

CARACTERIZAÇÃO DA CARGA DE FCC PETROQUÍMICO POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE (GCXGC) E OUTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS

Luciana Rego Monteiro dos Santos¹ (Petrobras-Cenpes), Elizabeth Roditi Lachter² (UFRJ), Yiu Lau Lam³ (Petrobras-Cenpes)

¹Av. Horácio Macedo, 950- Cidade Universitária- Ilha do Fundão- 21941-915, lumonteiro@petrobras.com.br

² Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Av. Athos da Silveira Ramos, 149-Cidade Universitária, Ilha do Fundão- RJ- CEP 21941-909, lachter@iq.ufrj.br

³Av. Horácio Macedo, 950- Cidade Universitária- Ilha do Fundão- 21941-915, lam@petrobras.com.br

Este trabalho tem a proposta de caracterizar da forma mais detalhada possível uma carga típica de FCC petroquímico e selecionar um composto representativo desta carga para o estudo de craqueamento catalítico.

Existe um grande interesse no estudo da carga de FCC petroquímico, nos processos de FCC, com o principal objetivo de maximização das olefinas leves, as quais são amplamente utilizadas como insumo para produtos petroquímicos.

Neste estudo fez-se inicialmente à análise da carga pela técnica de espectrometria de massas (MS), onde se obteve a distribuição por classes químicas: parafinas, mono, di, tri e poli naftênicos, e mono, di, tri e poli aromáticos. Posteriormente a carga foi analisada pela técnica de cromatografia bidimensional abrangente acoplada ao detector de ionização de chamas (GC×GC -FID), com a combinação de colunas normal: (1ª dimensão:apolar e 2ª dimensão:polar). Através dessa técnica pôde-se verificar a faixa de cadeia carbônica predominante dentro das classes químicas. Também se analisou a carga por ressonância magnética nuclear (RMN) onde se pôde determinar o tamanho médio de cadeia linear predominante.

Com o intuito de auxiliar a identificação das moléculas pela técnica de GC×GC, foi realizado também a separação física das n-parafinas da mistura utilizando a zeólita 5 A, diminuindo a complexidade da amostra.

Os resultados indicam que a carga contém principalmente moléculas mono e di-naftênicas, com uma cadeia alquílica lateral longa. Assim, esses tipos de moléculas são representativos da carga, ao contrário do que se tem visto na literatura, na qual empregam a decalina ou n-parafinas como compostos modelos para os estudos de craqueamento catalítico. Essa seleção do composto modelo é importante para analisar reações que ocorrem durante o processo de craqueamento catalítico, e reações competitivas, como por exemplo: reações de transferência de hidrogênio, ciclização, isomerização, em função das condições do processo e da estrutura dos catalisadores.

Caracterização -1, carga de FCC petroquímico-2, GC×GC -3, técnicas analíticas-4, separação-5

1. INTRODUÇÃO

A carga de FCC petroquímico (carga B) foi a escolhida para a realização desse trabalho. Essa carga é a fração mais pesada, gerada a partir dos processos de hidrotratamento e hidrocrackeamento da carga A (mistura de gasóleos), e que praticamente não foi craqueada.

Existe um grande interesse em se estudar a carga B com mais detalhes, já que esta carga será utilizada industrialmente no processo de FCC visando a maximização de olefinas leves e a minimização da rota competitiva, não desejável, de formação de aromáticos. Além disso, como esta carga foi gerada a partir de uma carga hidrotratada, a quantidade de aromáticos presentes nesta é praticamente nula, simplificando bastante o estudo das reações de aromatização.

A proposta deste trabalho, foi através da caracterização da carga selecionar um composto naftênico representativo desta carga, para o estudo das reações de craqueamento catalítico. Nesse caso há a necessidade de se obter informações sobre o número de ramificações e tamanho da cadeia lateral ligada às moléculas naftênicas; o que hoje, ainda é um grande desafio.

Foram utilizadas as seguintes técnicas analíticas para a caracterização da carga: ressonância magnética nuclear (RMN), espectrometria de massas (MS), e cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada ao detector de ionização de chamas (GC×GC-FID). Também foi feito um método de separação física da carga utilizando a zeólita 5 A com o objetivo de diminuir sua complexidade para sua posterior caracterização.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Análise de frações do petróleo por GC×GC

A técnica de GC×GC, criada por John Phillips, é uma poderosa ferramenta que fornece um alto poder de resolução e alta sensibilidade, a qual combina simultaneamente a análise de distribuição de pontos de ebulição com a distribuição por classes químicas, utilizando a combinação de colunas conectadas em série: uma convencional (apolar) e a outra curta (polar), de forma que todo efluente da primeira coluna é conduzido para a segunda através de uma interface chamada de modulador (figura 1). Com isso, os hidrocarbonetos são ordenados de acordo com as suas estruturas químicas e com o número de átomos de carbono, gerando cromatogramas ditos “estruturados”, auxiliando bastante a análise qualitativa e quantitativa dos compostos (Dallüge *et al.*, 2003; von Mühlen *et al.*, 2006).

