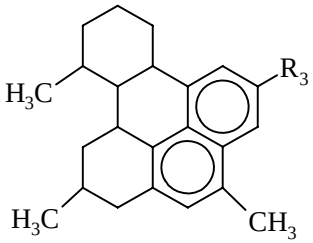
(57)

⇌

(58)

- 2 H_2

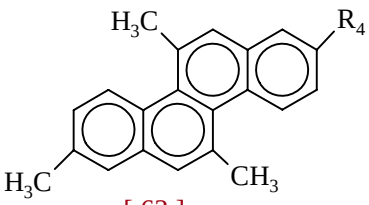
R 170 NOME: 2F 3B - H



[124]

Tabela VI.5 – Reações de Hidrogenação de Tetra-aromáticos

R 71 NOME: 4B $^{+}$ H



[63]

+ 2 H_2

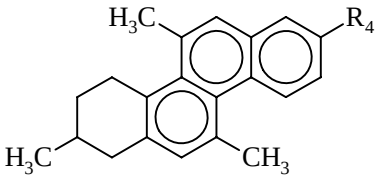
(27)

⇌

(28)

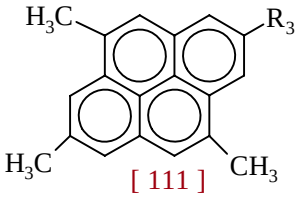
- 2 H_2

R 72 NOME: 4B - H



[64]

R 150 NOME: 4B $^{+}$ H



[111]

+ 2 H_2

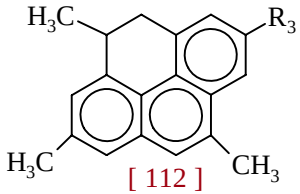
(27)

⇌

(28)

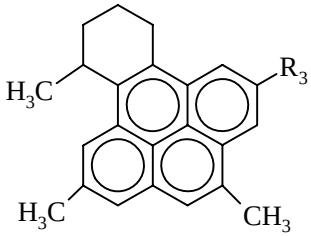
- 2 H_2

R 151 NOME: 4B - H



[112]

R 167 NOME: 1F 4B $^{+}$ H



[122]

+ 2 H_2

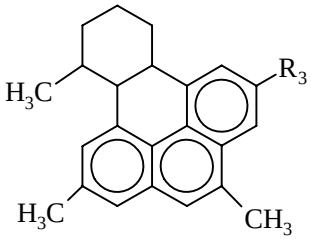
(55)

⇌

(56)

- 2 H_2

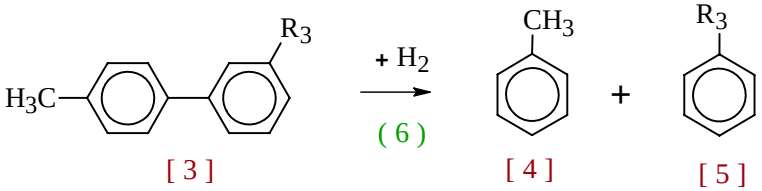
R 168 NOME: 1F 4B - H



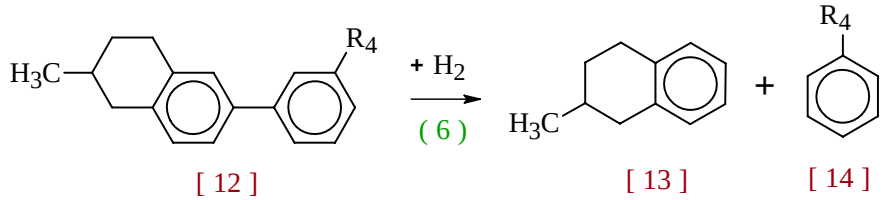
[123]

Tabela VI.6 – Reações de HCC entre Anéis Aromáticos e Naftênicos

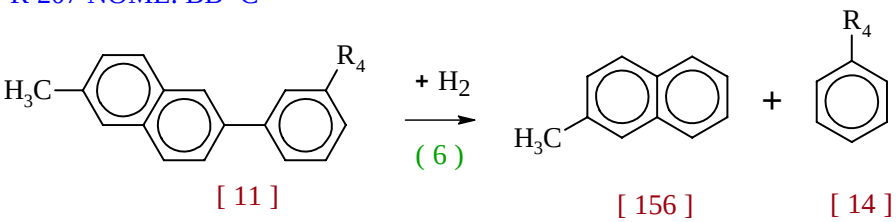
R 2 NOME: BB -C



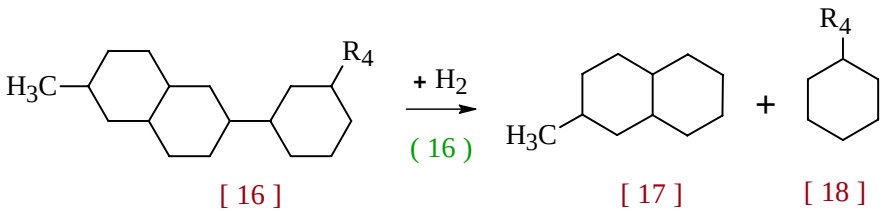
R 10 NOME: BB -C



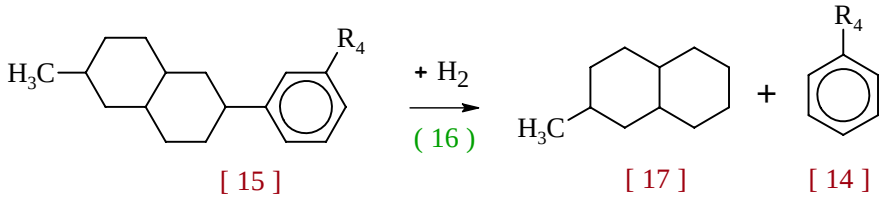
R 207 NOME: BB -C



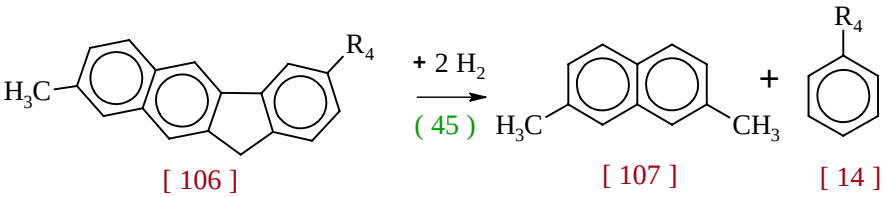
R 13 NOME: FF -C



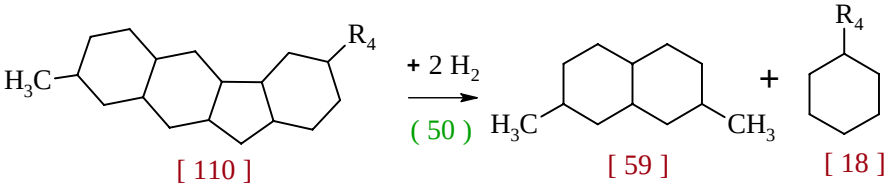
R 220 NOME: FB -C



R 141 NOME: 2BFB -C



R 146 NOME: 2FFF -C



R 147 NOME: FBFB -C

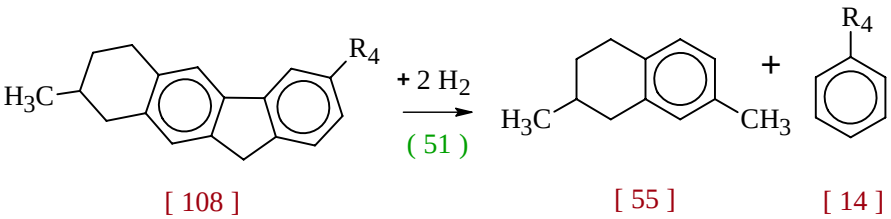
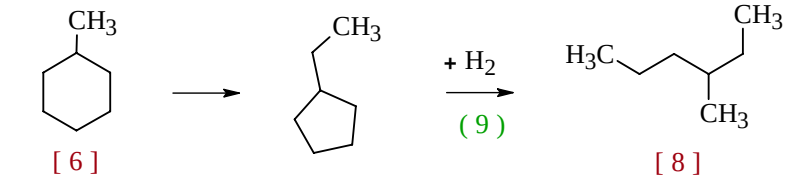
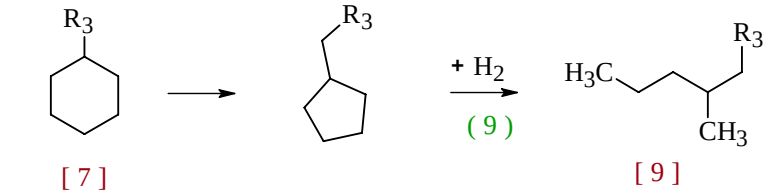


Tabela VI.7 – Reações de HCC de Anéis Naftênicos

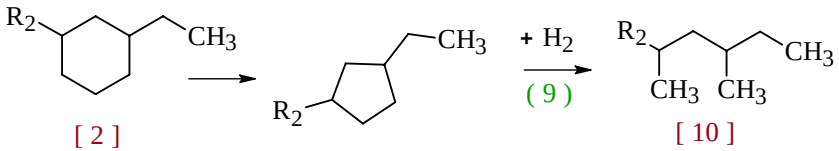
R 5 NOME: 1F - C



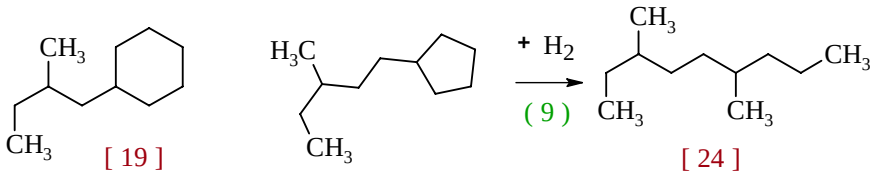
R 6 NOME: 1F - C



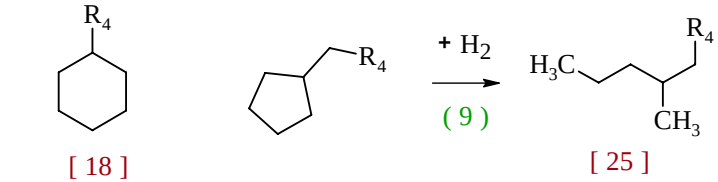
R 7 NOME: 1F - C



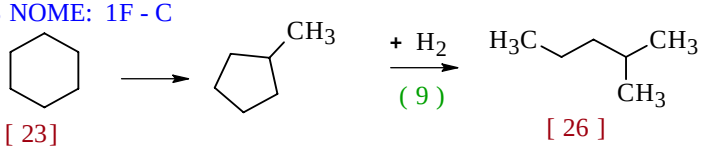
R 19 NOME: 1F - C



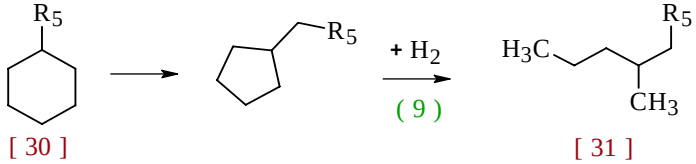
R 22 NOME: 1F - C



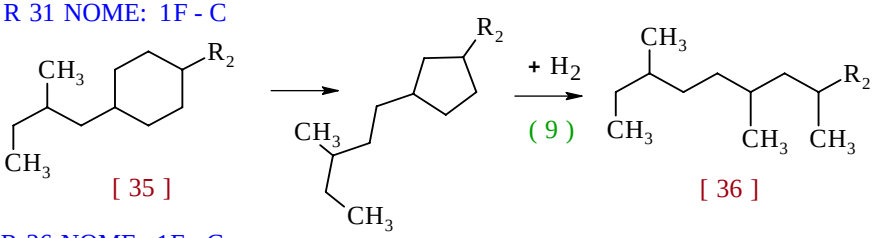
R 23 NOME: 1F - C



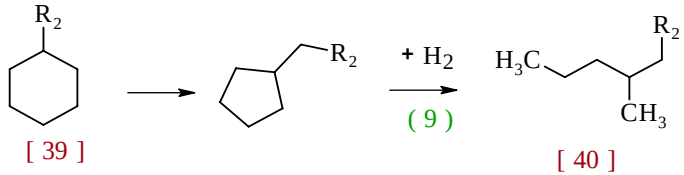
R 26 NOME: 1F - C



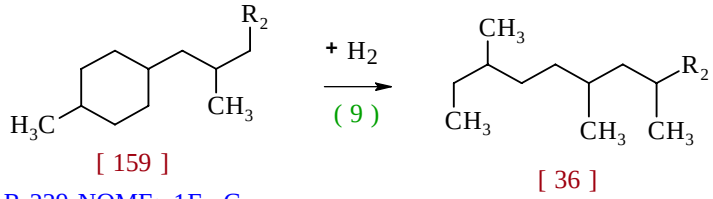
R 31 NOME: 1F - C



R 36 NOME: 1F - C



R 228 NOME: 1F - C



R 229 NOME: 1F - C

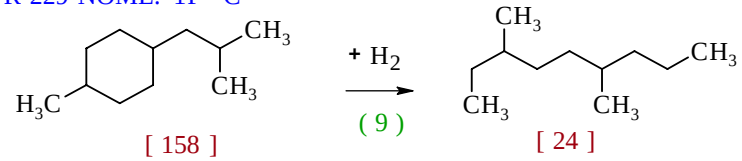
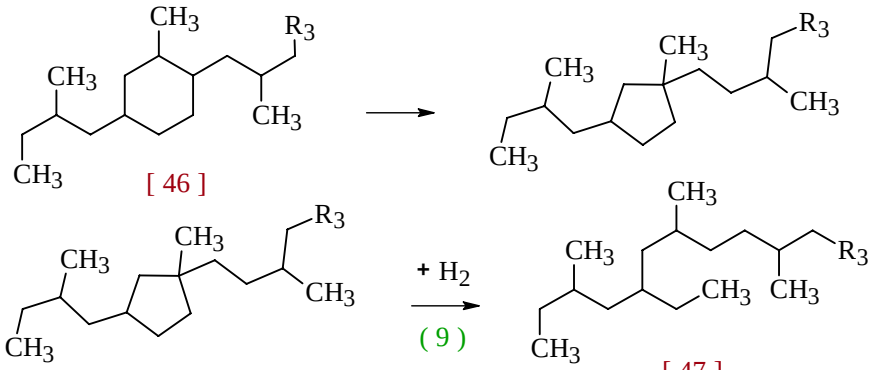
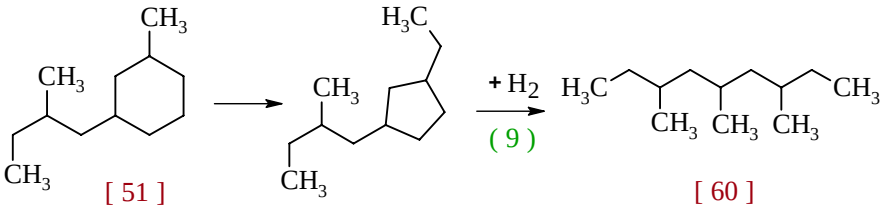


Tabela VI.7 – Reações de HCC de Anéis Naftênicos (Cont.)

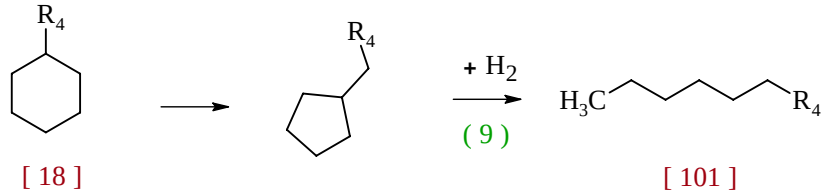
R 44 NOME: 1F - C



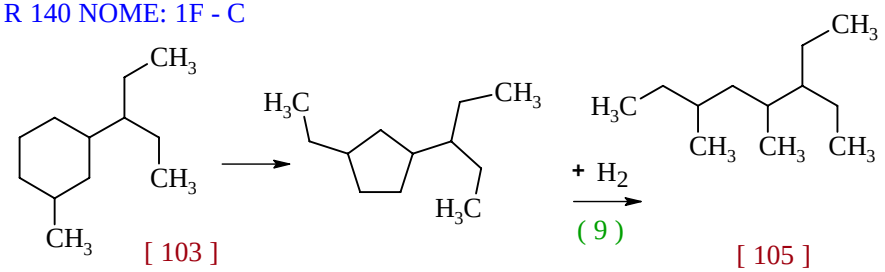
R 66 NOME: 1F - C



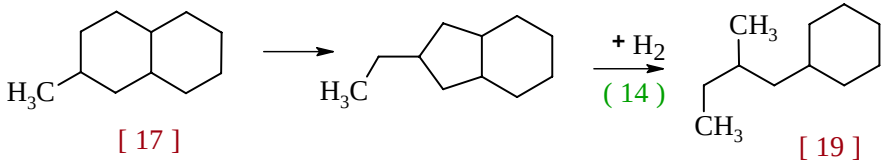
R 129 NOME: 1F - C



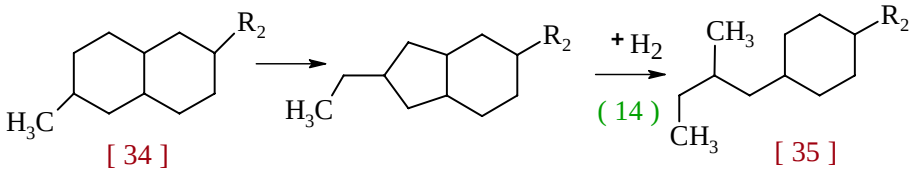
R 140 NOME: 1F - C



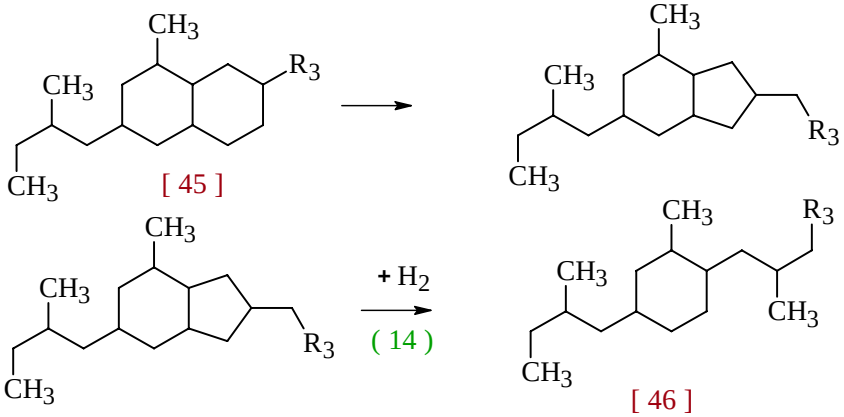
R 15 NOME: 2F - C



R 30 NOME: 2F - C



R 43 NOME: 2F - C



R 137 NOME: 2F - C

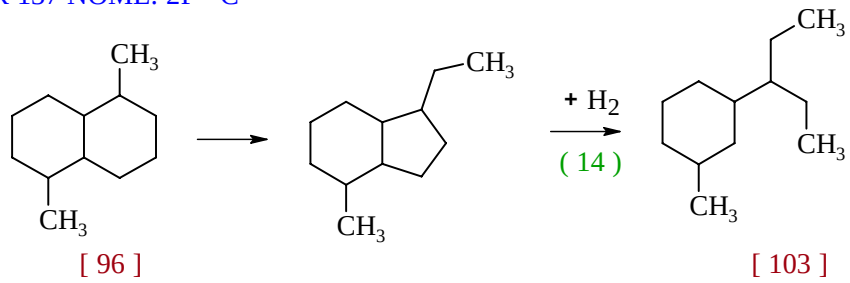
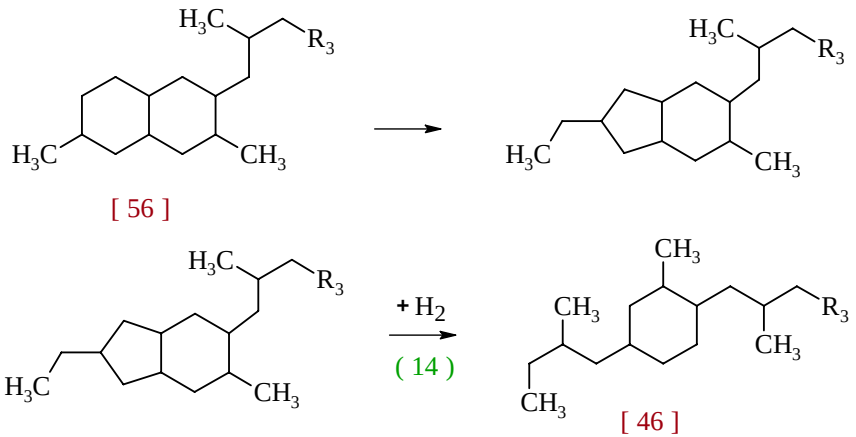
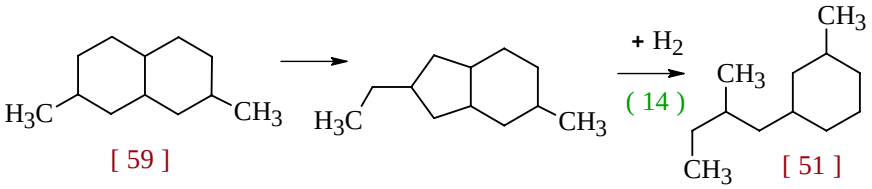


Tabela VI.7 – Reações de HCC de Anéis Naftênicos (Cont.)

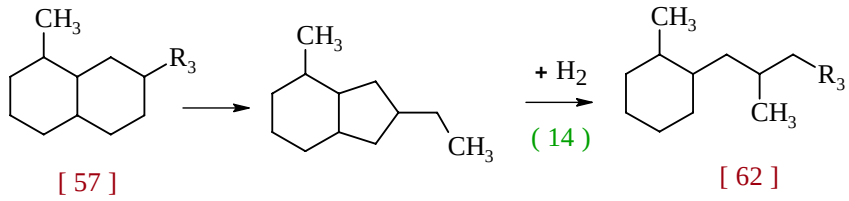
R 56 NOME: 2F - C



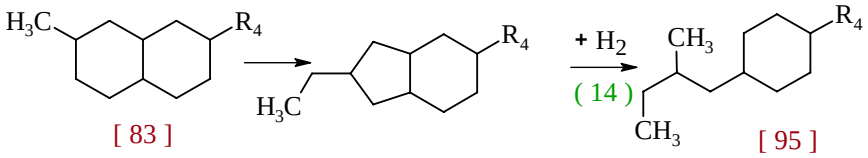
R 65 NOME: 2F - C



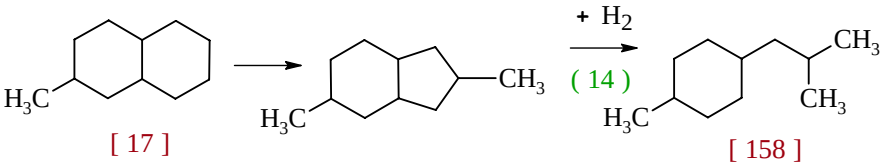
R 68 NOME: 2F - C



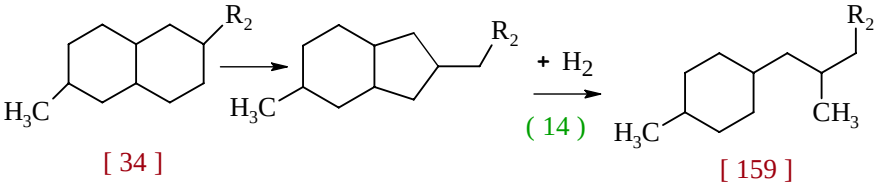
R 115 NOME: 2F - C



R 212 NOME: 2F - C



R 214 NOME: 2F - C



R 217 NOME: 2F 1B - C

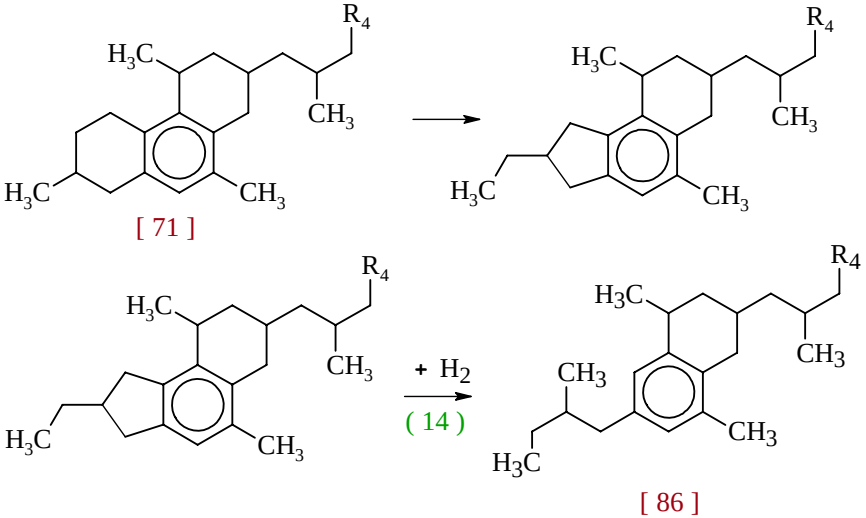
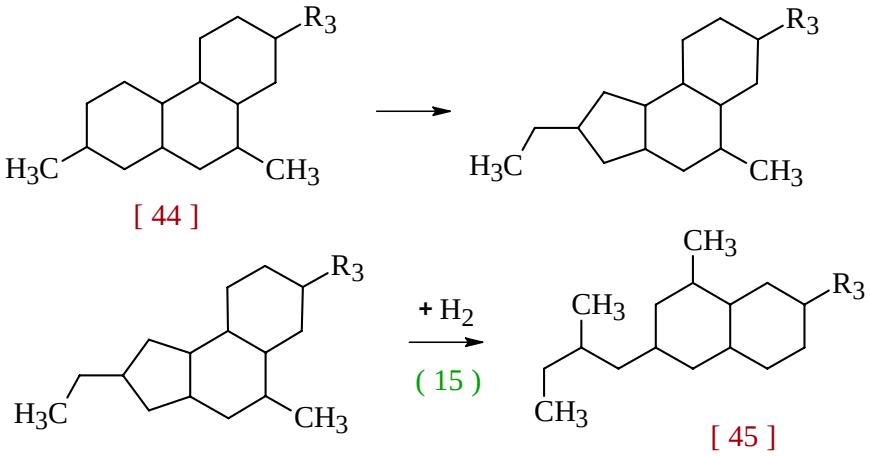
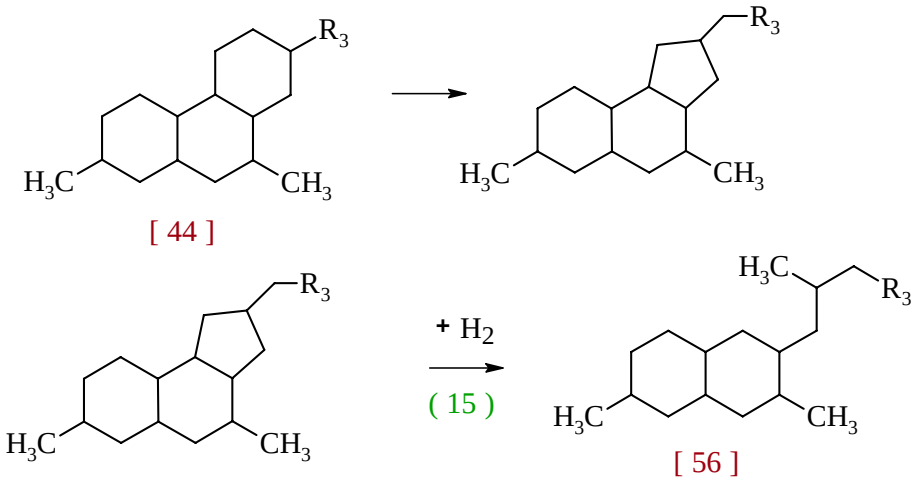


Tabela VI.7 – Reações de HCC de Anéis Naftênicos (Cont.)

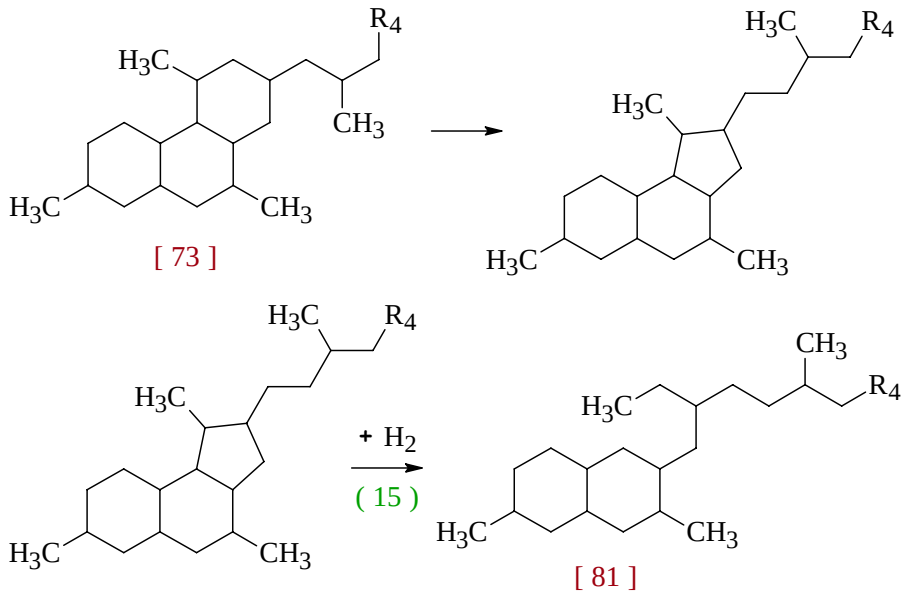
R 42 NOME: 3F - C



R 55 NOME: 3F - C



R 97 NOME: 3F - C



R 99 NOME: 3F - C

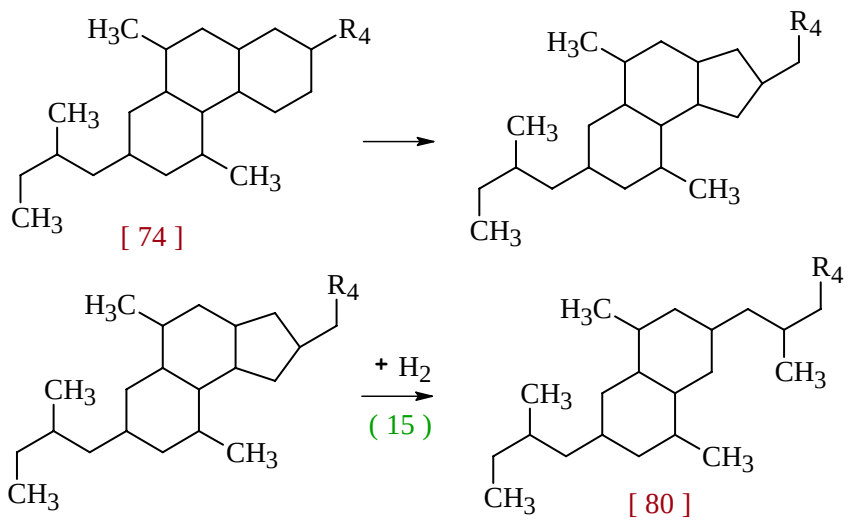
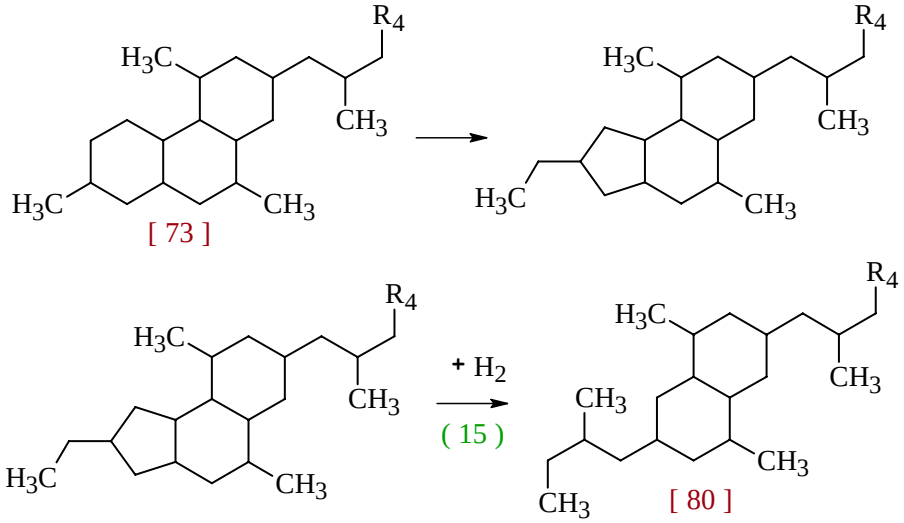
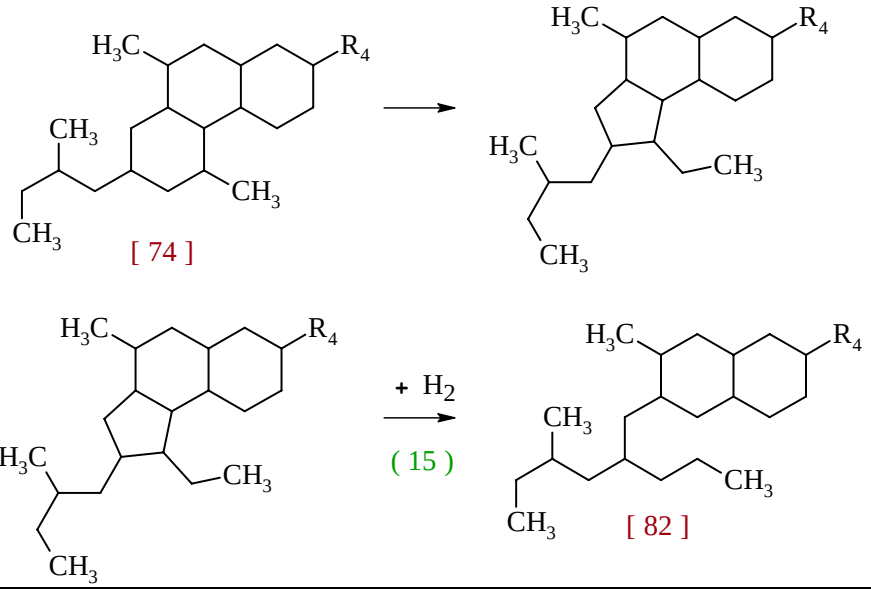


Tabela VI.7 – Reações de HCC de Anéis Naftênicos (Cont.)

