

**Desenvolvimento de um processo de desativação de  
catalisador bi-zeolítico de FCC para simulação de  
condições de operação reais**

**Cátia Isabel da Silva Costa**

Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

**Orientadores:**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Filipa Ribeiro

Berta Aramburu

**Júri:**

**Presidente:** Prof. Dr. Carlos Manuel Faria de Barros Henriques

**Orientador:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Filipa Gomes Ribeiro

**Vogal:** Prof. Dr. José Manuel Felix Madeira Lopes

**Dezembro de 2016**

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco.*

***Aos meus pais e avós pelo amor incondicional.  
À minha amiga Bárbara, sem ela estes cinco anos não  
teriam feito tanto sentido.***

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco.*

# Resumo

O *cracking* catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos processos de conversão mais utilizados na indústria petroquímica, tendo como objetivo a transformação de frações mais pesadas de resíduos de destilação em produtos mais leves com maior valor acrescentado e maior procura no mercado, como é o caso da gasolina. Contudo e tendo em conta que no mercado atual e dos últimos anos, houve um aumento da procura para o propileno, uma importante matéria-prima da indústria petroquímica, ao contrário da gasolina que tem vindo a perder o seu papel no mercado. Surgiu assim a necessidade de aumentar a conversão de hidrocarbonetos pesados em olefinas ligeiras, principalmente em propileno e buteno, o que levou à modificação do processo de FCC nas refinarias.

O processo FCC emprega catalisadores zeolíticos para promover as reações de craqueamento das moléculas, sendo portanto um processo catalítico heterogéneo. Este têm como zeólito principal o zeólito Y, de estrutura cristalina e poros bem definidos, essencialmente responsável pelo craqueamento das moléculas de maior peso molecular e outro tipo de zeólito que é empregue sob a forma de aditivo, o ZSM-5. Este tem poros de menores dimensão e é responsável pela seletividade em olefinas. É através do aumento da concentração destes aditivos, bem como através do desenvolvimento de novos catalisadores que se poderá maximizar a produção de propileno nas refinarias. Deste modo, e tendo em conta a necessidade de maximizar a recuperação de propileno nas unidades de FCC bem como aumentar a sua produção, surge a necessidade de estudar este processo e de otimizar as suas condições.

Neste trabalho desenvolve-se então um processo de desativação do catalisador bi-zeolítico empregue no FCC, mais especificamente, do aditivo ZSM-5, utilizado na composição do catalisador para promover o *cracking* seletivo. Desta forma, pretende-se simular a nível laboratorial as condições operatórias reais da refinaria, tornando possível o estudo de posterior variáveis de optimização do processo de FCC que permitem maximizar a produção em propileno.

**Palavras-chave:** FCC, *cracking* catalítico, propileno, catalisadores, zeólitos, ZSM-5, desativação.

# Abstract

The Fluidized Catalytic Cracking (FCC) is one of the most used transformation processes in petroleum refining industry, which objective it is the conversion of heavy petroleum fractions into light products with more demand in market and more added value, as is the case of gasoline. However, in last years the demand for gasoline has decreased while propylene demand has been increased, a raw material of petrochemical industry. For these reasons, there is the necessity to increase the conversion of heavy hydrocarbons in light olefins, mainly in propylene and butene, which has resulted in a modification of the FCC process in refineries.

FCC process there uses zeolite catalysts to promote the molecular cracking reactions, so it is considered a heterogeneous catalytic process. The FCC catalysts have as main component the Y zeolite, which pores and crystalline structure is very well defined. This zeolite is responsible for the cracking of high weight molecules. The other type of zeolite used in FCC catalysts is ZSM-5, generally used as an additive. This one has smaller pores than Y zeolite and it is responsible for the selectivity in light olefins. It is through the increase of the concentration of ZSM-5 and through the development of the new catalysts that it will be possible to maximize the propylene production. Thus, it is necessary to study the FCC process and optimize its conditions.

Therefore, the objective of this work is to develop a FCC catalyst deactivation process, more specifically, a deactivation process of ZSM-5 additive, that is used in the catalyst composition to promote the selective cracking. This way intends to simulate real operating conditions of the refinery in laboratory level. So in the future it will be possible to study the effect of different FCC variables in propylene production with the objective to maximize it.

**Key-words:** FCC, catalytic cracking, propylene, catalysts, zeolites, ZSM-5, deactivation.

# Índice

<b>1. Introdução</b> .....	<b>12</b>
1.1 Motivação .....	12
1.2 Objetivos.....	13
<b>2 Revisão bibliográfica</b> .....	<b>14</b>
2.1 Situação global do propileno .....	14
2.2 Cracking Catalítico em leito fluidizado (FCC).....	17
<b>3 Metodologia</b> .....	<b>38</b>
3.1 Unidades piloto.....	38
3.1.1 Unidade <i>Steamer</i> .....	38
3.1.2 Unidade <i>MAT</i> .....	40
3.2 Procedimento.....	44
3.2.1 Parte 1: Desativação de catalisadores- Unidade <i>Steamer</i> .....	44
3.2.2 Parte 2: Teste da atividade catalítica dos catalisadores- Unidade <i>MAT</i> .....	47
3.2.3 Parte 3: Determinação das áreas superfícies específicas dos catalisadores e aditivos.....	50
<b>4 Resultados</b> .....	<b>54</b>
4.1 Análise da atividade do catalisador de equilíbrio e catalisador fresco provenientes da refinaria.....	54
4.2 Análise da influência dos parâmetros de desativação do aditivo ZSM-5 na atividade do catalisador .....	56
4.3 Determinação das condições de desativação do catalisador que melhor simulam os rendimentos industriais.....	60
<b>5 Conclusão</b> .....	<b>64</b>
<b>6 Etapas de desenvolvimento futuras</b> .....	<b>66</b>
<b>7 Referências Bibliográficas</b> .....	<b>68</b>
<b>8 Anexos</b> .....	<b>70</b>
8.1 Anexo 1 – Quantificação de coque .....	70
8.2 Anexo 2 – Distribuição dos pontos de ebulição- SIMDIS.....	71
8.3 Anexo 3 – Cromatograma .....	72
8.4 Anexo 4- Resumo dos rendimentos dos produtos para cada catalisador/aditivo .....	73

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco.*



# Lista de figuras

<b>Figura 1-</b> Procura de propileno por uso final. ....	14
<b>Figura 2-</b> Consumo de propileno no mundo em 2014. ....	15
<b>Figura 3-</b> Adição na capacidade de produção VS procura.....	15
<b>Figura 4-</b> Produção de propileno por tecnologia. ....	16
<b>Figura 5-</b> Procura e fornecimento de propileno por tecnologia. ....	16
<b>Figura 6-</b> Reator e regenerador. ....	17
<b>Figura 7-</b> Esquema da unidade FCC.....	18
<b>Figura 8-</b> Tetraédro Silício/alumina- oxigénio.....	23
<b>Figura 9-</b> Componentes de um catalisador de FCC.....	24
<b>Figura 10-</b> Estrutura do zeólito Y e do zeólito ZSM-5. ....	25
<b>Figura 11-</b> Diagrama simplificado da unidade de steamer.....	39
<b>Figura 12-</b> Reatores (A) e respetivos termopares. ....	39
<b>Figura 13-</b> Bombas (C), buretas (E) e banho responsável pela vaporização da água (D). ....	39
<b>Figura 14-</b> Banho de carborundum (B).....	40
<b>Figura 15-</b> Reator (1) e precursor (4). ....	43
<b>Figura 16-</b> Recipientes onde são recolhidos os produtos líquidos e banho refrigerante (4).....	43
<b>Figura 17-</b> Coluna de água (5), seringa e bomba de injeção (3) e cromatógrafo (6).....	43
<b>Figura 18-</b> Rampa de temperatura do banho de carborundum.....	45
<b>Figura 19-</b> Rampa de temperatura do banho de responsável pela vaporização da água. ....	46
<b>Figura 20-</b> Rendimento em gasolina em função da conversão.....	54
<b>Figura 21-</b> Rendimento em LCO em função da conversão.....	54
<b>Figura 22-</b> Rendimento em HCO em função da conversão. ....	55
<b>Figura 23-</b> Rendimento em olefinas leves em função da conversão. ....	55
<b>Figura 24-</b> Rendimento em LPG em função da conversão para os catalisadores desativados a diferentes condições.....	57
<b>Figura 25-</b> Rendimento em olefinas leves em função da conversão para os catalisadores desativados a diferentes condições.....	57
<b>Figura 26-</b> Rendimento em propileno em função da conversão para os catalisadores desativados a diferentes condições.....	58
<b>Figura 27-</b> Rendimento em butenos em função da conversão para os catalisadores desativados a diferentes condições.....	58
<b>Figura 28-</b> Rendimento em gás seco em função da conversão para os catalisadores desativados a diferentes condições.....	58
<b>Figura 29-</b> Rendimento em gasolina em função da conversão para os catalisadores desativados a diferentes condições.....	58
<b>Figura 30-</b> RON em função da conversão para os catalisadores desativados diferentes condições..	59
<b>Figura 31-</b> MON em função da conversão para os catalisadores desativados diferentes condições.	59

<b>Figura 32-</b> Deltas dos rendimentos em propileno e butenos dos catalisadores com aditivo ZSM-5 desativado a diferentes condições em relação aos rendimentos dos mesmos para o E-cat, para um rendimento em LPG constante de 24%. .....	61
<b>Figura 33-</b> Deltas dos rendimentos em propileno e butenos dos catalisadores com aditivo ZSM-5 desativado a diferentes condições em relação aos rendimentos dos mesmos para o E-cat, para uma conversão constante de 70%. .....	61
<b>Figura 34-</b> Deltas dos rendimentos em propileno e butenos dos catalisadores com aditivo ZSM-5 desativado a diferentes condições em relação aos rendimentos dos mesmos para o E-cat, para uma razão catalisador/carga de 5,0. ....	62

# Lista de tabelas

<b>Tabela 1-</b> Reações de FCC .....	21
<b>Tabela 2-</b> Origem e mecanismo de desativação de catalisadores. ....	29
<b>Tabela 3-</b> Condições de operação da unidade de MAT .....	41
<b>Tabela 4-</b> Propriedades da carga de alimentação da unidade MAT. ....	42
<b>Tabela 5-</b> Distribuição dos pontos de ebulição e respectivos produtos .....	50
<b>Tabela 6-</b> Rendimentos obtidos para gasolina, LCO, HCO e olefinas para uma conversão de 70%. ..	55
<b>Tabela 7-</b> Área da superfície total e da superfície zeólito dos aditivos desativados. ....	56
<b>Tabela 8-</b> Deltas do rendimento obtido para os produtos em estudo para diferentes condições de desativação dos aditivos para uma conversão de 70%. ....	59