Na figura 2 está representado um cromatograma em duas dimensões (2D) de um efluente de FCC, onde o eixo x representa o tempo de retenção na 1ª coluna (apolar), ocorrendo um aumento do ponto de ebulição (P.E.) dos compostos ao longo do eixo, e o eixo y o qual representa o tempo de retenção na 2ª coluna (polar), ocorrendo um aumento da polaridade dos compostos ao longo do eixo

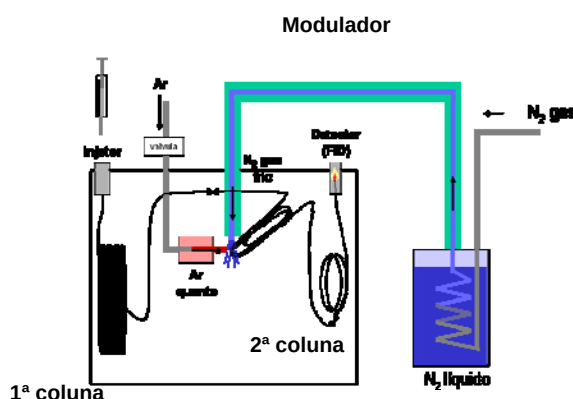


Figura 1. Esquema geral do sistema GC×GC

O cromatograma gerado pelo sistema GC×GC é tri-dimensional: uma dimensão para a separação baseada nos P.E. dos compostos, a outra dimensão para a separação baseada em polaridade (classes químicas), e a terceira dimensão para a intensidade do sinal gerado por componente. Por conveniência, e pela maior facilidade na quantificação dos picos, costuma-se apresentar o cromatograma do sistema GC×GC na forma de diagramas de contorno realizados através de um *software* específico. O *software*, consegue agrupar os picos pertencentes à mesma polaridade química, das diferentes frações moduladas. Cada fração modulada possui a mesma volatilidade. (Dallüge *et al.*, 2003; von Mühlen *et al.*, 2006).

Através dos diagramas de contorno além de se poder observar a separação espacial detalhada por classes químicas, também se pode verificar o efeito “telhado”, no qual o perfil de agrupamento dos picos dentro de uma classe química é repetido para cada número de carbonos, de forma que cada “telha” corresponde a um grupo de compostos pertencentes a uma classe química que apresenta um determinado número de carbonos. Essa distribuição espacial de “telhas” em sequência no diagrama de contorno auxilia na identificação dos compostos (figura 2) (Dallüge *et al.*, 2003; von Mühlen *et al.*, 2006).

As frações do petróleo possuem grande diversificação em relação à composição química, e as mesmas frações também vão se diferenciar de acordo com a origem do petróleo as quais foram geradas. Com isso, apesar da técnica da GC×GC ser uma poderosa ferramenta para a análise de amostras complexas (com elevado P.E.), em geral, esta técnica por si só, ainda não consegue quantificar algumas classes químicas, as quais certamente vão estar co-eluídas com outras, como é o caso da classe das parafinas, isoparafinas e moléculas naftênicas, daí a necessidade da utilização de outras técnicas analíticas para complementarem as informações geradas pela técnica da GC×GC.