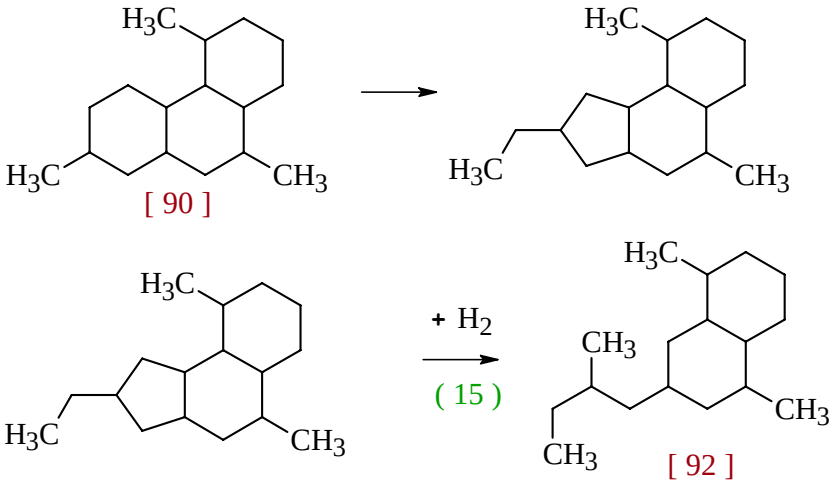
R 96 NOME: 3F - C



R 100 NOME: 3F - C



R 125 NOME: 3F - C



R 126 NOME: 3F - C

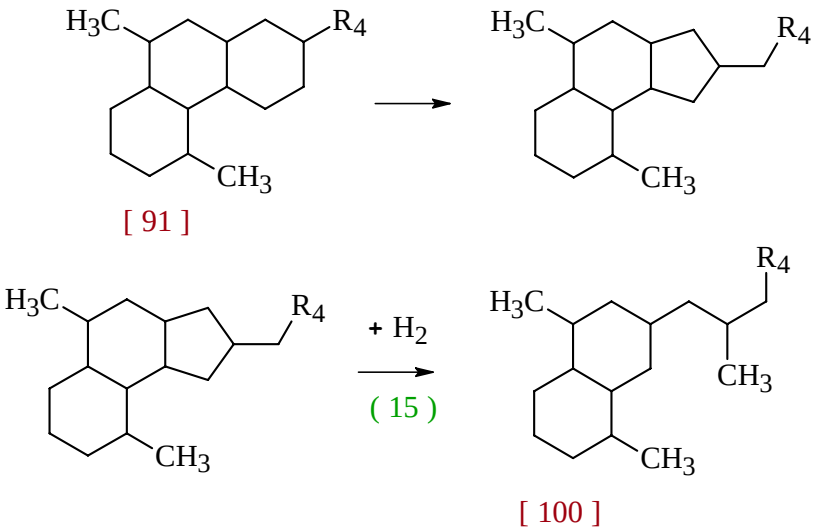
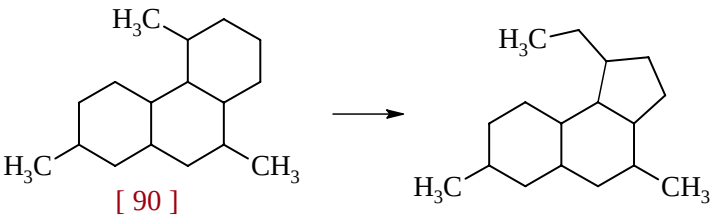
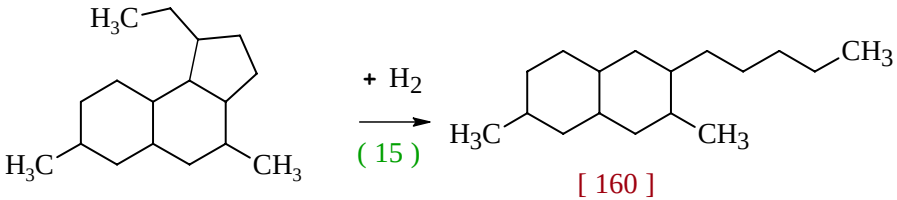


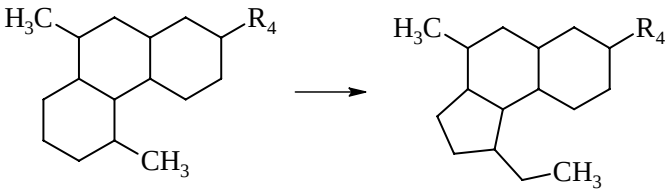
Tabela VI.7 – Reações de HCC de Anéis Naftênicos (Cont.)

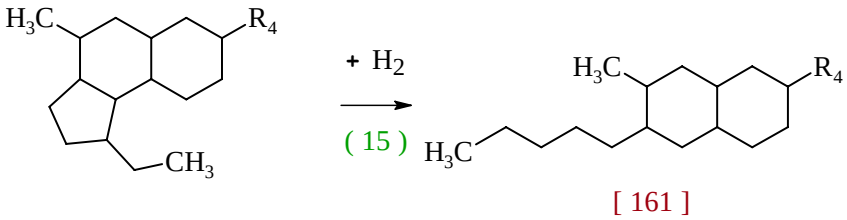
R 218 NOME: 3F - C



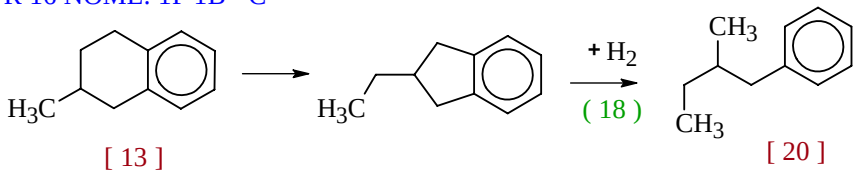


R 219 NOME: 3F - C

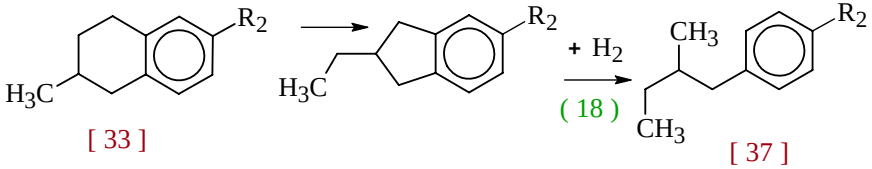




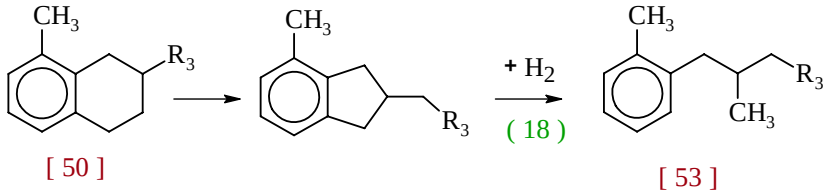
R 16 NOME: 1F 1B - C



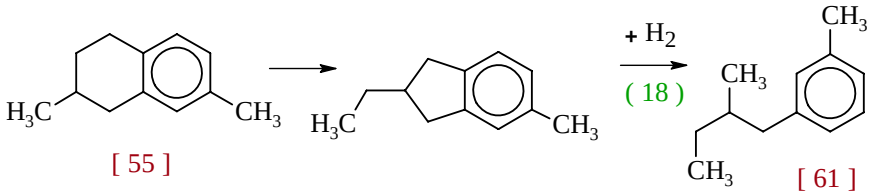
R 32 NOME: 1F 1B - C



R 51 NOME: 1F 1B - C



R 67 NOME: 1F 1B - C



R 136 NOME: 1F 1B - C

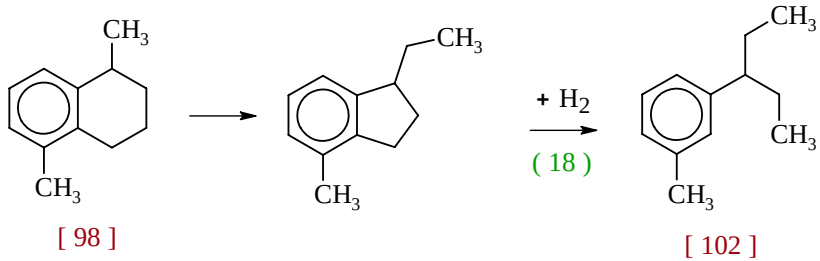
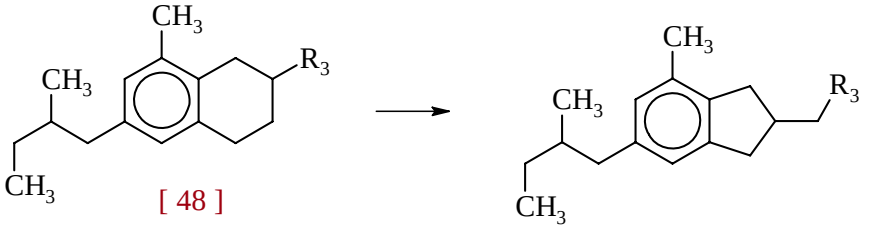
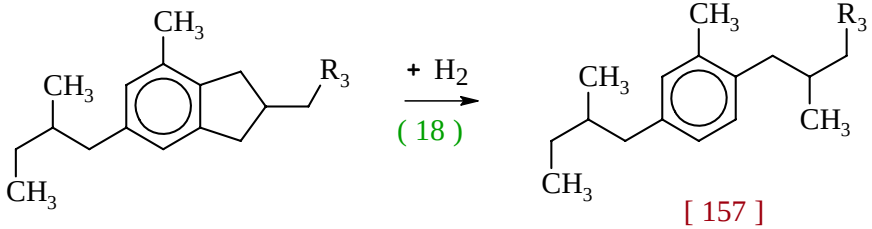


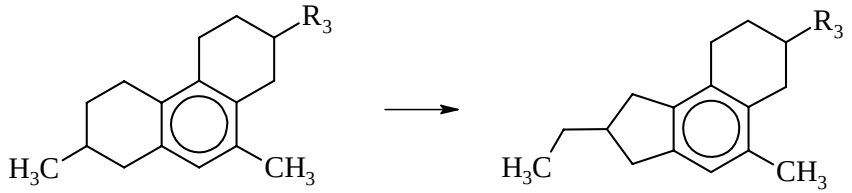
Tabela VI.7 – Reações de HCC de Anéis Naftênicos (Cont.)

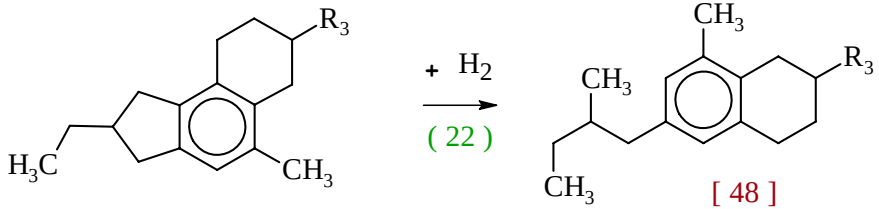
R 210 NOME: 1F 1B - C



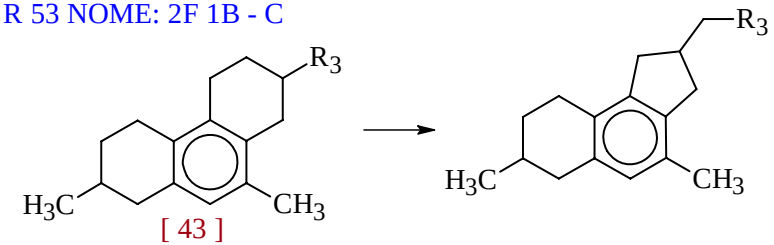


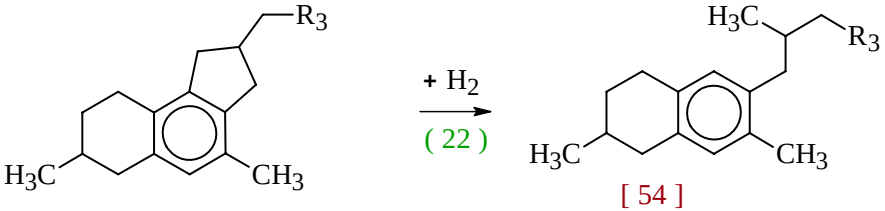
R 45 NOME: 2F 1B - C



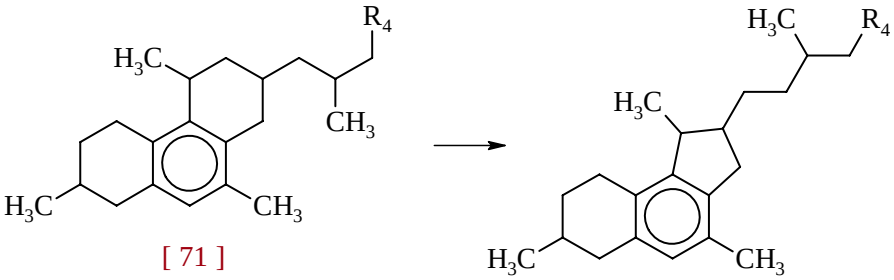


R 53 NOME: 2F 1B - C





R 94 NOME: 2F 1B - C



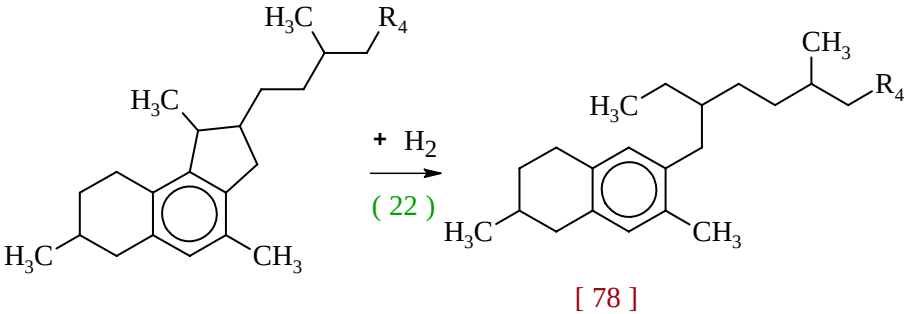
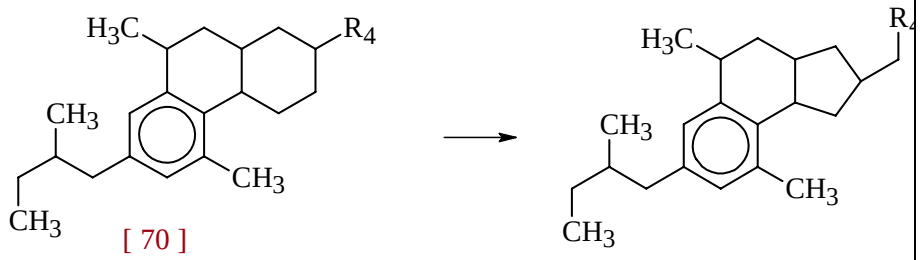
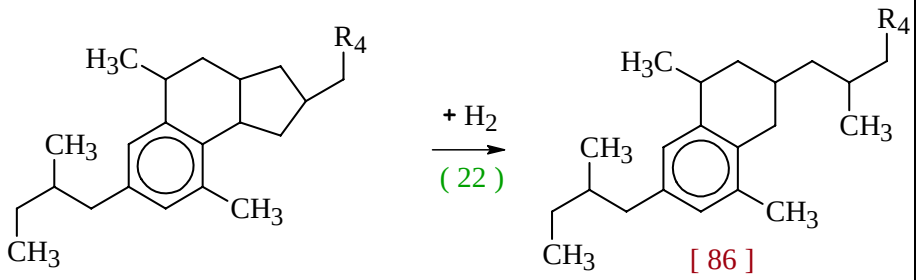


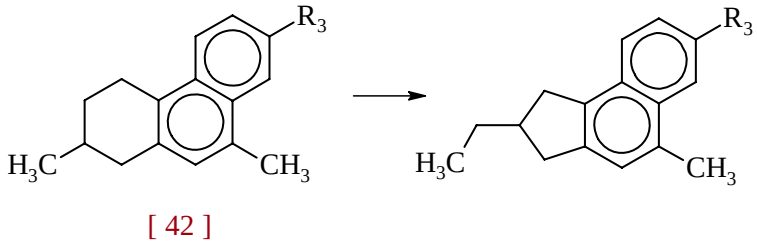
Tabela VI.7 – Reações de HCC de Anéis Naftênicos (Cont.)

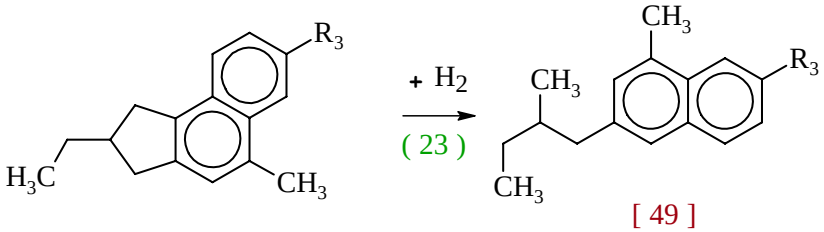
R 104 NOME: 2F 1B - C



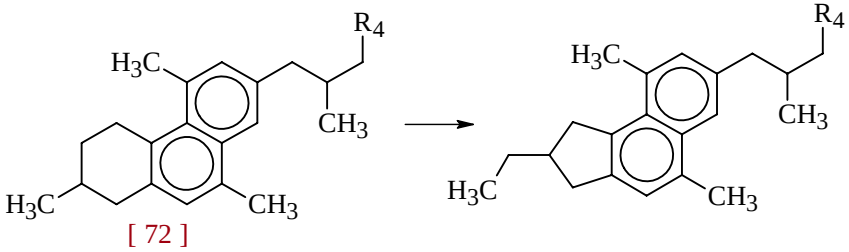


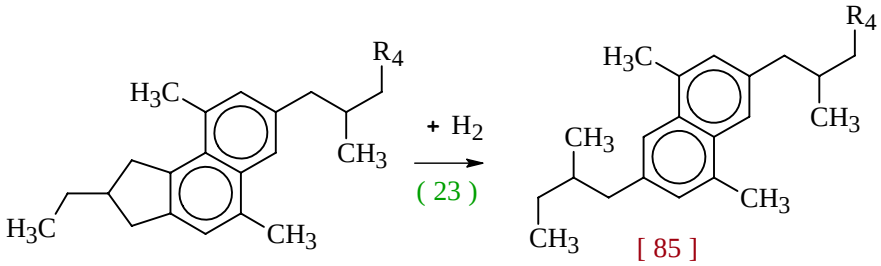
R 46 NOME: 1F 2B - C



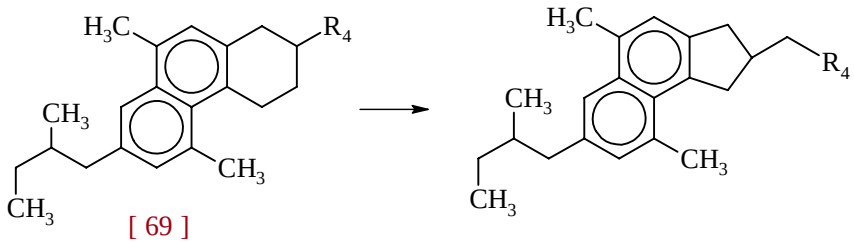


R 102 NOME: 1F 2B - C





R 103 NOME: 1F 2B - C



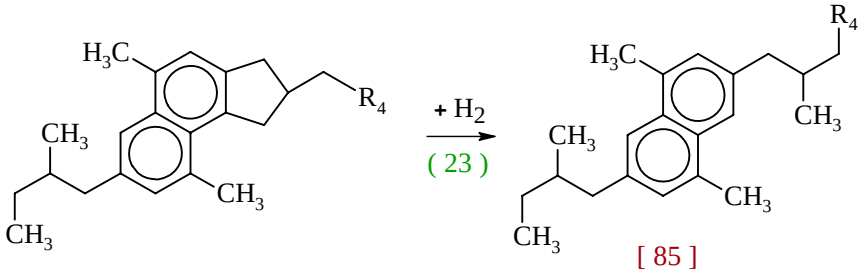
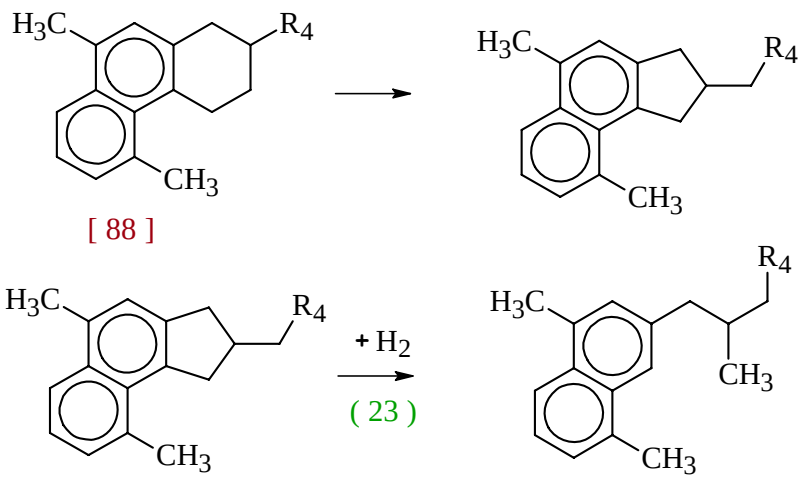
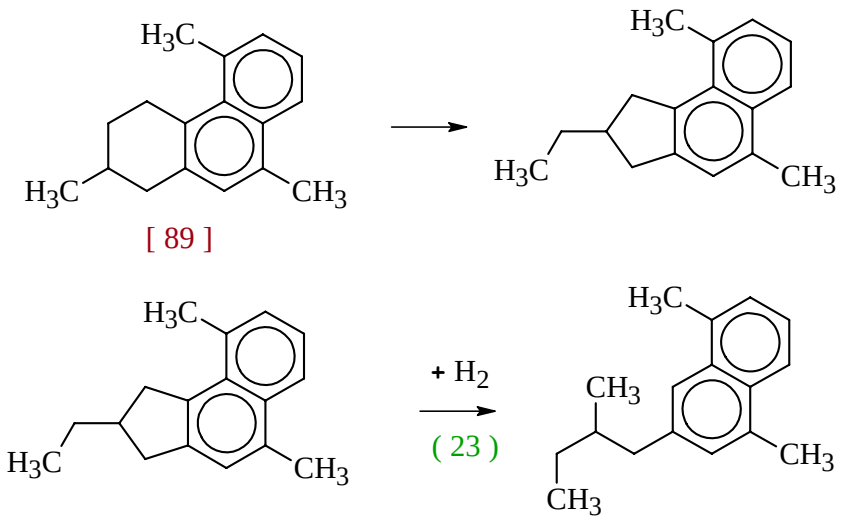


Tabela VI.7 – Reações de HCC de Anéis Naftênicos (Cont.)

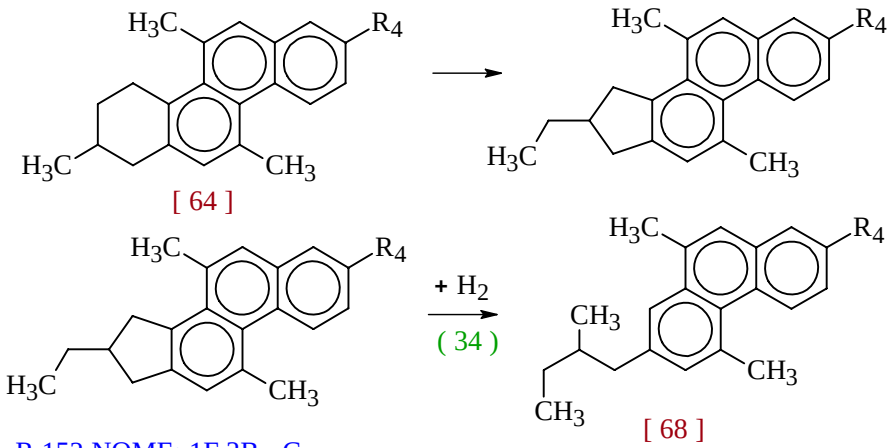
R 122 NOME: 1F 2B - C



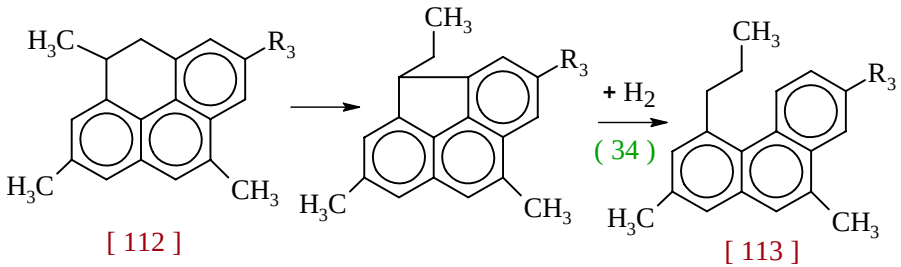
R 123 NOME: 1F 2B - C



R 78 NOME: 1F 3B - C



R 152 NOME: 1F 3B - C



R 175 NOME: 1F 3B - C

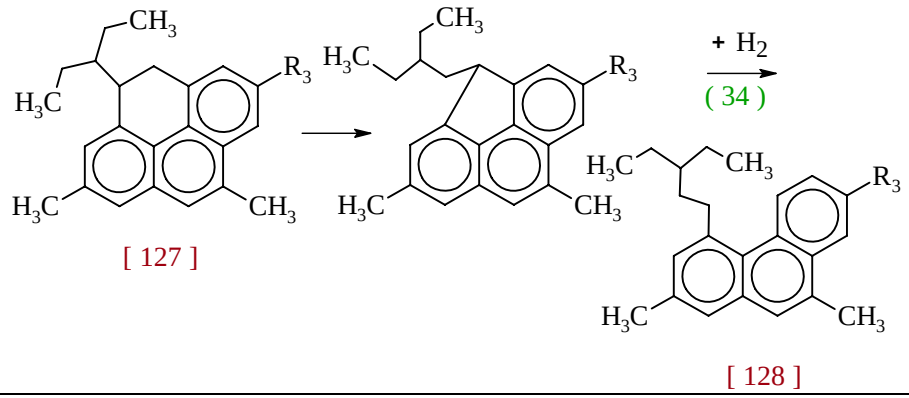
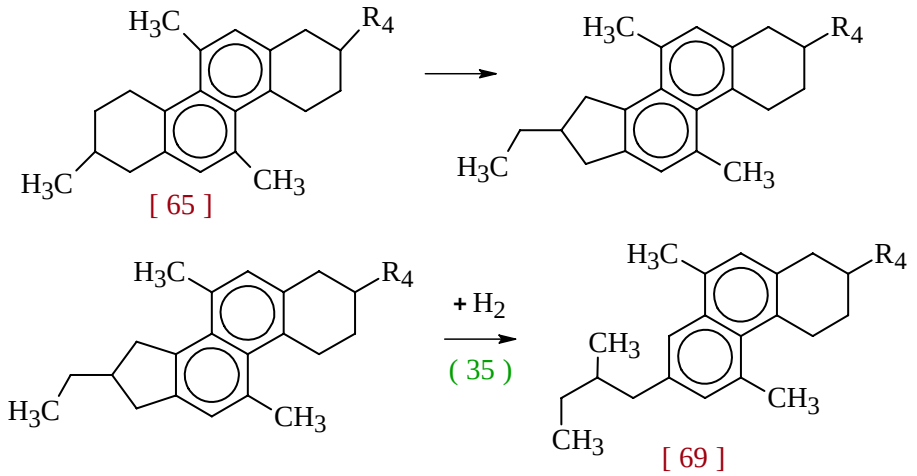
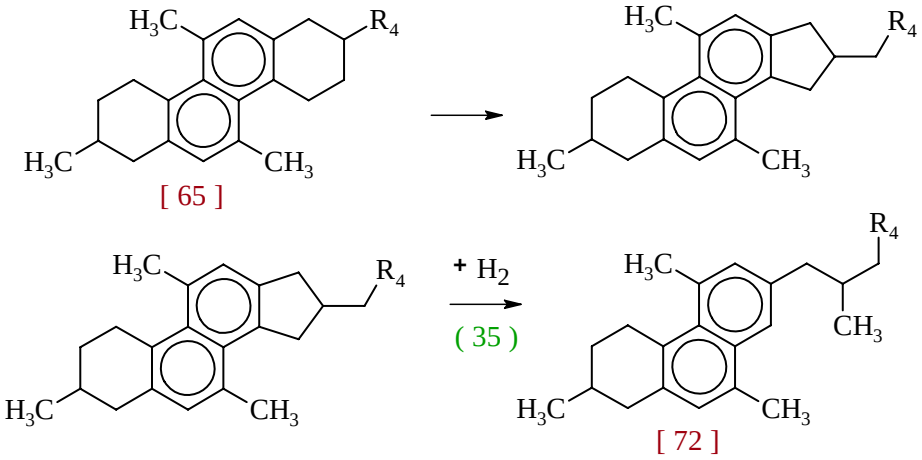


Tabela VI.7 – Reações de HCC de Anéis Naftênicos (Cont.)

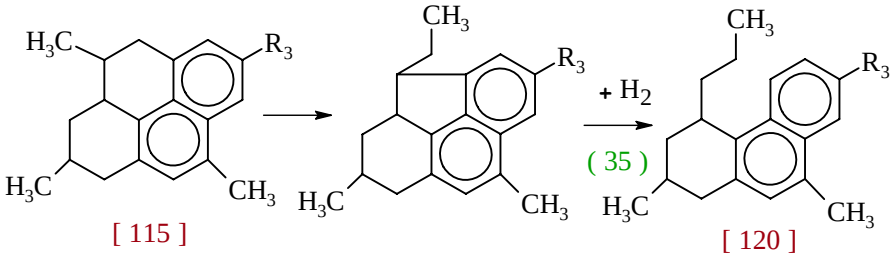
R 79 NOME: 2F 2B - C



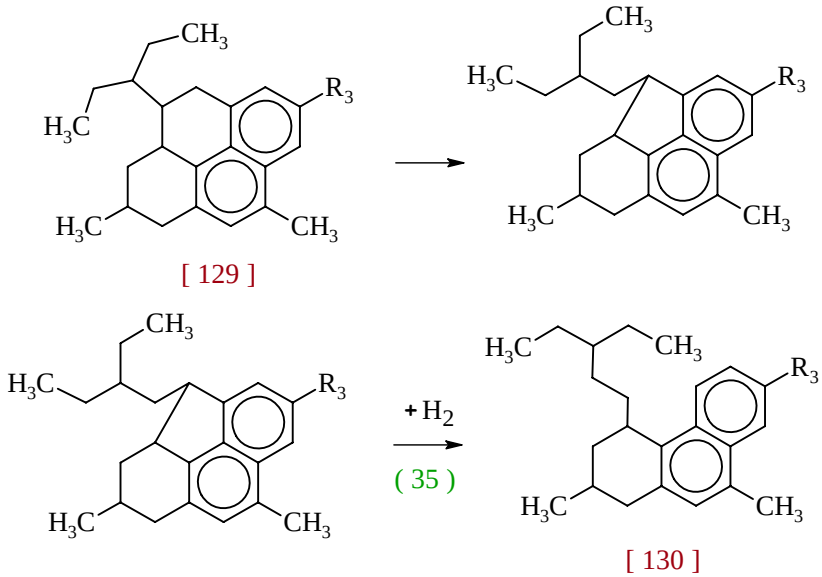
R 86 NOME: 2F 2B - C



R 163 NOME: 2F 2B - C



R 177 NOME: 2F 2B - C



R 161 NOME: 3F 1B - C

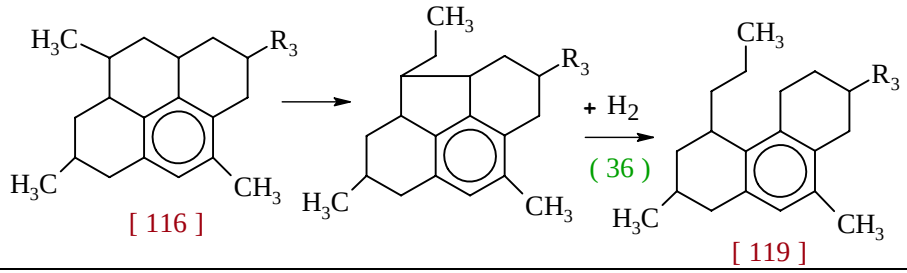
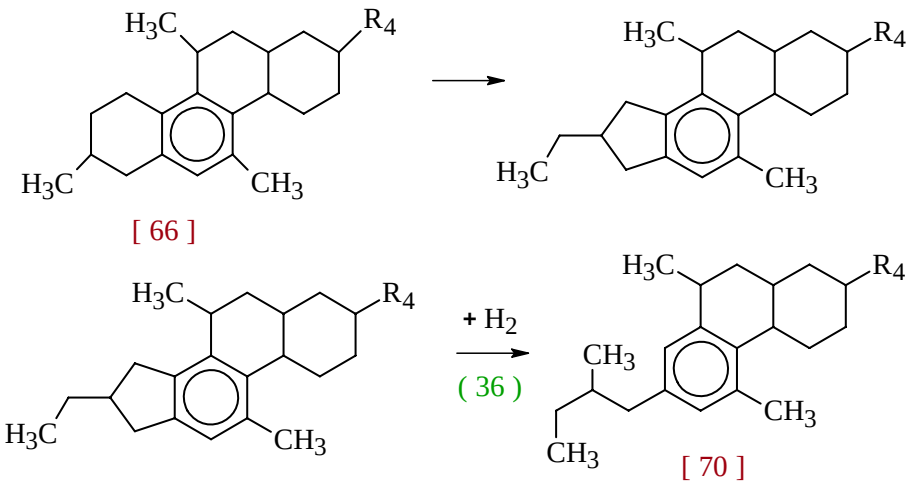
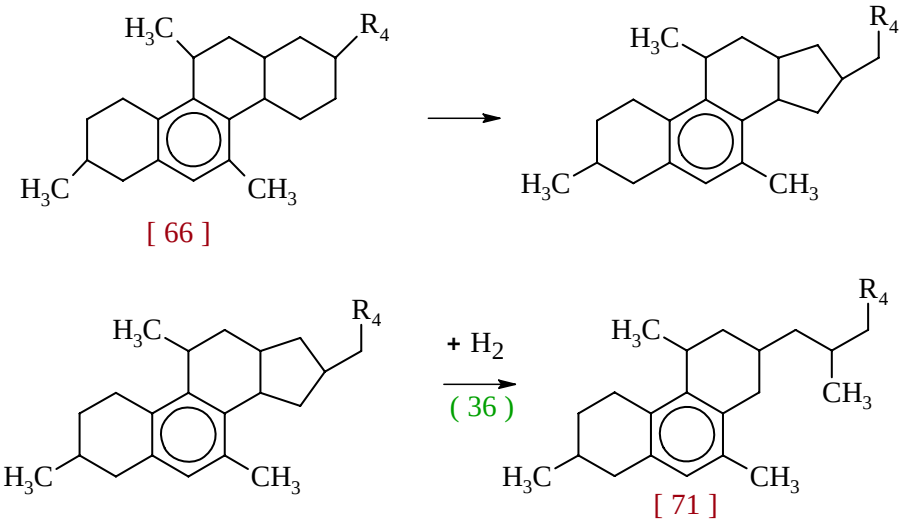


Tabela VI.7 – Reações de HCC de Anéis Naftênicos (Cont.)