# Nomenclatura

## Simbologia e abreviaturas

<b>CGO</b>	Gasóleo de coque (do inglês: <i>Coker gasoil</i> )
<b>C<sub>3</sub>=</b>	Propileno
<b>C<sub>4</sub>=</b>	Butenos
<b>DAO</b>	Gasóleo desasfaltado (do inglês: <i>Deasphalted gasoil</i> )
<b>DEA</b>	Di-etanol-amina
<b>E-cat</b>	Catalisador de equilíbrio
<b>ETBE</b>	Éter etil-terbutílico (do inglês: <i>Ethyl tert-butyl ether</i> )
<b>FCC</b>	Cracking catalítico em leito fluidizado (do inglês: <i>Fluid Catalytic Cracking</i> )
<b>HCO</b>	Óleo pesado de reciclo (do inglês: <i>Heavy Cycle Oil</i> )
<b>LCO</b>	Óleo leve de reciclo (do inglês: <i>Light Cycle Oil</i> )
<b>LPG</b>	Gás de petróleo liquefeito (do inglês: <i>Liquefied petroleum gas</i> )
<b>MAT</b>	MicroActivity Test
<b>MON</b>	<i>Motor Octane Number</i>
<b>MTBE</b>	Éter metil bútil terceário (do inglês: <i>Methyl tert-butyl ether</i> )
<b>RON</b>	<i>Research Octane Number</i>
<b>S<sub>BET</sub></b>	<i>Área superficial específica pelo método BET</i>
<b>SC</b>	Steam cracking
<b>TAME</b>	Éter ter-amil-metílico (do inglês: <i>Tert-amyl methyl ether</i> )
<b>TH</b>	Transferência de Hidrogénio
<b>TOS</b>	Tempo de contato (do inglês: <i>Time On Stream</i> )
<b>VGO</b>	Gasóleo de vácuo (do inglês: <i>Vaccum gasoil</i> )
<b>VR</b>	Resíduo de vácuo (do inglês: <i>Vaccum residue</i> )

# 1. Introdução

## 1.1 Motivação

O propileno é um dos intermediários químicos mais importantes utilizados na indústria petroquímica, sendo utilizado como matéria-prima de muitos produtos químicos como é o caso do polipropileno, acrilonitrilo, óxido de propileno, cumeno, ácido acrílico e alguns álcoois.

Nos últimos anos, a procura do propileno tem aumentado significativamente, tendo sido verificado um acréscimo de 4-5% em cada ano [1, p. 390], o que leva a crer que a capacidade dos *Steam Crackers* não seja suficiente para cobrir toda a expectativa que se prevê para este produto, ainda que a sua capacidade tenha também aumentado consideravelmente nos últimos anos.

Por outro lado, na Europa, verificou-se um aumento da procura de gasóleo ao contrário da gasolina, que tem sofrido um decréscimo, havendo assim grande interesse em converter hidrocarbonetos da gama da gasolina em olefinas leves, principalmente em propileno e butenos. Surge assim a necessidade de alterar o processo de FCC nas refinarias para maximizar o rendimento em propileno.

Atualmente existem diversas formas de maximizar a produção de olefinas em LPG, entre elas, a otimização de condições de operação, otimização de cargas e catalisadores e através da adição de aditivos, como é o caso do ZSM-5. É assim necessário maximizar a recuperação de propileno das unidades já existentes, bem como aumentar a sua produção através do uso de aditivos concentrados em ZSM-5 ou por desenvolvimento de novos catalisadores.

Com o fim de estudar este processo e poder otimizar as suas condições a nível laboratorial é necessário reproduzir da forma mais fidedigna possível as condições da sua atividade a nível industrial. Para tal os catalisadores de FCC têm de ser desativados até certo ponto antes de serem testados nas unidades piloto, de modo a que a sua atividade não seja tão elevada. Caso contrário, a formação de coque e gás seria demasiado elevada, o que impediria a obtenção de resultados relevantes.

Apesar de já existirem métodos de desativação de catalisadores frescos que permitem obter os mesmos rendimentos em gasolina, LCO e resíduos que as unidades industriais, não é possível com os métodos atuais de desativação em laboratório desativar o aditivo ZSM-5 ao mesmo nível a que o E-cat da refinaria, o que impede uma seleção rigorosa de aditivos e catalisadores, sendo assim o rendimento em olefinas leves muito superior a nível laboratorial quando comparado com a unidade industrial.

## 1.2 Objetivos

O objetivo principal deste projeto é o desenvolvimento de um processo de desativação de catalisadore bi-zeolítico empregue no processo de FCC, mais propriamente do aditivo ZSM-5, a fim de simular as condições de operação reais a nível laboratorial, tornando possível o estudo nível laboratorial das variáveis de otimização do processo de FCC que permitem maximizar a produção de propileno.

Desta forma, o projeto tem como fases principais as seguintes:

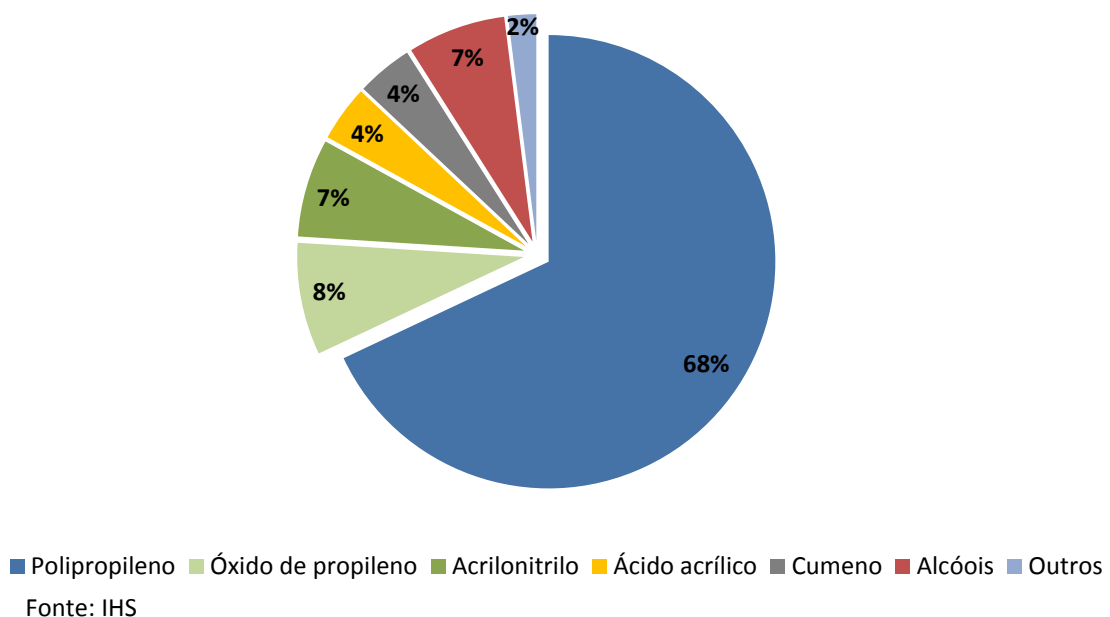
- Desativação de catalisadores, onde será desenvolvido um programa de desativações quer para o catalisador fresco quer para a base e o aditivo em separado. Será estudado neste caso a influência do tempo de desativação;
- Estudo da atividade dos catalisadores desativados numa unidade MAT (*MicroActivity Test*) para obtenção da conversão do processo e dos rendimentos dos diversos produtos, incluindo propileno, para posterior comparação com os rendimentos estimados para o catalisador utilizado na unidade industrial;
- Seleção dos parâmetros de desativação que permitem uma melhor simulação das condições industriais.

## 2 Revisão bibliográfica

### 2.1 Situação global do propileno

O propileno é um dos maiores intermediários da indústria química, servindo como base para a obtenção tanto de produtos químicos como de plásticos, sendo também o primeiro produto petroquímico empregue a uma escala industrial. As aplicações diretas do propileno vão desde a produção do polímero polipropileno até à produção de importantes químicos como é o caso do óxido de propileno, acrilonitrilo, cumeno, ácido acrílico e determinados tipos de álcoois [1].

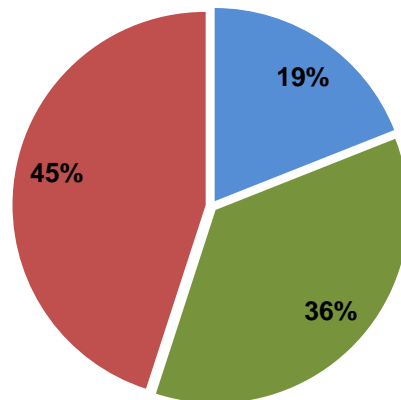
Em 2014, cerca de 68% da produção total de propileno era utilizada na manufatura de resinas de polipropileno, sendo apenas 8% utilizado para a produção de óxido de propileno, enquanto o acrilonitrilo contava com 7% do consumo total deste. Os restantes 17% encontram-se relacionados com outros intermediários químicos, representados mais detalhadamente no gráfico seguinte.