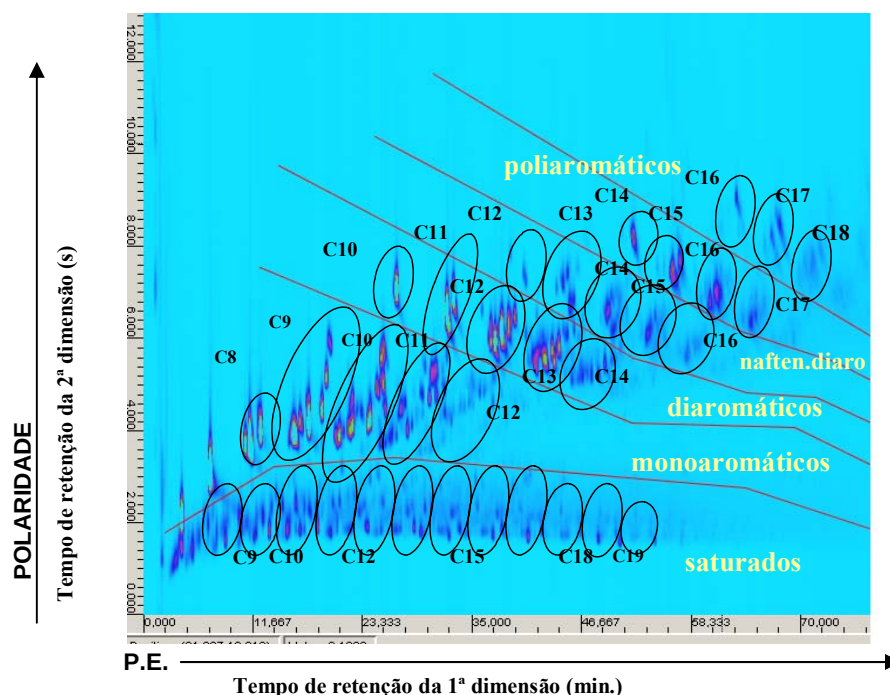


Figura 2. Cromatograma 2D de um efluente de FCC com os diagramas de contorno identificados com os números de átomos de carbono (Cn)

2.2 Caracterização da carga de FCC

Existem vários métodos ASTMs para a caracterização da carga de FCC e de suas frações. As técnicas analíticas mais utilizadas para a análise da carga de FCC e de suas frações são: RMN, MS, cromatografia gasosa acoplada ao detector de espectrometria de massas (GC-MS), GC-FID, cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), cromatografia líquida acoplada ao detector de espectrometria de massas (LC-MS), cromatografia por fluido supercrítico (SFC), cromatografia líquida de alta resolução acoplada à cromatografia gasosa (HPLC-GC), GC×GC, cromatografia líquida acoplada à cromatografia gasosa bidimensional abrangente (LC- GC×GC), cromatografia gasosa acoplada à cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC×GC).

Lappas *et al.* (1997a) fizeram a separação da fração aromática em mono, di e poli aromáticos da fração não aromática (saturados e polares) dos gasóleos de vácuo leve e pesado, utilizando o método ASTM D-2549 modificado. As frações aromática e não aromática foram analisadas através da técnica de GC-MS.

Em outro trabalho realizado por Lappas *et al.* (1997b) foi feita a separação da carga de FCC (gasóleo leve e pesado) nas classes químicas; n-parafinas, iso-parafinas, naftênicos e aromáticos, utilizando os métodos físicos de separação com a uréia e a tiuréia e identificando as classes químicas através da técnica de GC-MS.

Nenhum dos exemplos citados acima consegue fornecer informações em relação à estrutura química de uma molécula representativa de uma carga, como por exemplo a identificação de substituintes nas moléculas naftênicas e aromáticas, ao comprimento de cadeia lateral das moléculas cíclicas e a presença de heteroátomos nas moléculas.

2.3 Métodos físicos de separação das frações da carga de FCC

Os métodos de separação física muitas vezes são utilizados previamente às técnicas analíticas instrumentais com o objetivo de tornar a amostra menos complexa, contribuindo significativamente na sua análise qualitativa e quantitativa.

Até agora os trabalhos mais recentes da literatura, referentes à análise da carga de FCC têm utilizado sílica ou alumina ativada como etapa preliminar na separação de saturados e aromáticos, mas diferem entre si, pois os métodos vão depender do tipo de fração de petróleo utilizada no estudo. O método ASTM D-2549 utiliza alumina ativada para a separação dos aromáticos, porém, ainda existe a dificuldade na separação adicional dos compostos: mono, di e poli aromáticos (Lappas *et al.*, 1997a).

Os métodos de separação da fração não aromática da carga foram aplicados somente em algumas frações leves do petróleo. Esses trabalhos foram realizados utilizando-se o aduto de uréia e peneiras moleculares, com a finalidade de separar as n-parafinas do restante da carga (Lappas *et al.*, 1997b).

Com isso, não existem exemplos na literatura, de separação das moléculas parafínicas (n parafinas + iso parafinas) das moléculas naftênicas, em uma fração pesada de derivado de petróleo, como é o caso da carga típica de FCC, a fim de que se possam obter informações sobre a natureza das moléculas naftênicas.

3. METODOLOGIA

3.1 Separação das n-parafinas

Para a separação das n-parafinas, do restante da carga, utilizando a zeólita 5 A, a zeólita foi previamente seca em uma mufla na temperatura de 320 °C por 2 horas. Em seguida, pesou-se 500 mg de carga e fez-se a extração com 500 mL de ciclohexano com 100 g da zeólita 5 A, durante 24 horas em refluxo na temperatura controlada de 80 °C.

Após a extração das parafinas ramificadas e das moléculas naftênicas pelo ciclohexano, fez-se a filtração à vácuo, para que a zeólita contendo as parafinas lineares pudesse ser separada do restante do solvente.

Fez-se então a evaporação do solvente com o rota-vapor. Fez-se a lavagem do balão com ciclohexano e foi feita uma nova filtração utilizando-se uma membrana, para a extração de algum resíduo remanescente de peneira molecular. Evaporou-se novamente o solvente à temperatura ambiente. A amostra (referente as parafinas lineares) obtida após a extração pelo ciclohexano foi um líquido de aspecto amarelado e fluido à temperatura ambiente.