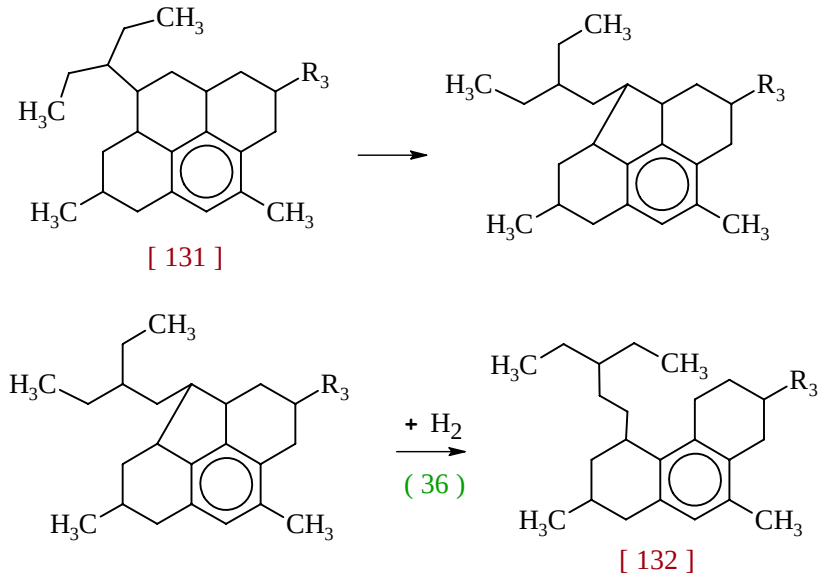
R 82 NOME: 3F 1B - C



R 85 NOME: 3F 1B - C



R 179 NOME: 3F 1B - C



R 181 NOME: 4F - C

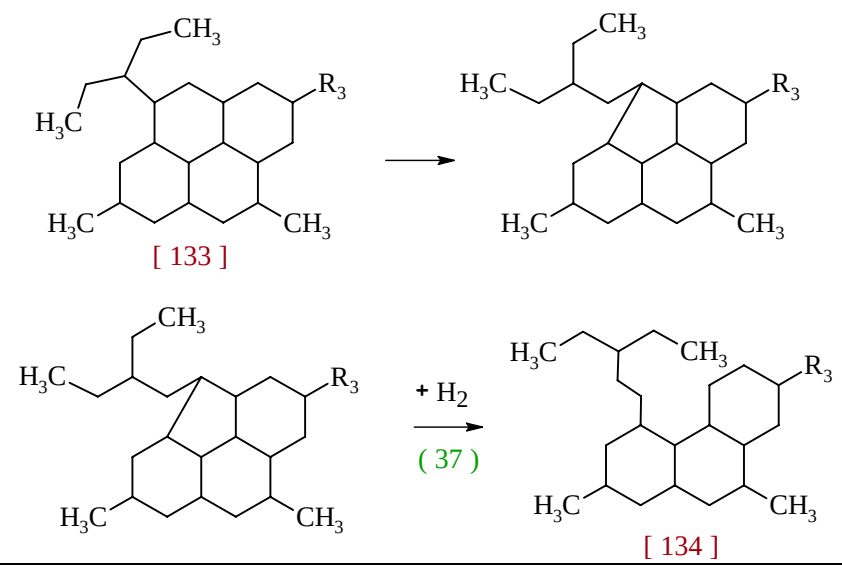
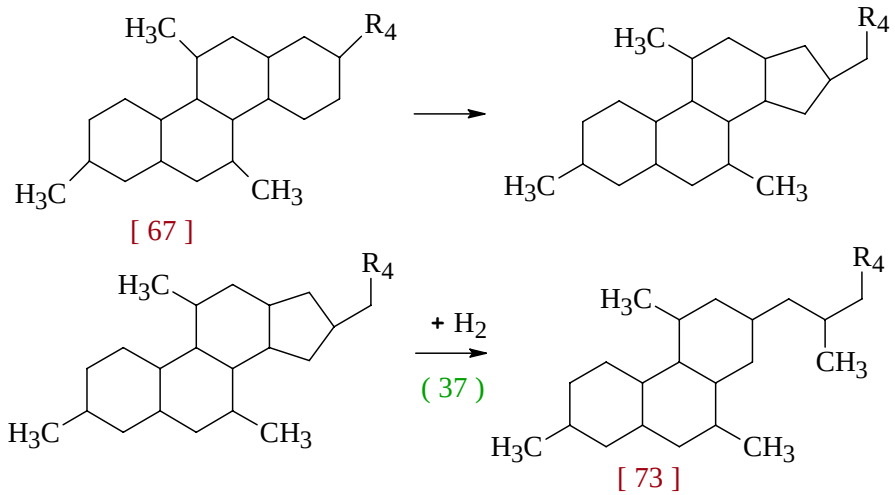
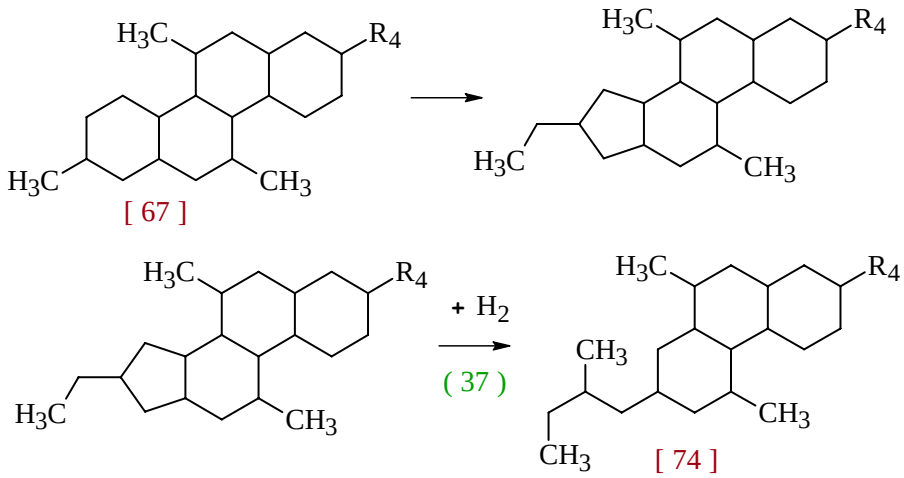


Tabela VI.7 – Reações de HCC de Anéis Naftênicos (Cont.)

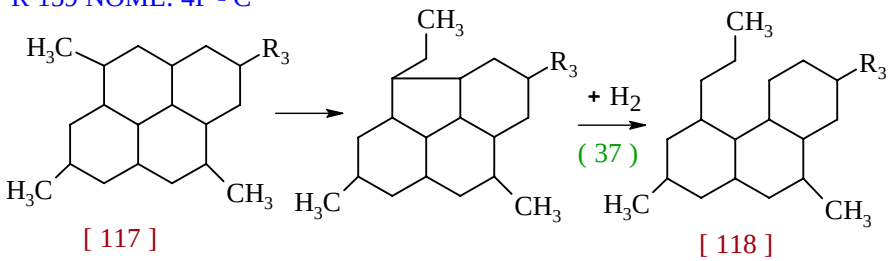
R 89 NOME: 4F - C



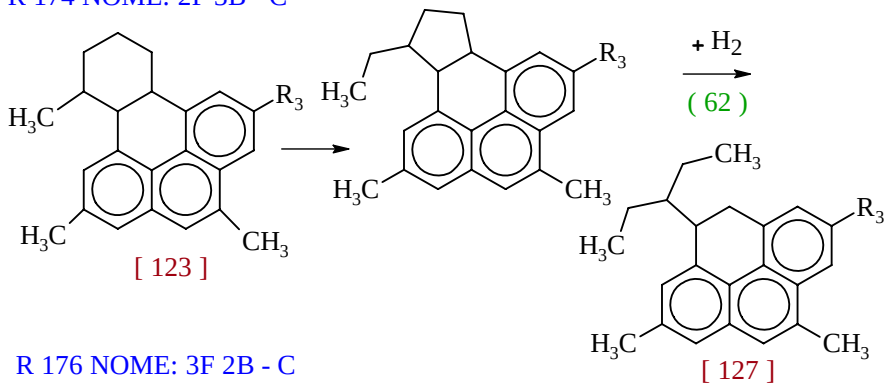
R 90 NOME: 4F - C



R 159 NOME: 4F - C



R 174 NOME: 2F 3B - C



R 176 NOME: 3F 2B - C

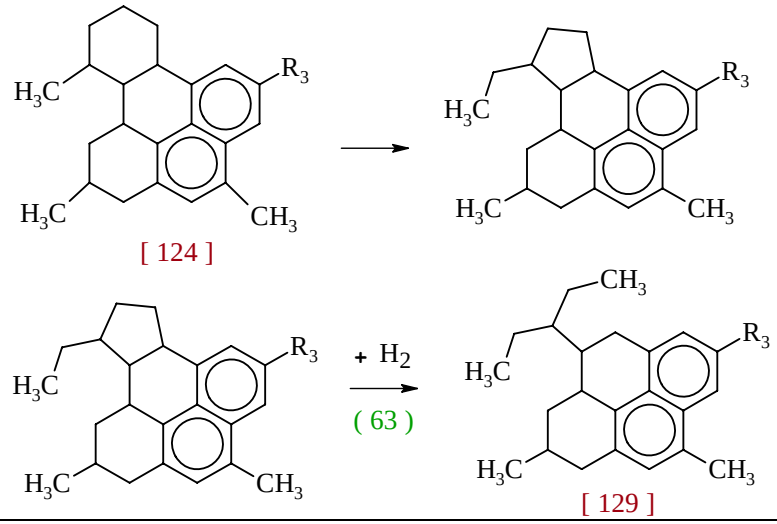
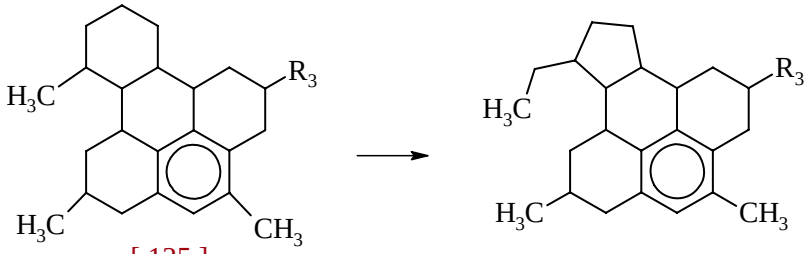
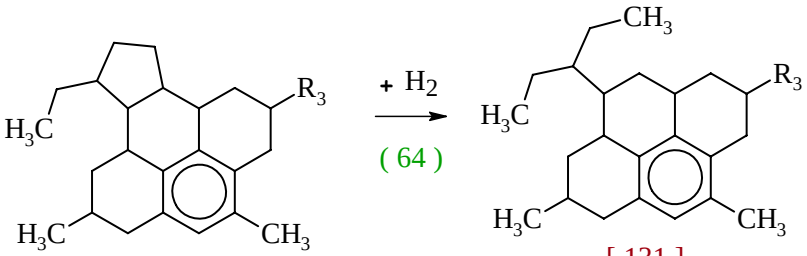


Tabela VI.7 – Reações de HCC de Anéis Naftênicos (Cont.)

R 178 NOME: 4F B - C

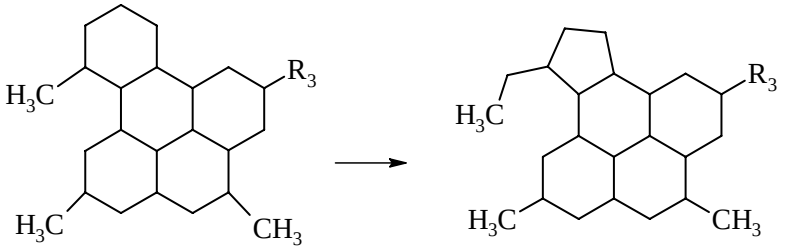


[125]

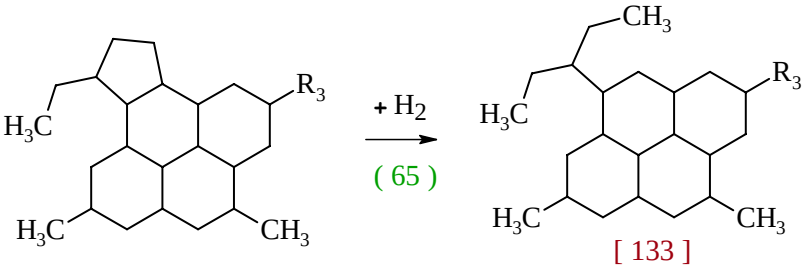


[131]

R 180 NOME: 5F - C



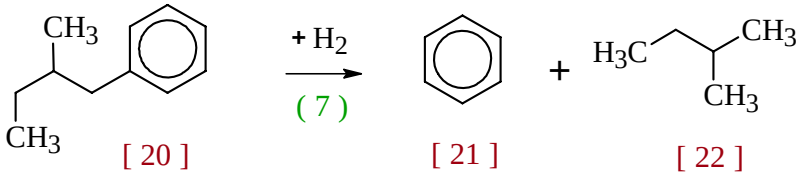
[126]



[133]

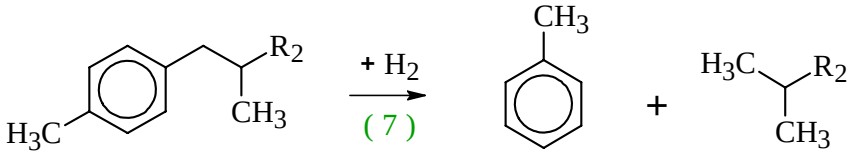
Tabela VI.8 – Reações de Dealquilação

R 17 NOME: B - R



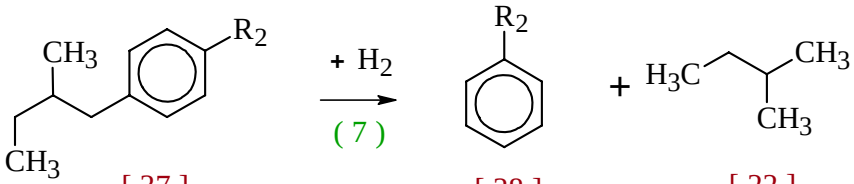
[20] [21] [22]

R 24 NOME: B - R



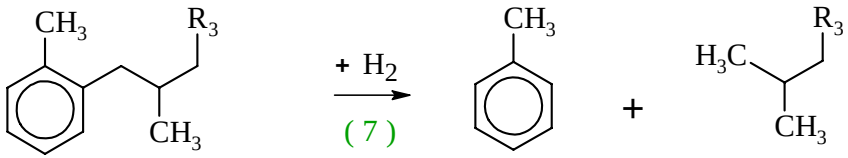
[27] [4] [28]

R 33 NOME: B - R



[37] [38] [22]

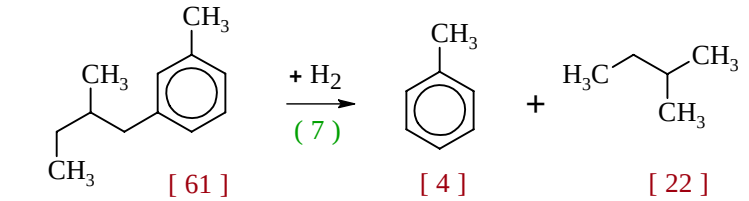
R 52 NOME: B - R



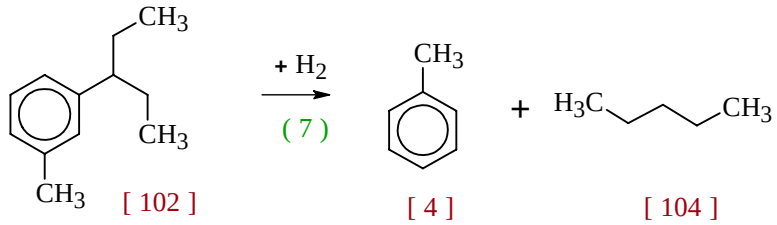
[53] [4] [52]

Tabela VI.8 – Reações de Dealquilação (Cont.)

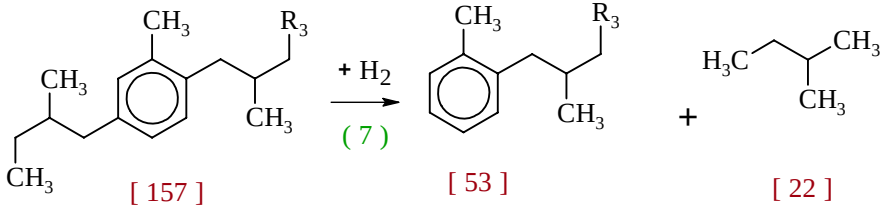
R 69 NOME: B - R



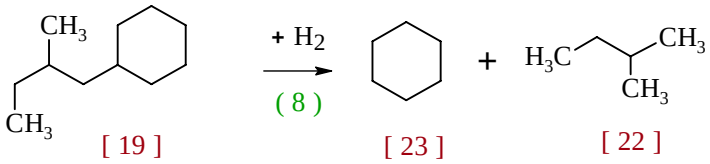
R 138 NOME: B - R



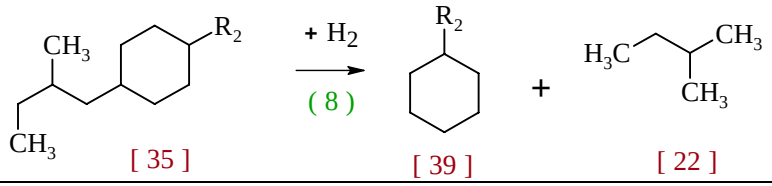
R 211 NOME: B - R



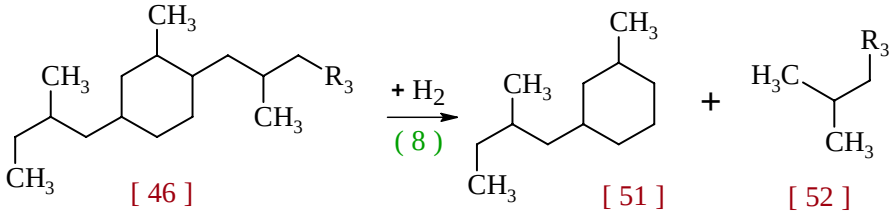
R 20 NOME: F - R



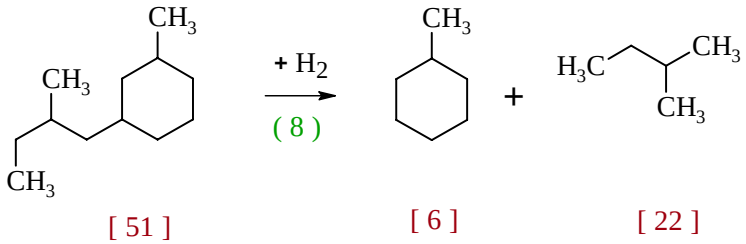
R 34 NOME: F - R



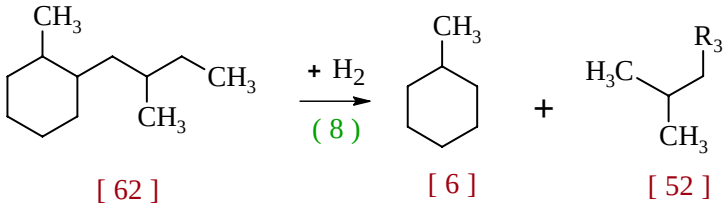
R 50 NOME: F - R



R 57 NOME: F - R



R 70 NOME: F - R



R 128 NOME: F - R

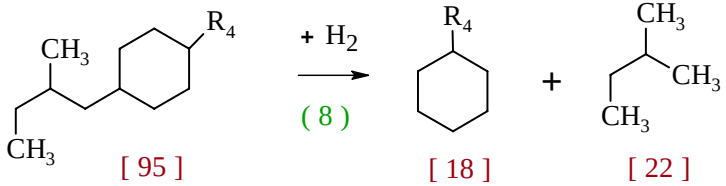
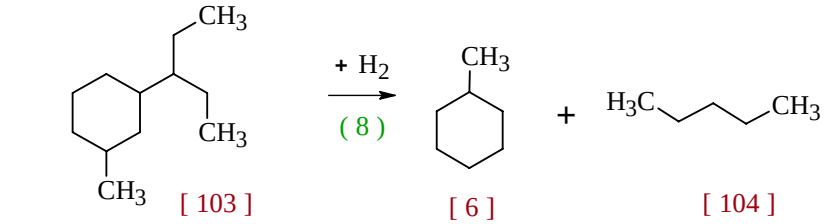
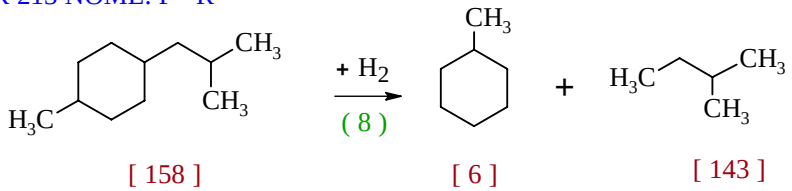


Tabela VI .8 – Reações de Dealquilação (Cont.)

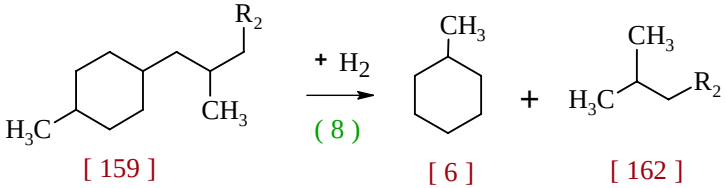
R 139 NOME: F - R



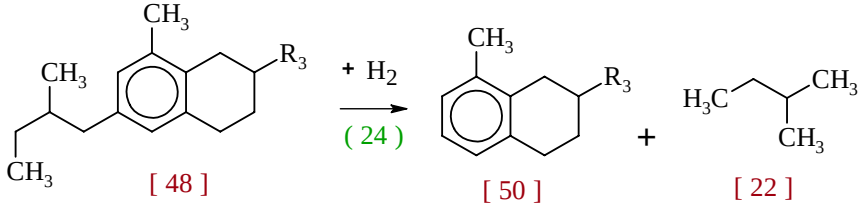
R 213 NOME: F - R



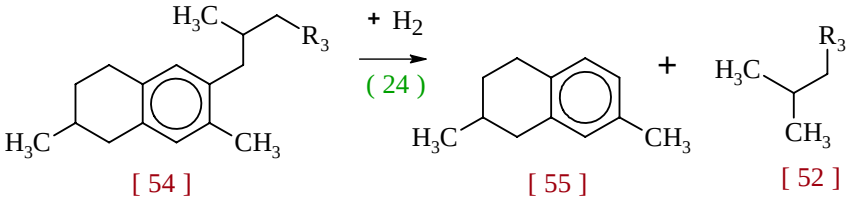
R 215 NOME: F - R



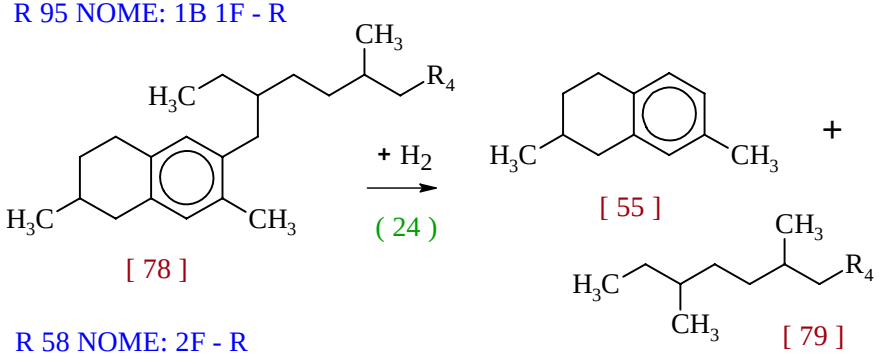
R 49 NOME: 1B 1F - R



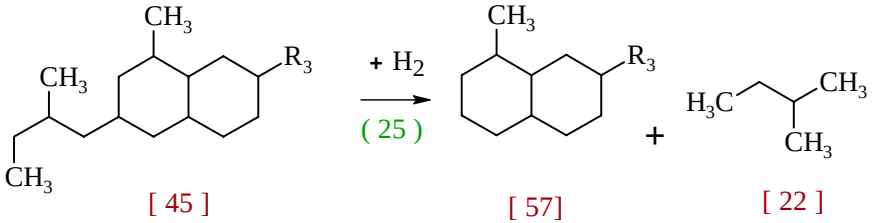
R 54 NOME: 1B 1F - R



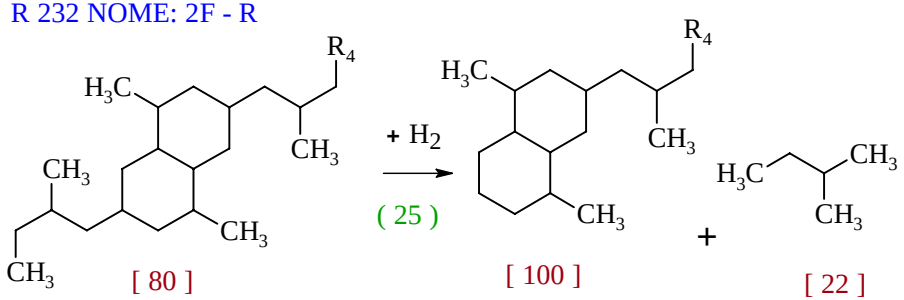
R 95 NOME: 1B 1F - R



R 58 NOME: 2F - R



R 232 NOME: 2F - R



R 60 NOME: 2F - R

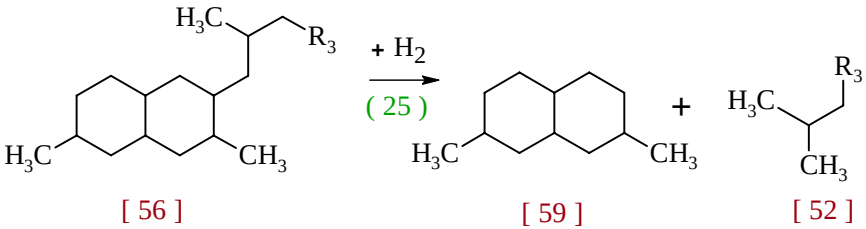
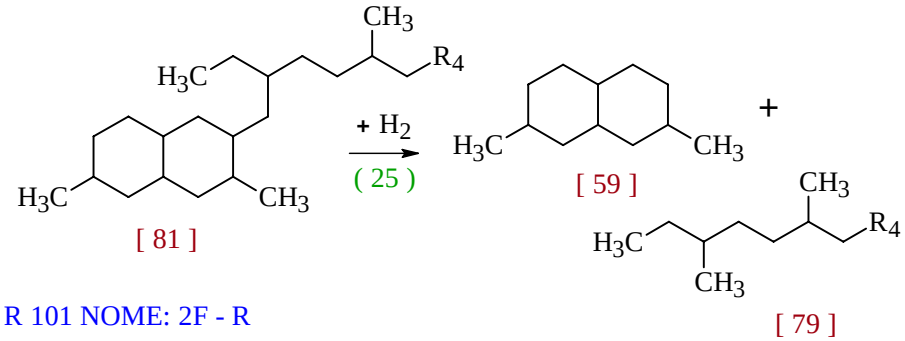
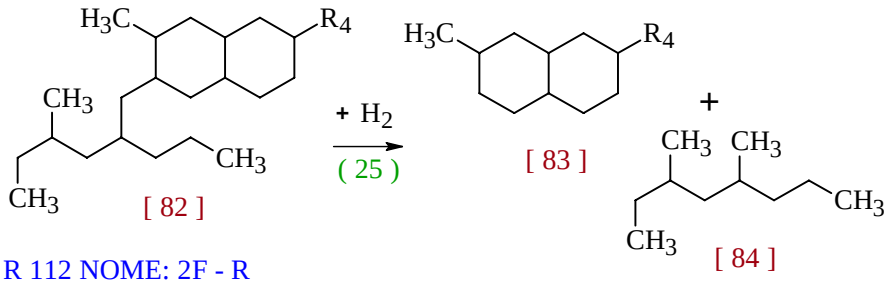


Tabela VI.8 – Reações de Dealquilação (Cont.)

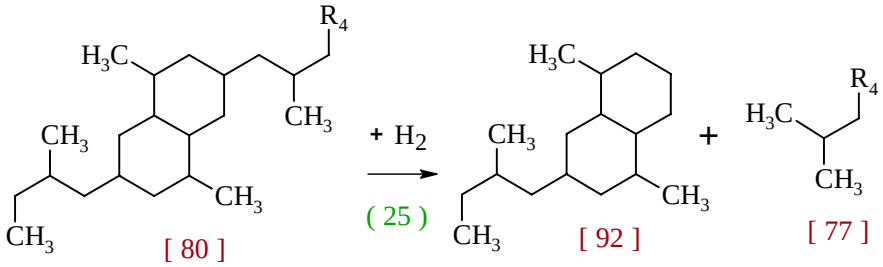
R 98 NOME: 2F - R



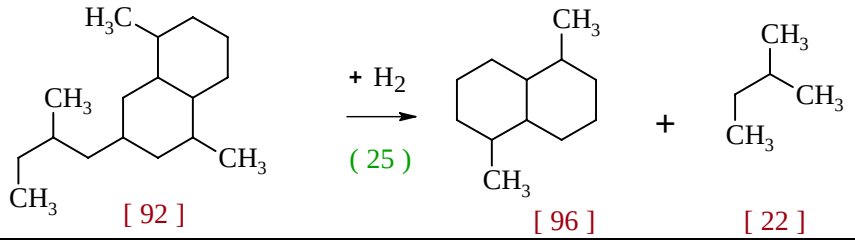
R 101 NOME: 2F - R



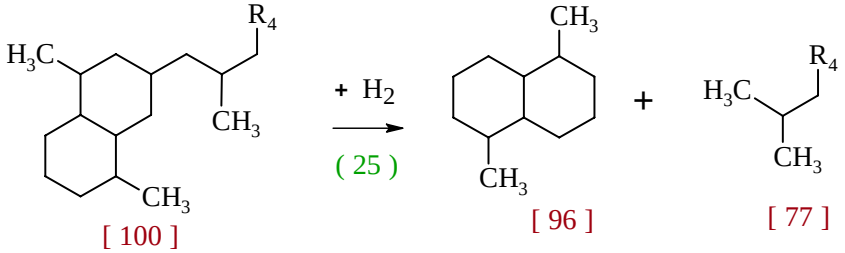
R 112 NOME: 2F - R



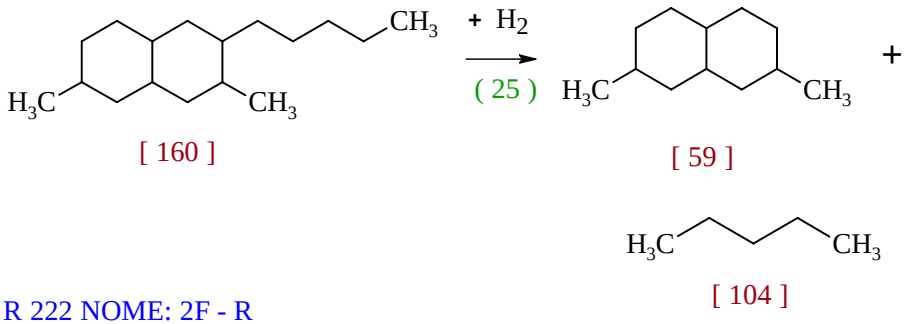
R 116 NOME: 2F - R



R 127 NOME: 2F - R



R 221 NOME: 2F - R



R 222 NOME: 2F - R

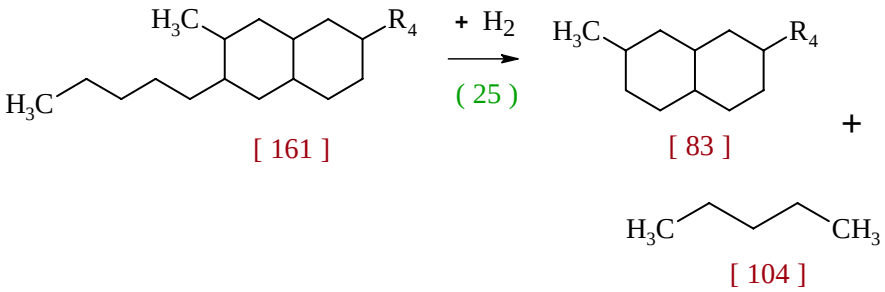
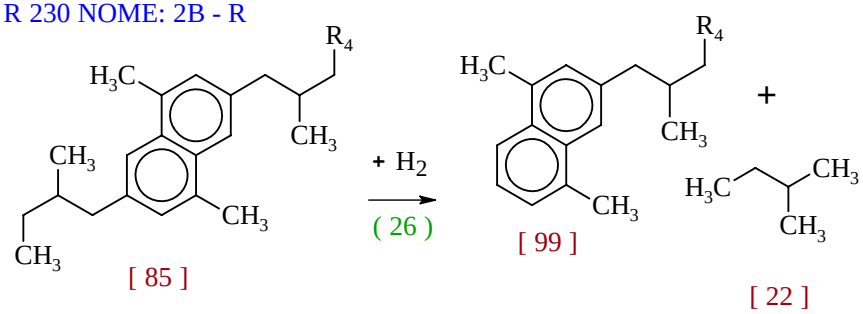
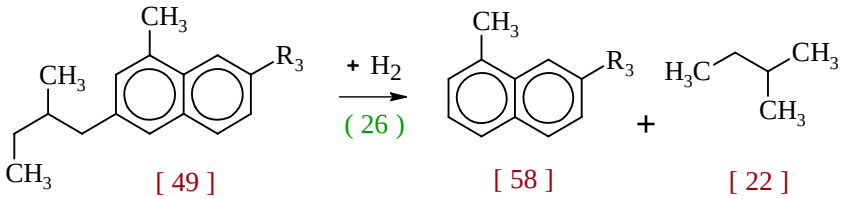


Tabela VI.8 – Reações de Dealquilação (Cont.)