*Figura 1- Procura de propileno por uso final.*

No mundo, os maiores mercados de propileno são a China, Estados Unidos da América e Europa Ocidental, que juntos em 2014 contaram com 55% do consumo global deste produto petroquímico. Como resultado do novo programa de capacidade de propileno e derivados a colocar em operação entre 2014 e 2019, o mercado americano e especialmente o mercado chinês exibirão um aumento significativo e contarão com cerca de 76% do total do aumento da procura de propileno. Por sua vez, para o mercado da Europa Ocidental prevê-se uma diminuição durante este período, contudo este não deixará de ser o terceiro maior mercado para este produto. [2]

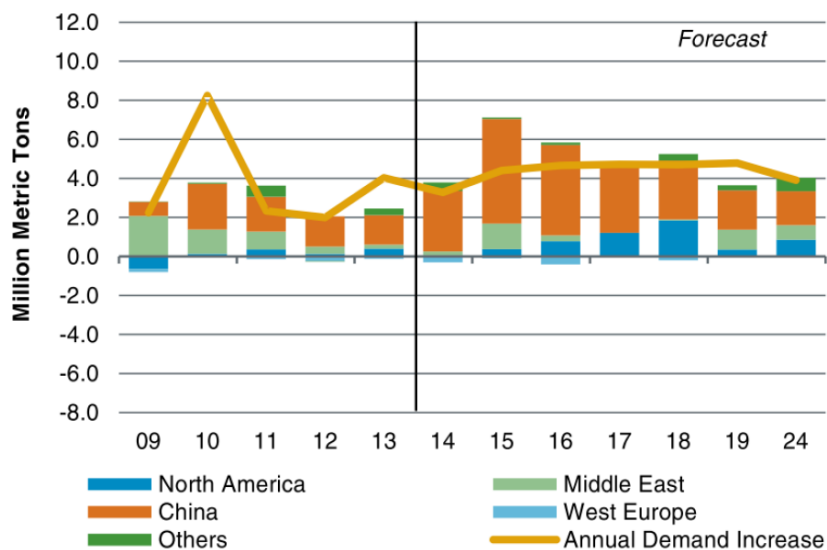
Deste modo, está projetado que o consumo global de propileno aumente numa média de 4,6% ano, nos próximos 5 anos.



■ América do Sul e Norte ■ Europa, Médio Oriente, África ■ Ásia-Pacífico

Fonte: IHS

**Figura 2-**Consumo de propileno no mundo em 2014.



**Figura 3-**Adição na capacidade de produção VS procura.

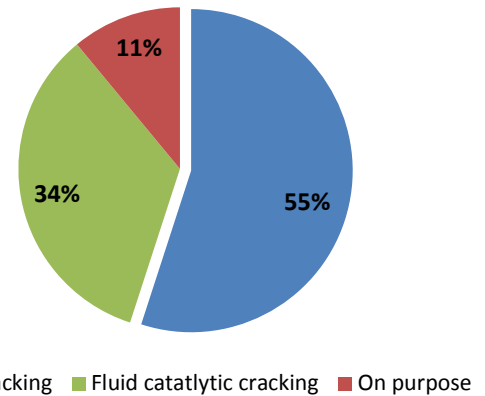
Uma vez que a procura de propileno está atualmente em crescimento em algumas das regiões do mundo e a capacidade de produção para corresponder a procura não é suficiente, existe a necessidade de encontrar novas formas para aumentar a produção deste produto [3]. É de notar que grande parte do propileno atualmente produzido é obtido através do processo de *Steam Cracking* (SC) de nafta leve ou do processo de *cracking* catalítico em leite fluidizado (FCC), onde este não é tomado com produto principal. O *Steam Cracking*, tecnologia estabelecida para a produção de olefinas leves, como é o caso do etileno e propileno, é responsável por 55% da produção global de propileno, enquanto o processo FCC conta com 34% dessa produção, sendo a restante percentagem



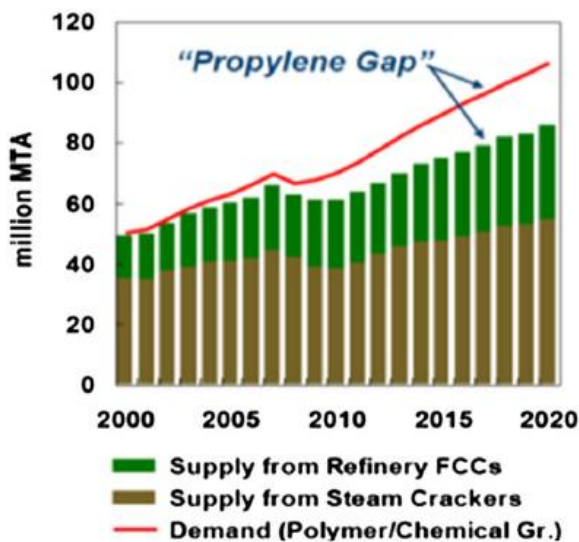
relativa a uma nova tecnologia denominada *on-purpose* (**Figura 4**). Com o etileno e a gasolina a serem produtos principais do SC e do processo de FCC convencional, respetivamente, o propileno e outras olefinas leves são obtidas como produtos secundários destas tecnologias.

O propileno produzido por SC depende da taxa de fluxo do *Steam Cracker* e também do tipo de carga que lhe é alimentada. No passado, eram alimentadas cargas líquidas pesadas, contudo atualmente a maior parte da alimentação é baseada em cargas com etano. Com base na **Figura 5**, verifica-se que a tecnologia SC sozinha não conseguirá satisfazer a procura de propileno no mercado, havendo desta forma a necessidade de uma nova tecnologia que produza propileno e consiga assim combater o défice existente entre o fornecimento e a procura.

As novas tecnologias *on-purpose* para produção de propileno estão a ser tomadas como uma boa alternativa, contudo o custo que lhe está associado é menos competitivo em relação aos *Steam Crackers* e também em relação ao processo em FCC.



**Figura 4-** Produção de propileno por tecnologia.



**Figura 5-** Procura e fornecimento de propileno por tecnologia.

Desta forma, restam então duas alternativas para combater o défice. A primeira relacionada com a reconfiguração dos *Steam Crackers*, baseada no aumento da sua capacidade, a segunda relacionada com a reconfiguração do processo FCC. Contudo, no que diz respeito ao SC, estes não contêm a flexibilidade necessária para corresponder as alterações precisas, sendo este ainda um tipo de processo que tem associado a si um alto consumo energético, devido ao facto de ser não catalítico e não seletivo.

Verifica-se então que através de tecnologias baseadas na reconfiguração da unidade FCC se maximizará a produção de propileno e olefinas leves, garantindo a economia de energia e obtendo flexibilidade de operação, ajudando assim a combater o défice de propileno no mercado. [4]

## 2.2 Cracking Catalítico em leito fluidizado (FCC)

O processo de *cracking* catalítico em leito fluidizado (FCC) é atualmente um dos processos mais importantes empregues na indústria da refinação e do processamento de petróleo, tendo como objetivo a conversão de hidrocarbonetos pesados recuperados de outras operações da refinaria em produtos de menor peso molecular e com maior valor agregado, como é o caso da gasolina, LCO e olefinas leves.

Este processo é o principal produtor de gasolina, tanto de forma direta como indireta, através da produção de matérias-primas que podem ser posteriormente adicionadas a correntes de gasolina provenientes de outras unidades, tais como alquilados, isomerizados e oxigenados. A versatilidade destas unidades permite que se possa opera-las de diferentes maneiras, de modo a que, mediante um tipo de catalisador e alguns ajustes nas condições operacionais, seja possível maximizar a produção em diferentes compostos. [5]

### 2.2.1.1 Descrição do processo

O processo de *cracking* catalítico em leito fluidizado (FCC) encontra-se essencialmente dividido em duas secções principais. A primeira, que é denominada de secção catalítica e contém a zona reacional composta pelo reator e pelo stripper e a zona de regeneração que é composta pelo regenerador. A segunda corresponde à secção de fracionamento, onde os produtos de *cracking* são separados de acordo com o seu ponto de ebulição em colunas de destilação.

No processo FCC, a carga de alimentação é pre-aquecida até cerca de 200°C-250°C e posteriormente alimentada à parte inferior do reator vertical, também denominado de *riser*, onde entra em contato com a corrente quente de catalisador regenerado (700°C-750°C) proveniente do regenerador através dos *stand-pipes*. A temperatura da corrente de mistura rapidamente se torna homogénea, dando-se a vaporização da alimentação. A alimentação vaporizada transporta o catalisador para o interior do reator através da sua expansão de volume. O catalisador sobe ao topo do reator onde a pressão é mantida baixa, aproximadamente 0,2 Mpa, gerando-se assim um leito fluidizado de catalisador que depende sempre do tamanho e densidade das partículas e da velocidade e densidade do vapor. As reações de *cracking* começam e continuam ao longo do reator de leito fluidizado. Os produtos de reação movem-se para o topo do reator onde serão separados para posterior fracionamento. A separação dos produtos do catalisador dá-se através de um sistema de múltiplos

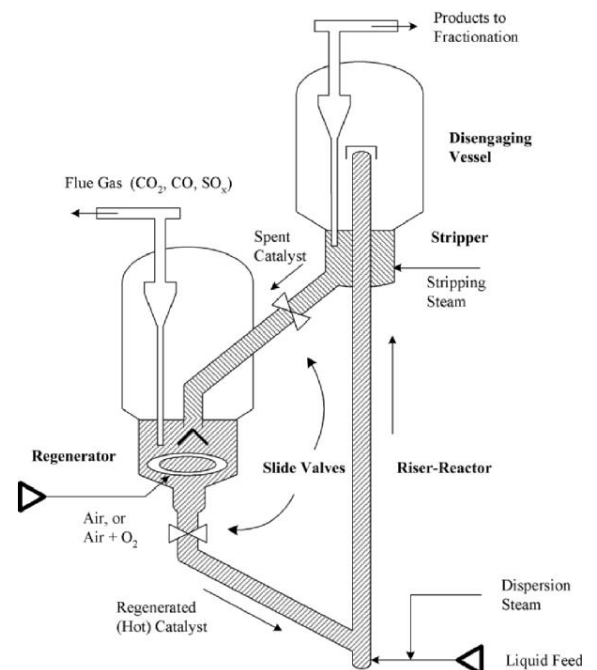


Figura 6- Reator e regenerador.

