

MODELAGEM CINÉTICA DA REFORMA CATALÍTICA DO N-OCTANO SOBRE O CATALISADOR Pt/L

Otávia Montini dos Santos Ribeiro¹, Sérgio Montini dos Santos Ribeiro², Luis Gonzaga Sales Vasconcelos³, Meiry Gláucia Freire Rodrigues³

¹ Universidade Federal de Campina Grande, R. Aprígio Veloso, 882/Bodocongó, bolsista ANP/PRH25, otaviaeq@yahoo.com.br

² Universidade Federal de Campina Grande, R. Aprígio Veloso, 882/Bodocongó, aluno de IC

³ Universidade Federal de Campina Grande/Centro de Ciências e Tecnologia/Departamento de Engenharia Química, Av. Aprígio Veloso, 882/Bodocongó, orientadores, *meiry@deq.ufcg.edu.br, vasco@deq.ufcg.edu.br

Resumo – A reforma catalítica é um importante processo industrial usado para aumentar o número de octanagem da gasolina e para produzir aromáticos que servem de matéria-prima para a indústria petroquímica. Portanto, os pontos que justificam a reforma catalítica numa refinaria de petróleo é a necessidade de se transformar parafinas e naftenos em compostos aromáticos e a produção destes que possuem alto valor comercial, tais como benzeno, tolueno e xileno como insumo da petroquímica. Além da formação de aromáticos, a reforma catalítica proporciona, como subproduto, grande quantidade de hidrogênio. Durante a reforma de nafta, são reformados principalmente alcanos de cadeias lineares. Dentre os catalisadores empregados neste processo, a zeólita L vem ganhando destaque devido ao seu sistema de poros que facilita o acesso de moléculas orgânicas aos sítios ativos. Portanto, o objetivo deste trabalho consiste em propor um modelo cinético para a reforma catalítica do n-octano sobre o catalisador 0,7% Pt/L para se obter informações necessárias sobre os parâmetros cinéticos. Assim, foi proposto um modelo cinético para a reação baseado em dados experimentais, no qual foram feitas simplificações para facilitar os cálculos. O modelo consistiu em uma rede equações diferenciais de 1ª ordem irreversíveis, cujos componentes foram agrupados em *lumps*.

Palavras-Chave: zeólita L, reforma catalítica, n-octano, modelagem

Abstract – Catalytic reforming is an important industrial process to increase the octane number of gasoline and to produce aromatics that serve of raw material for the petrochemical industry. Therefore, the points that justify the catalytic reforming in an oil refinery are the necessity of transforming paraffins and naftenics into aromatics and it's production have high commercial value, such as benzene, toluene and xylene to petrochemical. The catalytic reforming provides, as by-product, great amount of hydrogen. During reforming of nafta, are reformed mainly of linear alkanes chains. L zeolite comes gaining prominence with catalyst reforming, due to its system of pores that facilitates the access to active small farms of organic molecules. Therefore, the objective of this work consists of considering a kinetic model for the catalytic reform of n-octane on catalyst 0.7% Pt/L to get necessary information on the kinetic parameters. Thus, a kinetic model for the reaction based on experimental data was considered. The model consisted of a net irreversible differentials equations of order 1, whose components had been grouped in *lumps*.

Keywords: L zeolite, catalytic reforming, n-octane, modeling

1. Introdução

As zeólitas assumiram a posição de catalisadores de suma importância na indústria química a partir de 1962 (Afonso *et al.*, 2003). Atualmente, uma de suas aplicações é como catalisador na reforma de nafta. A reforma catalítica é um importante processo industrial usado para aumentar o número de octanagem da gasolina e para produzir aromáticos BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno) que servem de matéria-prima para a indústria petroquímica (Lee *et al.*, 1997; Coppens, 1996). A reforma de nafta consiste em rearranjar a estrutura molecular dos seus constituintes sem, contudo, alterar o número de átomos de carbono. A carga é composta basicamente de parafinas, naftênicos e aromáticos (Pontes, 1997) sendo que as parafinas constituem cerca de 70% dela. No reformador catalítico, os hidrocarbonetos podem sofrer reações de aromatização, desidrociclicização, isomerização, hidrogenação, desidrogenação entre outras, (Gates, 1979; Coppens, 1996). A elevação do índice de octano das naftas pela reforma catalítica é causada,