3.2 Análise das cargas de FCC por GC×GC-FID

As cargas A, B e B após a extração das n-parafinas foram analisadas isoladamente, como também foram analisadas “dopadas” com o padrão de n-heptadecil ciclohexano através do sistema GC×GC-FID.

3.2.2 Aparato Experimental

O equipamento utilizado foi o sistema GC×GC da Zoex. Esse sistema inclui o *kit* de colunas cromatográficas, o modulador do tipo jateamento criogênico com N₂ líquido e o *software*. O cromatógrafo utilizado foi o 6890 da *Agilent Technologies* com o injetor do tipo *split/splitless* acoplado ao detector FID.

O sistema de colunas utilizado foi: 1ª coluna (apolar): SPB-1 (15m x 0,25mm x 1,0µm) e 2ª coluna (polar): BPX50 (1,5m x 0,1mm x 0,1µm). *Retention gap* (tubo sem fase estacionária, onde vai ocorrer a condensação da amostra em tempos delimitados): 3m x 0,1mm.

3.2.3 Condições de Análise

Volume de injeção: 0,2µL; Temperatura do injetor: 300°C; Temperatura do detector: 350°C; Razão de divisão: 100:1; Tempo de modulação: 14 segundos; Temperatura inicial do forno 40°C / 5 min.; Taxa de aquecimento do forno: 3°C / min; Temperatura final do forno: 325°C / 30 min.; Temperatura inicial da válvula do jato quente: 130°C; Taxa de aquecimento da válvula do jato quente: 2°C / min.; Temperatura final da válvula de jato quente: 350°C / 20 min.

3.3 Análise das cargas de FCC por RMN e MS

A caracterização da carga A, B e B após a extração das n-parafinas também foi realizada pelas técnicas de RMN e MS (Hasan *et al.*, 1983; Teeter, 1985).

4. RESULTADOS

4.1 Distribuição por classes químicas

De acordo com os resultados de MS (tabela 1) pôde-se concluir que a carga B, como já sofreu o processo de hidrogenação e hidrocrackeamento é basicamente naftênica, contendo 85,4% de compostos naftênicos, e menos de 5% de compostos aromáticos, podendo estes últimos serem considerados desprezíveis nesta carga. Dentre os compostos naftênicos presentes na carga B, os mono naftênicos e os di naftênicos são os predominantes, com os valores de 34% e 22% respectivamente. As parafinas também estão presentes na carga B, porém em uma quantidade bem inferior à quantidade de compostos naftênicos, totalizando em 95% de compostos saturados

(parafinas + naftênicos). Já a carga A, a qual gerou a carga B, é bastante aromática (44% de compostos aromáticos) como também bastante naftênica (43% de compostos naftênicos).

A carga B após extração apresentou 6 % de parafinas, indicando que esta quantidade remanescente era referente as iso-parafinas.

Tabela 1. Resultados da análise de espectrometria de massas em termos de % mássica (M%), das cargas: A, B e B após a extração das n-parafinas.

ESPECTROMETRIA DE MASSAS	Carga A (M%)	Carga B (M%)	Carga B após extração (M%)
Parafinas C(n) H (2n + 2)	5,8	9,3	6,0
Mono naftênicos C(n) H(2n)	13,5	33,7	35,5
Di naftênicos C(n) H(2n-2)	13,0	22,3	24,0
Tri naftênicos C(n) H(2n-4)	12,3	15,3	15,2
Total de naftênicos	43,1	85,4	88,5
Total de saturados	48,8	94,7	94,5
Total de Aromáticos	44,0	4,7	4,5

4.2 Distribuição por peso molecular

Foi feita a análise da carga B e da carga B “dopada” com o padrão de n-heptadecil ciclohexano (C23), por GC×GC -FID. Também foi feita a injeção prévia de padrões de n-parafinas, e de diversas famílias de aromáticos, para que se pudesse fazer a identificação dos principais classes químicas do cromatograma 2D.

Através do cromatograma 2D da carga B (figura 3) pôde-se verificar a presença das parafinas lineares, identificadas pelo número de átomos de carbono (C21 a C31), na região inferior do cromatograma 2D, como também a presença significativa de compostos naftênicos.

A molécula de n-heptadecil ciclohexano pode ser localizada no cromatograma 2D, próximo as “manchas” de coloração mais intensa, onde os compostos naftênicos estão representados. Essas “manchas” não estão representadas de forma definida, indicando que os compostos naftênicos estão co-eluídos, com outros compostos, principalmente com as parafinas ramificadas. Dessa forma, apesar da impossibilidade, de nessas condições experimentais, identificar os compostos naftênicos de forma individual, pode-se concluir que esta carga é bastante naftênica, contendo compostos principalmente, na faixa entre 21 e 31 átomos de carbono. Percebe-se também que a região referente às moléculas aromáticas, do cromatograma 2D, praticamente não contém “manchas”, indicando a pouquíssima presença de mono e di aromáticos, nesta carga.