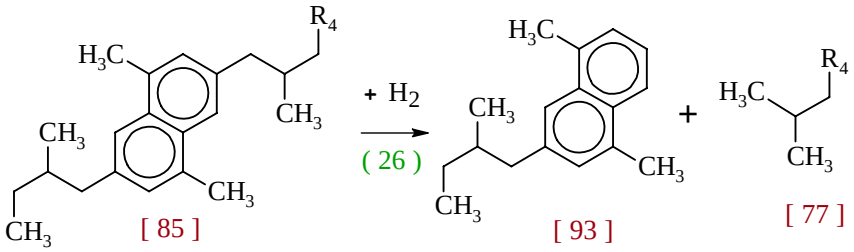
R 230 NOME: 2B - R



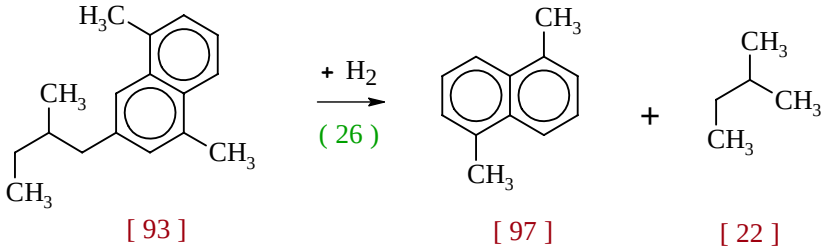
R 59 NOME: 2B - R



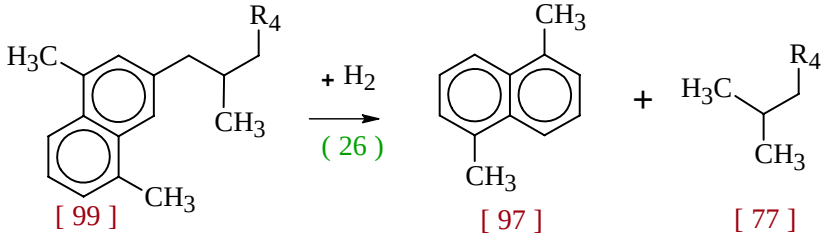
R 113 NOME: 2B - R



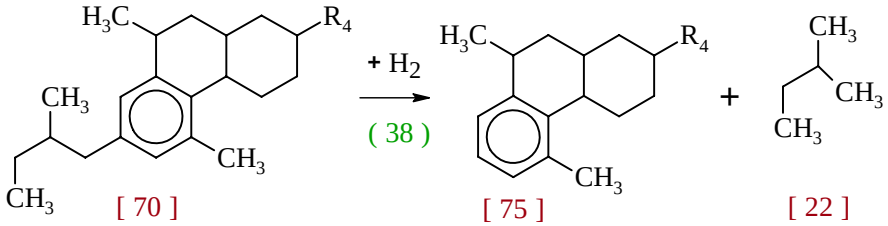
R 117 NOME: 2B - R



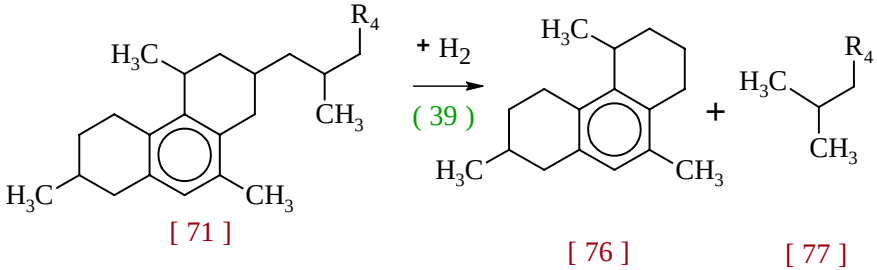
R 124 NOME: 2B - R



R 91 NOME: 1B 2F - R



R 93 NOME: 2F 1B - R



R 162 NOME: 2F 1B - R

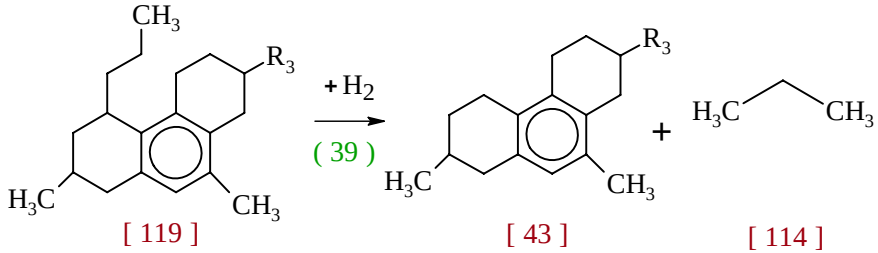
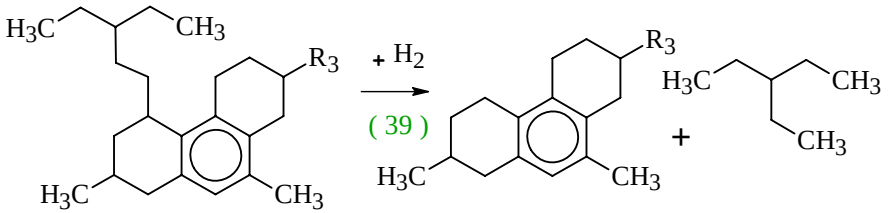
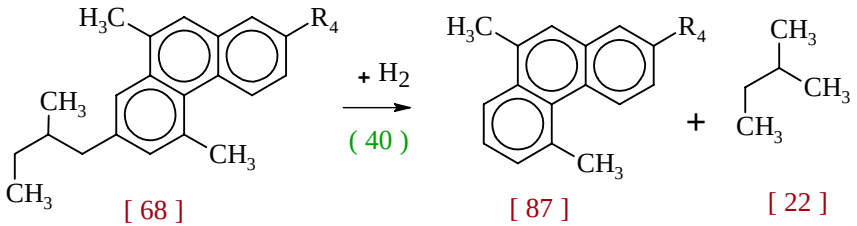


Tabela VI.8 – Reações de Dealquilação (Cont.)

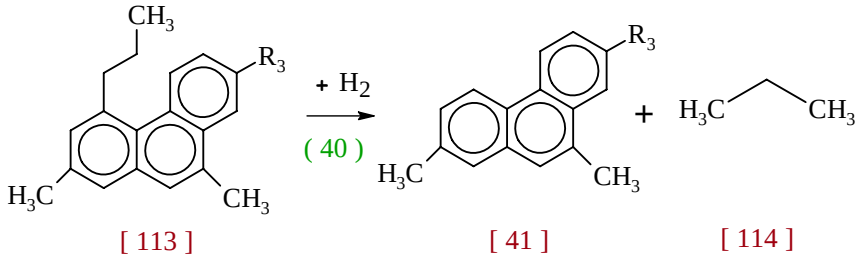
R 184 NOME: 2F 1B - R



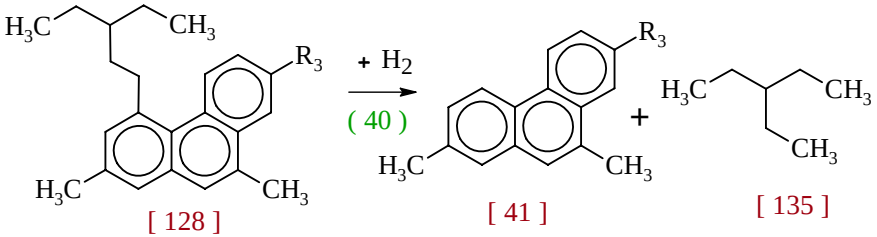
R 107 NOME: 3B - R



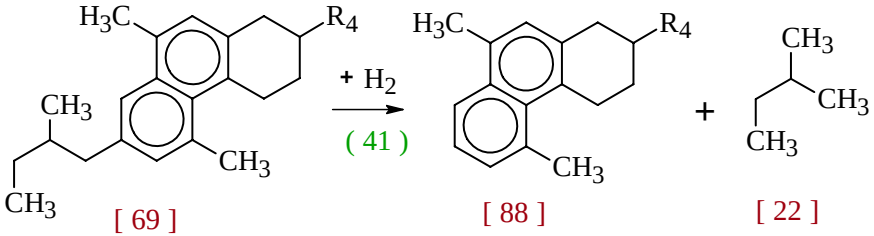
R 153 NOME: 3B - R



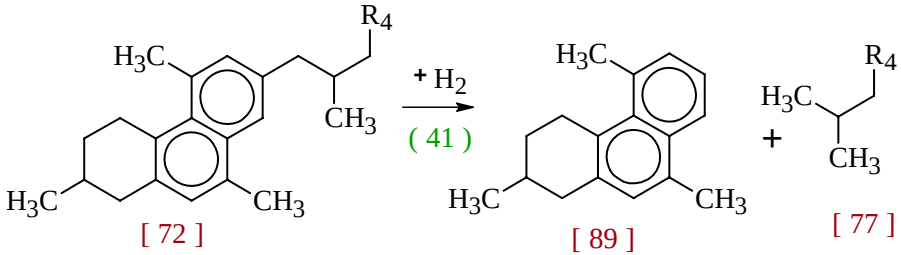
R 182 NOME: 3B - R



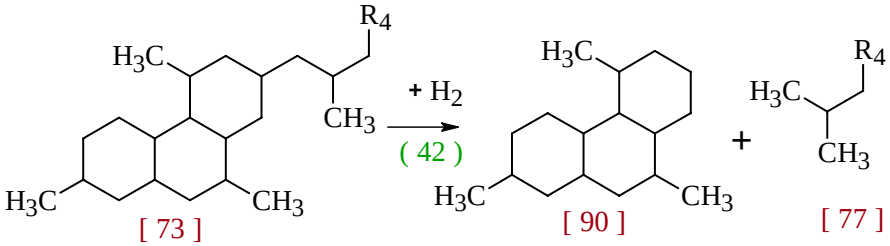
R 108 NOME: 2B 1F - R



R 109 NOME: 2B 1F - R



R 110 NOME: 3F - R



R 111 NOME: 3F - R

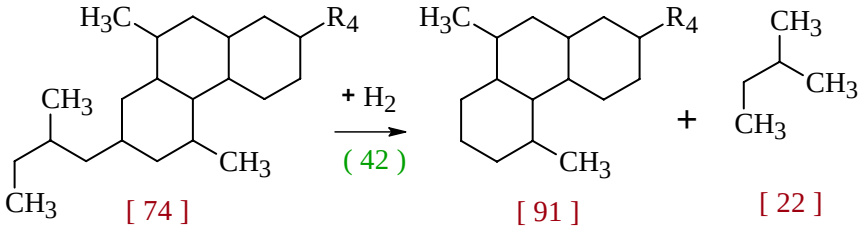
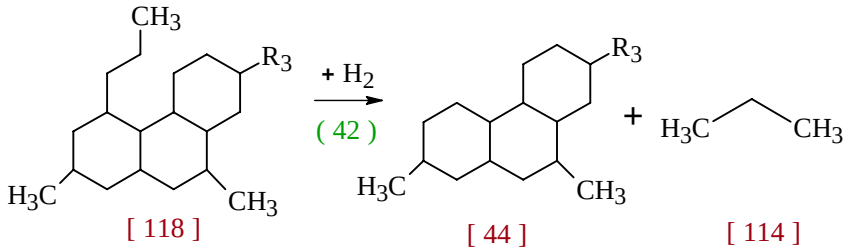
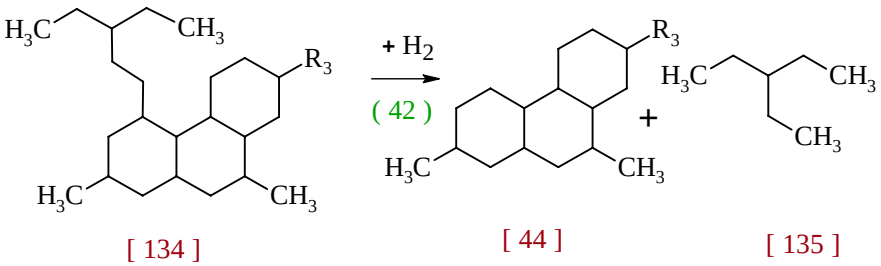


Tabela VI.8 – Reações de Dealquilação (Cont.)

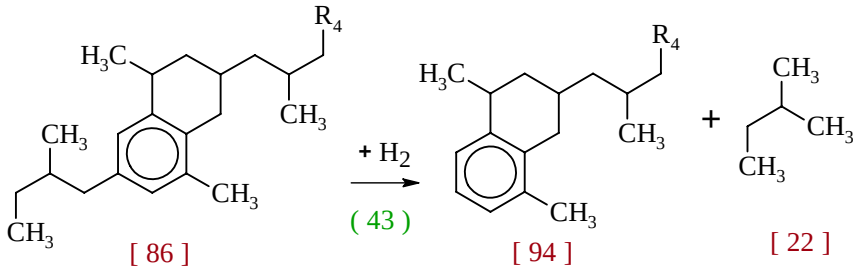
R 160 NOME: 3F - R



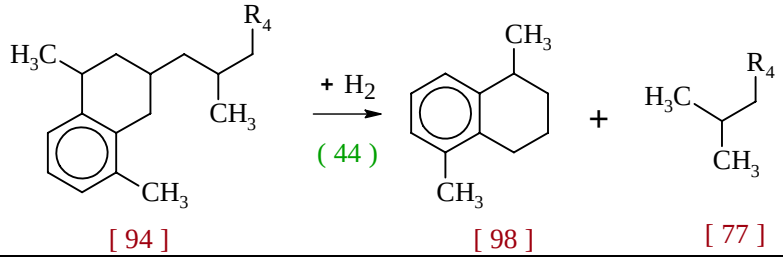
R 185 NOME: 3F - R



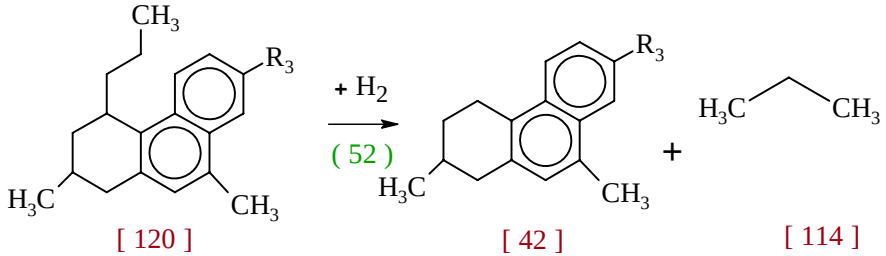
R 114 NOME: 1B 1F - R



R 118 NOME: 1F 1B - R



R 164 NOME: 1F 2B - R



R 183 NOME: 1F 2B - R

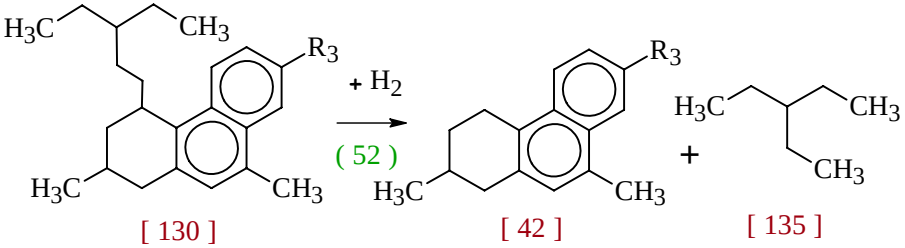
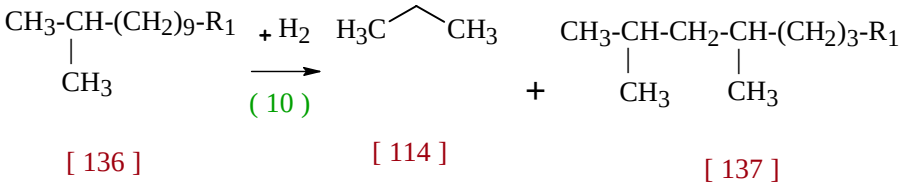
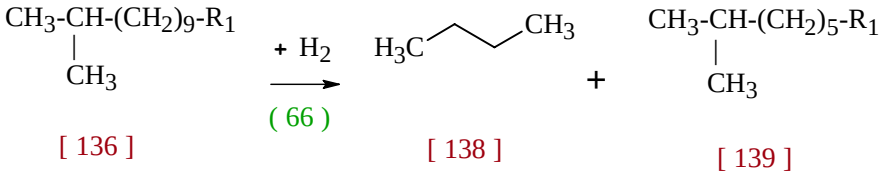


Tabela VI.9 – Reações de HCC de Parafinas

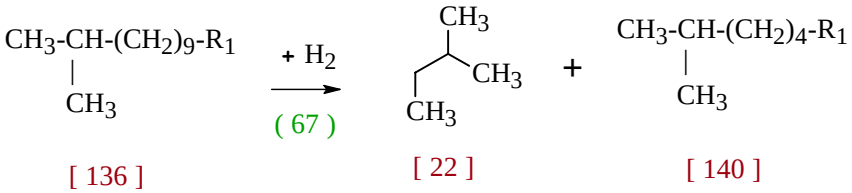
R 186 NOME: R 12 - 3C



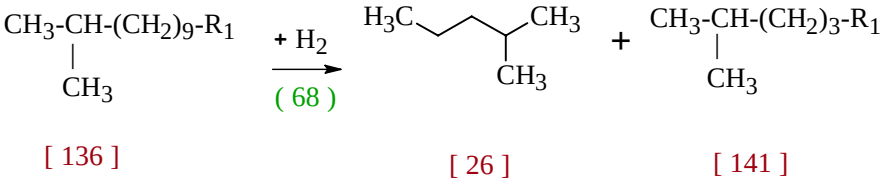
R 187 NOME: R 12 - 4C



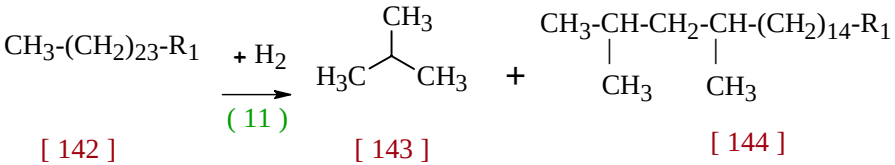
R 188 NOME: R 12 - 5C



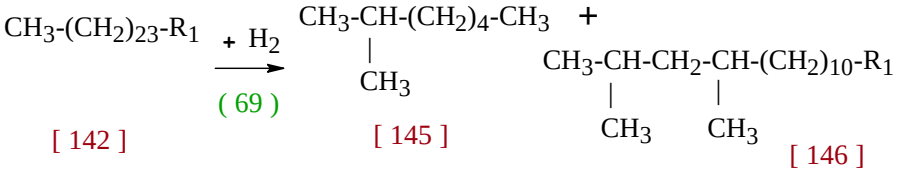
R 189 NOME: R 12 - 6C



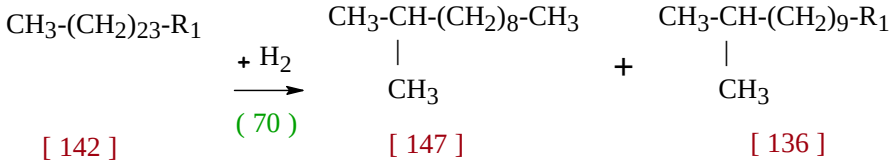
R 190 NOME: R 24 - 4C



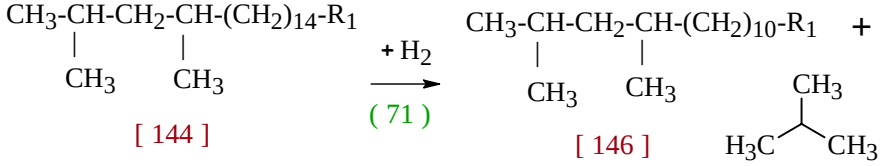
R 191 NOME: R 24 - 8C



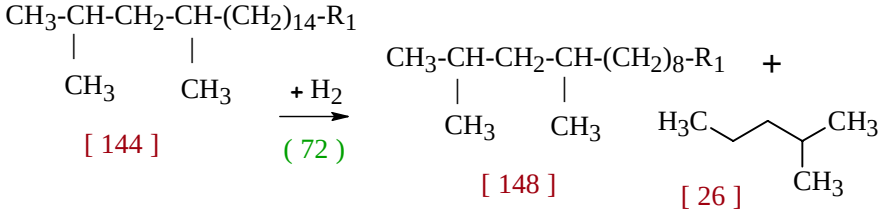
R 192 NOME: R 24 - 12C



R 193 NOME: R 20 - 4C



R 194 NOME: R 20 - 6C



R 195 NOME: R 16 - 7C

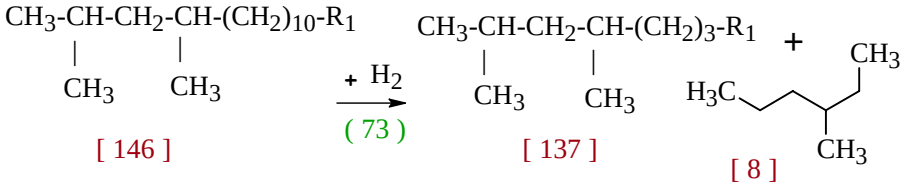
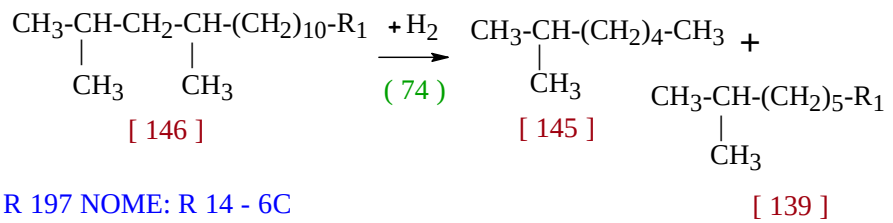
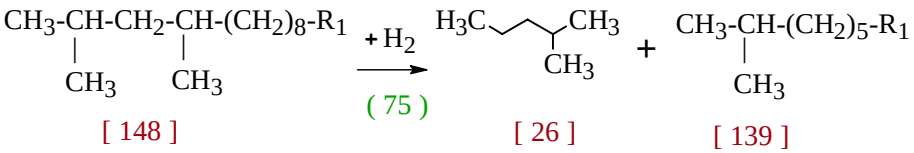


Tabela VI.9 – Reações de HCC de Parafinas (Cont.)

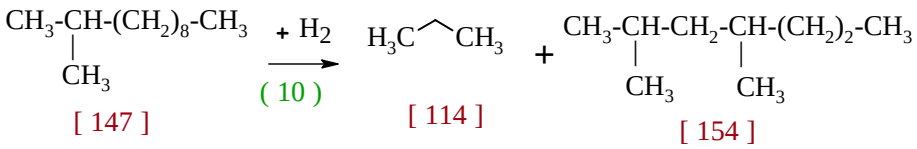
R 196 NOME: R 16 - 8C



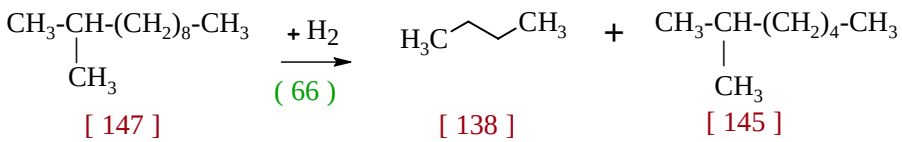
R 197 NOME: R 14 - 6C



R 203 NOME: R 12 - 3C



R 204 NOME: R 12 - 4C



R 205 NOME: R 12 - 5C

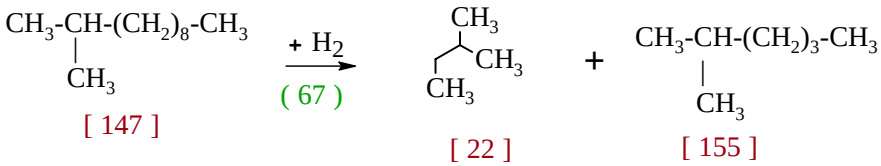
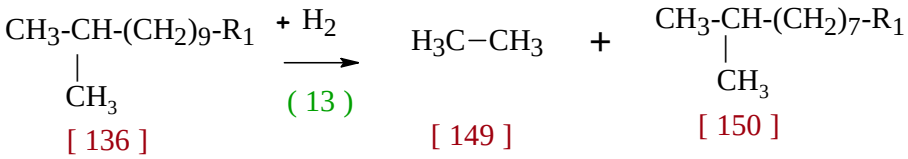
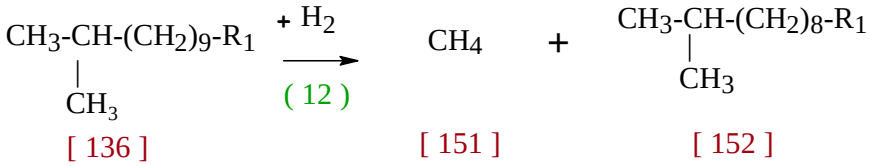


Tabela VI.10 – Reações Térmicas de HCC de Parafinas

R 198 NOME: R 12 - 2C



R 199 NOME: R 12 - C



Legenda:

R 199	Número da Reação
NOME: R 12 – C	Nome da Reação
[136]	Número do *lump* molecular
(12)	Número da Cinética

Tabela VI.11 – Tabela de Constituintes da Carga e dos Produtos Hidrogenados	
Compostos Presentes na Carga	Compostos Gerados no HCC (118 Componentes)
Modelo Original (39 Componentes)	[4], [5]**R3**, [6], [7]**R3**, [8], [9]**R3**, [10]**R2**, [13], [14]**R4**, [17], [18]**R4**,
[1]**R2**, [2]**R2**, [3]**R3**, [11]**R4**, [12]**R4**, [15]**R4**, [16]**R4**, [27]**R2**,	[19], [20], [21], [22], [23], [24], [25]**R4**, [26], [28]**R2**, [31] **R1**,
[29]**R5**, [30]**R5**, [32]**R2**, [33]**R2,** [34]**R2**, [41]**R3**, [42]**R3,** [43]**R3,**	[35]**R2**, [36]**R2**, [37] **R2**, [38]**R2**, [39]**R2**, [40]**R2**, [45]**R3**, [46]**R3**,
[44]**R3**, [63]**R4**, [64]**R4**, [65]**R4**, [66]**R4**, [67]**R4**, [106]**R4**,	[47]**R3**, [48]**R3**, [49]**R3**, [50]**R3**, [51], [52]**R3**, [53]**R3**, [54]**R3**,
[108]**R4**, [109]**R4**, [110]**R4**, [111]**R3**, [112]**R3**, [115]**R3**,	[55], [56]**R3**, [57]**R3**, [58]**R3**, [59], [60], [61], [62]**R3**, [68]**R4**,
[116]**R3**, [117]**R3**, [121]**R3**, [122]**R3**, [123]**R3**, [124]**R3**,	[69]**R4**, [70]**R4**, [71]**R4**, [72]**R4**, [73]**R4**, [74]**R4**, [75]**R4**, [76],
[125]**R3**, [126]**R3**, [136]**R1**, [142]**R1**	[77]**R4**, [78]**R4**, [79]**R4**, [80]**R4**, [81]**R4**, [82]**R4**, [83]**R4**, [84],
Modelo Expandido (59 Componentes)	[85]**R4**, [86]**R4**, [87]**R4**, [88]**R4**, [89]**,** [90], [91]**R4**, [92], [93],
[1]**R2**, [2]**R2**, [3]**R3**, [11]**R4**, [12]**R4**, [15]**R4**, [16]**R4**, [27]**R2**,	[94]**R4**, [95]**R4**, [96], [97], [98], [99]**R4**, [100]**R4**, [101]**R4**,
[29]**R5**, [30]**R5**, [32]**R2**, [33]**R2**, [34]**R2**, [41]**R3**, [42]**R3**, [43]**R3**,	[102], [103], [104], [105], [107], [113]**R3**, [114], [118]**R3**,
[44]**R3**, [63]**R4**, [64]**R4**, [65]**R4**, [66]**R4**, [67]**R4**, [106]**R4**,	[119]**R3**, [120]**R3**, [127]**R3**, [128]**R3**, [129]**R3**, [130]**R3**, [131]**R3**,
[108]**R4**, [109]**R4**, [110]**R4**, [111]**R3**, [112]**R3**, [115]**R3**,	[132]**R3**, [133]**R3**, [134]**R3**, [135], [137]**R1**, [138], [139]**R1**,
[116]**R3**, [117]**R3**, [121]**R3**, [122]**R3**, [123]**R3**, [124]**R3**,	[140]**R1**, [141]**R1**, [143], [144]**R1**, [145], [146]**R1**, [147], [148]**R1**,
[125]**R3**, [126]**R3**, [136]**R1**, [142]**R1**,	[149], [150]**R1**, [151], [152]**R1**, [156], [158], [159]**R2**, [160], [161]**R4**
[35]**R2**, [46]**R3**, [37]**R3,** [56]**R3,** [83]**R4**, [80]**R4**,	
[81]**R4**, [82]**R4**, [45]**R3**, [73]**R4**, [74]**R4,** [133]**R3**, [144]**R1**,	
[148]**R1**, [36]**R2**, [47]**R3**, [38]**R2**, [78]**R4**, [86]**R4**, [58]**R3**	

Obs: (i) as ramificações R1, R2, R3, R4 e R5 são estimados na reconciliação da carga

(ii) Identificação: [1] **R2** é o componente [1] que posssui o grupo **R2**

ANEXO

VII. IDENTIFICAÇÃO DAS CINÉTICAS, DOS COMPOSTOS ENVOLVIDOS NAS REAÇÕES E DOS MODELOS CINÉTICOS DA REDE

Tabela VII.1 - Identificação das Cinéticas, Compostos Envolvidos nas Reações e dos Modelos Cinéticos da Rede

Nº da Reação	Nome da Reação	Nº da CS	PAR	Nº da CF	Compostos Envolvidos		Equação Cinética
					Reagente	Produto(s)	
1	1B+H	---	---	(1)	etil-benzenos(R2) [1]	etil-ciclohexanos(R2) [2]	6.4
2	BB–C	---	---	(6)	fenil-toluenos(R3) [3]	tolueno [4], benzenos(R3) [5]	6.4
3	1B+H	---	---	(1)	tolueno [4]	metil-ciclohexano [6]	6.4
4	1B+H	---	---	(1)	Benzenos(R3) [5]	ciclohexanos(R3) [7]	6.4
5	1F –C	---	---	(9)	metil-ciclohexano [6]	metil-hexano [8]	6.4
6	1F –C	---	---	(9)	ciclohexanos(R3) [7]	metil-pentanos(R3) [9]	6.4
7	1F –C	---	---	(9)	etil-ciclohexanos(R2) [2]	dimetil-hexanos(R2) [10]	6.4
8	2B+H	---	---	(2)	fenil-naftalenos(R4) [11]	fenil-4H-naftalenos(R4) [12]	6.4
9	2B–H	---	---	(3)	fenil-4H-naftalenos(R4) [12]	fenil-naftalenos(R4) [11]	6.5
10	BB–C	---	---	(6)	fenil-4H-naftalenos(R4) [12]	metil-4H-naftaleno [13], benzenos(R4) [14]	6.4
11	1F1B+H	(17)	30	(1)	fenil-4H-naftalenos(R4) [12]	fenil-10H-naftalenos(R4) [15]	6.4
12	1B+H	---	---	(1)	fenil-10H-naftalenos(R4) [15]	ciclohexil-10H-naftalenos(R4) [16]	6.4
13	FF–C	(16)	1	(6)	ciclohexil-10H-naftalenos(R4) [16]	metil-10H-naftalenos [17], ciclohexanos(R4) [18]	6.4
14	1F1B+H	(17)	30	(1)	metil-4H-naftaleno [13]	metil-10H-naftaleno [17]	6.4
15	2F –C	---	---	(14)	metil-10H-naftaleno [17]	metilbutil-ciclohexano [19]	6.4
16	1F1B–C	(18)	10	(9)	metil-4H-naftalenos [13]	metilbutil-benzenos [20]	6.4
17	B–R	---	---	(7)	metilbutil-benzeno [20]	benzeno [21], isopentano [22]	6.4

Obs: CS= PAR*CF, CS=cinética secundária, CF= cinética fundamental e PAR = parâmetro de relação entre as cinéticas CS e CF, fixo durante a estimação **(Continua...)**

Os nomes das estruturas seguem a norma International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, exceto que as posições das ramificações foram omitidas.