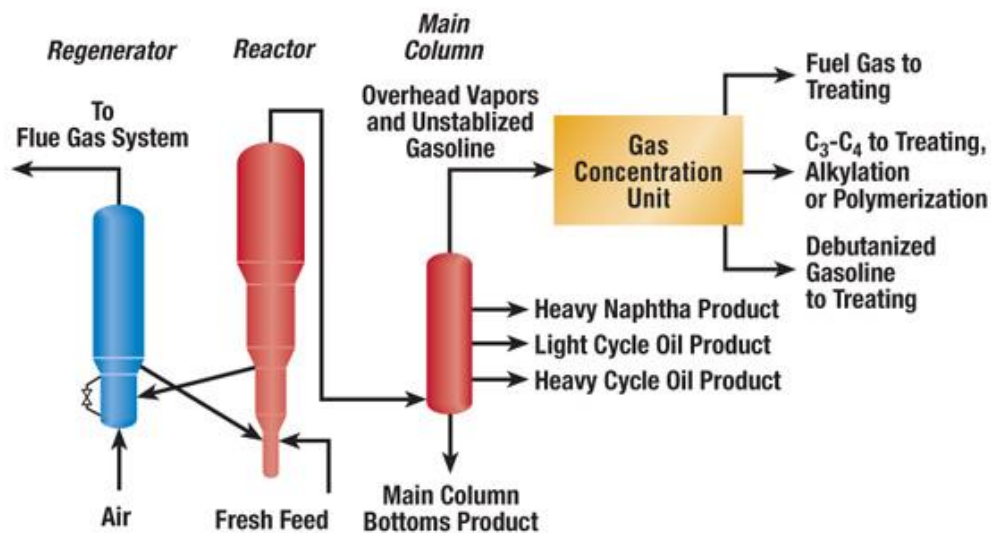
ciclones.

O catalisador saturado ou desativado deixa o reator através de um tubo lateral que o transporta até ao *stripper*. Uma corrente de vapor sobreaquecido é alimentada ao stripper promovendo assim a remoção do máximo de hidrocarbonetos pesados possível que se encontram adsorvidos no catalisador. Esta corrente abandona posteriormente o *stripper* pelo topo deste, sendo a corrente de produtos gasosos é libertada.

O catalisador após sofrer *stripping* é reencaminhado para o regenerador, onde o coque será queimado com ar (700°C-750°C; 0.3MPa) que é alimentado na base do regenerador. Dá-se a combustão do coque, que pode ser parcial ou completa levando à formação de gases de combustão que abandonam o regenerador após serem separados do catalisador por um sistema de ciclones.

Após combustão, o catalisador regenerado abandona o regenerador pelos *stand pipes*. O regenerador é alimentado com uma corrente de catalisador fresco, para compensar as perdas de catalisador ocorridas durante o processo.

Os produtos obtidos no topo do riser são transportados até uma unidade de fracionamento, onde se dará a separação dos produtos consoante os pontos de ebulição. A distribuição dos produtos obtidos depende fortemente do tipo de alimentação e das operações do processo. São obtidos como produtos principais a gasolina, gasóleos leves e pesados bem como gases que são posteriormente separados e que servem de alimentação para a indústria petroquímica. O gás mais pesado é normalmente separado pós destilação sob pressão para obtenção de rendimento em propileno, butano, propano e outros produtos desejados. A **Figura 7** esquematiza a unidade FCC. [6] [7]



**Figura 7-** Esquema da unidade FCC

### **2.2.1.2 Cargas de alimentação e produtos**

As cargas de alimentação do processo de FCC são misturas complexas de hidrocarbonetos de vários tipos e tamanhos, sendo utilizadas cargas com hidrocarbonetos de menores dimensões como é o caso dos gasóleos e com maiores dimensões, como é o caso de alguns tipos de resíduos. Estas podem conter ainda pequenas quantidades de materiais contaminantes, tais como enxofre orgânico, compostos azotados e compostos organometálicos. [5]

As principais cargas alimentadas às unidades FCC são:

- Gasóleo de vácuo (VGO);
- Gasóleo de vácuo hidrotratado;
- Produtos da base de *hydrocricing*;
- Gasóleos craqueados;
- Gasóleos desasfaltados;
- Gasóleo de coque;
- Resíduo atmosférico (AR)
- Resíduo de vácuo (VR)

A qualidade da carga de alimentação tem um impacto muito significativo no funcionamento da unidade de FCC, sendo um dos fatores principais a ter em conta.

Cargas aromáticas apresentam maior tendência para formar coque que as cargas parafínicas, apresentando as primeiras maior tendência a formar gasolina do que as segundas, contudo com índice de octana menor. O conteúdo de carbono de *Conradson* da carga afeta de maneira adversa a sua seletividade ao coque. A quantidade de níquel e vanádio também afeta o rendimento em coque, visto que causa desidrogenação dos produtos pesados que podem formar coque contaminante. O níquel, cobre, vanádio, ferro e cobalto existente nas cargas, funcionam como catalisadores de desidrogenação, depositando-se todos estes no catalisador de equilíbrio originando rendimento em coque e hidrogénio. Os metais alcalino-terrosos (cálcio, magnésio e bário) e os metais alcalinos (sódio e potássio) que estão normalmente presentes nos crudes são removidos nos dessalinizadores. Contudo, uma vez não totalmente removidos podem destruir o catalisador de FCC pois levam a sinterização das partículas de catalisador e ao seu colapso. [8]

Os produtos obtidos no final do processo de *cracking* catalítico são bastante olefínicos para as frações leves e fortemente aromáticos para as frações pesadas. Sendo deste forma os principais produtos obtidos na unidade FCC os seguintes:

- Gás combustível, composto por H, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>=. Esta mistura de gases antes de abandonar a unidade FCC, é tratada com DEA (Di-etanol-amina), que remove o H<sub>2</sub>S, que normalmente é utilizado como matéria-prima para a fabricação de enxofre. Numa refinaria, o processo de

FCC é o principal produtor de gás combustível, sendo este normalmente consumido em fornos e caldeiras das diversas unidades;

- Frações de gás de petróleo liquefeito (LPG), normalmente formadas por propano, propileno, butano, butenos, que estão aptas para servirem de carga de alimentação a outras unidades, como é o caso de unidades de MTBE, ETBE, alquilação, dimerização, polimerização após *sweetening* ou hidrogenação seletiva;
- Frações de gasolina com bom índice de octana (RON 91-93, MON 79-81) que após *sweetening* são enviadas para o *pool* de gasolina. Os hidrocarbonetos leves, C<sub>5</sub> podem ser eterificados (TAME); o corte de qualidade mais baixa (75°C-125°C) é enviado para *reforming* catalítico enquanto a fração pesada (125°C-210°C), fortemente aromática e com bom índice de octana, vai para o *pool* de gasolina.
- Óleo leve de reciclo (*Light cycle oil*-LCO) parecido ao gasóleo mas contendo aromáticos e com baixo nível de cetano e óleo pesado de reciclo (*heavy cycle oil* -HCO);
- Resíduo (*slurry*) usado na refinaria como combustível ou como base na manufatura de carbono negro.
- Coque, que é queimado no regenerador produzindo energia necessária para a reação. [9]

### 2.2.1.3 Reações

As reações que ocorrem no reator de FCC são numerosas e complexas, encontrando-se estas essencialmente divididas em dois grupos:

- **Reações térmicas**, que são inevitáveis a altas temperaturas ( $\geq 450^\circ\text{C}$ ) e que levam à formação de radicais livres. Estas ocorrem na fase gasosa homogênea mas podem ser promovidas em vários modos por uma superfície sólida (sílica, alumina, carbono ativado). São não seletivas e conduzem a formação de grandes quantidades de hidrocarbonetos muito leves como é o caso do metano, etano e etileno na fração gasosa C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Por esta razão a gasolina obtida é de pouca qualidade (baixo índice de octana e estabilidade de oxidação inadequada) sendo feito o esforço para maximizá-la. Estas reações têm elevada energia de ativação pelo que são favorecidas pelo aumento de temperatura.
- **Reações catalíticas**, que envolvem intermediários reacionais por curto período de tempo, do tipo carbocatião. A presença de sítios ácidos no meio reacional promove a formação desses carbocatiões intermediários consideravelmente, evitando os intermediários radicais livres, aumentando assim a taxa de *cracking* e a seletividade (menos gases leves produzidos, maior qualidade da gasolina). [10]

Apesar da existência dos dois tipos de reação, as primeiras ocorrem em menor número pelo que será dada especial atenção às reações de *cracking* catalítico.

Os produtos obtidos dependem fortemente do tipo de carga alimentada ao processo, condições de operação da unidade e do tipo de catalisador empregue.

**Tabela 1** apresenta o tipo de reações que podem ocorrer para diferentes tipos de hidrocarbonetos presentes na alimentação. Como já referido, os intermediários destas reações são carbocatiões formados pela interação entre os sítios ativos e as cadeias de hidrocarbonetos.

**Tabela 1- Reações de FCC**

<b>Parafinas</b>	Cracking → <b>parafinas+ olefinas</b>
	Cracking → <b>Olefinas LPG</b>
	Isomerização → <b>Olefinas ramificadas</b> → Transferência H → <b>Parafinas ramificadas</b>
	Transferência H → <b>Parafinas</b>
<b>Olefinas</b>	Ciclização → <b>Ciclo-parafinas</b>
	Condensação → <b>Coque</b>
	Desidrogenação → <b>Coque</b>
	Cracking → <b>Olefinas</b>
<b>Naftenos</b>	Desidrogenação → <b>Ciclo-olefinas</b> → Desidrogenação → <b>Aromáticos</b>
	Isomerização → <b>Naftenos com diferentes anéis</b>
	Cracking da cadeia lateral → <b>Aromáticos não substituídos + olefinas</b>
<b>Aromáticos</b>	Trans-alkilação → <b>Diferentes alqui-aromáticos</b>
	Desidrogenação → <b>Poliaromáticos</b> → Alquilação/Desidrogenação/Condensação → <b>Coque</b>
Transferência de hidrogénio → <b>Nafteno + Olefina</b> → <b>Aromático + Parafina</b>	

A primeira etapa nas reações de *cracking* catalítico corresponde à formação de carbocatiões, que ocorre na fase em que se dá a vaporização da corrente de carga de alimentação pelo contato com a corrente de catalisador quente proveniente do regenerador. Estes carbocatiões, como já referido são intermediários da reação de cracking que ocorrem durante o processo de FCC.

A reação de *cracking* procede pela cisão- $\beta$ , que é o fenómeno de quebra de ligação entre carbonos que estão a dois átomos de distância do carbocatião, ou seja, na posição  $\beta$ . O produto dessa reação é uma olefina e um novo carbocatião, que pode sofrer sucessivas reações de *cracking*, que a carga positiva não é eliminada. Quando a cadeia do carbocatião se torna muito pequena há transferência da carga para moléculas de maior dimensão que dão sequência ao processo.