4.3 Comprimento da cadeia linear

Os resultados da análise de RMN de H^1 E C^{13} , das cargas A, B e B após a extração das n-parafinas estão listados na tabela 2.

Através da análise de RMN pôde-se concluir que a carga B é uma carga 100% saturada, já a carga A possui 24% de carbono insaturado, e em particular 10% de carbono aromático. Após a extração das n-parafinas, verificou-se que na carga B (após extração) apresentou uma ligeira redução do tamanho médio de cadeia de alcanos lineares de 19 para 17. Esse tamanho médio de cadeia, representa as moléculas parafínicas ramificadas ou moléculas parafínicas lineares ligadas aos anéis naftênicos, já que essa carga não contém aromáticos e nem parafinas lineares.

Assim, em resumo, pela análise de GC×GC as moléculas mais representativas da carga B estão na faixa de C21 até C31 (figura 3), ou seja o tamanho médio da molécula hidrocarbônica total (η_t), da molécula representativa da carga é 26. Pela análise de RMN o tamanho médio da cadeia linear (η) da molécula representativa é 17.

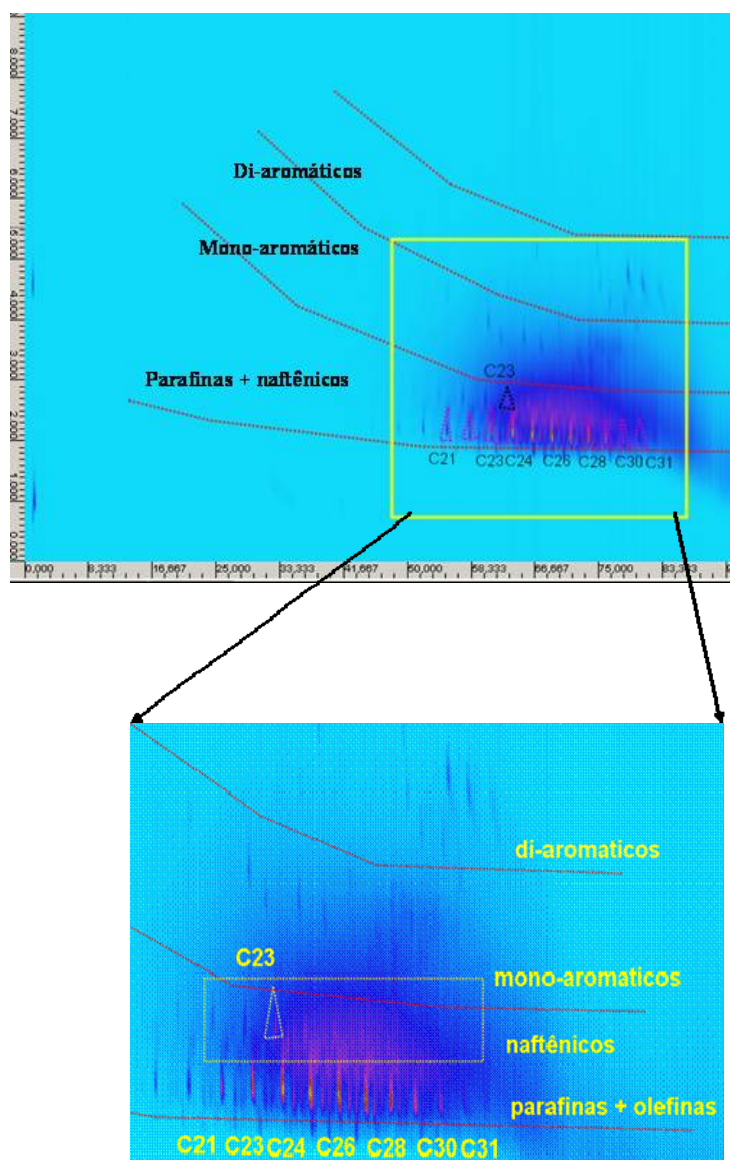


Figura 3. Identificação dos principais grupos no cromatograma 2D da carga B

Tabela 2. Resultados das análises de RMN de H^1 e C^{13} das cargas: A, B e B após a extração das n-parafinas

RMN DE H^1 E C^{13}	Carga A	Carga B	Carga B após extração
% Carbono insaturado	24,076	0	0
% Carbono saturado	76,0	100,0	100,0
% Carbono aromático, alquila	7,1	0	0
% Carbono aromático, hidrogênio	10,2	0	0

Relação de alcanos lineares	1	1,34	1,30
Tamanho médio de cadeia de alcanos lineares	15	19	17

4.4 Moléculas representativas da carga de FCC petroquímico

Com as informações geradas tanto pela análise de RMN sobre o tamanho médio de cadeia de alcanos lineares, juntamente com a análise de GC×GC da carga B pode-se estimar as prováveis moléculas mais representativas da carga de FCC (tabela 3).