Tabela VII.2 - Identificação das Cinéticas, Compostos Envolvidos nas Reações e dos Modelos Cinéticos da Rede **(continuação)**

Nº da Reação	Nome da Reação	Nº da CS	PAR	Nº da CF	Compostos Envolvidos		Equação Cinética
					Reagente	Produto(s)	
18	1B+H	---	---	(1)	benzeno [21]	ciclohexano [23]	6.4
19	1F–C	---	---	(9)	metilbutil-ciclohexano [19]	dimetil-nonano [24]	6.4
20	F–R	---	---	(8)	metilbutil-ciclohexano [19]	ciclohexano [23], isopentano [22]	6.4
21	1B+H	---	---	(1)	benzenos(R4) [14]	ciclohexanos(R4) [18]	6.4
22	1F–C	---	---	(9)	ciclohexanos(R4) [18]	metil-pentanos(R4) [25]	6.4
23	1F–C	---	---	(9)	ciclohexano [23]	metil-pentano [26]	6.4
24	B–R	---	---	(7)	metil-propil-benzenos(R2) [27]	tolueno [4], propanos(R2) [28]	6.4
25	1B+H	---	---	(1)	benzenos(R5) [29]	ciclohexanos(R5) [30]	6.4
26	1F–C	---	---	(9)	ciclohexanos(R5) [30]	hexanos(R5) [31]	6.4
27	2B+H	---	---	(2)	metil-naftalenos(R2) [32]	metil-4H-naftalenos(R2) [33]	6.4
28	2B–H	---	---	(3)	metil-4H-naftalenos(R2) [33]	metil-naftalenos(R2) [32]	6.5
29	1F1B+H	(17)	30	(1)	metil-4H-naftalenos(R2) [33]	metil-10H-naftalenos(R2) [34]	6.4
30	2F–C	---	---	(14)	metil-10H-naftalenos(R2) [34]	metilbutil-ciclohexanos(R2) [35]	6.4
31	F–C	---	---	(9)	metilbutil-ciclohexanos(R2) [35]	trimetil-octano(R2) [36]	6.4
32	1F1B–C	(18)	10	(9)	metil-4H-naftalenos(R2) [33]	metilbutil-benzenos(R2) [37]	6.4
33	B–R	---	---	(7)	metilbutil-benzenos(R2) [37]	benzenos(R2) [38], isopentano [22]	6.4
34	F–R	---	---	(8)	metilbutil-ciclohexanos(R2) [35]	ciclohexanos(R2) [39], isopentano [22]	6.4

Obs: CS= PAR*CF, CS=cinética secundária, CF= cinética fundamental e PAR = parâmetro de relação entre as cinéticas CS e CF, fixo durante a estimação **(Continua...)**

Os nomes das estruturas seguem a norma International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, exceto que as posições das ramificações foram omitidas.

Tabela VII.3 - Identificação das Cinéticas, Compostos Envolvidos nas Reações e dos Modelos Cinéticos da Rede (continuação)

Nº da Reação	Nome da Reação	Nº da CS	PAR	Nº da CF	Compostos Envolvidos		Equação Cinética
					Reagente	Produto(s)	
35	1B+H	---	---	(1)	benzenos(R2) [38]	ciclohexanos(R2) [39]	6.4
36	1F–C	---	---	(9)	ciclohexanos(R2) [39]	metil-pentanos(R2) [40]	6.4
37	3B+H	---	---	(4)	dimetil-fenantrenos(R3) [41]	dimetil-4H-fenantrenos(R3) [42]	6.4
38	3B–H	---	---	(5)	dimetil-4H-fenantrenos(R3) [42]	dimetil-fenantrenos(R3) [41]	6.5
39	1F2B+H	(19)	10	(2)	dimetil-4H-fenantrenos(R3) [42]	dimetil-8H-fenantrenos(R3) [43]	6.4
40	1F2B–H	(20)	10	(3)	dimetil-8H-fenantrenos(R3) [43]	dimetil-4H-fenantrenos(R3) [42]	6.5
41	2F1B+H	(21)	30	(1)	dimetil-8H-fenantrenos(R3) [43]	dimetil-14H-fenantrenos(R3) [44]	6.4
42	3F–C	---	---	(15)	dimetil-14H-fenantrenos(R3) [44]	metil-metilbutil-10H-naftalenos(R3) [45]	6.4
43	2F–C	---	---	(14)	metil-metilbutil-10H- naftalenos(R3) [45]	isobutil-metil-metilbutil-ciclohexanos(R3) [46]	6.4
44	1F–C	---	---	(9)	isobutil-metil-metilbutil-ciclohexanos(R3) [46]	etil-trimetil-undecanos(R3) [47]	6.4
45	2F1B–C	(22)	1	(14)	dimetil-8H-fenantrenos(R3) [43]	metil-metilbutil-4H-naftalenos(R3) [48]	6.4
46	1F2B–C	(23)	2	(9)	dimetil-4H-fenantrenos(R3) [42]	metil-metilbutil-naftalenos(R3) [49]	6.4
47	2B+H	---	---	(2)	metil-metilbutil-naftalenos(R3) [49]	metil-metilbutil-4H-naftalenos(R3) [48]	6.4
48	2B–H	---	---	(3)	metil-metilbutil-4H-naftalenos(R3) [48]	metil-metilbutil-naftalenos(R3) [49]	6.5
49	1B1F–R	(24)	20	(7)	metil-metilbutil-4H-naftalenos(R3) [48]	metil-4H-naftalenos(R3) [50], isopentano [22]	6.4
50	F–R	---	---	(8)	isobutil-metil-metilbutil-ciclohexanos(R3) [46]	metil-metilbutil-ciclohexano [51], isobutanos(R3) [52]	6.4
51	1F1B–C	(18)	10	(9)	metil-4H-naftalenos(R3) [50]	isobutil-metil-benzenos(R3) [53]	6.4

Obs: CS= PAR*CF, CS=cinética secundária, CF= cinética fundamental e PAR = parâmetro de relação entre as cinéticas CS e CF, fixo durante a estimação **(Continua...)**

Os nomes das estruturas seguem a norma International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, exceto que as posições das ramificações foram omitidas.

Tabela VII.4 - Identificação das Cinéticas, Compostos Envolvidos nas Reações e dos Modelos Cinéticos da Rede **(Continuação)**

Nº da Reação	Nome da Reação	Nº da CS	PAR	Nº da CF	Compostos Envolvidos		Equação Cinética
					Reagente	Produto(s)	
52	B–R	---	---	(7)	isobutil-metil-benzenos(R3) [53]	tolueno [4], isobutanos(R3) [52]	6.4
53	2F1B–C	(22)	1	(14)	dimetil-8H-fenantrenos(R3) [43]	isobutil-dimetil-naftalenos(R3) [54]	6.4
54	1B1F–R	(24)	20	(7)	isobutil-dimetil-4H-naftalenos(R3) [54]	dimetil-4H-naftalenos [55], isobutanos(R3) [52]	6.4
55	3F–C	---	---	(15)	dimetil-14H-fenantrenos(R3) [44]	isobutil-dimetil-10H-naftalenos(R3) [56]	6.4
56	2F–C	---		(14)	isobutil-dimetil-10H-naftalenos(R3) [56]	isobutil-metil-metilbutil-ciclohexanos(R3) [46]	6.4
57	F–R	---	---	(8)	metil-metilbutil-ciclohexanos [51]	metil-ciclohexano [6], isopentano [22]	6.4
58	2F–R	(25)	20	(8)	metil-metilbutil-10H-naftalenos(R3) [45]	metil-10H-naftalenos(R3) [57], isopentano [22]	6.4
59	2B–R	(26)	20	(7)	metil-metilbutil-naftalenos(R3) [49]	metil-naftalenos(R3) [58], isopentano [22]	6.4
60	2F–R	(25)	20	(8)	isobutil-dimetil-10H-naftalenos(R3) [56]	dimetil-10H-naftalenos [59], isobutanos(R3) [52]	6.4
61	1F1B+H	(17)	30	(1)	dimetil-4H-naftalenos [55]	dimetil-10H-naftalenos [59]	6.4
62	2B+H	---	---	(2)	metil-naftalenos(R3) [58]	metil-4H-naftalenos(R3) [50]	6.4
63	2B–H	---	---	(3)	metil-4H-naftalenos(R3) [50]	metil-naftalenos(R3) [58]	6.5
64	1F1B+H	(17)	30	(1)	metil-4H-naftalenos(R3) [50]	metil-10H-naftalenos(R3) [57]	6.4
65	2F–C	---	---	(14)	dimetil-10H-naftalenos [59]	metil-metilbutil-ciclohexanos [51]	6.4
66	1F–C	---	---	(9)	metil-metilbutil-ciclohexanos [51]	trimetil-nonanos [60]	6.4
67	1F1B–C	(18)	10	(9)	dimetil-4H-naftalenos [55]	metil-metilbutil-benzenos [61]	6.4
68	2F–C	---	---	(14)	metil-10H-naftalenos(R3) [57]	isobutil-metil-ciclohexanos(R3) [62]	6.4

Obs: CS= PAR*CF, CS=cinética secundária, CF= cinética fundamental e PAR = parâmetro de relação entre as cinéticas CS e CF, fixo durante a estimação **(Continua...)**

Os nomes das estruturas seguem a norma International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, exceto que as posições das ramificações foram omitidas.

Tabela VII.5 - Identificação das Cinéticas, Compostos Envolvidos nas Reações e dos Modelos Cinéticos da Rede **(Continuação)**

Nº da Reação	Nome da Reação	Nº da CS	PAR	Nº da CF	Compostos Envolvidos		Equação Cinética
					Reagente	Produto(s)	
69	B–R	---	---	(7)	metil-metilbutil-benzenos [61]	tolueno [4], isopentano [22]	6.4
70	F–R	---	---	(8)	isobutil-metil-ciclohexanos(R3) [62]	metil-ciclohexano [6], isobutanos(R3) [52]	6.4
71	4B+H	(27)	20	(4)	trimetil-crisenos(R4) [63]	trimetil-4H-crisenos(R4) [64]	6.4
72	4B–H	(28)	20	(5)	trimetil-4H-crisenos(R4) [64]	trimetil-crisenos(R4) [63]	6.5
73	1F3B+H	(29)	20	(4)	trimetil-4H-crisenos(R4) [64]	trimetil-8H-crisenos(R4) [65]	6.4
74	1F3B–H	(30)	20	(5)	trimetil-8H-crisenos(R4) [65]	trimetil-4H-crisenos(R4) [64]	6.5
75	2F2B+H	(31)	10	(2)	trimetil-8H-crisenos(R4) [65]	trimetil-12H-crisenos(R4) [66]	6.4
76	2F2B–H	(32)	10	(3)	trimetil-12H-crisenos(R4) [66]	trimetil-8H-crisenos(R4) [65]	6.5
77	3F1B+H	(33)	30	(1)	trimetil-12H-crisenos(R4) [66]	trimetil-18H-crisenos(R4) [67]	6.4
78	1F3B–C	(34)	10	(9)	trimetil-4H-crisenos(R4) [64]	dimetil-metilbutil-fenantrenos(R4) [68]	6.4
79	2F2B–C	(35)	10	(14)	trimetil-8H-crisenos(R4) [65]	dimetil-metilbutil-4H-fenantrenos(R4) [69]	6.4
80	3B+H	---	---	(4)	dimetil-metilbutil-fenantrenos(R4) [68]	dimetil-metilbutil-4H-fenantrenos(R4) [69]	6.4
81	3B–H	---	---	(5)	dimetil-metilbutil-4H-fenantrenos(R4) [69]	dimetil-metilbutil-fenantrenos(R4) [68]	6.5
82	3F1B–C	(36)	1	(15)	trimetil-12H-crisenos(R4) [66]	dimetil-metilbutil-8H-fenantrenos(R4) [70]	6.4
83	1F2B+H	(19)	10	(2)	dimetil-metilbutil-4H-fenantrenos(R4) [69]	dimetil-metilbutil-8H-fenantrenos(R4) [70]	6.4
84	1F2B–H	(20)	10	(3)	dimetil-metilbutil-8H-fenantrenos(R4) [70]	dimetil-metilbutil-4H-fenantrenos(R4) [69]	6.5
85	3F1B–C	(36)	1	(15)	trimetil-12H-crisenos(R4) [66]	isobutil-trimetil-8H-fenantrenos(R4) [71]	6.4

Obs: CS= PAR*CF, CS=cinética secundária, CF= cinética fundamental e PAR = parâmetro de relação entre as cinéticas CS e CF, fixo durante a estimação **(Continua...)**

Os nomes das estruturas seguem a norma International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, exceto que as posições das ramificações foram omitidas.

Tabela VII.6 - Identificação das Cinéticas, Compostos Envolvidos nas Reações e dos Modelos Cinéticos da Rede (Continuação)

Nº da Reação	Nome da Reação	Nº da CS	PAR	Nº da CF	Compostos Envolvidos		Equação Cinética
					Reagente	Produto(s)	
86	2F2B–C	(35)	10	(14)	trimetil-8H-crisenos(R4) [65]	isobutil-trimetil-4H-fenantrenos(R4) [72]	6.4
87	1F2B+H	(19)	10	(2)	trimetil-isobutil-4H-fenantrenos(R4) [72]	trimetil-isobutil-8H-fenantrenos(R4) [71]	6.4
88	1F2B–H	(20)	10	(3)	trimetil-isobutil-8H-fenantrenos(R4) [71]	trimetil-isobutil-4H-fenantrenos(R4) [72]	6.5
89	4F–C	---	---	(37)	trimetil-18H-crisenos(R4) [67]	isobutil-trimetil-14H-fenantrenos(R4) [73]	6.4
90	4F–C	---	---	(37)	trimetil-18H-crisenos(R4) [67]	dimetil-metilbutil-14H-fenantrenos(R4) [74]	6.4
91	1B2F–R	(38)	1	(7)	dimetil-metilbutil-8H-fenantrenos(R4) [70]	dimetil-8H-fenantrenos(R4) [75], isopentano [22]	6.4
92	2F1B+H	(21)	30	(1)	trimetil-isobutil-8H-fenantrenos(R4) [71]	trimetil-isobutil-14H-fenantrenos(R4) [73]	6.4
93	2F1B–R	(39)	10	(8)	8H-trimetil-isobutil-fenantrenos(R4) [71]	8H-trimetil-fenantrenos(R4) [76], isobutanos(R4) [77]	6.4
94	2F1B–C	(22)	1	(14)	isobutil-trimetil-8H-fenantrenos(R4) [71]	etilmetilhexil-dimetil-4H-naftalenos(R4) [78]	6.4
95	1B1F–R	(24)	20	(7)	etilmetilhexil-dimetil-4H-naftalenos(R4) [78]	4H-dimetil-naftalenos[55], dimetil-heptanos(R4) [79]	6.4
96	3F–C	---	---	(15)	isobutil-trimetil-14H-fenantrenos(R4) [73]	isobutil-dimetil-metilbutil-10H-naftalenos(R4) [80]	6.4
97	3F–C	---	---	(15)	isobutil-trimetil-14H-fenantrenos(R4) [73]	etilmetilhexil-dimetil-10H-naftalenos(R4) [81]	6.4
98	2F–R	(25)	20	(8)	etilmetilhexil-dimetil-10H-naftalenos(R4) [81]	10H-dimetil-naftalenos[59], dimetil-heptanos(R4) [79]	6.4
99	3F–C	---	---	(15)	dimetil-metilbutil-14H-fenantrenos(R4) [74]	isobutil-dimetil-metilbutil-10H-naftalenos(R4) [80]	6.4
100	3F–C	---	---	(15)	dimetil-metilbutil-14H-fenantrenos(R4) [74]	metil-metilpropilhexil-10H-naftalenos(R4) [82]	6.4
101	2F–R	(25)	20	(8)	dimetil-metilpropilhexil-10H-naftalenos(R4) [82]	metil-10H-naftalenos(R4) [83], dimetil-octanos [84]	6.4
102	1F2B–C	(23)	2	(9)	isobutil-trimetil-4H-fenantrenos(R4) [72]	isobutil-dimetil-metilbutil-naftalenos(R4) [85]	6.4

Obs: CS= PAR*CF, CS=cinética secundária, CF= cinética fundamental e PAR = parâmetro de relação entre as cinéticas CS e CF, fixo durante a estimação **(Continua...)**

Os nomes das estruturas seguem a norma International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, exceto que as posições das ramificações foram omitidas.

Tabela VII.7 - Identificação das Cinéticas, Compostos Envolvidos nas Reações e dos Modelos Cinéticos da Rede **(Continuação)**

Nº da Reação	Nome da Reação	Nº da CS	PAR	Nº da CF	Compostos Envolvidos		Equação Cinética
					Reagente	Produto(s)	
103	1F2B–C	(23)	2	(9)	dimetil-metilbutil-4H-fenantrenos(R4) [69]	isobutil-dimetil-metilbutil-naftalenos(R4) [85]	6.4
104	2F1B–C	(22)	1	(14)	dimetil-metilbutil-8H-fenantrenos(R4) [70]	isobutil-dimetil-metilbutil-4H-naftalenos(R4) [86]	6.4
105	2B+H	---	---	(2)	isobutil-dimetil-metilbutil-naftalenos(R4) [85]	isobutil-dimetil-metilbutil-4H-naftalenos(R4) [86]	6.4
106	2B–H	---	---	(3)	isobutil-dimetil-metilbutil-4H-naftalenos(R4) [86]	isobutil-dimetil-metilbutil-naftalenos(R4) [85]	6.5
107	3B–R	(40)	10	(7)	dimetil-metilbutil-fenantrenos(R4) [68]	dimetil-fenantrenos(R4) [87], isopentano [22]	6.4
108	2B1F–R	(41)	10	(7)	dimetil-metilbutil-4H-fenantrenos(R4) [69]	dimetil-4H-fenantrenos(R4) [88], isopentano [22]	6.4
109	2B1F–R	(41)	10	(7)	isobutil-trimetil-4H-fenantrenos(R4) [72]	trimetil-4H-fenantrenos[89], isobutanos(R4) [77]	6.4
110	3F–R	(42)	10	(8)	isobutil-trimetil-14H-fenantrenos(R4) [73]	trimetil-14H-fenantrenos[90], isobutanos(R4) [77]	6.4
111	3F–R	(42)	10	(8)	dimetil-metilbutil-14H-fenantrenos(R4) [74]	dimetil-14H-fenantrenos(R4) [91], isopentano [22]	6.4
112	2F–R	(25)	20	(8)	isobutil-dimetil-metilbutil-10H-naftalenos(R4) [80]	dimetil-metilbutil-10H-naftalenos [92], isobutanos(R4) [77]	6.4
113	2B–R	(26)	20	(7)	isobutil-dimetil-metilbutil-naftalenos(R4) [85]	dimetil-metilbutil-naftalenos(R4) [93], isobutanos(R4) [77]	6.4
114	1B1F–R	(43)	10	(7)	isobutil-dimetil-metilbutil-4H-naftalenos(R4) [86]	dimetil-metilbutil-4H-naftalenos(R4) [94], isopentano [22]	6.4
115	2F–C	---	---	(14)	metil-10H-naftalenos(R4) [83]	metilbutil-ciclohexanos(R4) [95]	6.4
116	2F–R	(25)	20	(8)	dimetil-metilbutil-10H-naftalenos [92]	dimetil-10H-naftalenos [96], isopentano [22]	6.4
117	2B–R	(26)	20	(7)	dimetil-metilbutil-naftalenos [93]	dimetil-naftalenos [97], isopentano [22]	6.4
118	1F1B–R	(44)	10	(8)	dimetil-metilbutil-4H-naftalenos(R4) [94]	dimetil-4H-naftalenos [98], isobutanos(R4) [77]	6.4
119	2B+H	---	---	(2)	dimetil-naftalenos [97]	dimetil-4H-naftalenos [98]	6.4

Obs: CS= PAR*CF, CS=cinética secundária, CF= cinética fundamental e PAR = parâmetro de relação entre as cinéticas CS e CF, fixo durante a estimação **(Continua...)**

Os nomes das estruturas seguem a norma International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, exceto que as posições das ramificações foram omitidas.

Tabela VII.8 - Identificação das Cinéticas, Compostos Envolvidos nas Reações e dos Modelos Cinéticos da Rede **(Continuação)**

Nº da Reação	Nome da Reação	Nº da CS	PAR	Nº da CF	Compostos Envolvidos		Equação Cinética
					Reagente	Produto(s)	
120	2B–H	---	---	(3)	dimetil-4H-naftalenos [98]	dimetil-naftalenos [97]	6.5
121	1F1B+H	(17)	30	(1)	dimetil-4H- naftalenos [98]	dimetil-10H- naftalenos [96]	6.4
122	1F2B–C	(23)	2	(9)	dimetil-4H-fenantrenos(R4) [88]	isobutil-dimetil-naftalenos(R4) [99]	6.4
123	1F2B–C	(23)	2	(9)	trimetil-4H-fenantrenos [89]	dimetil-metilbutil-naftalenos(R4) [93]	6.4
124	2B–R	(26)	20	(7)	isobutil-dimetil-naftalenos(R4) [99]	dimetil-naftalenos [97], isobutanos(R4) [77]	6.4
125	3F–C	---	---	(15)	trimetil-14H-fenantrenos [90]	dimetil-metilbutil-10H-naftalenos [92]	6.4
126	3F–C	---	---	(15)	dimetil-14H-fenantrenos(R4) [91]	isobutil-dimetil-10H-naftalenos(R4) [100]	6.4
127	2F–R	(25)	20	(8)	dimetil-isobutil-10H-naftalenos(R4) [100]	dimetil-10H-naftaleno [96], isobutanos(R4) [77]	6.4
128	F–R	---	---	(8)	metilbutil-ciclohexanos(R4) [95]	ciclohexanos(R4) [18], isopentano [22]	6.4
129	F–C	---	---	(9)	ciclohexanos(R4) [18]	hexanos(R4) [101]	6.4
130	3B+H	---	---	(4)	dimetil-fenantrenos(R4) [87]	dimetil-4H-fenantrenos(R4) [88]	6.4
131	3B–H	---	---	(5)	dimetil-4H-fenantrenos(R4) [88]	dimetil-fenantrenos(R4) [87]	6.5
132	1F2B+H	(19)	10	(2)	dimetil-4H-fenantrenos(R4) [88]	dimetil-8H-fenantrenos(R4) [75]	6.4
133	1F2B–H	(20)	10	(3)	dimetil-8H-fenantrenos(R4) [75]	dimetil-4H-fenantrenos(R4) [88]	6.5
134	1F2B+H	(19)	10	(2)	trimetil-4H-fenantrenos [89]	trimetil-8H-fenantrenos [76]	6.4
135	1F2B–H	(20)	10	(3)	trimetil-8H-fenantrenos [76]	trimetil-4H-fenantrenos [89]	6.5
136	1F1B–C	(18)	10	(9)	dimetil-4H-naftalenos [98]	etilpropil-metil-benzenos [102]	6.4

Obs: CS= PAR*CF, CS=cinética secundária, CF= cinética fundamental e PAR = parâmetro de relação entre as cinéticas CS e CF, fixo durante a estimação **(Continua...)**

Os nomes das estruturas seguem a norma International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, exceto que as posições das ramificações foram omitidas.

Tabela VII.9 - Identificação das Cinéticas, Compostos Envolvidos nas Reações e dos Modelos Cinéticos da Rede **(Continuação)**

Nº da Reação	Nome da Reação	Nº da CS	PAR	Nº da CF	Compostos Envolvidos		Equação Cinética
					Reagente	Produto(s)	
137	2F–C	---	---	(14)	dimetil-10H-naftalenos [96]	etilpropil-metil-ciclohexanos [103]	6.4
138	B–R	---	---	(7)	etilpropil-metil-benzenos [102]	tolueno [4], pentano [104]	6.4
139	F–R	---	---	(8)	etilpropil-metil-ciclohexanos [103]	metil-ciclohexano [6], pentano [104]	6.4
140	F–C	---	---	(9)	etilpropil-metil-ciclohexanos [103]	dimetil-etil-octanos [105]	6.4
141	2BFB–C	(45)	1	(6)	metil-benzofluorenos(R4) [106]	dimetil-naftalenos [107], benzenos(R4) [14]	6.4
142	2BFB+H	(46)	20	(2)	metil-benzofluorenos(R4) [106]	metil-4H-benzofluorenos(R4) [108]	6.4
143	2BFB–H	(47)	20	(3)	metil-4H-benzofluorenos(R4) [108]	metil-benzofluorenos(R4) [106]	6.5
144	FBFB+H	(48)	25	(1)	metil-4H-benzofluorenos(R4) [108]	metil-10H-benzofluorenos(R4) [109]	6.4
145	2FFB+H	(49)	25	(1)	metil-10H-benzofluorenos(R4) [109]	metil-16H-benzofluorenos(R4) [110]	6.4
146	2FFF–C	(50)	1	(6)	metil-16H-benzofluorenos(R4) [110]	dimetil-10H-naftalenos [59], ciclohexanos(R4) [18]	6.4
147	FBFB–C	(51)	1	(6)	metil-4H-benzofluorenos(R4) [108]	dimetil-4H-naftalenos [55], benzenos(R4) [14]	6.4
148	2B+H	---	---	(2)	dimetil-naftalenos [107]	dimetil-4H-naftalenos [55]	6.4
149	2B–H	---	---	(3)	dimetil-4H-naftalenos [55]	dimetil-naftalenos [107]	6.5
150	4B+H	(27)	20	(4)	trimetil-pirenos(R3) [111]	trimetil-2H-pirenos(R3) [112]	6.4
151	4B–H	(28)	20	(5)	trimetil-2H-pirenos(R3) [112]	trimetil-pirenos(R3) [111]	6.5
152	1F3B–C	(34)	10	(9)	trimetil-2H-pirenos(R3) [112]	dimetil-propil-fenantrenos(R3) [113]	6.4
153	3B–R	(40)	10	(7)	dimetil-propil-fenantrenos(R3) [113]	dimetil-fenantrenos(R3) [41], propano [114]	6.4
154	1F3B+H	(29)	20	(4)	trimetil-2H-pirenos(R3) [112]	trimetil-6H-pirenos(R3) [115]	6.4

Obs: CS= PAR*CF, CS=cinética secundária, CF= cinética fundamental e PAR = parâmetro de relação entre as cinéticas CS e CF, fixo durante a estimação **(Continua...)**

Os nomes das estruturas seguem a norma International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, exceto que as posições das ramificações foram omitidas.

Tabela VII.10 - Identificação das Cinéticas, Compostos Envolvidos nas Reações e dos Modelos Cinéticos da Rede **(Continuação)**

Nº da Reação	Nome da Reação	Nº da CS	PAR	Nº da CF	Compostos Envolvidos		Equação Cinética
					Reagente	Produto(s)	
155	1F3B–H	(30)	20	(5)	trimetil-6H-pirenos(R3) [115]	trimetil-2H-pirenos(R3) [112]	6.5
156	2F2B+H	(31)	10	(2)	trimetil-6H-pirenos(R3) [115]	trimetil-10H-pirenos(R3) [116]	6.4
157	2F2B–H	(32)	10	(3)	trimetil-10H-pirenos(R3) [116]	trimetil-6H-pirenos(R3) [115]	6.5
158	3F1B+H	(33)	30	(1)	trimetil-10H-pirenos(R3) [116]	trimetil-16H-pirenos(R3) [117]	6.4
159	4F–C	---	---	(37)	trimetil-16H-pirenos(R3) [117]	dimetil-propil-14H-fenantrenos(R3) [118]	6.4
160	3F–R	(42)	10	(8)	dimetil-propil-14H-fenantrenos(R3) [118]	dimetil-14H-fenantrenos(R3) [44], propano [114]	6.4
161	3F1B–C	(36)	10	(14)	trimetil-10H-pirenos(R3) [116]	dimetil-propil-8H-fenantrenos(R3) [119]	6.4
162	2F1B–R	(39)	10	(8)	dimetil-propil-8H-fenantrenos(R3) [119]	dimetil-8H-fenantrenos(R3) [43], propano [114]	6.4
163	2F2B–C	(35)	10	(14)	trimetil-6H-pirenos(R3) [115]	dimetil-propil-4H-fenantrenos(R3) [120]	6.4
164	1F2B–R	(52)	10	(6)	dimetil-propil-4H-fenantrenos(R3) [120]	dimetil-4H-fenantrenos(R3) [42], propano [114]	6.4
165	5B+H	(53)	5	(4)	trimetil-benzopirenos(R3) [121]	trimetil-4H-benzopirenos(R3) [122]	6.4
166	5B–H	(54)	5	(5)	trimetil-4H-benzopirenos(R3) [122]	trimetil-benzopirenos(R3) [121]	6.5
167	1F4B+H	(55)	30	(4)	trimetil-4H-benzopirenos(R3) [122]	trimetil-6H-benzopirenos(R3) [123]	6.4
168	1F4B–H	(56)	30	(5)	trimetil-6H-benzopirenos(R3) [123]	trimetil-4H-benzopirenos(R3) [122]	6.5
169	2F3B+H	(57)	10	(4)	trimetil-6H-benzopirenos(R3) [123]	trimetil-10H-benzopirenos(R3) [124]	6.4
170	2F3B–H	(58)	10	(5)	trimetil-10H-benzopirenos(R3) [124]	trimetil-6H-benzopirenos(R3) [123]	6.5
171	3F2B+H	(59)	10	(2)	trimetil-10H-benzopirenos(R3) [124]	trimetil-14H-benzopirenos(R3) [125]	6.4
172	3F2B–H	(60)	10	(3)	trimetil-14H-benzopirenos(R3) [125]	trimetil-10H-benzopirenos(R3) [124]	6.5

Obs: CS= PAR*CF, CS=cinética secundária, CF= cinética fundamental e PAR = parâmetro de relação entre as cinéticas CS e CF, fixo durante a estimação **(Continua...)**

Os nomes das estruturas seguem a norma International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, exceto que as posições das ramificações foram omitidas.

Tabela VII.11 - Identificação das Cinéticas, Compostos Envolvidos nas Reações e dos Modelos Cinéticos da Rede **(Continuação)**

Nº da Reação	Nome da Reação	Nº da CS	PAR	Nº da CF	Compostos Envolvidos		Equação Cinética
					Reagente	Produto(s)	
173	4F1B+H	(61)	20	(1)	trimetil-14H-benzopirenos(R3) [125]	trimetil-20H-benzopirenos(R3) [126]	6.4
174	2F3B–C	(62)	1	(14)	trimetil-6H-benzopirenos(R3) [123]	etilpropil-dimetil-2H-pirenos(R3) [127]	6.4
175	1F3B–C	(34)	10	(9)	etilpropil-dimetil-2H-pirenos(R3) [127]	etilpentil-dimetil-fenantrenos(R3) [128]	6.4
176	3F2B–C	(63)	1	(15)	trimetil-10H-benzopirenos(R3) [124]	etilpropil-dimetil-6H-pirenos(R3) [129]	6.4
177	2F2B–C	(35)	10	(14)	etilpropil-dimetil-6H-pirenos(R3) [129]	etilpropil-dimetil-4H-pirenos(R3) [130]	6.4
178	4F1B–C	(64)	1	(37)	trimetil-14H-benzopirenos(R3) [125]	etilpropil-dimetil-10H-pirenos(R3) [131]	6.4
179	3F1B–C	(36)	1	(15)	etilpropil-dimetil-10H-pirenos(R3) [131]	etilpentil-dimetil-8H-fenantrenos(R3) [132]	6.4
180	5F–C	---	---	(65)	trimetil-20H-benzopirenos(R3) [126]	etilpropil-dimetil-16H-pirenos(R3) [133]	6.4
181	4F–C	---	---	(37)	etilpropil-dimetil-16H-pirenos(R3) [133]	etilpropil-dimetil-14H-pirenos(R3) [134]	6.4
182	3B–R	(40)	10	(7)	etilpentil-dimetil-fenantrenos(R3) [128]	dimetil-fenantrenos(R3) [41], etil-pentanos [135]	6.4
183	1F2B–R	(52)	10	(6)	etilpropil-dimetil-4H-pirenos(R3) [130]	dimetil-4H-fenantrenos(R3) [42], etil-pentanos [135]	6.4
184	2F1B–R	(39)	10	(8)	etilpentil-dimetil-8H-fenantrenos(R3) [132]	dimetil-8H-fenantrenos(R3) [43], etil-pentanos [135]	6.4
185	3F–R	(42)	10	(8)	etilpentil-dimetil-14H-pirenos(R3) [134]	dimetil-14H-fenantrenos(R3) [44], etil-pentanos [135]	6.4
186	R12–3C	---	---	(10)	metil-undecanos(R1) [136]	propano [114], dimetil-heptanos(R1) [137]	6.13
187	R12–4C	(66)	2	(10)	metil-undecanos(R1) [136]	butano [138], metil-heptanos(R1) [139]	6.13
188	R12–5C	(67)	5	(10)	metil-undecanos(R1) [136]	isopentano [22], metil-hexanos(R1) [140]	6.13
189	R12–6C	(68)	40	(10)	metil-undecanos(R1) [136]	metil-pentanos [26], metil-pentanos(R1) [141]	6.13
190	R24–4C	---	---	(11)	tetracosanos(R1) [142]	isobutano [143], dimetil-octadecanos(R1) [144]	6.13

Obs: CS= PAR*CF, CS=cinética secundária, CF= cinética fundamental e PAR = parâmetro de relação entre as cinéticas CS e CF, fixo durante a estimação **(Continua...)**

Os nomes das estruturas seguem a norma International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, exceto que as posições das ramificações foram omitidas.

Tabela VII.12 - Identificação das Cinéticas, Compostos Envolvidos nas Reações e dos Modelos Cinéticos da Rede **(Continuação)**

Nº da Reação	Nome da Reação	Nº da CS	PAR	Nº da CF	Compostos Envolvidos		Equação Cinética
					Reagente	Produto(s)	
191	R24–8C	(69)	10	(11)	tetracosanos(R1) [142]	metil-heptanos [145], dimetil-tetradecanos(R1) [146]	6.13
192	R24–12C	(70)	30	(11)	tetracosanos(R1) [142]	metil-undecanos [147], metil-undecanos(R1) [136]	6.13
193	R20–4C	(71)	10	(11)	dimetil-octadecanos(R1) [144]	isobutano [143], dimetil-tetradecanos(R1) [146]	6.13
194	R20–6C	(72)	20	(11)	dimetil-octadecanos(R1) [144]	metil-pentano [26], dimetil-dodecanos(R1) [148]	6.13
195	R16–7C	(73)	20	(10)	dimetil-tetradecanos(R1) [146]	metil-hexano [8], dimetil-heptanos(R1) [137]	6.13
196	R16–8C	(74)	40	(10)	dimetil-tetradecanos(R1) [146]	metil-heptano [145], metil-heptanos(R1) [139]	6.13
197	R14–6C	(75)	10	(10)	dimetil-dodecanos(R1) [148]	metil-pentano [26], metil-heptanos(R1) [139]	6.13
198	R24–2C	---	---	(13)	metil-undecanos(R1) [136]	etano [149], metil-nonanos (R1) [150]	6.6
199	R24–C	---	---	(12)	metil-undecanos(R1) [136]	metano [151], metil-decanos(R1) [152]	6.6
203	R12-3C	---	---	(10)	metil-undecanos [147]	propano [114], dimetil-heptanos [154]	6.13
204	R12-4C	(66)	2	(10)	metil-undecanos [147]	butano [138], metil-heptanos [145]	6.13
205	R12-5C	(67)	5	(10)	metil-undecanos [147]	isopentanos [22], metil-hexanos [155]	6.13
207	BB-C	---	---	(6)	fenil-naftalenos(R4) [11]	metil-naftalenos[156], benzenos(R4) [14]	6.4
208	2B+H	---	---	(2)	metil-naftalenos [156]	metil-4H-naftalenos [13]	6.4
209	2B–H	---	---	(3)	metil-4H-naftalenos [13]	metil-naftalenos [156]	6.5
210	1F1B-C	(18)	10	(9)	metil-metilbutil-4H-naftalenos(R3) [48]	isobutil-metil-metilbutil-benzenos(R3) [157]	6.4
211	B-R	---	---	(7)	isobutil-metil-metilbutil-benzenos(R3) [157]	isobutil-metil-benzenos(R3) [53], isopentanos [22]	6.4

Obs: CS= PAR*CF, CS=cinética secundária, CF= cinética fundamental e PAR = parâmetro de relação entre as cinéticas CS e CF, fixo durante a estimação **(Continua...)**

Os nomes das estruturas seguem a norma International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, exceto que as posições das ramificações foram omitidas.