As olefinas também podem originar carbocatiões através da adição de hidrogénio, podendo desta forma também estas sofrer quebra de ligação. [11]

As reações de isomerização acontecem para que os carbocátions se reorganizem para a sua forma terciária, que é o tipo mais estável de carbocátion, seguido pelo carbocátion secundário, e por fim, o primário. Esta reação proporciona a formação de compostos ramificados, que aumentam a octanagem da gasolina produzida, devido à presença de iso-parafinas. [11] [7]

Reações de ciclização são, por exemplo, capazes de transformar olefinas em ciclo-parafinas que podem ser ainda transformadas em aromáticos por ação de reações de transferência de hidrogênio.

As reações de transferência de hidrogênio, são reações que têm de ser controladas durante o processo de cracking, pois estas transformam olefinas em aromáticos e parafinas contribuindo assim para a redução do rendimento em olefinas e consequentemente o índice de octana da gasolina. [7]

#### **2.2.1.4 Catalisadores**

No coração da unidade de FCC estão os catalisadores, uma vez que o desenvolvimento de catalisadores ativos e estáveis no processo é tão importantes como o desenvolvimento do projeto de FCC e das suas condições.

Os primeiros catalisadores utilizados no processo de cracking catalítico apareceram por volta de 1940 e eram argilas naturais tratadas em ácidos. As limitações deste tipo catalisador eram derivadas da sua composição, que podia apresentar vários contaminantes, causando o envenenamento do catalisador e altas taxas de desativação por formação de coque. O facto de estes apresentarem na sua constituição argila, que quando comparada com catalisadores sintéticos, promove baixa resistência mecânica e térmica, comprometendo desta forma a atividade do catalisador.

Na década de 50, as argilas foram substituídas por catalisadores sintéticos de sílica-alumina, contendo entre 10% a 15% de alumina. Verificou-se que estes catalisadores eram mais estáveis que os anteriores e aumentavam a atividade e seletividade do processo. Uns anos mais tarde, aumentou-se a proporção de alumina no catalisador para 25% a 30%, o que proporcionou uma maior seletividade para produtos de elevado valor comercial, como é o caso da gasolina. [12]

Contudo, só em entre 1962 e 1964 é que se deu o grande avanço, quando foram utilizadas pela primeira vez zeólitos. Este tipo de catalisador apresentava uma seletividade e atividade muito superior aos catalisadores amorfos de sílica-alumina, sendo os zeólitos considerados mil vezes mais ativos que estes. Estes são mais ativos uma vez que a organização dos sítios ativos bem como o facto de terem uma estrutura bem definida que forma microporos e confere a esse material uma área específica elevada. [12] [7]

##### **2.2.1.4.1 Componentes e características**

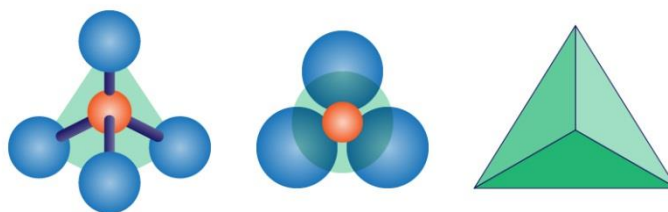
Atualmente, os catalisadores empregues no processo de FCC são utilizados na forma de pó fino, com um diâmetro médio de aproximadamente 75  $\mu\text{m}$  e são compostos por quatro componentes: **zeólito (componente ativa)**, uma **matriz**, um **ligante** e um **aditivo**. [13]

#### 2.2.1.4.1.1 Zeólito

O zeólito é o ingrediente chave dos catalisadores de FCC. Este é responsável por reter seletivamente moléculas através de um processo de exclusão baseado no seu tamanho, sendo também responsável pela maioria da atividade do catalisador. A performance do catalisador depende então da natureza e qualidade do zeólito. [13]

No início da utilização de zeólitos no processo FCC, os tipos X e Y, eram os empregues nas reações de *cracking*. Estes possuem a mesma estrutura dimensional, poros regulares e bem definidos, contudo diferem na proporção entre silício e alumínio na sua célula unitária. Atualmente utilizam-se zeólitos do tipo Y (faujasite) para estas reações, visto que estes possuem uma maior estabilidade nas condições operacionais do processo. [12]

Os zeólitos são vistos como cristalinos, polímeros orgânicos que apresentam uma estrutura tetraédrica de silício-alumina ligada por átomos de oxigénio (**Figura 8**). Isto é, estrutura tridimensional com átomos de silício e alumínio no centro e átomos de oxigénio nos vértices, sendo assim a célula unitária do zeólito Y formada a partir de ligações/interações entre esses átomos. A célula unitária do zeólito Y contém 192 desses tetraedros. [13]



**Figura 8-**Tetraédro Silício/alumina- oxigénio.

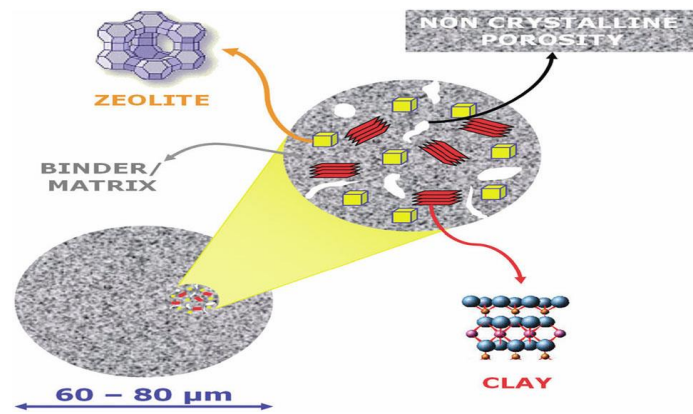
#### 2.2.1.4.1.2 Matriz

Os cristais de zeólito encontram-se dispersos numa matriz ativa de alumina ou sílica-alumina com partículas de argila. A matriz tem não só como função garantir a resistência mecânica do catalisador e outras propriedades físicas importantes, proporcionar uma melhor distribuição do componente ativo, aumentar ou manter uma elevada área superficial mas também atuar de forma ativa no *cracking* de moléculas. Isto é, as matrizes ativas são responsáveis pelo *cracking* de moléculas de hidrocarbonetos muito grandes que não se conseguem difundir nos poros dos zeólitos. Portanto a matriz garante também o acesso dos reagentes aos sítios ativos do zeólito, podendo para além disso capturar vanádio e azoto existente nas cargas. [11]

#### 2.2.1.4.1.3 Ligante



O ligante não é nada mais que argila incorporada no catalisador para diluir a sua atividade. Nos catalisadores de FCC, *koalinite* ( $\text{Al}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_5$ ) é o tipo de ligante normalmente utilizado. Este funciona basicamente como uma cola que une o zeólito e matriz a si, podendo ou não ter atividade catalítica, e tornando-se mais importante em catalisadores com maior quantidade de zeólito.



**Figura 9-** Componentes de um catalisador de FCC.

#### 2.2.1.4.1.4 Aditivos

Os aditivos são utilizados no processo de FCC com o objetivo de melhorar a sua performance. Os seus principais benefícios são a alteração dos rendimentos do FCC e redução de quantidade de poluentes emitidos durante a regeneração do catalisador. Deste modo, existem três principais tipos de aditivos utilizados neste processo [11]:

- **Promotores de CO**, que são adicionados à unidade de FCC para promover a combustão do CO em  $\text{CO}_2$  no regenerador. O promotor acelera a combustão da fase densa minimizando as excursões de temperatura que ocorrem na fase diluída após combustão. Permite a queima de coque de forma uniforme, particularmente se existir uma distribuição desigual entre o catalisador desativado e o ar de combustão.
- **Aditivo  $\text{SO}_x$** , é também utilizado para a etapa de regeneração devido ao facto do coque que se encontra adsorvido no catalisador conter enxofre. No regenerador o enxofre contido no coque é convertido de  $\text{SO}_2$  em  $\text{SO}_3$ . A mistura dos dois compostos anteriores é denominada por  $\text{SO}_x$  e é libertada para a atmosfera com os gases de combustão. O aditivo  $\text{SO}_x$  é utilizado com o objetivo de diminuir o  $\text{SO}_x$ , sendo a alternativa mais economicamente mais viável para este tipo de situação.
- **Aditivo ZSM-5**, que é utilizado nos catalisadores de FCC com o objetivo de aumentar a octanagem da gasolina por meio de isomerização de olefinas lineares em ramificadas e aumentando o rendimento em olefinas leves.

Definidos os componentes utilizados nos catalisadores típicos de FCC é importante referir as características que estes devem apresentar para garantir um bom desempenho da unidade FCC. Destacam-se as principais [4]:

- Boa estabilidade a alta temperatura e na presença de vapor. Os catalisadores devem apresentar estabilidade térmica para manter a partícula e a integridade catalítica sobre condições mais severas;
- Elevada atividade para executar a conversão da carga de alimentação antes que exista de *cracking* térmico, uma vez que este tipo de *cracking* conduz a obtenção de produtos não desejados, tais como metano, etano e algum propano. Por outro lado, o *cracking* catalítico produz relativamente menos C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> e uma grande quantidade de olefinas;
- Alta seletividade para proporcionar a obtenção dos produtos de interesse;
- Elevada resistência mecânica para suportar interações entre as partículas;

#### 2.2.1.4.2 Aditivo ZSM-5

Como já referido anteriormente, ZSM-5 é um dos aditivos utilizados no processo de FCC e que tem como principal função aumentar a octanagem da gasolina através do aumento da isomerização de compostos lineares. Contudo, este também é responsável pelo aumento da produção em olefinas. O aumento do rendimento em olefinas, há uma diminuição do rendimento de gasolina, já que olefinas na gama de destilação da gasolina também sofrem *cracking*. Por esta razão, a utilização do zeólito ZSM-5 depende da avaliação das características da matéria-prima envolvida e dos resultados desejados para a unidade FCC. [13] [11]

A principal diferença entre o zeólito Y e o zeólito ZSM-5 está na estrutura cristalina dos catalisadores. Primeiramente, têm – se uma diferença na razão silício e alumínio, que no caso da ZSM-5, é ainda maior. Existem zeólitos ZSM-5 comerciais que podem apresentar valores entre 30 e 300 para a proporção silício e alumínio presente nas moléculas tetraédricas que compõem a sua estrutura cristalina. [12]

Os poros formados no ZSM-5 apresentam menores quantidades de átomos. Naturalmente, estes possuem tamanhos menores, entre 5,1 Å e 5,6Å. O diâmetro dos poros proporciona a este aditivo uma seletividade em relação ao tamanho e formato das moléculas, possibilitando a conversão de matéria-prima em gasolina de alta octanagem e outros produtos da cadeia de hidrocarbonetos com menores quantidades de carbono. [11]

Como é verificado, o zeólito ZSM-5 tem uma forte influência na produção de olefinas leves, como é o caso do propileno, uma das olefinas com grande importância no mercado da indústria petroquímica. Contudo a efetividade deste aditivo é afetada por vários parâmetros, tais como:

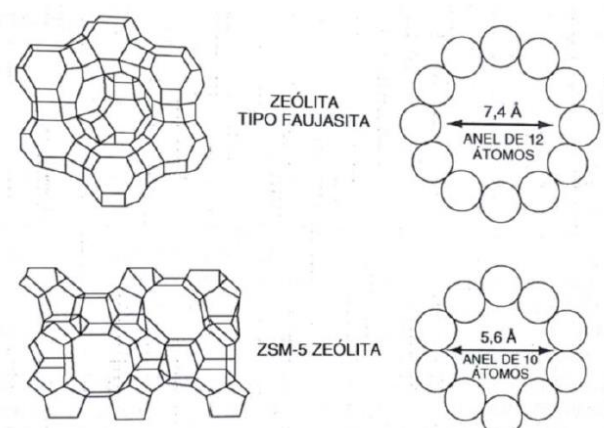


Figura 10- Estrutura do zeólito Y e do zeólito ZSM-5.