principalmente, por reações de isomerização e pela formação de hidrocarbonetos aromáticos. Embora ocorram reações indesejadas, como hidrólise e hidrocrackeamento. Então, cada vez mais se buscam catalisadores mais eficientes e resistentes à desativação. Dentro deste aspecto, a utilização de zeólitas contendo platina como catalisadores na reforma catalítica de nafta tem se mostrado eficiente, onde a zeólita L vem ganhando destaque. O trabalho tem por objetivo propor um modelo cinético simplificado que represente a reforma do n-octano sobre o catalisador 0,7% Pt/L.

1.1. Mecanismo Reacional, Modelo Matemático e Simulação

O mecanismo de uma reação é o conjunto de passos elementares e suas combinações que conduzem à formação de produtos a partir dos reagentes (Santos, 1990).

Ele deve ser tal que consiga descrever microscopicamente a reação a partir do que se observa macroscopicamente.

O modelo matemático representa a realidade por meio de equações matemáticas. Neste caso específico, o modelo matemático representa os fenômenos que ocorrem numa reação através do seu mecanismo. O conceito de simulação está intrinsecamente ligado ao de modelo. A simulação, assim como a modelagem, pode ser física ou utilizar computadores. A simulação física consiste em por a prova o modelo físico construído. Enquanto que a simulação via computador utiliza máquinas e/ou circuitos eletrônicos para avaliar a performance do modelo projetado (Silva, 2002).

2. Metodologia

A reação de reforma do n-octano sobre o catalisador 0,7% Pt/L foi realizada em um reator de aço, de fluxo contínuo, operando em modo integral, à pressão atmosférica e a temperatura de reação de 500 °C. Uma massa de 180 mg de catalisador foi empregada nos experimentos, que duraram 6 horas. A amostra foi reduzida *in situ*, à temperatura de reação, sob fluxo contínuo de H₂ (10,7 cm³/min) por 2 horas. O n-octano foi conduzido ao meio reacional através da passagem de gás hidrogênio por um saturador, contendo o reagente mantido a 56,6°C (relação molar H₂/n-octano =10). A velocidade espacial (WHSV) empregada nos experimentos foi de 1,5h⁻¹. O efluente do reator foi analisado por um cromatógrafo *Varian STAR 3600 CX*, equipamento com coluna capilar PETRO 50 e detector de ionização de chama (FID). O processamento dos dados foi efetuado em um microcomputador acoplado ao sistema. A identificação dos compostos foi efetuada através de comparação dos cromatográficos obtidos com um cromatograma de referência.

3. Resultados e Discussão

Com base em dados experimentais obtidos da reforma catalítica do n-octano sobre o catalisador 0,7% Pt/L durante 6 horas de reação, foi proposto um modelo cinético. Este modelo levou em consideração as seguintes aproximações simplificadoras: 1) as reações são irreversíveis; 2) o processo ocorre a temperatura constante e pressão de 1atm; 3) as concentrações das espécies intermediárias não variam com o tempo, ou seja, consideram-se estados pseudo-estacionários; 4) não há desativação do catalisador.

Devido à formação de muitos produtos, onde alguns foram formados em concentrações muito baixas, no modelo cinético proposto estes foram agrupados em *lumps* para facilitar as simulações posteriores. O agrupamento foi feito de acordo com as famílias orgânicas dos compostos.

O mecanismo proposto para a reforma do n-octano baseia-se em reações paralelas formando parafinas, isoparafinas, aromáticos e produtos craqueados. Portanto, o esquema reacional adotado para o modelo cinético está mostrado na Figura 1.

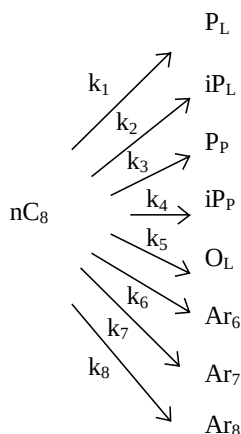


Figura 1. Esquema reacional da reforma do n-octano sobre o catalisador 0,7% Pt/L.