Tabela VII.13 - Identificação das Cinéticas, Compostos Envolvidos nas Reações e dos Modelos Cinéticos da Rede **(Continuação)**

Nº da Reação	Nome da Reação	Nº da CS	PAR	Nº da CF	Compostos Envolvidos		Equação Cinética
					Reagente	Produto(s)	
212	2F-C	---	---	(14)	metil-10H-naftalenos [17]	isobutil-metil-ciclohexanos [158]	6.4
213	F-R	---	---	(8)	isobutil-metil-ciclohexanos [158]	metil-ciclohexanos [6], isobutano [162]	6.4
214	2F-C	---	---	(14)	metil-10H-naftalenos(R2) [34]	isobutil-metil-ciclohexanos(R2) [159]	6.4
215	F-R	---	---	(8)	isobutil-metil-ciclohexanos(R2) [159]	metil-ciclohexanos [6], isobutano(R2)[162]	6.4
216	2F1B+H	(21)	30	(1)	dimetil-metilbutil-8H-fenantrenos(R4) [70]	dimetil-metilbutil-14H-fenantrenos(R4) [74]	6.4
217	2F1B-C	---	---	(14)	isobutil-trimetil-8H-fenantrenos(R4) [71]	isobutil-trimetil-12H-fenantrenos(R4) [86]	6.4
218	3F-C	---	---	(15)	trimetil-14H-fenantrenos [90]	dimetil-pentil-10H-naftalenos [160]	6.4
219	3F-C	---	---	(15)	dimetil-14H-fenantrenos(R4) [91]	metil-pentil-10H-naftalenos (R4) [161]	6.4
220	FB-C	(16)	1	(6)	fenil-10H-naftalenos(R4) [15]	metil-10H-naftalenos [17], ciclohexanos(R4) [18]	6.4
221	2F-R	(25)	20	(8)	dimetil-pentil-10H-naftalenos [160]	dimetil-10H-naftalenos [59], pentano [104]	6.4
222	2F-R	(25)	20	(8)	metil-pentil-10H-naftalenos(R4) [161]	metil-10H-naftalenos(R4) [83], pentano [104]	6.4
223	1B+H	---	---	(1)	metilbutil-benzenos [20]	butil-metil-ciclohexanos [19]	6.4
224	2F1B+H	(21)	30	(1)	trimetil-8H- fenantrenoss [76]	trimetil-14H-fenantrenos [90]	6.4
225	1B+H	---	---	(1)	metil-metilbutil-benzenos [61]	metil-metilbutil-ciclohexanos [51]	6.4
226	1B+H	---	---	(1)	etilpropil-metil-benzenos [102]	etilpropil-ciclohexanos [103]	6.4
227	1B+H	---	---	(1)	isobutil-metil-benzenos(R3) [53]	isobutil-metil-ciclohexanos(R3) [62]	6.4
228	1F-C	---	---	(9)	isobutil-metil-ciclohexanos(R2) [159]	trimetil-octanos(R2) [36]	6.4

Obs: CS= PAR*CF, CS=cinética secundária, CF= cinética fundamental e PAR = parâmetro de relação entre as cinéticas CS e CF, fixo durante a estimação **(Continua...)**

Os nomes das estruturas seguem a norma International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, exceto que as posições das ramificações foram omitidas.

Tabela VII.14 - Identificação das Cinéticas, Compostos Envolvidos nas Reações e dos Modelos Cinéticos da Rede **(Continuação)**

Nº da Reação	Nome da Reação	Nº da CS	PAR	Nº da CF	Compostos Envolvidos		Equação Cinética
					Reagente	Produto(s)	
229	1F-C	---	---	(9)	isobutil-metil-ciclohexanos [158]	dimetil-nonanos [24]	6.4
230	2B-F	(26)	20	(7)	isobutil-dimetil-metilbutil-naftalenos(R4) [85]	isobutil-dimetil-naftalenos(R4) [99], metilbutano[22]	6.4
231	1F1B+H	(17)	30	(1)	isobutil-dimetil-metilbutil-4H-naftalenos(R4) [86]	isobutil-dimetil-metilbutil-10H-naftalenos(R4) [80]	6.4
232	2F-R	(25)	20	(8)	isobutil-dimetil-metilbutil-10H-naftalenos(R4) [80]	isobutil-dimetil-10H-naftalenos(R4)[100],metilbutano [22]	6.4
233	1F1B+H	(17)	30	(1)	isobutil-dimetil-4H-naftalenos(R4) [94]	isobutil-dimetil-10H-naftalenos(R4) [100]	6.4
234	2B+H	---	---	(2)	isobutil-dimetil-naftalenos(R4) [99]	isobutil-dimetil-4H-naftalenos(R4) [94]	6.4
235	2B-H	---	---	(3)	isobutil-dimetil-4H-naftalenos(R4) [94]	isobutil-dimetil-naftalenos(R4) [99]	6.5

Obs: CS= PAR*CF, CS=cinética secundária, CF= cinética fundamental e PAR = parâmetro de relação entre as cinéticas CS e CF, fixo durante a estimação

Os nomes das estruturas seguem a norma International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, exceto que as posições das ramificações foram omitidas

ANEXO

VIII. EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

VIII.1 Equações de Estado Cúbicas

Equações de estado cúbicas (EEC´s) como Soave-Redlich-Kwong (SRK) ou Peng-Robinson (PR) são apropriadas para cálculos com frações de petróleo em amplas faixas de temperatura (*T*), volume molar (*v*) e pressão (*P*), podendo ser utilizadas em fases vapor, líquida ou mesmo em ambas (Walas, 1985). O formato geral de uma EEC – capaz de cobrir tanto o caso SRK quanto PR – é dado na Equação (VIII.1) a seguir, sendo seus coeficientes *a* e *b* definidos por funções das frações molares de componentes (Y_i $i=1..nc$) e da temperatura absoluta (*T*) conforme Equações (VIII.2) e (VIII.3).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + Ubv + Wb^2} \tag{VIII.1}$$

$$b = \sum_{i}^{nc} Y_i b_i \tag{VIII.2}$$

$$a = \sum_{i}^{nc} \sum_{j}^{nc} Y_i Y_j \sqrt{a_i \Phi_i(T)} \sqrt{a_j \Phi_j(T)} \left(1 - k_{ij}\right) \tag{VIII.3}$$

Os termos constantes de componentes puros a_i , b_i são dados pelas Equações (VIII.4) e (VIII.5) abaixo, de modo a atender as coordenadas de ponto crítico (T_{Ci} , P_{Ci}) de fluido puro do componente *i* :

$$b_i = \frac{\Omega_b R T_{Ci}}{P_{Ci}} \tag{VIII.4}$$

$$a_i = \frac{\Omega_a \left(R T_{Ci}\right)^2}{P_{Ci}} \tag{VIII.5}$$

Onde: unidades nestas fórmulas são *T(K), P(bar), v(cm^3/gmol)*, para as quais a Constante do Gás Ideal é *R=83.14 bar.cm^3/gmol.K*. As constantes $U, W, \Omega_a, \Omega_b, g_0, g_1, g_2$ são específicas para a forma SRK ou PR com valores descritos na Tabela VIII.1. O denominador de segundo grau no lado direito da Equação (VIII.1) costuma ser fatorado de acordo com as Equações (VIII.6) e (VIII.7):

$$v^2 + Ubv + Wb^2 = (v + \alpha b)(v - \beta b) \tag{VIII.6}$$

$$\alpha = \frac{U}{2} + \sqrt{\frac{U^2}{4} - W} \quad , \quad \beta = \frac{-U}{2} + \sqrt{\frac{U^2}{4} - W} \tag{VIII.7}$$

Tabela VIII.1- Valores de Parâmetros Numéricos de Equações de Estado Cúbicas

Parâmetro	EE Soave-Redlich-Kwong (RKS)	EE Peng-Robinson (PR)
U	1	2
W	0	-1
α	1	$1+\sqrt{2}$
β	0	$-1+\sqrt{2}$
Ω_a	$0,42748$	$0,45724$
Ω_b	$0,08664$	$0,07780$
g_0	$0,48508$	$0,37464$
g_1	$1,55171$	$1,54226$
g_2	$-0,1561$	$-0,26992$

Os parâmetros de interação binária k_{ij} da Equação (VIII.3) estão associadas a uma forma de equação de estado específica – SRK ou PR – e ao par de compostos *ij* em questão. Em muitas aplicações envolvendo sistemas de hidrocarbonetos, não é incomum que sejam usados $k_{ij} = 0$. Neste caso o coeficiente *a* reduz-se à forma:

$$a = \left(\sum_{i}^{nc} Y_i \sqrt{a_i \Phi_i(T)} \right)^2 \qquad \text{(VIII.8)}$$

As funções de temperatura $\Phi_i(T)$ na Equação (VIII.3) são colocadas sob a forma dependente do fator acêntrico do componente (w_i):

$$\Phi_i(T) = \left(1 + g(w_i) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{Ci}}} \right) \right)^2 \qquad \text{(VIII.9)}$$

$$g(w_i) = g_0 + g_1 * w_i + g_2 * w_i^2$$

(VIII.10)

Em aplicações com H_2 (como nos processos de HCC) a forma da Equação (VIII.9) para o termo $\Phi_i(T)$ com i=H_2 é substituída pela versão seguinte no caso da Equação de Estado SRK (Walas, 1985):

$$\Phi_{H2}(T) = 1.202 * exp\left(-0.30288 * T / T_{CH2}\right) \qquad \text{(VIII.11)}$$

Definindo-se os adimensionais *A, B, Z* – este último conhecido como o Fator de Compressibilidade da fase - a Equação (VIII.1) pode ser colocada sob a conhecida forma cúbica em Z:

$$Z^3 - (1 + B - U.B)Z^2 + (A + W.B^2 - U.B - U.B^2)Z - (A.B + W.B^2 + W.B^3) = 0 \qquad \text{(VIII.12)}$$

$$A = \frac{P.a}{(RT)^2} \quad , \quad B = \frac{P.b}{RT} \quad , \quad Z = \frac{P.v}{RT} \qquad \text{(VIII.13)}$$

Propriedades importantes da fase e/ou dos componentes podem ser calculadas a partir das expressões anteriores. Para o Coeficiente de Fugacidade de componente *i* em mistura (empregado em cálculos de Equilíbrio Líquido-Vapor em alta pressão) tem-se a expressão:

$$\begin{aligned} ln\,\hat{\phi}_i = -ln(Z - B) + \frac{B_i}{Z - B} - \frac{A.B_i}{(\alpha + \beta).B}\left\{\frac{\alpha}{Z + \alpha.B} + \frac{\beta}{Z - \beta.B}\right\} + \\ + \frac{A.B_i}{(\alpha + \beta).B}\left\{\frac{C_i}{A.B_i} - \frac{1}{B}\right\} ln\left\{\frac{Z - \beta.B}{Z + \alpha.B}\right\} \end{aligned} \qquad \text{(VIII.14)}$$

onde

$$A_i = \frac{P.a_i}{(RT)^2} \quad , \quad B_i = \frac{P.b_i}{RT} \quad , \quad C_i = 2\sum_j^{nc} Y_j \sqrt{A_i \Phi_i(T)}\sqrt{A_j \Phi_j(T)}(1 - k_{ij}) \qquad \text{(VIII.15)}$$

Com os coeficientes de fugacidade acima, fugacidades de componentes na fase em questão podem ser calculadas através da Equação (VIII.16) abaixo:

$$\hat{f}_i = P.Y_i.\hat{\phi}_i \qquad \text{(VIII.16)}$$

Aplicações típicas de EE cúbicas são conduzidas através do seguinte algoritmo:

(1) Entrar $T, P, \underline{Y}$ e constantes críticas de componentes;

(2) Selecionar a EE de interesse (SRK ou PR) via definições de constantes da EE (Tabela VIII.1);

(3) Calcular $A, B, A_i, B_i, C_i \; (i = 1...nc)$ com (VIII.4, 5, 9, 10, 13, 14, 15, 16, 17);

(4) Resolver (VIII.12) para *Z* via busca de raízes de polinômios cúbicos;

(5) Selecionar o valor de *Z* apropriado, em caso de multiplicidade, para a fase de interesse;

(6) Calcular as propriedades de interesse com *Z* e fórmulas como (VIII.14)

A título de ilustração, a Figura VIII.1 apresenta o comportamento das fugacidades (predição com SRK) de alguns *lumps* moleculares existentes na carga do reator de

hidrocraqueamento alimentado com a Carga 1 (modelo composicional discutido no Cap. 3) submetida a uma razão de alimentação de 2000 Nℓ H_2/kg óleo em um reator "não reativo" isotérmico (T=350°C), com perfil linear e crescente (hipotético) de pressão de 50 bar ($t=0$) a 300 bar ($t=3600s$).

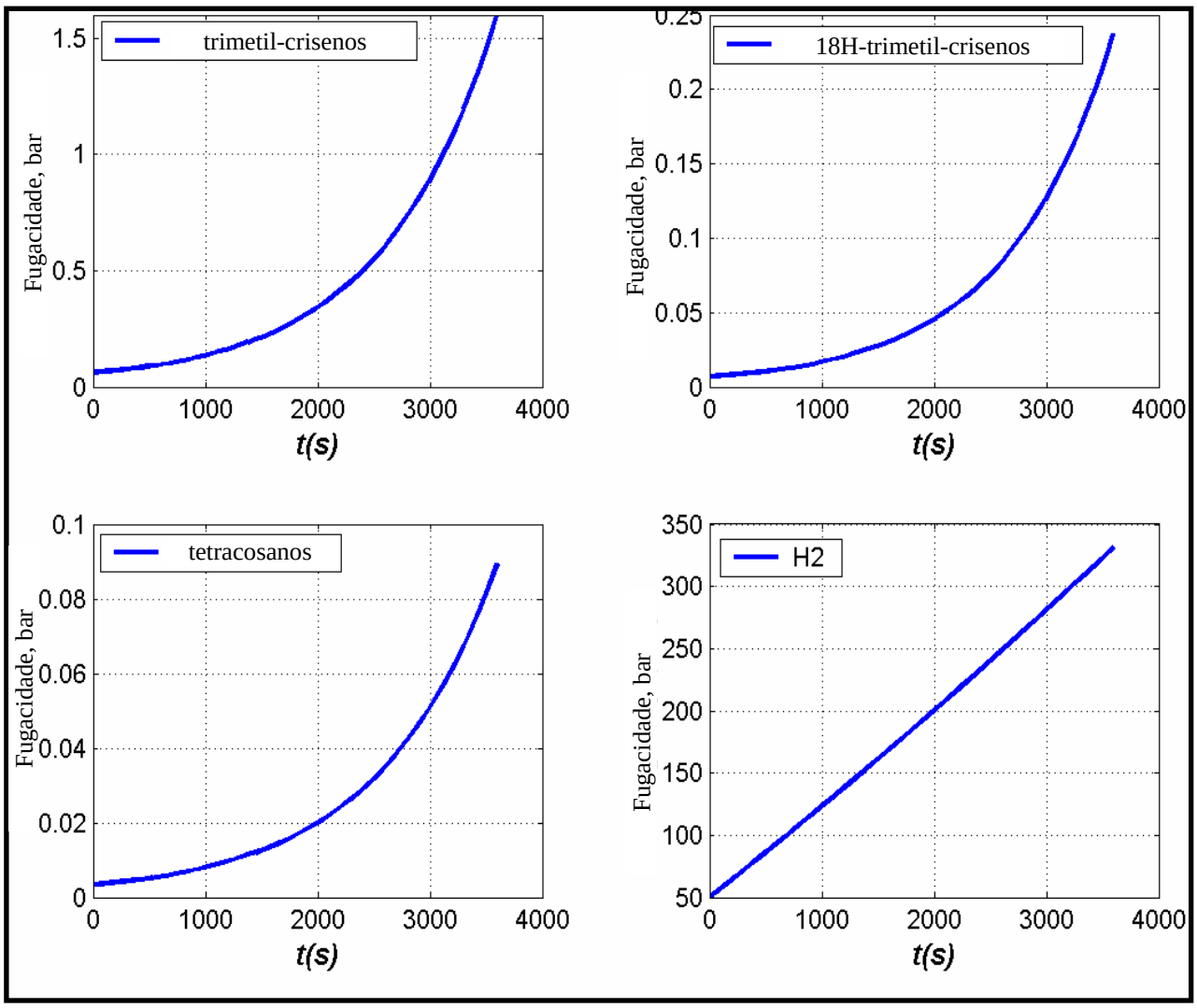


Figura VIII.1 : Comportamento de Fugacidades de H_2 e *lumps* moleculares da Carga 1 (Cap. 3) ao longo de Reator "Não Reativo" Isotérmico (*WHSV=1h^{-1}*, *$R_{H2/Oleo}$=2000NL/kg, T=350 ^{o}C*) sob Perfil Linear de Pressão de 50 bar a 300 bar

O reator "não reativo" tem objetivos apenas didáticos e de verificação de consistência termodinâmica, tendo todas as características do reator modelado no Cap. 6 (escoamento de fases multicomponentes sob equilíbrio líquido-vapor, resolução *Flash(T,P,N)* ponto a ponto, etc), exceto que "reações não receberam permissão para ocorrer", isto é, ao longo do reator as taxas de reação são mantidas nos valores da entrada ($t=0$) com coeficientes estequiométricos

nulos. Ou seja, é mantida a composição de alimentação de hidrocarbonetos e H_2 em todo o reator. No caso o reator "não reativo" é utilizado para observação da influência da pressão nas fugacidades de alguns compostos. Observa-se que a fugacidade do H_2 comporta-se de forma linear com a pressão, estando a fase vapor com 98 a 99% de H_2. Já para alguns hidrocarbonetos pesados, observa-se que suas fugacidades variam não linearmente com *P*, havendo alteração de várias ordens de grandeza ao passo que a pressão cresceu apenas 6 vezes.

ANEXO

IX. PRINCIPAIS RESULTADOS DE QUALIDADE DOS PRODUTOS HIDROCRAQUEADOS

Tabela IX.1 - Principais Resultados de Qualidade dos Produtos Hidrocraqueados

Propriedades	Unidade	Teste 1		Teste 2		Teste 3	
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
Densidade 20/4°C		0,8631	0,8611	0,8484	0,8539	0,8518	0,8508
Viscosidade a 60°C	cSt	5,538	5,974	3,695	4,963	3,892	4,466
D-2887 T 0,5%	^{o}C	64	15	31	11	58	10
D-2887 T 10%	^{o}C	187	213	146	207	182	206
D-2887 T 30%	^{o}C	297	302	252	301	285	300
D-2887 T 50%	^{o}C	377	395	344	395	372	394
D-2887 T 70%	^{o}C	434	438	416	438	441	437
D-2887 T 90%	^{o}C	489	507	481	506	504	499
D-2887 T99,9%	^{o}C	553	547	549	545	588	546
Naftalenos	%m	0,260	0,283	0,180	0,228	0,270	0,252
Fenantrenos	%m	0,020	0,025	0,017	0,015	0,025	0,024
Benzofluorenos	%m	0,006	0,010	0,005	0,008	0,010	0,009
Crisenos	%m	0,029	0,046	0,024	0,038	0,039	0,048
Pirenos	%m	0,016	0,000	0,017	0,000	0,031	0,000
Bebzopirenos	%m	0,003	0,005	0,004	0,005	0,004	0,008
Carbono Aromático	%mol	2,60	3,00	3,10	2,54	3,70	2,68
Carbono Saturado	%mol	97,40	97,00	96,90	97,46	96,30	97,32
Saturados por SFC	%m	92,4	91,9	94,4	93,3	91,8	93,2
Monoaromáticos por SFC	%m	5,40	5,40	4,10	4,66	5,60	4,75
Diaromáticos por SFC	%m	2,00	2,36	1,40	1,75	2,40	1,74
Triaromáticos por SFC	%m	0,20	0,24	0,10	0,19	0,20	0,22
Poliaromáticos por SFC	%m	0,00	0,06	0,00	0,05	0,00	0,07
Rendimentos [C1-C4]	%m	0,29	0,62	0,43	1,32	0,63	1,57
Rendimentos [C5-C6]	%m	0,08	1,84	0,12	2,60	0,28	2,98
Consumo Total de H_2	Nl/kg	54,1	55,1	64,9	71,0	73,9	75,5

ANEXO

X. PERFIS DAS TAXAS DOS PRINCIPAIS COMPONENTES NO REATOR ISOTÉRMICO (TEMPERATURA 349,5^{o}C)

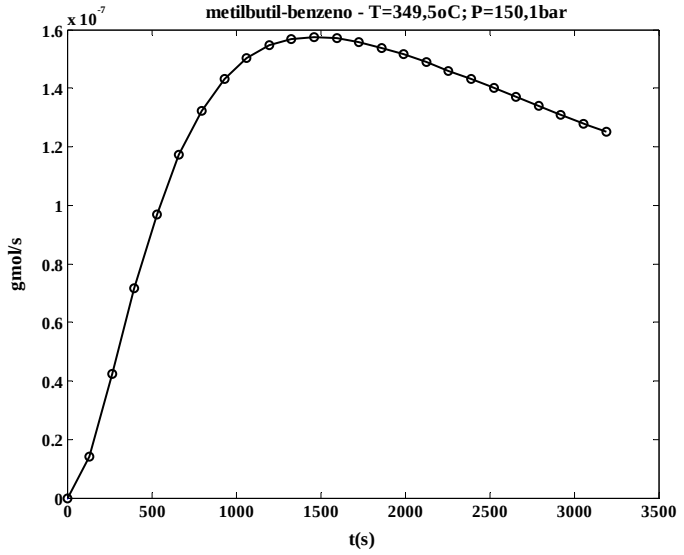


Figura X.1 – Perfil de metilbutil-benzeno [20]

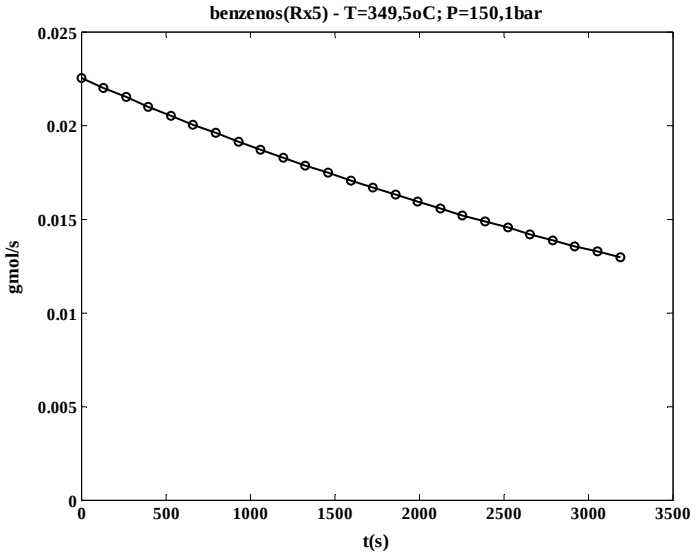


Figura X.2 – Perfil de benzenos(R5) [29]

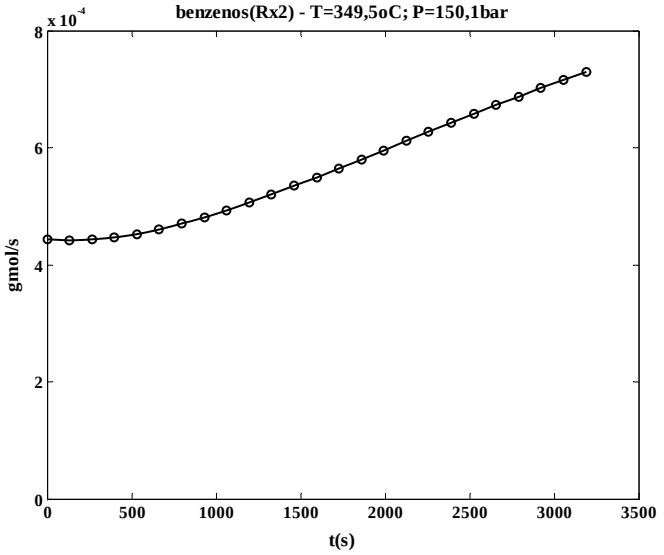


Figura X.3 – Perfil de benzenos(R2) [38]

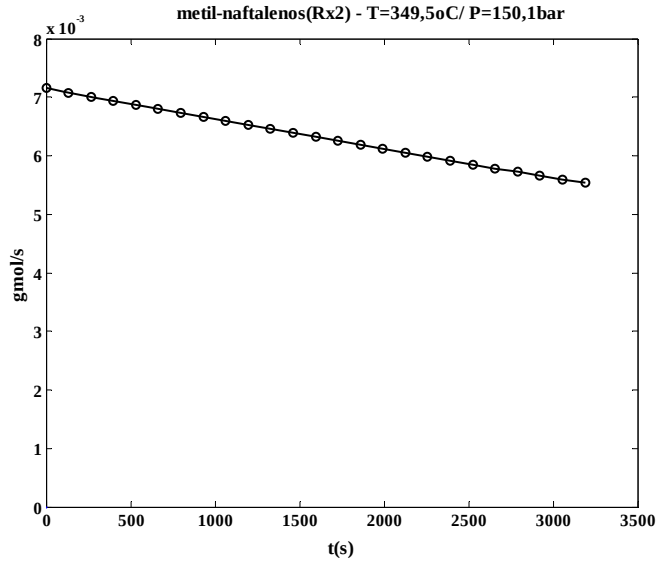


Figura X.4 – Perfil de metil-naftalenos(R2) [32]

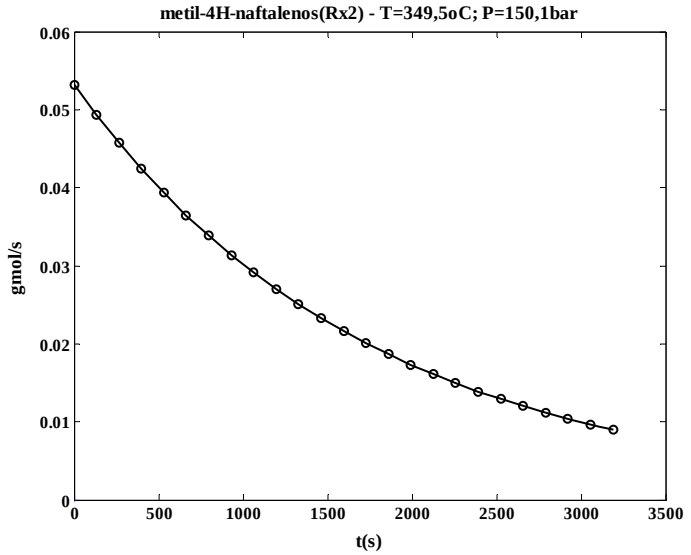


Figura X.5 – Perfil de metil-4H-naftalenos(R2) [33]

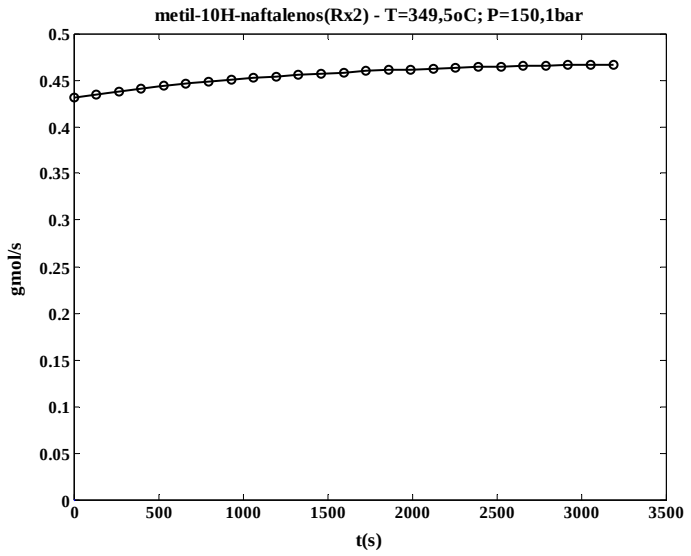


Figura X.6 – Perfil de metil-10H-naftalenos(R2) [34]

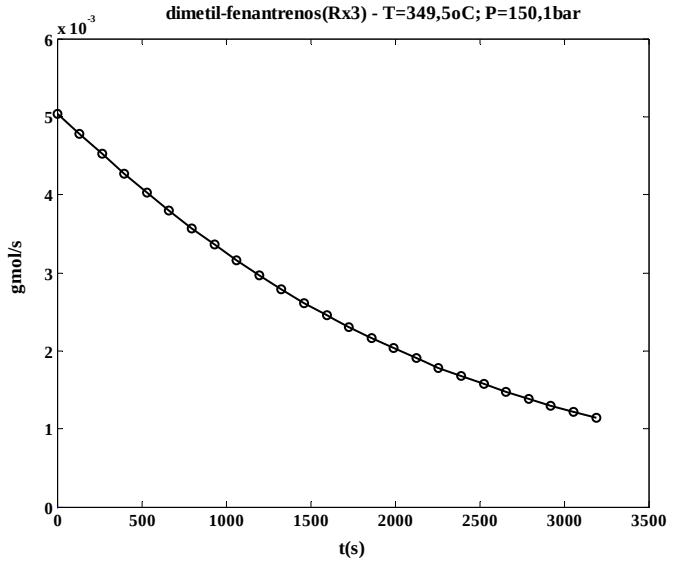


Figura X.7 – Perfil de dimetil-fenantrenos(R3) [41]

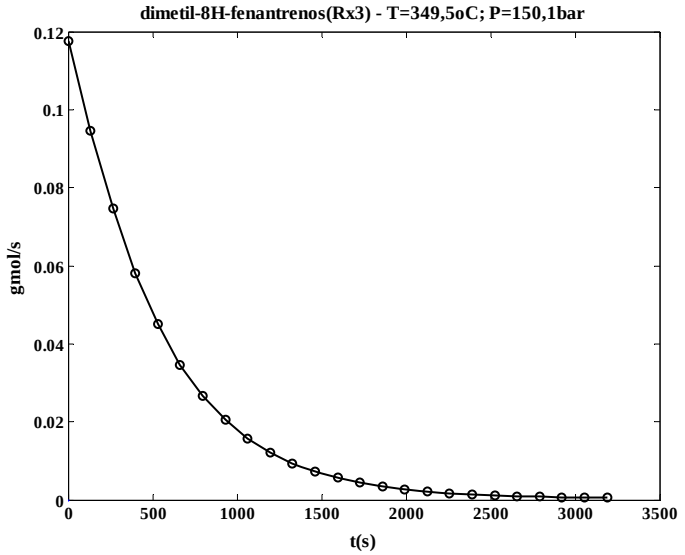


Figura X.8 – Perfil de dimetil-8H-fenantrenos(R3) [43]

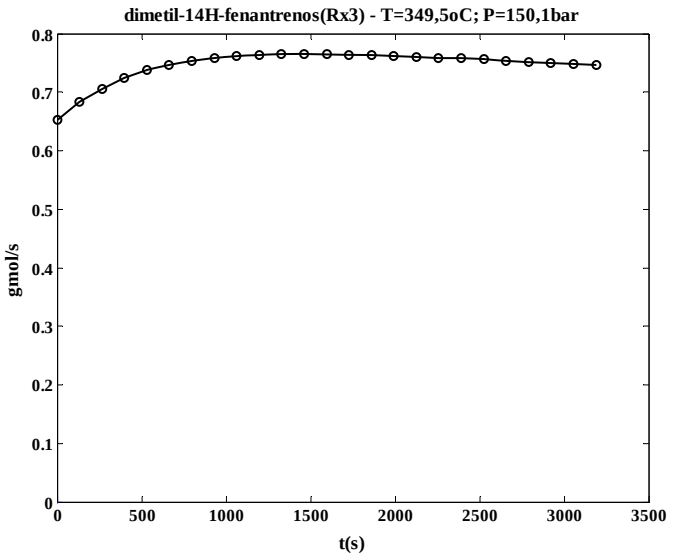


Figura X.9 – Perfil de dimetil-14H-fenantrenos(R3) [44]

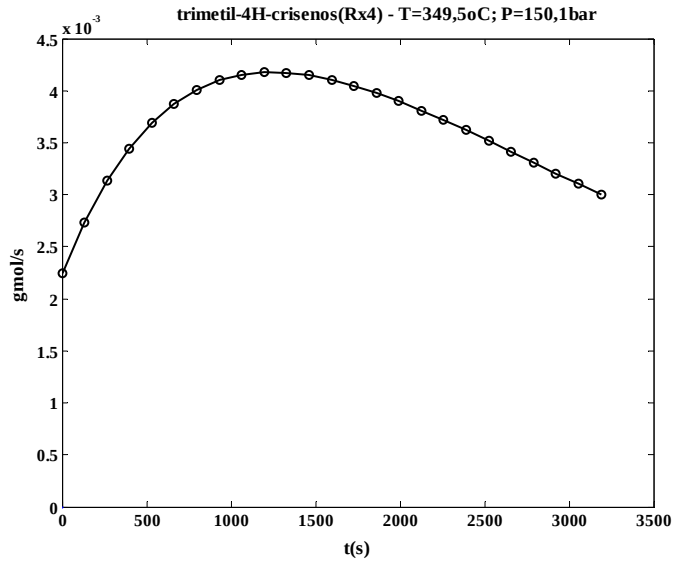


Figura X.10 – Perfil de trimetil-4H-crisenos(R4) [64]