**quantidade de ZSM-5 utilizada, tamanho do cristal de ZSM-5, razão silício e alumínio, estabilidade hidrotérmica do zeólito e formação de coque.**

#### 2.2.1.4.2.1 Efeito da quantidade de ZSM-5

Butlov e Jirnov [14] analisaram a variação conversão da carga de alimentação tendo em conta a quantidade de aditivo ZSM-5 contido num catalisador. A quantidade de aditivo utilizada no estudo variava entre 0% a 40% da quantidade total do catalisador, sendo o estudo realizado a uma razão de catalisador/carga de 28, uma temperatura de reação de 566 °C, pressão parcial de 0,0793 MPa e um tempo de contato de 15s. Verificou-se da análise de resultados que um aumento na quantidade de aditivo para valores muito elevados tem um efeito pouco marginal na produção de olefinas e conseqüentemente na produção de propileno. O rendimento em propileno tende a estabilizar para concentrações de 10% de ZSM-5, devido ao facto de que para concentrações elevadas de aditivo há uma depleção da produção de gasolina que é percutora de olefinas. Isto é, ZSM-5 origina propileno através do *cracking* seletivo de olefinas na gama da gasolina. Com o aumento da concentração de aditivo na composição do catalisador, o rendimento em propileno produzido por percentagem de aditivo diminui. [4]

#### 2.2.1.4.2.2 Efeito do tamanho do cristal do ZSM-5

O principal fator a determinar o peneiramento molecular, e conseqüentemente, a seletividade em forma é normalmente considerado como sendo exclusivamente um efeito estérico, isto é, apenas moléculas com um diâmetro médio crítico inferior ao diâmetro do canal são permitidas a entrar nos poros e a reagir no sítio ativo, ou para o exterior destes para serem recuperados como produtos de reação. Alternativamente, os efeitos da transição do estado de forma limitam a formação de intermediários volumosos de transição dentro dos poros e evitam assim a formação de alguns produtos indesejados de reação. Numa reação de catálise heterogénea envolvendo moléculas grandes, a difusão dessas moléculas para os sítios ativos internos do zeólito tornam-se um processo limitante da velocidade, originando desta forma mais produtos secundários e rápida desativação, devido aos maiores comprimentos de difusão intra-cristalina.

Um dos métodos para contornar estas limitações funcionais, consiste em reduzir o tamanho da partículas dos cristais de zeólito e assim diminuir os comprimentos de difusão. No zeólito ZSM-5 há um efeito notório de crivo molecular para hidrocarbonetos leves, pelo que este tem sido muito utilizado como aditivo em processos que envolvem hidrocarbonetos. Contudo, devido ao facto do tamanho dos cristais do ZSM-5 serem muito mais largos que os microporos, o passo limitante da reação tende para ser a difusão dos reagentes/produtos nos microporos. Além disso, forma-se rapidamente coque perto da superfície externa do cristal sobre condições controladas de difusão, levando ao rápido entupimento dos poros, e à perda de atividade do catalisador.

Para se atingir baixa resistência à difusão, zeólitos de tamanho nano são eficazes porque o comprimento de difusão para reagentes/produtos de hidrocarbonetos, que depende do tamanho do cristal, é reduzido.

A seletividade em propileno através do *cracking* da nafta é favorecida por zeólitos com anéis de dez membros, possuindo um índice e poro entre os  $26\text{\AA}^2$  e  $30\text{\AA}^2$ , sendo que o índice de poro é definido como o produto das duas dimensões principais, ou diâmetro, do poro. [4]

#### 2.2.1.4.2.3 Efeito da razão Si/Al

Como referido, o zeólito ZSM-5 tem uma estrutura dimensional única com poros muito mais pequenos que o zeólito Y, fazendo com que esta apresente um *cracking* com seletividade na forma. O resultado do *cracking* seletivo é principalmente buteno e propileno com pequenas quantidades de iso-buteno, onde alterar a razão Si/Al no aditivo ZSM-5 traduz-se em alterar a razão de taxa de *cracking*/ isomerização.

É de notar que os sítios ativos também existem na superfície externa e na entrada dos poros dos cristais de zeólitos, sendo que para as reações de seletividade de forma, estes sítios são considerados responsáveis pela catálise não seletiva.

A maior parte das reações de transferência de hidrogénio no aditivo ZSM-5 ocorrem na superfície dos catalisadores e são mais pronunciadas para baixas razões de Si/Al, isto é, quando a acidez é elevada. Estas reações de transferência de hidrogénio conduzem à formação de metano e etano, levando a uma diminuição da seletividade em olefinas. Desta forma, é através de cristais de zeólitos mais pequenos e combinados com altas razões de Si/Al que se podem obter grandes rendimentos em olefinas, uma vez que haverá baixo tempo de resistência dos produtos primários nos poros do catalisador em contato com os sítios ativos.

A estabilidade do catalisador também é bastante afetada pela razão silício-alumina especialmente no que diz respeito à formação de coque. Quanto maior for a razão Si/Al (baixa acidez), menor será a formação de coque. Isto encontra-se diretamente ligado ao facto de a deposição do coque ser dependente das reações de transferência de hidrogénio, que o torna dependente da acidez do catalisador. Se a acidez do catalisador é reduzida, a taxa de produção de coque é suprimida. [4]

#### 2.2.1.4.2.4 Efeito da estabilidade hidrotérmica do ZSM-5

A principal causa da desativação do aditivo ZSM-5 é a desaluminação devido à presença de vapor a altas temperaturas, que leva a uma destruição parcial da sua estrutura. Para resolver este problema, normalmente é impregnado fósforo para estabilizar a estrutura do zeólito ZSM-5. Esta impregnação faz com que as amostras impregnadas pareçam reter a sua acidez e atividade durante o tempo em que o catalisador está sujeito a vapor a altas temperaturas, pelo menos mais do que se não forem impregnadas, Isto significa que espécies de fósforo formadas reforçam a estrutura do

zeólito e evitam a desaluminação. A quantidade de fósforo depende essencialmente da razão silício e alumínio e do modelo de reação. [4]

#### 2.2.1.4.2.5 Efeito da formação de coque

O processo de FCC é normalmente acompanhado pela formação de coque e como todas as reações de catálise ácida heterogênea de compostos orgânicos o resultado é a desativação dos catalisadores devido a este. O coque é formado como resultado de uma sequência de reações elementares que dependem do tipo de carga alimentada, do tipo de reação, tipo de catalisador e pelo ambiente reator-reação. Fatores como, natureza dos reagentes, TOS, temperatura, concentração de centros ácidos e localização do depósito de coque acabam também por ter influência na composição deste.

Desta forma, a formação de coque é um fator bastante importante quando se tratam de catalisadores ácidos. Quando decididos os processos que se vão utilizar é necessário entender todos os mecanismos e tentar controlar a produção de coque.

Na maioria dos processos industriais, a desativação de catalisadores é uma consideração importante para controlar a seletividade e a atividade, porque é extremamente dispendioso.

Como é sabido, no caso dos zeólitos o tamanho do poro, a sua estrutura e acidez afetam a deposição de coque. O zeólito ZSM-5 apresenta uma menor tendência para a formação de coque quando comparada com o zeólito Y, uma vez que os seus poros mais estreitos limitam a formação de intermediários de coque volumosos. [4] [13]

#### 2.2.1.4.3 **Formas de desativação**

A desativação de um catalisador consiste na perda da sua atividade catalítica ou seletividade, sendo considerado uma das maiores preocupações dos processos industriais. Dependente do processo industrial a desativação pode ocorrer em poucos segundos, como é o caso do processo FCC, ou em mais de dez anos, como é o caso da síntese da amónia. Contudo, é inevitável que essa não ocorra. As principais causas de desativação em catalisadores são [15]:

- Envenenamento por quimisorção de espécies nos sítios ativos dos catalisadores, normalmente devido a contaminantes existentes na carga de alimentação;
- Formação de depósitos no catalisador por simples deposição (*Fouling*) ou por transformação térmica ou catalítica dos componentes da carga da alimentação;
- Alterações químicas ou na estrutura do catalisador, como é o caso de desaluminação e o colapso da estrutura zeólita a altas temperaturas na presença de vapor ou por desidroxilação.
- Alterações mecânicas provocadas de forma planeada ou acidental pelo *stress* sofrido pelas partículas de catalisador: *crushing*, abrasão, erosão, atrito.
- Lixiviação das espécies ativas, com especial ocorrência durante sínteses de fases líquidas de químicos;

A tabela seguinte apresenta uma síntese dos tipos de desativação que ocorrem usualmente nos catalisadores.