Considerando o fato de que a carga de FCC possui somente 6% de iso-parafinas, e 4 % de n-parafinas, conforme a análise de MS, pode-se descartar a possibilidade da molécula representativa desta carga pertencer à classe química das n-parafinas e das iso-parafinas.

No caso da classe química dos mono naftênicos, com uma substituição no anel naftênico e sem ramificações na cadeia lateral, como $15 \leq \eta \leq 25$, o η estaria de acordo com o obtido com a análise de RMN, onde $\eta = 17$. Com isso, a molécula representativa da carga de FCC poderia pertencer a essa classe química.

Na classe química dos mono naftênicos, com uma substituição no anel naftênico, porém com ramificações na cadeia lateral, quando o número de ramificações dessa cadeia (n) ultrapassa o valor de 3, η passa a não estar mais de acordo com o obtido com a análise de RMN. Logo, a molécula representativa da carga de FCC poderia pertencer a essa classe química, porém a molécula deve conter poucas ramificações em sua cadeia alquílica lateral.

A molécula representativa da carga de FCC também poderia pertencer à classe química dos mono naftênicos, com duas ou três substituições no anel naftênico, porém um dos substituintes deve ser muito maior do que o outro ou outros. Caso, os dois ou três substituintes tenham comprimentos de cadeia similares os valores de η vão ser menores ou iguais a 12 e 8 respectivamente, descartando a possibilidade de serem essas as moléculas representativas da carga de FCC, já que esses valores não concordariam com o obtido pela análise de RMN.

Em relação à classe química dos di naftênicos, com uma substituição no anel naftênico e sem ramificações na cadeia lateral, como $11 \leq \eta \leq 21$, o valor de η estaria de acordo com o obtido com a análise de RMN. Caso a molécula tenha ramificações na cadeia lateral, existiria uma limitação tanto em relação ao número de ramificações (n), como também em relação ao comprimento médio dessa cadeia (m). Os valores de n e de m devem ser pequenos para que η concorde com o valor obtido com a análise de RMN. Com isso, a molécula representativa da carga de FCC poderia pertencer a essa classe, tendo ou não ramificações na cadeia lateral.

A molécula representativa da carga de FCC também poderia pertencer à classe química dos di naftênicos, com duas substituições no anel, porém um dos substituintes deve ser muito maior do que o outro, com as limitações em relação ao número de ramificações da cadeia lateral (n) e em relação ao comprimento médio da cadeia da ramificação (m). Os valores de n e m, devem ser pequenos para que o valor de η concorde com o valor obtido com a análise de RMN. No caso dos dois substituintes terem comprimentos de cadeia similares, o valor de η seria menor ou igual a 10, não concordando com o valor obtido com a análise de RMN.

De acordo com os resultados da análise de MS os mono naftênicos e os di naftênicos são as classes químicas de maior relevância na carga de FCC, já que se encontram em maior quantidade, como já relatado anteriormente. Juntando essas informações com as informações obtidas com o GC×GC e com o RMN, conclui-se que a molécula representativa da carga de FCC pode ser um mono naftênico ou di naftênico, podendo ter uma, duas ou três substituições no anel caso seja um mono naftênico, ou uma ou duas substituições no anel caso seja um di naftênico. Caso essas moléculas tenham mais de um substituinte, um dos substituintes deve ser muito maior do que outro, ou outros, indicando que a molécula representativa deve necessariamente ter uma cadeia alquílica lateral longa. Essa cadeia lateral pode ou não apresentar ramificações de comprimento médio considerado pequeno ($m \leq 4$).

Essas moléculas podem ter sido formadas a partir da reação de hidrogenação seguida pela abertura de anéis de moléculas poli aromáticas de alto peso molecular, já que esta carga, como já relatado anteriormente, foi oriunda do processo de HCC da mistura de gasóleos.

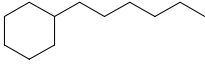
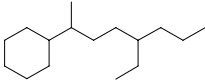
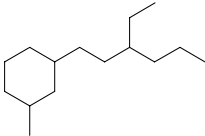
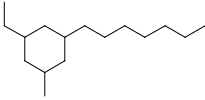
Na literatura, foram utilizadas como moléculas saturadas, para o estudo das reações de craqueamento catalítico: n-parafinas, parafinas ramificadas, moléculas naftênicas e alquil aromáticas. Como exemplo das n-parafinas relatadas na literatura pode-se citar: n-hexano, n-octano, n-decano, n-dodecano, n-tetradecano. Como exemplo das parafinas ramificadas utilizadas como moléculas modelo, pode-se citar: 2 metil pentano, 3 metil pentano. Entretanto essas moléculas não representam uma carga típica naftênica (Abbot e Wojciechowski, 1987; Zhao *et al.*, 1993; Corma *et al.*, 1994; Williams *et al.*, 2000; Fărcașiu e Lee, 2003).