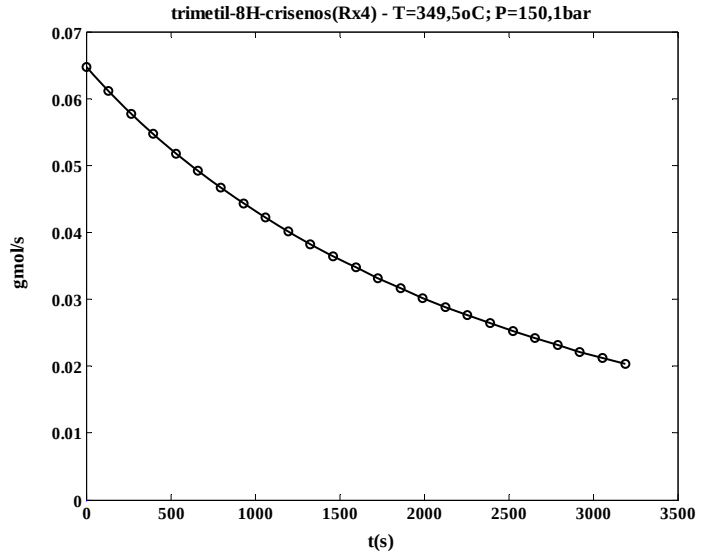


Figura X.11 – Perfil de trimetil-8H-crisenos(R4) [65]

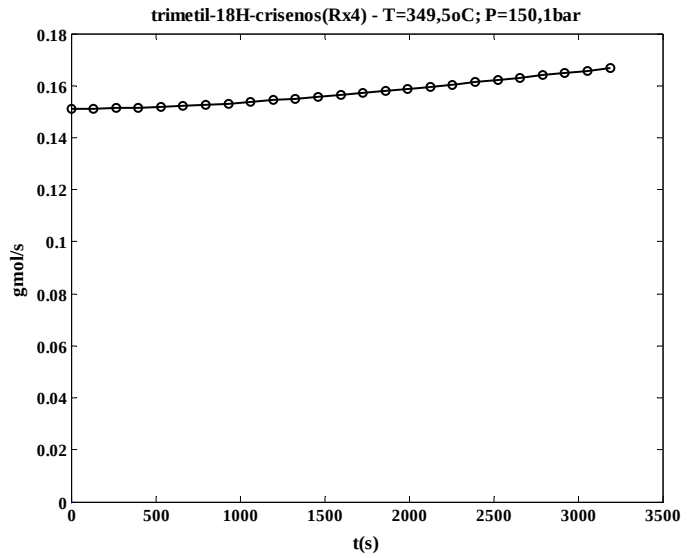


Figura X.12 – Perfil de trimetil-18H-crisenos(R4) [67]

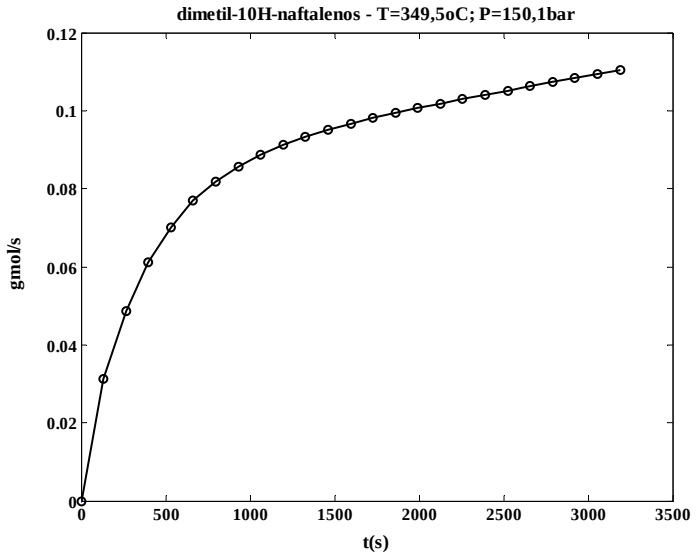


Figura X.13 – Perfil de dimetil-10H-naftalenos [59]

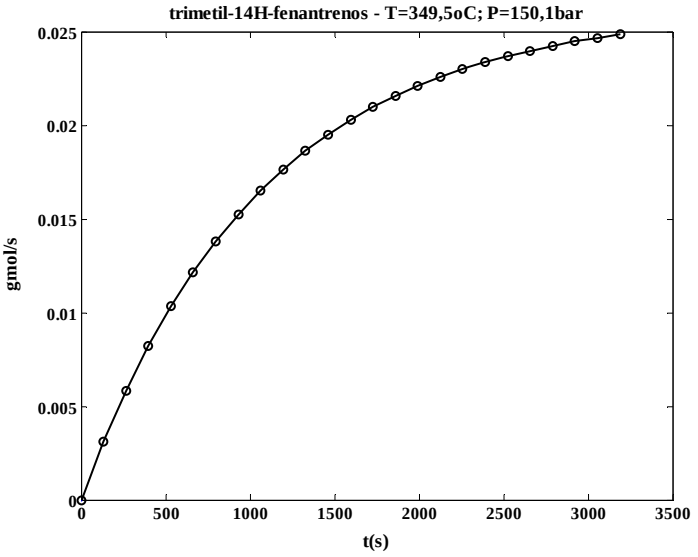


Figura X.14 – Perfil de trimetil-14H-fenantrenos [90]

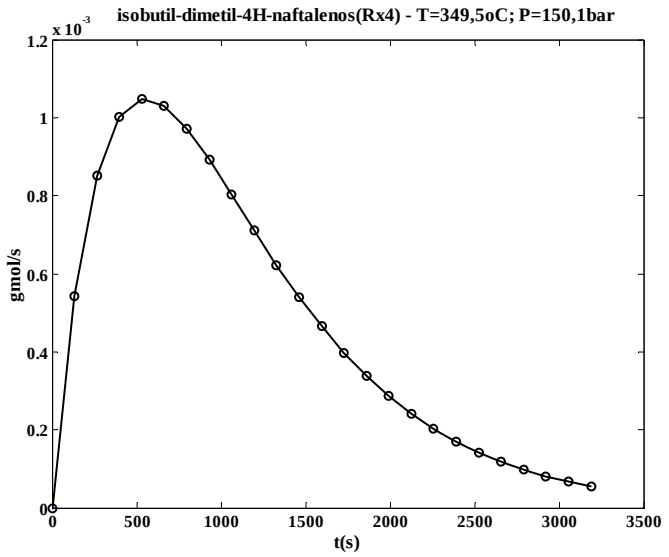


Figura X.15 – Perfil de isobutil-dimetil-4H-naftalenos(R4) [94]

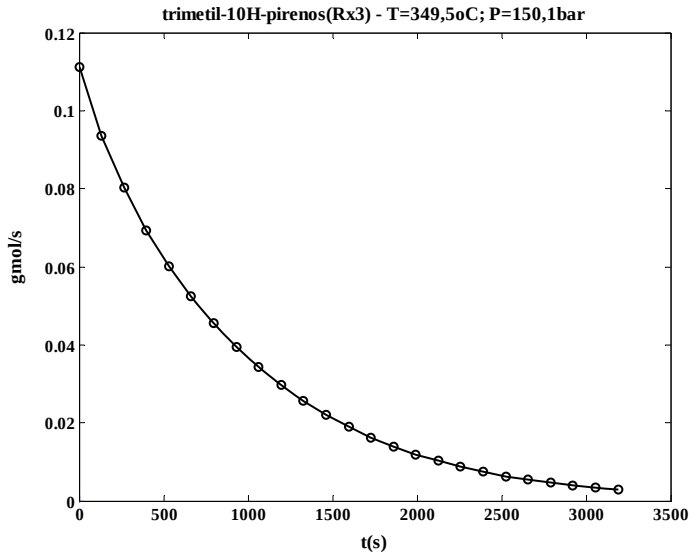


Figura X.16 – Perfil de trimetil-10H-pirenos(R3) [116]

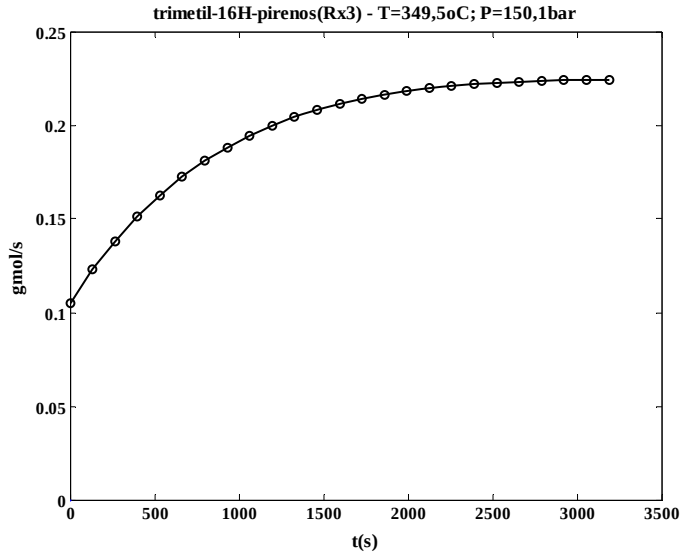


Figura X.17 – Perfil de trimetil-16H-pirenos(R3) [117]

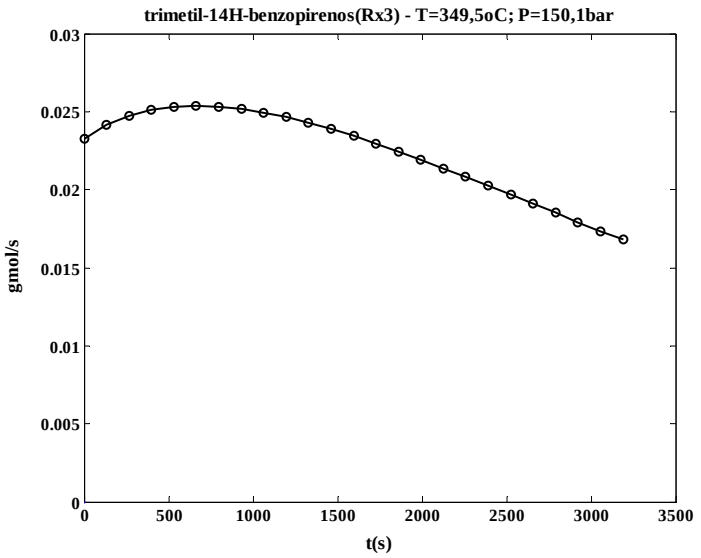


Figura X.18 – Perfil de trimetil-14H-benzopirenos(R3) [125]

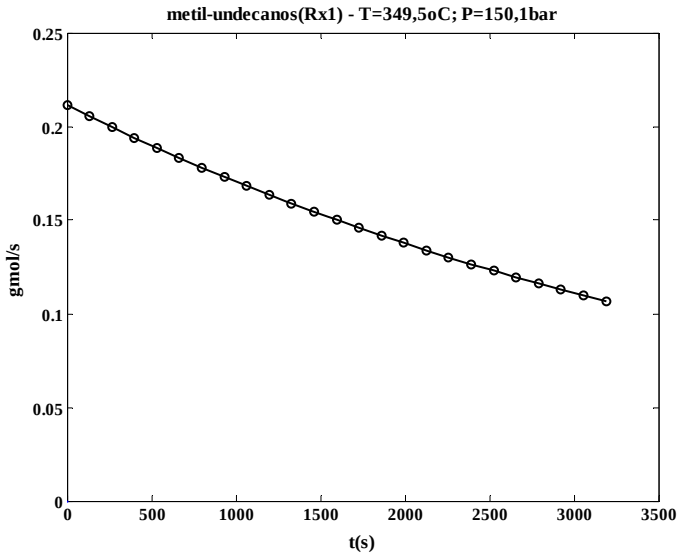


Figura X.19 – Perfil de metil-undecanos(R1) [136]

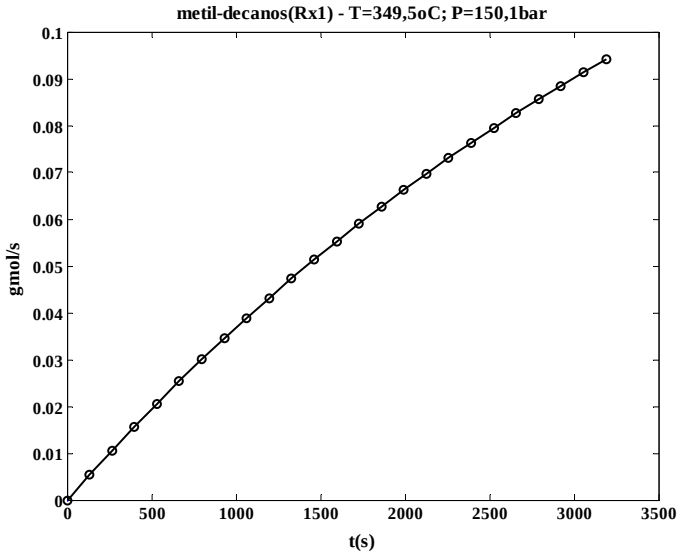


Figura X.20 – Perfil de metil-decanos(R1) [152]

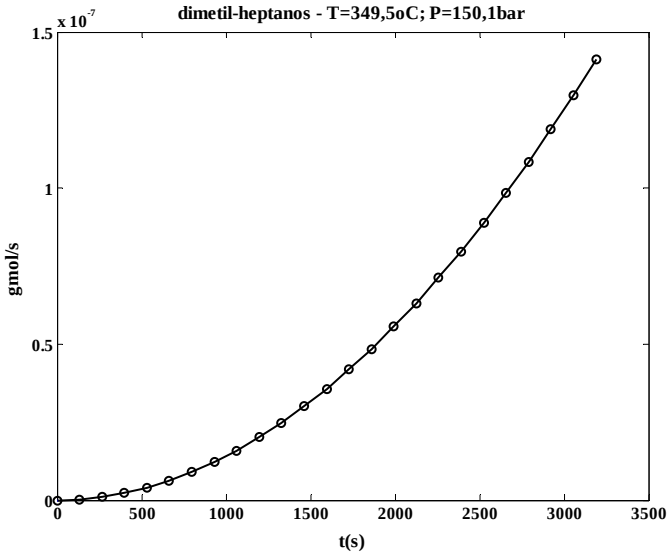


Figura X.21 – Perfil de dimetil-heptanos [154]

ANEXO XI

XI. PERFIS DAS TAXAS DOS PRINCIPAIS COMPONENTES NO REATOR ISOTÉRMICO (TEMPERATURA 359,5^{o}C)

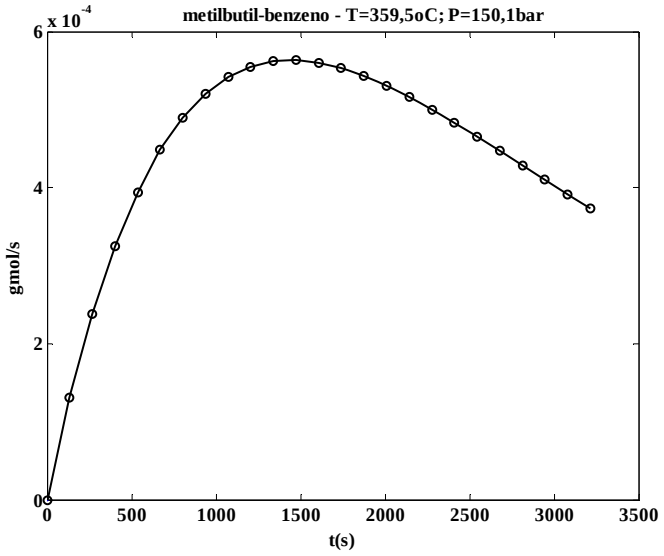


Figura XI.1 – Perfil de metilbutil-benzeno [20]

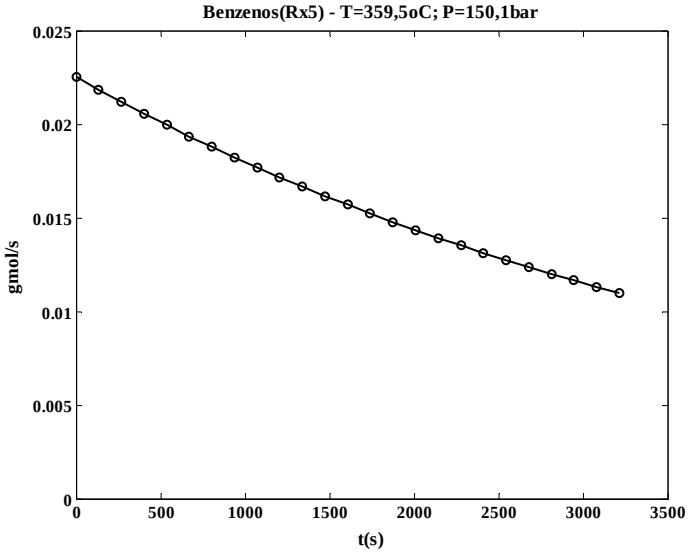


Figura XI.2 – Perfil de benzenos(R5) [29]

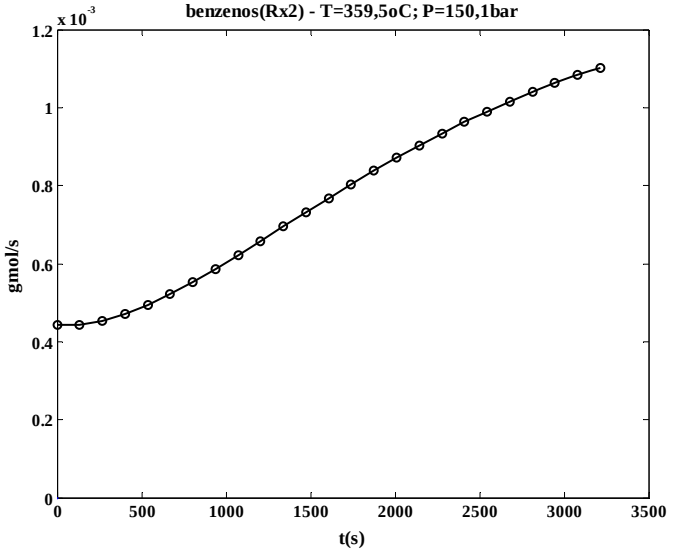


Figura XI.3 – Perfil de benzenos(R2) [38]

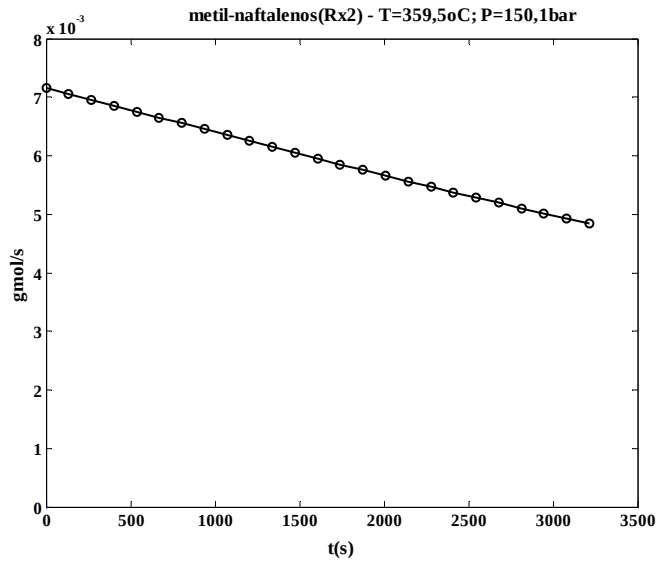


Figura XI.4 – Perfil de metil-naftalenos(R2) [32]

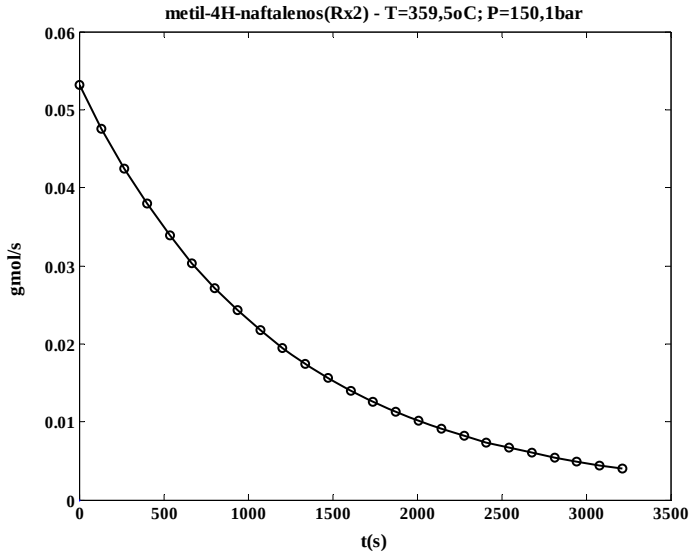


Figura XI.5 – Perfil de metil-4H-naftalenos(R2) [33]

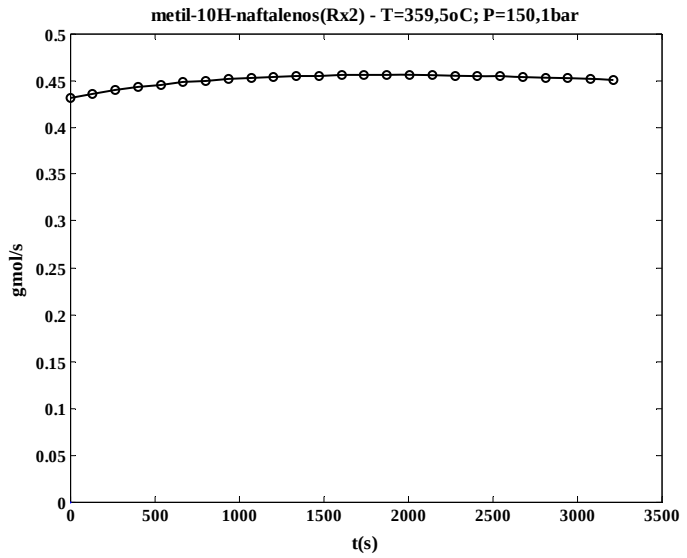


Figura XI.6 – Perfil de metil-10H-naftalenos(R2) [34]

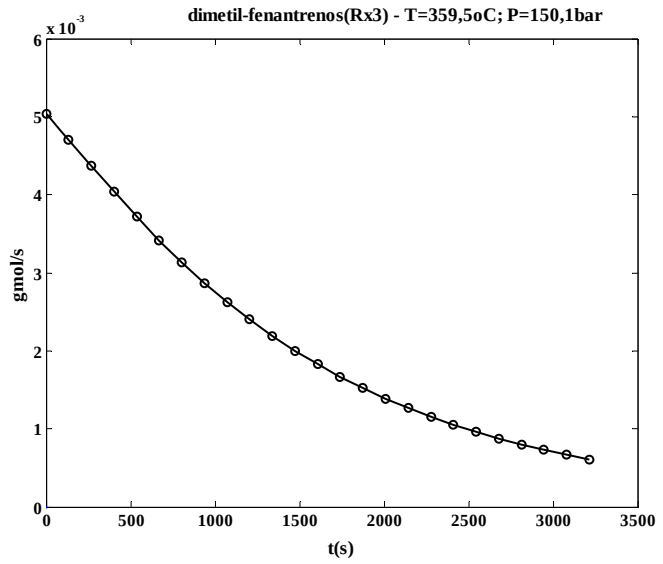


Figura XI.7 – Perfil de dimetil-fenantrenos(R3) [41]

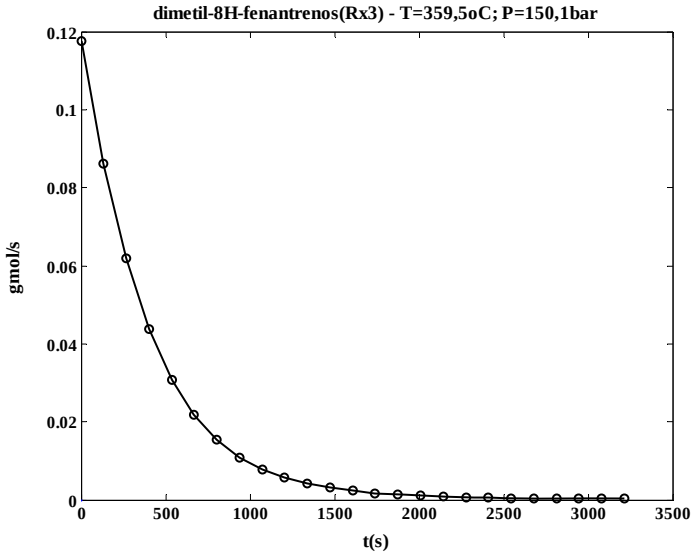


Figura XI.8 – Perfil de dimetil-8H-fenantrenos(R3) [43]

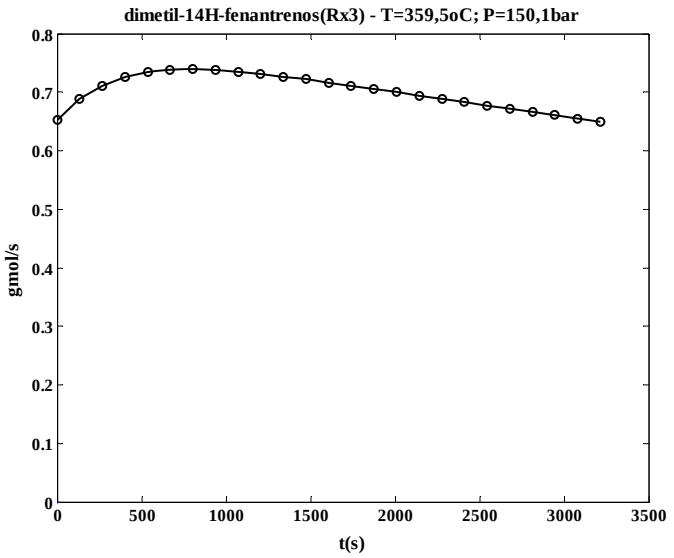


Figura XI.9 – Perfil de dimetil-14H-fenantrenos(R3) [44]

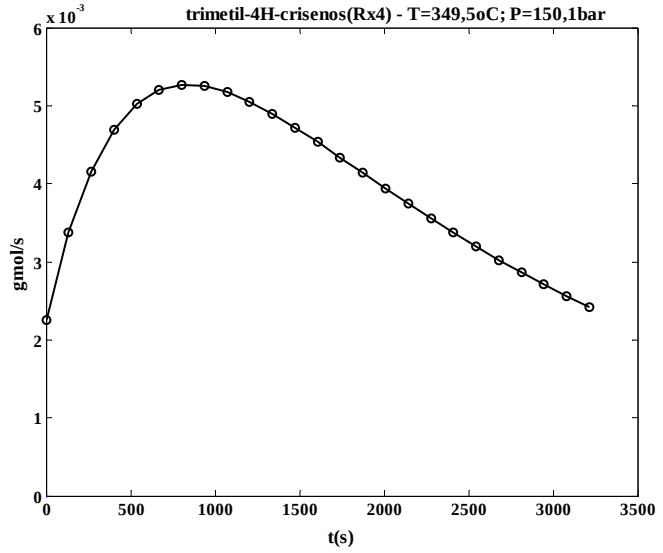


Figura XI.10 – Perfil de trimetil-4H-crisenos(R4) [64]

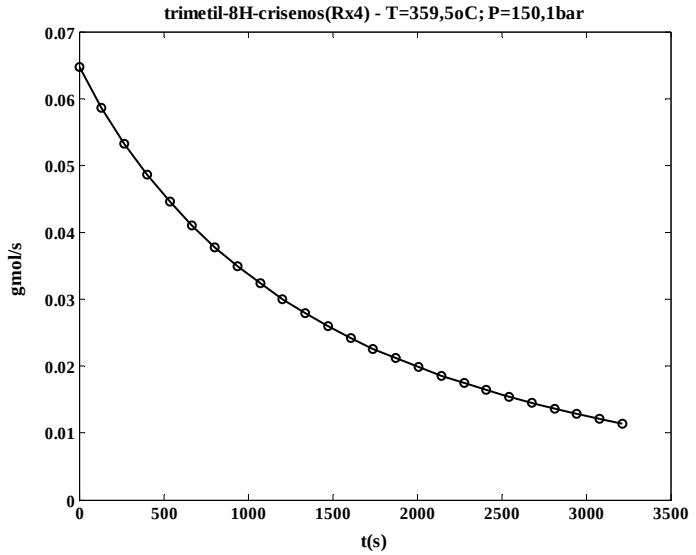


Figura XI.11 – Perfil de trimetil-8H-crisenos(R4) [65]

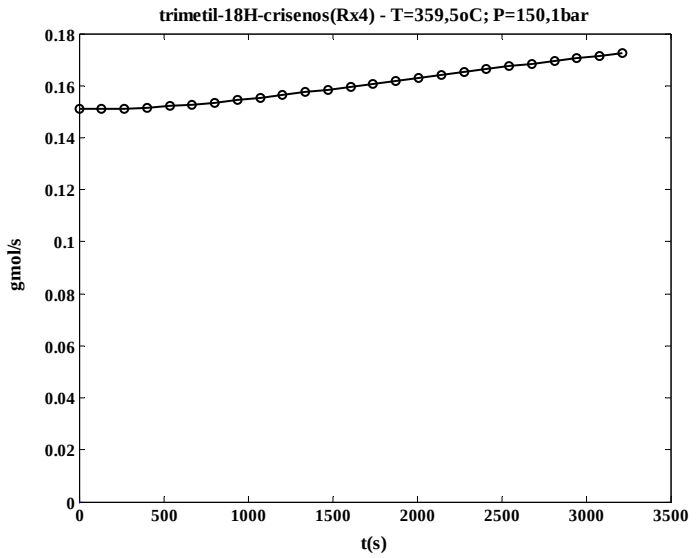


Figura XI.12 – Perfil de trimetil-18H-crisenos(R4) [67]

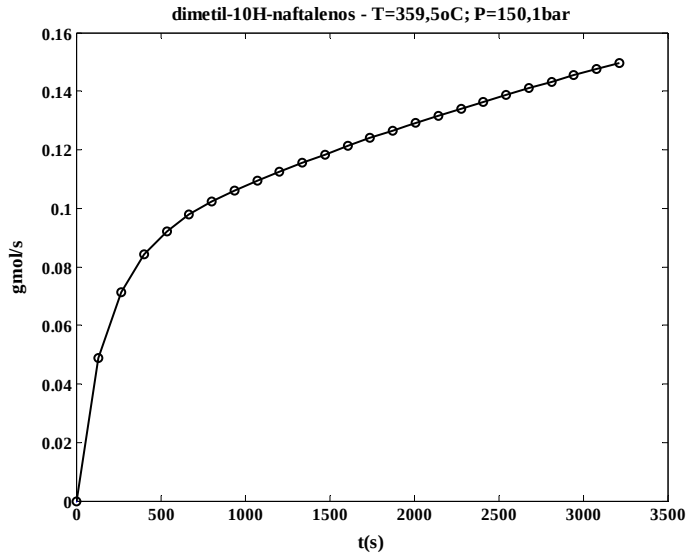


Figura XI.13 – Perfil de dimetil-10H-naftalenos [59]

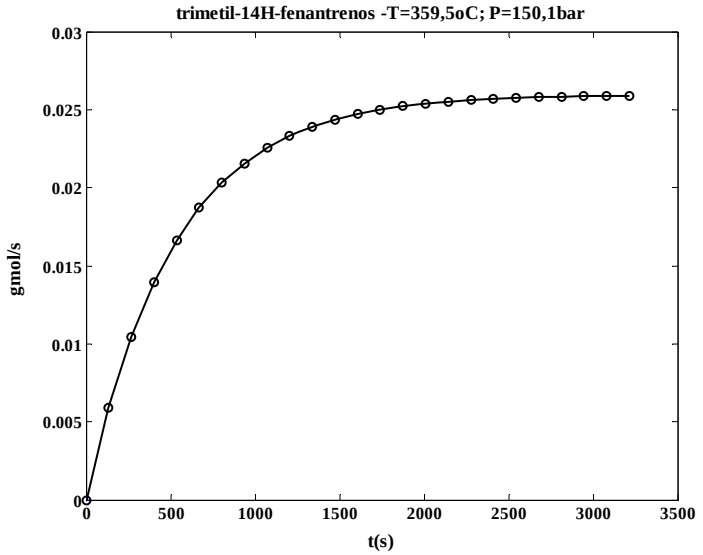


Figura XI.14 – Perfil de trimetil-14H-fenantrenos [90]

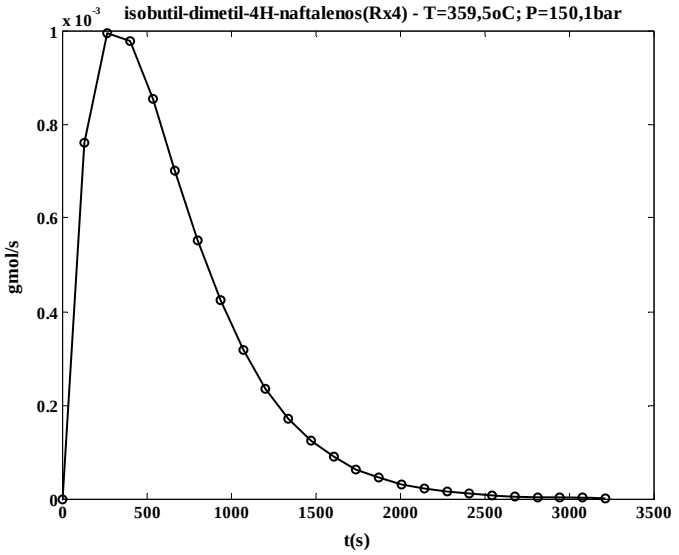


Figura XI.15 – Perfil de isobutil-dimetil-4H-naftalenos(R4) [94]