**Tabela 2- Origem e mecanismo de desativação de catalisadores.**

Origem	Mecanismo
<b>Envenenamento</b>	Quimisorção (ou reação) de impurezas da carga de alimentação ou reação dos produtos nos sítios ativos, limitando ou inibindo a quimisorção dos reagentes Reversível ou irreversível
<b>Fouling e carbonização</b>	Deposição de componentes pesados: Impurezas da carga de alimentação ou produtos secundários (coque) na superfície ativa. Apenas reversível por regeneração oxidativa
<b>Alterações químicas e estruturais</b>	Diminuição da superfície ativa. Irreversível
<b>Alterações mecânicas</b>	Perda de catalisador causada por atrito ou erosão. Perda de área superficial por <i>crushing</i> . Irreversível
<b>Lixiviação</b>	Perda do componente ativo. Frequentemente reversível.

No que diz respeito aos catalisadores de FCC, a sua desativação ocorre principalmente devido ao processo de coqueificação que acontece durante a reação de *cracking*, pelos efeitos da regeneração e devido aos contaminantes existentes na carga. A desativação pode ser de natureza temporal ou permanente, dependendo do tipo e causa do processo de desativação.

#### 2.2.1.4.3.1 Desativação térmica e hidrotérmica

A desativação térmica do catalisador é uma desativação permanente que ocorre a temperaturas muito elevadas, causadas pela alimentação de reservas (cargas que acidentalmente se dirige em direção ao regenerador em vez de se dirigir ao *riser*). O efeito da desativação térmica é usualmente mais severo que o efeito causado pela desativação hidrotérmica (na presença de vapor), ainda que haja sempre algum vapor presente no regenerador.

A perda de atividade por efeito térmico é causada pela fusão das estruturas ativas do catalisador. Pode ser detectada pela perda de volume dos poros, área superficial e pela formação de certas fases de alumina.

A desativação hidrotérmica também origina a perda de atividade permanente, prevalecendo o mecanismo de perda de atividade durante o ciclo de regeneração. Esta desativação origina a

desaluminação do zeólito e conseqüentemente a perda de cristalinidade e área superficial, assim como a alteração do tamanho dos poros e perda de área superficial da matriz.

O vapor está sempre presente nos regeneradores da unidade de FCC, representando entre 15% a 25% da mistura gasosa típica dos regeneradores de uma só etapa. O vapor, tempo e temperatura eliminam os átomos de alumínio da estrutura zeólita, o que leva a que grande parte da sua estrutura colapse. Alguns zeólitos desaluminizam-se sem colapsar, reduzindo apenas o tamanho da unidade da célula.

Os efeitos de envelhecimento e desativação do catalisador podem ser minimizados, usando um catalisador com componentes estáveis, sendo a estabilidade uma propriedade inerente ao catalisador, baseada no tipo de manufatura dos componentes catalíticos.

Como consequência, a seletividade ao coque por parte do catalisador tem também vantagens, se a unidade está a baixa temperatura no regenerador. A baixa temperatura do regenerador resulta em baixa velocidade de desativação.

O ponto mais importante no mantimento da atividade do catalisador é a própria gerência do catalisador, isto é, existir uma política adequada de adição do catalisador fresco. [16]

#### 2.2.1.4.3.2 Desativação por coqueificação

O coque é necessário para o funcionamento do *cracking* catalítico, por que a sua combustão é essencial para fornecer toda a energia necessária ao processo. Contudo, o coque causa a diminuição da atividade do catalisador, como já referido anteriormente, tanto pelo depósito do mesmo como por ser um subproduto da reação de *cracking*.

Esta perda de atividade é temporal, durante o tempo em que a carga está em contato com o catalisador, conhecido também como tempo de contato. Uma vez que o coque é queimado no passo de regeneração, a atividade intrínseca é recuperada, a menos que ocorra uma desativação permanente por outro mecanismo. A desativação por deposição de coque pode ser diminuída limitando o tempo de contato entre a carga e o catalisador e através de uma regeneração eficiente. Ambos os processos melhoram a atividade do catalisador.

Os reatores catalíticos mais modernos são do tipo *riser*, com tempos de contato muito curtos. Muitas das unidades de FCC estão também preparadas para a separação rápida entre os produtos e o catalisador mediante separadores, para desta forma limitar a desativação devido ao coque, assim como prevenir reações de *cracking* não desejadas.

#### 2.2.1.4.3.3 Desativação por existência de contaminantes na carga de alimentação

Todos os crudes contêm compostos químicos indesejáveis que são prejudiciais para os equipamentos do processo, catalisadores, produtos refinados e para o ambiente. Contaminantes como níquel, vanádio, enxofre, azoto estão contidos em compostos químicos existentes nesses crudes. Também metais alcalinos e metais alcalino-terrosos se encontram frequentemente presentes, uma vez que os reservatórios de crude se encontram usualmente associados a salmoneras. Os

metais existentes nas cargas alimentadas à unidade de FCC são completamente depositados no catalisador de cracking durante as reações, originando em alguns casos desativação permanente nestes.

O vanádio é um dos metais que causa alterações no comportamento do catalisador de *cracking*, uma vez que o desativa levando à formação de subprodutos que contribuem para a sua deterioração, como é o caso do ácido de vanádio que resulta dos óxidos de vanádio existentes no regenerador quando estes estão na presença de vapor. O ácido é forte que pode destruir o zeólito por hidrólise da estrutura de sílica/alumina. O vanádio é também um catalisador para a desidrogenação que causa um aumento do rendimento em hidrogénio e no delta coque.

Os metais alcalino e alcalino-terrosos são prejudiciais para o catalisador, sendo dentro de estes o sódio o mais abundante e nocivo existente nos crudes. Contudo, este é normalmente removido na maioria das refinarias em unidades de dessalinização. Este tipo de metais normalmente forma eutéticos com o catalisador, sendo os seus efeitos maiores quando são é aumentada a severidade no regenerador. Nas condições do regenerador, os eutéticos podem fundir-se levando à perda de atividade e em casos extremos ao colapso da estrutura.

O azoto, normalmente é considerado um veneno para o catalisador, causando a sua desativação temporária, podendo desta forma a sua atividade ser recuperada.

O níquel é um catalisador de desidrogenação, cerca de quatro vezes mais forte que o vanádio. Este não causa uma diminuição da atividade do catalisado, contudo qualquer aumento da quantidade de níquel na carga de alimentação é tomado pelo seu efeito sobre o comportamento da unidade, pois o elevado rendimento em hidrogénio e o balanço de calor da unidade são fortemente afetados adversamente pelo aumento do delta coque. A temperatura do regenerador aumenta assim bruscamente.

Os outros tipos de contaminantes, como é o caso de resíduos de carbono e enxofre não estão usualmente associados à desativação de catalisadores, podendo estes ter um grande impacto na seletividade do catalisador, rendimento e qualidade do produto. [16]

### **2.2.1.5 Variáveis de processo**

Para além da composição da carga de alimentação e das condições e tipo de catalisador existe um grande número de variáveis operatórias que determinam os rendimentos e qualidade dos produtos do *cracking* catalítico.

As variáveis de operação encontram-se divididas em variáveis independentes e dependentes, sendo que as segundas são aquelas que não podem ser controladas pelos operadores.

As variáveis independentes do processo de FCC são:

- Temperatura do reator;
- Reciclagem da carga de alimentação não convertida;
- Pré- aquecimento da carga;



- Tempo de contato (TOS);
- Pressão dos hidrocarbonetos na carga de alimentação;
- Atividade do catalisador;

As dependentes são:

- Razão catalisador-carga (Cat/oil);
- Temperatura de regeneração;
- Ar de regeneração;
- Conversão;

#### 2.2.1.5.1 Temperatura do reactor

Aumentar o *set-point* da temperatura do reator implica que a válvula responsável pela admissão de catalisador quente aumente o seu caudal de circulação para que a temperatura de saída do *riser* seja a desejada. Desta forma, verifica-se um aumento da temperatura de regeneração que resulta do aumento da temperatura do catalisador que retorna ao regenerador, agora com maior quantidade de coque depositado. Quando o estado estacionário é atingido, tanto a temperatura de circulação do catalisador como a temperatura do regenerador são superiores às que tinham anteriormente.

Aumentar a temperatura do *riser* resulta não só num aumento de conversão, mas também numa diminuição do rendimento em C<sub>5</sub>+ gasolina e em coque e num aumento do rendimento em gás seco e no total de butenos. O rendimento em olefinas sofre um aumento tal como os últimos.

O RON e o MON da gasolina aumentam com a temperatura devido ao aumento do conteúdo em olefinas e aromáticos e ao baixo conteúdo em parafinas. [1] [6]

#### 2.2.1.5.2 Reciclagem da carga de alimentação não convertida

O HCO e o *slurry* do fracionador principal da unidade FCC podem ser reciclados e assim aumentar a conversão da unidade. Os rendimentos em coque e gás seco são também eles superiores para o *cracking* do HCO e do *slurry* do que para a carga de alimentação fresca inicial. Deste modo, a reciclagem do resíduo é uma das formas de aumentar a temperatura do regenerador caso seja necessário.

Se a unidade de FCC estiver limitada no que diz respeito à capacidade de tratamento dos gases, a reciclagem dos produtos mais pesados da unidade levará a uma diminuição da temperatura no reator que conduzirá à diminuição do índice de octana. A conversão também diminui neste caso.

A operação com HCO, *slurry* e baixa temperatura do reator é algumas vezes utilizada quando o objetivo é maximizar o rendimento em LCO. Isto verifica-se pois a uma baixa temperatura do *riser* há uma minimização do *cracking* dos hidrocarbonetos que se encontram na gama do LCO em gasolina e em produtos leves, enquanto a reciclagem do HCO proporciona alguma conversão dessa corrente em LCO. [1]

#### **2.2.1.5.3 Pré-aquecimento da carga de alimentação**

Diminuir a temperatura da carga de alimentação ao reator aumenta a taxa de circulação de catalisador requerida para que a temperatura de saída do reator seja mantida. Por sua vez o aumento da taxa de circulação do catalisador causa um aumento da conversão da carga de alimentação.