Onde, nC_8 corresponde ao n-octano, P_L a parafinas leves, iP_L a isoparafinas leves, P_P a parafinas pesadas, iP_P a isoparafinas pesadas, O_L a olefinas leves, Ar_6 a aromáticos com 6 átomos de carbono, Ar_7 a aromáticos com 7 carbonos e Ar_8 a aromáticos com 8 carbonos.

Mas, além das reações de reforma do n-octano também foram levadas em consideração reações paralelas de isomerização das parafinas leves e pesadas como mostrado na Figura 2.

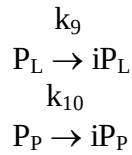


Figura 2. Reações de isomerização.

Portanto, o modelo cinético adotado é do tipo:

$$\frac{dC_i}{dt} = k_j C_i \quad (1)$$

Cujo conjunto de equações diferenciais de formação dos produtos é dado por:

$$\frac{dC_{PL}}{dt} = k_1 C_{nC8} - k_9 C_{iPL} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{iPL}}{dt} = k_2 C_{nC8} + k_9 C_{PL} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{PP}}{dt} = k_3 C_{nC8} - k_{10} C_{iPP} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{iPP}}{dt} = k_4 C_{nC8} + k_{10} C_{PP} \quad (5)$$

$$\frac{dC_{OL}}{dt} = k_5 C_{nC8} \quad (6)$$

$$\frac{dC_{Ar6}}{dt} = k_6 C_{nC8} \quad (7)$$

$$\frac{dC_{Ar7}}{dt} = k_7 C_{nC8} \quad (8)$$

$$\frac{dC_{Ar8}}{dt} = k_8 C_{nC8} \quad (9)$$

4. Conclusão

Para esta primeira etapa do projeto o objetivo foi alcançado, uma vez que se propôs um modelo cinético para a reforma catalítica do n-octano. Assim, o modelo consistiu em um conjunto de equações elementares de 1ª ordem para todos os componentes e de ordem zero para o hidrogênio. O agrupamento em *lumps* foi utilizado, pois alguns compostos foram formados em concentrações abaixo de 1% e por se ter um número grande de produtos formados. A segunda etapa do projeto consistirá em testar o modelo para calcular os parâmetros cinéticos e compará-los com os resultados experimentais, onde se espera com isto validar o modelo.

5. Agradecimentos

Os autores do trabalho agradecem a ANP/PRH25 pela concessão da bolsa de iniciação científica, ao CTPETRO e ao Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia pela realização dos experimentos.

6. Referências

- AFONSO, J. C., PONTES, A. B., SANTOS, E. S., MENEZES, M. S., AGUIAR, R. M. Recuperação de Elementos de Zeólitas Desativadas. *Bol. téc. Petrobras*, Rio de Janeiro, 46 (3/4): 351 – 365, jul./dez., 2003.
- COPPENS, M. O.; FROMENT, G. F. Fractal Aspects In The Catalytic Reforming Of Naphtha. *Chemical Engineering Science*. Vol. 51, No. 10, pp. 2283-2292, Great Britain, 1996.
- GATES, B. C., KATZER, J. R., SCHUIT, G. C. Chemistry of Catalytic Processes. New York: McGraw-Hill, 1979.
- LEE, J. W., KO, Y. C., JUNG, Y. K., LEE, K. S., YOON, E. S. Modeling and Simulation Study on a Naphtha Reforming Unit with a Catalyst Circulation and Regeneration System. *Elsevier Science Ltd*, Vol. 21, Suppl., pp. S1105-S1110, Great Britain, 1997.
- PONTES, L. A. M. Reforma Catalítica do n-Octano Visando a Produção de Aromáticos. Tese de Doutorado, Campinas, UNICAMP, p.12, 1997.
- SANTOS, A. M. Nunes. Reactores Químicos. Vol.1, Lisboa: Calouste Gulbenkian, p. 107, 1990.
- SILVA, A.A.R., Aspectos Estacionário e Dinâmico de uma Destilação Azeotrópica não Convencional. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande/UFCG, 2002.