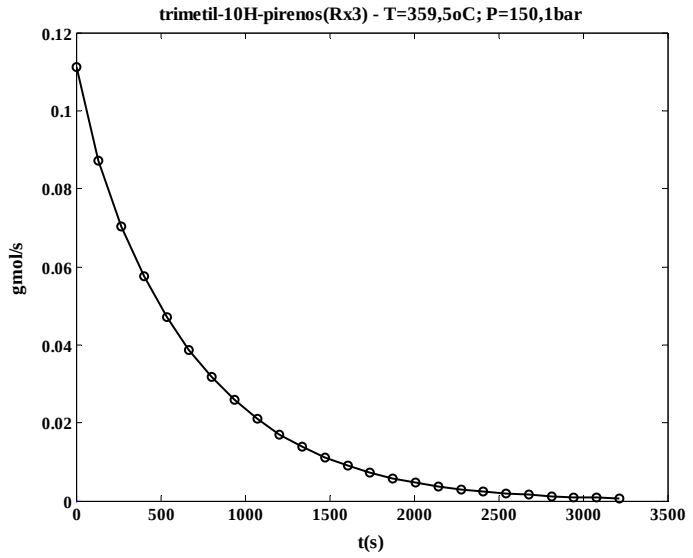


Figura XI.16 – Perfil de trimetil-10H-pirenos(R3) [116]

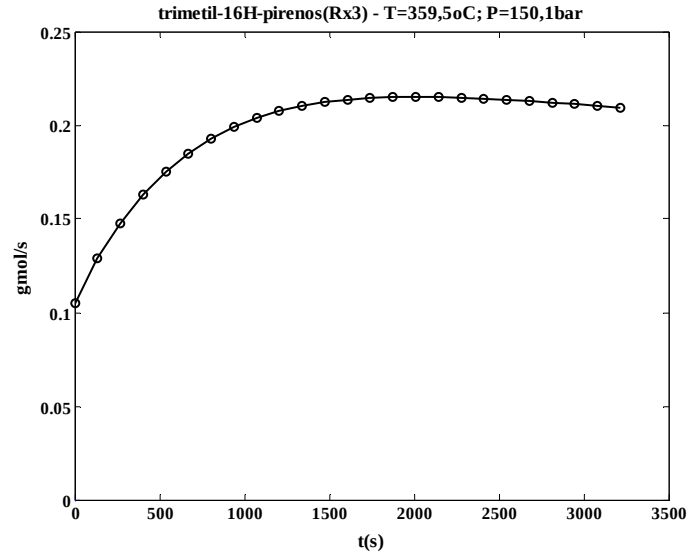


Figura XI.17 – Perfil de trimetil-16H-pirenos(R3) [117]

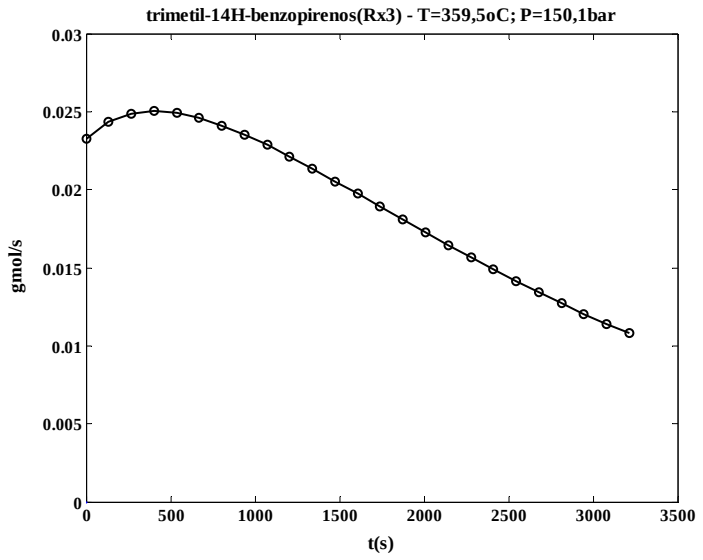


Figura XI.18 – Perfil de trimetil-14H-benzopirenos(R3) [125]

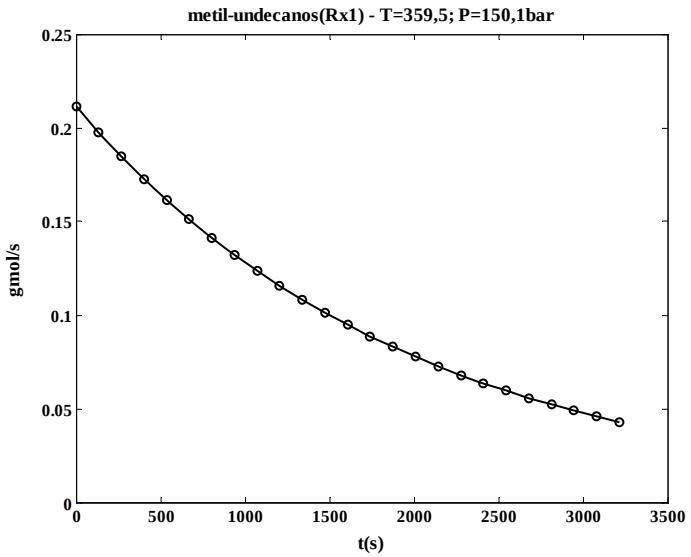


Figura XI.19 – Perfil de metil-undecanos(R1) [136]

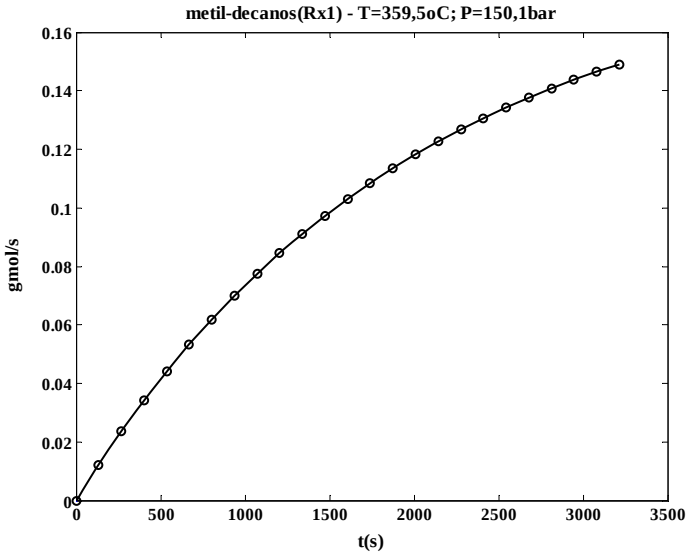


Figura XI.20 – Perfil de metil-decanos(R1) [152]

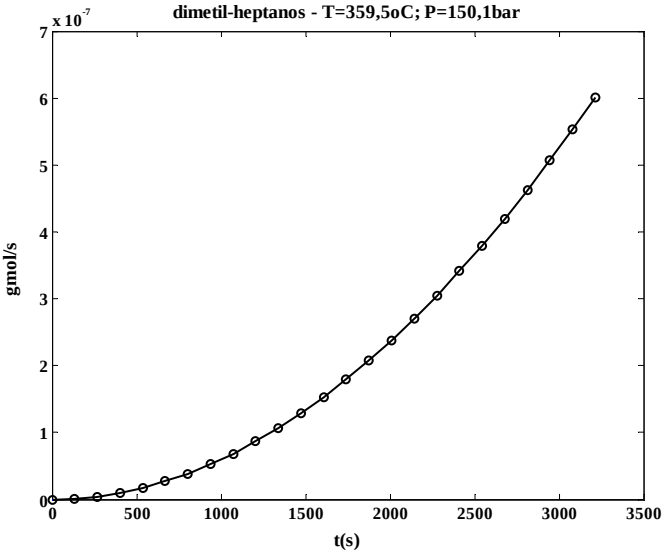


Figura XI.21 – Perfil de dimetil-heptanos [154]

ANEXO

XII. PERFIS DAS TAXAS DOS PRINCIPAIS COMPONENTES NO REATOR ISOTÉRMICO (TEMPERATURA 369,6^{o}C)

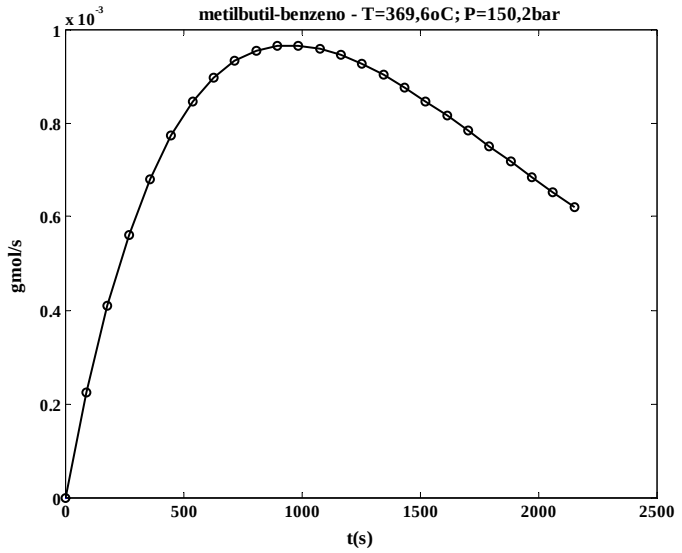


Figura XII.1 – Perfil de metilbutil-benzeno [20]

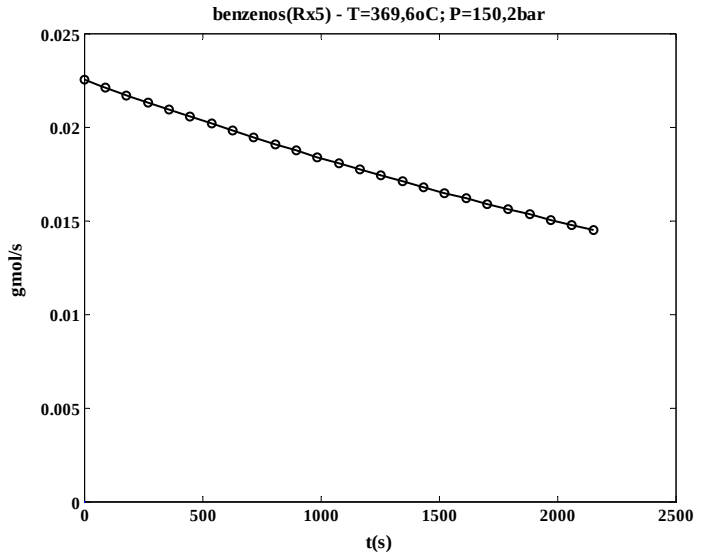


Figura XII.2 – Perfil de benzenos(R5) [29]

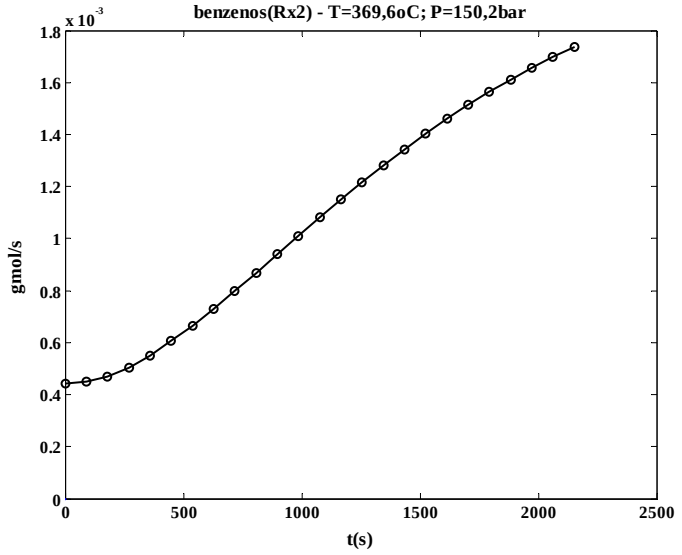


Figura XII.3 – Perfil de benzenos(R2) [38]

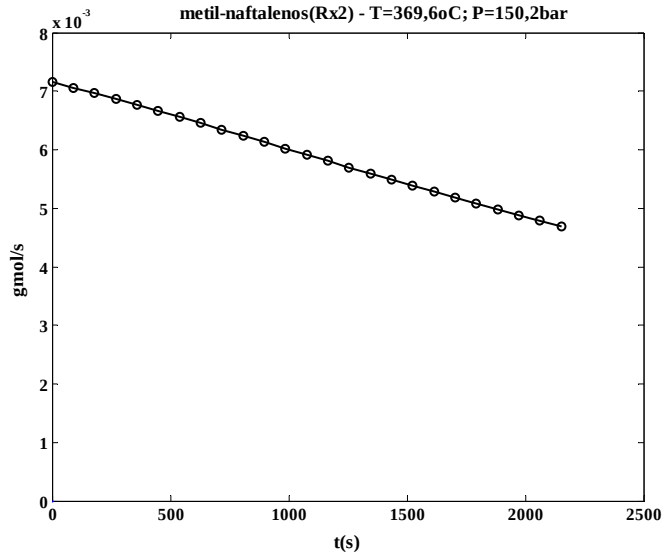


Figura XII.4 – Perfil de metil-naftalenos(R2) [32]

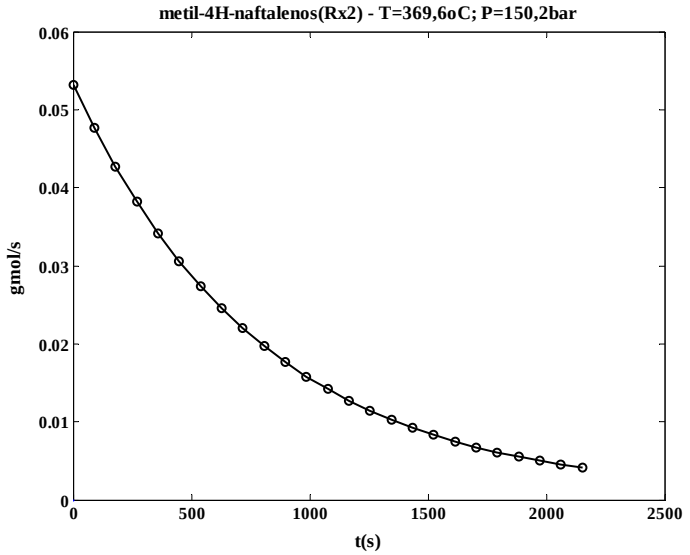


Figura XII.5 – Perfil de metil-4H-naftalenos(R2) [33]

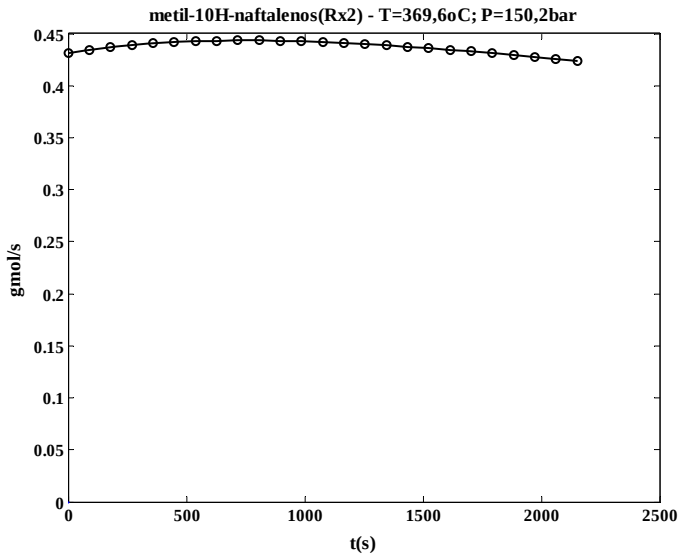


Figura XII.6 – Perfil de metil-10H-naftalenos(R2) [34]

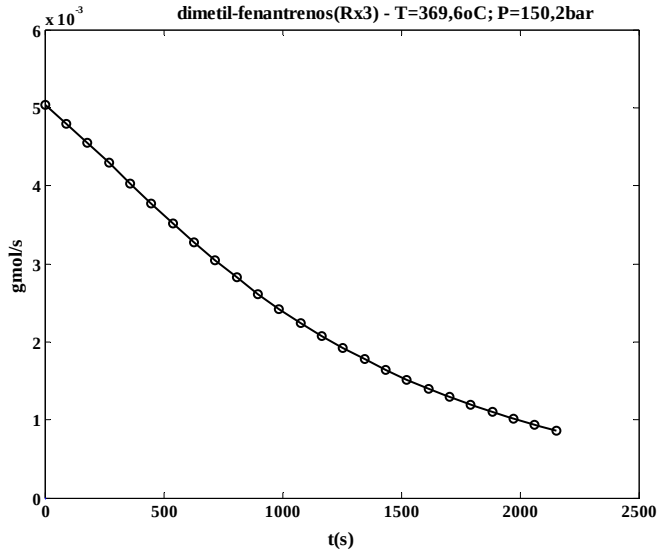


Figura XII.7 – Perfil de dimetil-fenantrenos(R3) [41]

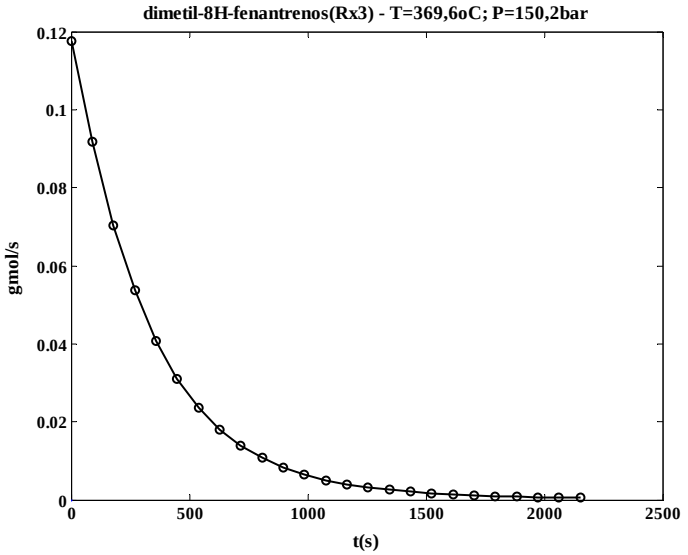


Figura XII.8 – Perfil de dimetil-8H-fenantrenos(R3) [43]

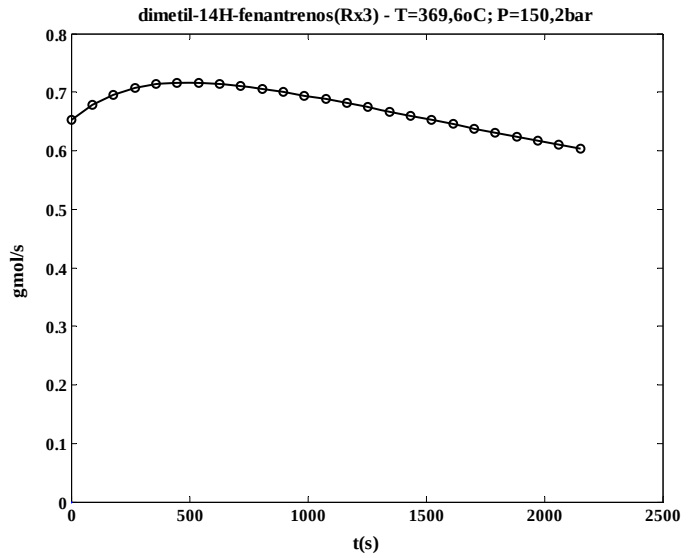


Figura XII.9 – Perfil de dimetil-14H-fenantrenos(R3) [44]

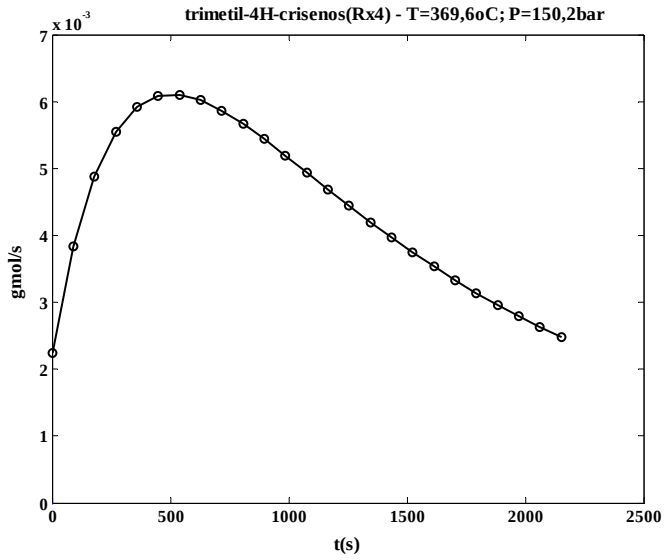


Figura XII.10 – Perfil de trimetil-4H-crisenos(R4) [64]

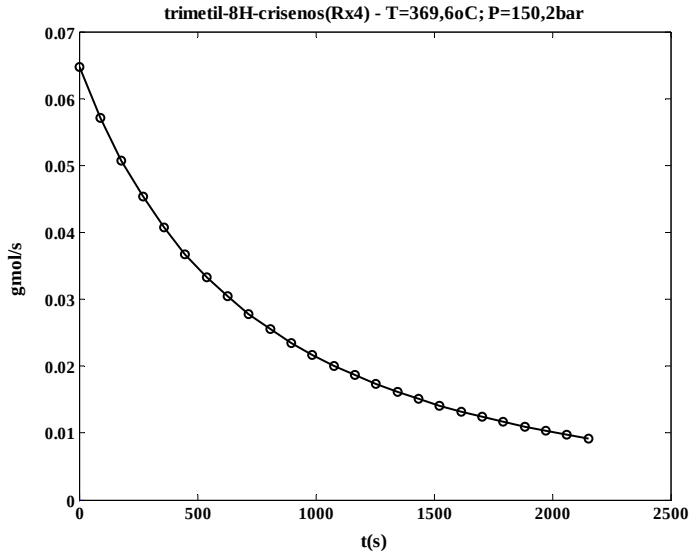


Figura XII.11 – Perfil de trimetil-8H-crisenos(R4) [65]

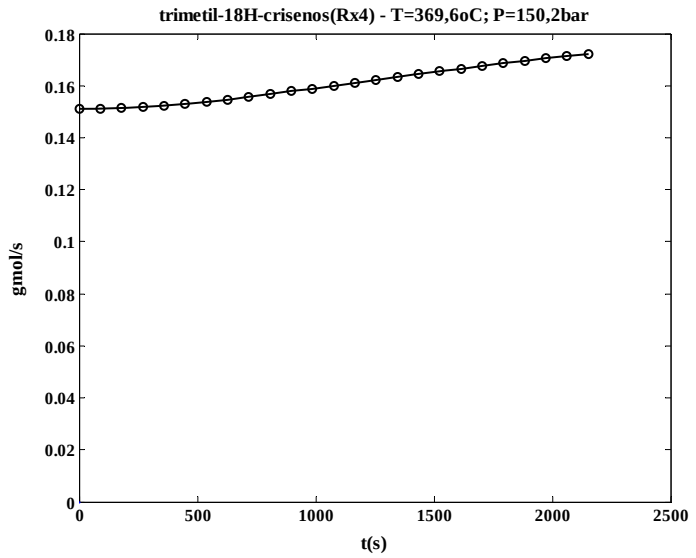


Figura XII.12 – Perfil de trimetil-18H-crisenos(R4) [67]

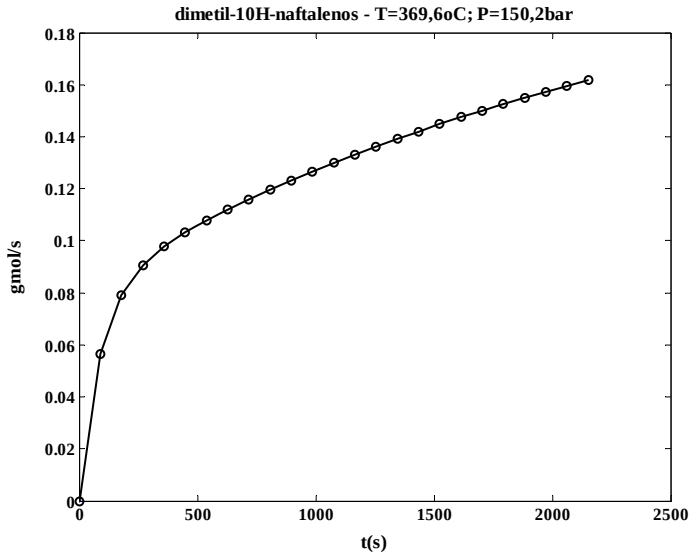


Figura XII.13 – Perfil de dimetil-10H-naftalenos [59]

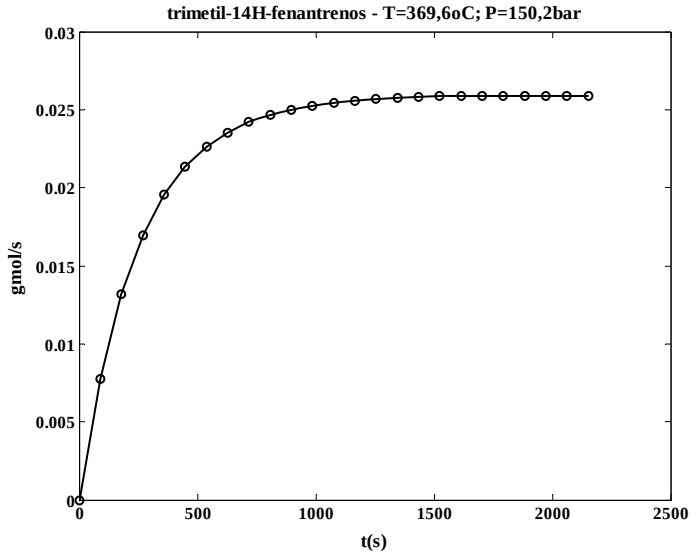


Figura XII.14 – Perfil de trimetil-14H-fenantrenos [90]

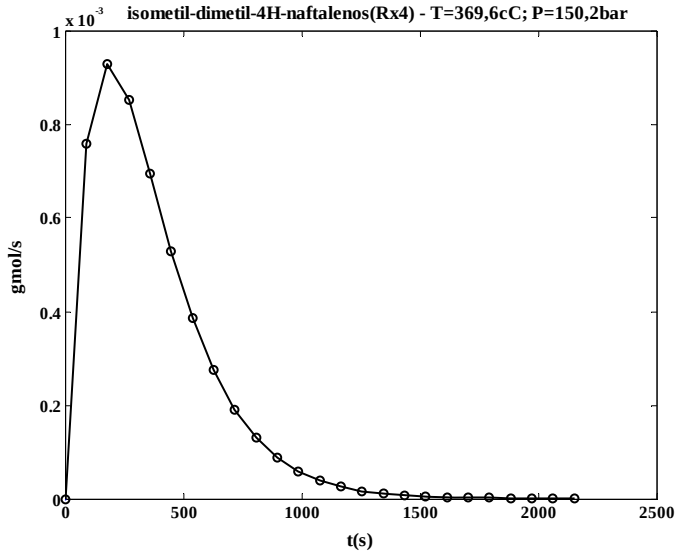


Figura XII.15 – Perfil de isobutil-dimetil-4H-naftalenos(R4) [94]

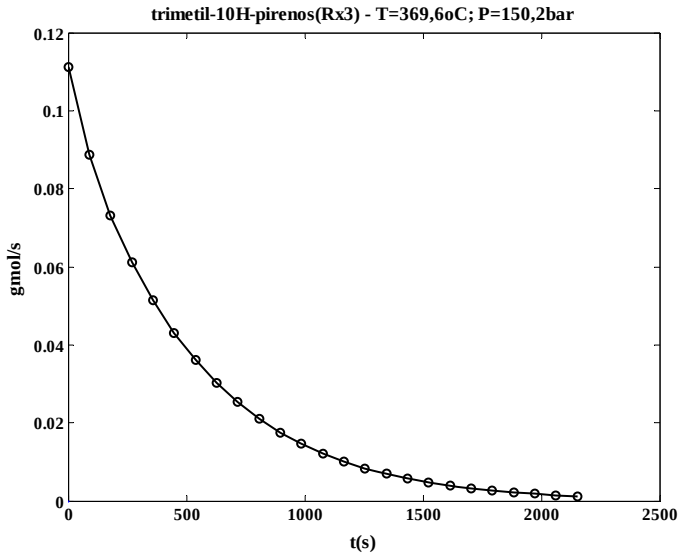


Figura XII.16 – Perfil de trimetil-10H-pirenos(R3) [116]

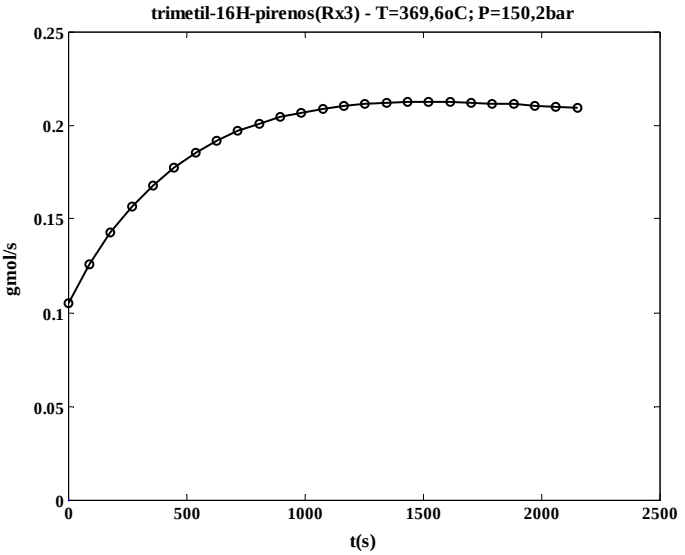


Figura XII.17 – Perfil de trimetil-16H-pirenos(R3) [117]

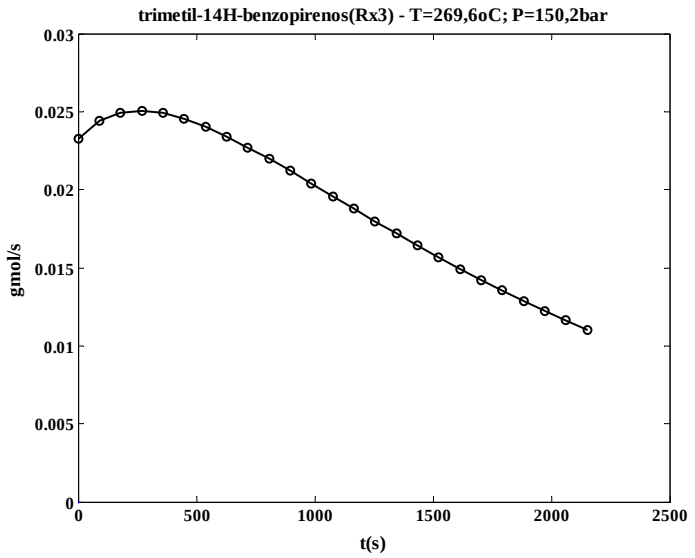


Figura XII.18 – Perfil de trimetil-14H-benzopirenos(R3) [125]

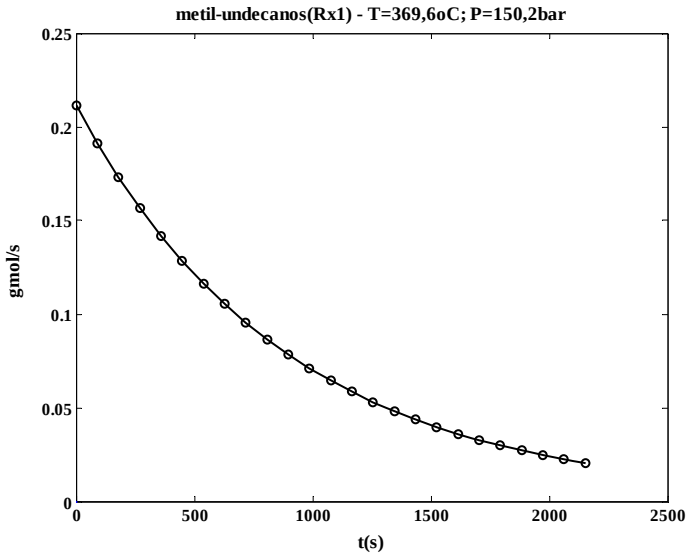


Figura XII.19 – Perfil de metil-undecanos(R1) [136]

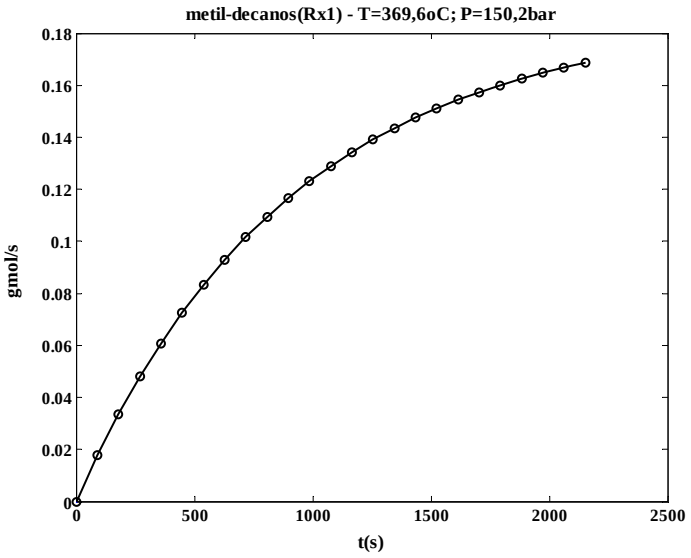


Figura XII.20 – Perfil de metil-decanos(R1) [152]

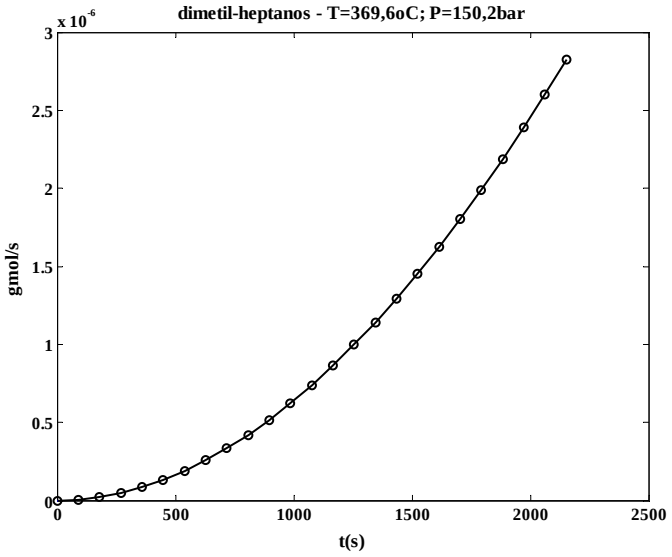


Figura XII.21 – Perfil de dimetil-heptanos [154]