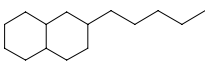
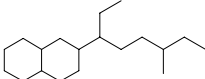
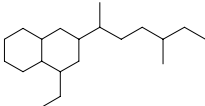
As moléculas naftênicas mais frequentemente empregadas como modelo são: ciclohexano, ciclopentano, decalina e tetralina, as quais são estruturas sem ramificações, diferindo muito em termos de reatividade das moléculas naftênicas com ramificações (Abbot, 1990; Mostad *et al.*, 1990; Corma *et al.*, 2001; Fărcașiu e Lee, 2003).

Existem algumas poucas publicações utilizando moléculas com ramificações curtas, como: metil ciclopentano, metil ciclohexano, etil ciclohexano, ciclohexeno, 1-metil ciclohexeno, octil ciclohexano (Corma *et al.*, 1989; de la Puente e Sedran, 1996; Watson e Klein, 1997; de la Puente e Sedran, 2000).

Todas essas moléculas são diferentes da molécula selecionada nesse trabalho. A comparação das reatividades e seletividades de craqueamento dessas moléculas, com a molécula selecionada nesse trabalho (n-heptadecil ciclohexano), é um assunto o qual ainda está sendo estudado, no momento.

Tabela 3. Possíveis moléculas representativas da carga de FCC petroquímico

Classes	Estrutura molecular	Exemplos de algumas moléculas representativas	Faixa de cadeia hidrocarbônica linear média (η)
Químicas			
Mono-naftênicos	Com uma substituição no anel naftênico e sem ramificações na cadeia lateral.		$15 \leq \eta \leq 25$
Mono-naftênicos	Com uma substituição no anel naftênico e com ramificações na cadeia lateral Variando também o n e m da cadeia alquílica lateral.		$(15 - n \times m) \leq \eta \leq (25 - n \times m)$ Onde: n = número de ramificações da cadeia alquílica lateral e m = comprimento médio da cadeia da ramificação considerado pequeno ($m \leq 4$)
Mono-naftênicos	Com duas substituições no anel naftênico, com um dos substituintes muito maior do que o outro. Variando também o n e m da cadeia alquílica lateral.		$[15 - \sigma - (n \times m)] \leq \eta \leq [25 - \sigma - (n \times m)]$ Onde: σ = número de átomos de carbono do menor substituinte, do anel naftênico. $\sigma \leq 4$.
Mono-naftênicos	Com três substituições no anel naftênico, com um dos substituintes muito maior do que os outros. Variando também o n e m da cadeia alquílica lateral.		$[15 - \sigma_1 - \sigma_2 - (n \times m)] \leq \eta \leq [25 - \sigma_1 - \sigma_2 - (n \times m)]$ Onde: σ_1 = número de átomos de carbono de um dos substituintes menores, do anel naftênico. $\sigma_1 \leq 4$; σ_2 = número de átomos de carbono de um dos substituintes menores, do anel naftênico. $\sigma_2 \leq 4$

Di-naftênicos	Com uma substituição no anel naftênico e sem ramificações na cadeia lateral		$11 \leq \eta \leq 21$
Di-naftênicos	Com uma substituição no anel naftênico e com ramificações na cadeia lateral. Variando também o n e m da cadeia alquílica lateral.		$(11 - n \times m) \leq \eta \leq (21 - n \times m)$
Di-naftênicos	Com duas substituições no anel naftênico, com um dos substituintes muito maior do que o outro. Variando também o n e m da cadeia alquílica lateral.		$[11 - \sigma - (n \times m)] \leq \eta \leq [21 - \sigma - (n \times m)]$

5. CONCLUSÃO

Através da análise da carga de FCC petroquímico uma molécula mono naftênica ou di naftênica, com somente um substituinte de cadeia alquílica longa, seriam moléculas representativas da carga.

Para o teste catalítico onde se pretende avaliar a formação de olefinas leves *versus* formação de aromáticos, sugere-se então a molécula de n-heptadecil ciclohexano como molécula representativa da classe dos mono naftênicos. Como molécula representativa dos di naftênicos poderia ter se escolhido, por exemplo a molécula da decalina com uma cadeia alquílica lateral longa.

As moléculas selecionadas, como representativas da carga de FCC podem mudar completamente as conclusões em relação às condições operacionais do processo de FCC, bem como a seleção do melhor sistema catalítico para ser usado no processo. Isso porque a molécula mono naftênica com cadeia lateral longa pode ser muito mais reativa do que as moléculas modelo de parafinas ou da decalina (moléculas bastante estudadas na literatura) em termos de seletividade às olefinas leves e aos compostos aromáticos.

6. REFERÊNCIAS

- ABBOT, J. Active sites and intermediates for isomerization and cracking of cyclohexane on HY. **Journal of Catalysis**, v.123, p. 383-395, 1990.
- ABBOT, J.; WOJCIECHOWSKI, B. W. Hydrogen transfer reactions in the catalytic cracking of paraffins. **Journal of Catalysis**, v.107, p. 451-462, 1987.
- CORMA, A.; MOCHOLI, F.; ORCHILLÉS, A. V.; et al. The cracking chemistry of naphthenes. In: SYMPOSIUM ON THE HYDROCARBON CHEMISTRY OF FCC NAPHTHA FORMATION, 1989, Miami. **American Chemical Society**. 1989. p. 681- 685.
- CORMA, A.; MIGUEL, P. J.; ORCHILLÉS, A. V. Influence of hydrocarbon chain length and zeólita structure on the catalyst activity and deactivation for n-alkanes cracking. **Journal of Catalysis A**, v.117, p. 29-40, 1994.

- CORMA, A.; GONZALEZ-ALFARO, V.; ORCHILLÉS, A. V. Decalin and tetralin as probe molecules for cracking and hydrotreating the light cycle oil. **Journal of Catalysis**, v.200, p. 34-44, 2001.
- DALLÜGE, J.; BEENS, J.; BRINKMAN, U.A.T. Comprehensive two-dimensional gas chromatographic: a powerful and versatile analytical tool. **Journal of Chromatography A**, v. 1000, p. 69-108, 2003.
- de la PUENTE, G.; SEDRAN, U. Conversion of methylcyclopentane on rare earth exchanged Y zeólita FCC catalysts. **Applied Catalysis A**, v.144, p. 147-158, 1996.
- de la PUENTE, G.; SEDRAN, U. Evaluation of hydrogen transfer in FCC catalysts. A new approach for cyclohexene as a test reactant. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 759-765, 2000.
- FĂRCAȘIU, D.; LEE, K. Reactions of hexane isomers on H-mordenite at moderate temperatures in liquid and gas phases: the effect of cyclic hydrocarbons. **Journal of Catalysis**, v.219, p. 186-196, 2003.
- HASAN, M. U.; ALI, M. F.; BUKHARI, A. Structural characterization of Saudi Arabian heavy crude oil by n.m.r. spectroscopy. **Fuel**, v.62, p. 518-523, 1983.
- LAPPAS, A. A.; PATIAKA, D. T.; DIMITRIADIS, B. D.; *et al.* Separation, characterization and catalytic cracking kinetics of aromatic fractions obtained from FCC feedstocks. **Applied Catalysis**, v.152, p. 7-26, 1997a.
- LAPPAS, A. A.; PATIAKA, D. T.; IKONOMOU, D.; *et al.* Separation, characterization of paraffins and naphthenes from FCC feedstocks. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.36, p. 3110-3115, 1997b.
- MOSTAD, H. B.; RIIS, T. U.; ELLESTAD, O. H. Catalytic cracking of naphthenes and naphtheno-aromatics in fixed bed micro reactors. **Applied Catalysis**, v.63, p. 345-364, 1990.
- TEETER, R. M. High resolution mass spectrometry for type analysis of complex hydrocarbon mixtures. **Mass spectrometry reviews**, v.4, p.123-143, 1985.
- VENDEUVRE, C.; RUIZ-GUERRERO, R.; BERTONCINI, F.; *et al.* Characterisation of middle-distillates by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC): A powerful alternative for performing various Standard analysis of middle-distillates. **Journal of Chromatography A**, v. 1086, p. 21-28, 2005.
- von MÜHLEN, C. V.; ZINI, C.A.; CARAMÃO, E. B.; *et al.* Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia bidimensional abrangente GC×GC. **Química Nova**, v. 29, p. 765-775, 2006a.
- WATSON, B. A.; KLEIN, M. T.; HARDING, R. H. Catalytic cracking of alkylcyclohexanes: Modeling the reaction pathways and mechanisms. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 29, p. 545-560, 1999.
- WILLIAMS, B. A.; JI, W.; MILLER, J. T.; SNUR, R. Q. *et al.* Evidence of different reaction mechanisms during the cracking of n-hexane on H-USY zeólita. **Applied Catalysis**, v.203, p. 179-190, 2000.
- ZHAO, Y.; BAMWENDA, G. R.; WOJCIECHOWSKI, B. W. Cracking selectivity patterns in the presence of chain mechanisms. The cracking of 2-methylpentane. **Journal of Catalysis**, v.142, p. 465-489, 1993.