Comparado com o aumento da temperatura do reator, aumentar a conversão via baixa temperatura da carga de alimentação produz grandes quantidades de coque mas pequenos aumentos em C<sub>3</sub>, gás seco e no índice de octano. O aumento do rendimento em coque deve-se ao facto de existir uma redução do calor provocada pela baixa temperatura pela carga que tem de ser colmatada pelo catalisador em circulação de forma a satisfazer as necessidades de calor de reator, levando assim a maiores produções de coque. [1] [6]

#### **2.2.1.5.4 Tempo de contato**

O tempo que os hidrocarbonetos estão em contato com o catalisador é um fator que afeta de forma dominante a performance do FCC. Isto é, quando o tempo de contato é pequeno, as reações secundárias são minimizadas sendo desta forma o rendimento em gasolina e olefinas superior, enquanto o rendimento em gás e coque diminui. Contudo verifica-se uma redução da conversão da carga. [1]

#### **2.2.1.5.5 Pressão dos hidrocarbonetos na carga de alimentação**

É geralmente esperado que um aumento na pressão parcial dos hidrocarbonetos constituintes da carga de alimentação levem a um aumento de todas as reações biomoleculares, incluindo as reações de transferência de hidrogénio, em relação às reações unimoleculares, como é o caso do *cracking*. Um aumento na taxa de reações de transferência de hidrogénio resulta numa redução em olefinas, quer na gasolina quer no LPG, e num aumento de aromáticos e parafinas na gama correspondente à gasolina. A alteração da taxa de reações de TH pode também influenciar o conteúdo em enxofre na gasolina, bem como eficiência da redução do mesmo na gasolina pelos catalisadores e aditivos.

Para além disso, a eficiência do aditivo ZSM-5, responsável pela maior produção de olefinas, especialmente propileno, pode ser afetada pela pressão parcial dos hidrocarbonetos. Para altas pressões de hidrocarbonetos verifica-se uma perda da eficiência do ZSM-5 devido à diminuição de olefinas existentes na gama da gasolina por ação de reações de transferência de hidrogénio. [4] [6] [1].

Para o mesmo nível de conversão, os rendimentos em coque e gasolina aumentam significativamente e o rendimento em gás leve diminui a elevadas pressões. Baixar a pressão parcial dos gases de reação com vapor irá aumentar um pouco os rendimentos, mas o maior benefício da

injeção de vapor na carga de alimentação é que esta atomiza em pequenos *droplets* que vaporizam e reagem rapidamente. Cargas não atomizadas levam à produção de maiores rendimentos de coque.

#### **2.2.1.5.6 Atividade do catalisador**

A atividade do catalisador, como variável independente, é gerida pela capacidade da unidade de controlar o conteúdo em carbono no catalisador saturado e pela qualidade de catalisador fresco que deve ser continuamente adicionado à unidade. O conteúdo em carbono do catalisador regenerado é geralmente mantido ao mais baixo nível para que a seletividade do catalisador seja garantida. Assim a adição de catalisador é um dos principais determinantes da atividade do catalisador. Aumentar a taxa de adição do catalisador fresco, aumenta a atividade do catalisador de equilíbrio uma vez que baixa a idade média e a concentração de contaminantes no inventário do catalisador.

Se as restantes variáveis independentes se mantiverem constantes, aumentar a atividade do catalisador, leva a um aumento da conversão da carga de alimentação e também a um aumento do coque que se deposita na superfície do catalisador ao longo do processamento deste através do reator. Para manter o coque queimado em balanço com os requisitos de energia do processo, o aumento da atividade do catalisador conduz ao aumento da temperatura no regenerador, que resulta na redução da taxa de circulação do catalisador. A conversão normalmente aumenta com o aumento da atividade do catalisador, uma vez que o efeito da elevada atividade do catalisador supera os efeitos da baixa circulação deste. [1]

#### **2.2.1.5.7 Razão catalisador-carga**

A variável dependente, razão catalisador-carga é estabelecida pelo balanço de energia da unidade e pelo coque produzido durante a reação, que por sua vez são influenciados pela maioria das variáveis independentes.

A quantidade de catalisador que contacta com a carga de alimentação, varia consoante a temperatura do catalisador regenerado e com a severidade das condições de operação do processo de FCC. Razões elevadas carga/catalisador operam para maximizar a conversão da unidade. A redução desta razão resulta num aumento em olefinas leves e numa diminuição do rendimento em gás seco.

Apesar de estar bem estabelecido que o aumento razão carga/catalisador aumenta a conversão, esta razão não é facilmente aumentável, uma vez que se trata de uma variável dependente das limitações do balanço de energia do processo. Desta forma, a nível das unidades FCC apenas baixas razões são utilizadas, normalmente valores entre 4 e 10. [1] [6]

#### **2.2.1.5.8 Temperatura de regeneração**

A circulação do catalisador, produção de coque, pré-aquecimento da carga de alimentação são os principais determinantes da temperatura de regeneração, que se encontra permitida a variar como variável dependente que é, mas dentro de determinados limites.

As especificações estruturais e mecânicas na secção do regenerador geralmente limitam a temperatura máxima que se pode atingir no interior deste. Contudo, em alguns casos, a temperatura máxima pode ser definida pela estabilidade do catalisador. Em ambos os casos, se a temperatura no regenerador for demasiado elevada, pode ser diminuída através da redução do pré-aquecimento da carga de alimentação, que será posteriormente compensada por um aumento da taxa de circulação de catalisador. Este aumento na taxa de circulação originará um maior transporte de calor para o reator e mais baixa temperatura de regeneração. [6] [1]

#### **2.2.1.5.9 Ar de regeneração**

A quantidade de ar requerida para a etapa de regeneração no processo FCC depende primeiramente da produção de coque. No passado, os regeneradores operavam apenas com um pequeno excesso de ar que saía posteriormente na fase densa. Com menos caudal de ar, o teor de carbono no catalisador saturado aumenta sendo necessário uma redução do rendimento em coque, com um grande excesso de ar, convertendo-se assim o CO em CO<sub>2</sub>. É necessário ter atenção às condições após a queima do CO em CO<sub>2</sub>, uma vez que se originam temperaturas muito elevadas na ausência de um dissipador de calor.

Com o tempo, novos desenvolvimentos resultaram em distintos modos de regeneração. Um dos desenvolvimentos refere-se ao facto de existirem disponíveis catalisadores de elevada estabilidade, podendo assim a temperatura de regeneração ser aumentada dos 100°F- 150°F até 1325°F-1370°F sem causar danos térmicos significativos no catalisador. A estas temperaturas mais elevadas, a oxidação do CO em CO<sub>2</sub> é acelerada, podendo o regenerador ser concebido para absorver o calor de combustão do catalisador sob condições controladas. A taxa de queima de coque é melhorada para altas temperaturas havendo normalmente benefícios de seletividade associados ao baixo teor de carbono em catalisadores regenerados.

Outro dos desenvolvimentos é o uso de catalisadores com promotores para a oxidação de CO a CO<sub>2</sub>. Estes catalisadores têm um efeito maior a temperaturas mais elevadas, originando baixo teor de CO nos gases de chaminé e baixo teor de carbono no catalisador regenerado. [1] [4]

#### **2.2.1.5.10 Conversão**

Todas as variáveis independentes no *cracking* catalítico têm um efeito significativo na conversão, que é uma verdadeira variável dependente. Contudo, desde que os rendimentos, medidas de qualidade dos produtos e fatores económicos estão relacionados com a conversão tanto em unidades piloto como em estudos em plantas comerciais, é frequente toma-la como a maior variável dependente.

Os efeitos detalhados da alteração da conversão, dependem do modo como esta é alterada, isto é, se pela temperatura, pelo tempo de contato, razão catalisador-carga ou atividade do

catalisador. Contudo, geralmente o comportamento é similar. Aumentar a conversão, aumenta o rendimento em gasolina e produtos leves para valores entre os 60%-80% na maioria dos casos. A valores elevados de conversão, as reações secundárias tornam-se suficientes para causar uma redução nos rendimentos em olefinas e em gasolina C<sub>5+</sub>. Contudo, no ponto em que isto acontece outros fatores têm elevada influência, como a carga de alimentação, condições de operação, atividade do catalisador. [6]

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco.*

## 3 Metodologia

Com o propósito de desenvolver os objetivos principais deste projeto é necessário definir um programa de trabalho detalhado, onde serão definidas e explicadas todas as etapas realizadas durante o tempo do seu desenvolvimento. Desta forma e para uma melhor compreensão do trabalho desenvolvido esta secção encontrar-se dividida em duas parte, a primeira referente às unidades piloto que serviram de meio para obtenção dos resultados e a segunda referente ao procedimento experimental propriamente dito.

### 3.1 Unidades piloto

O procedimento experimental encontra-se essencialmente dividido em duas etapas, a primeira correspondente à desativação de catalisadores e a segunda relacionada com o teste da atividade dos catalisadores previamente desativados. Para a realização destas fases recorreu-se a duas unidades piloto:

- **Unidade Steamer** – Unidade de desativação de catalisadores;
- **Unidade MAT (*MicroActivity Test*)** – Unidade de teste fixo e transporte de catalisador onde é testada a sua atividade;

#### 3.1.1 Unidade Steamer

A unidade de Steamer é concebida para simular a desativação hidrotérmica de catalisadores de FCC, isto é, a desativação do catalisador por destruição da sua estrutura zeólita através da ação da temperatura ou de uma corrente de vapor de água. Por estas razões as desativações na unidade de *steamer* ocorrem sempre a altas temperaturas e na presença de vapor de água.

A unidade consiste em quatro reatores de leito fluidizado em quartzo (**A**), aquecidos por um banho de *carborundum* (**B**), que é fluidizado por uma corrente de ar que entra na sua base.

A temperatura máxima alcançada pela unidade é de 865°C, sendo esta controlada através de 6 termopares, dois colocados no banho de *carborundum* e os outros quatro, cada um colocado no leito do respetivo reator. Cada reator tem uma capacidade de 200 mL de catalisador, sendo possível tratar o mesmo catalisador em todos os reatores ou testar quatro catalisadores distintos ao mesmo tempo.

Uma vez que a desativação dos catalisadores é realizada na presença de uma corrente de 100% vapor de água, existe ainda nesta unidade outro banho (**C**), este responsável pela vaporização das correntes de água admitidas ao reator para a desativação dos catalisadores. A temperatura deste é também controlada por dois termopares, sendo a sua temperatura de operação de 175°C. A água que circula no sistema por ação de bombas (**D**) e o caudal utilizado em cada desativação é

controlado através de buretas (E). Existe ainda uma corrente de azoto, responsável pela fluidizarão dos catalisadores nos reatores durante o tempo em que a unidade não tem a temperatura adequada à desativação e no caso contrário também, isto é, quando termina a desativação e é necessário baixar a temperatura até à temperatura ambiente.

As figuras seguintes demonstram os elementos principais da unidade piloto.

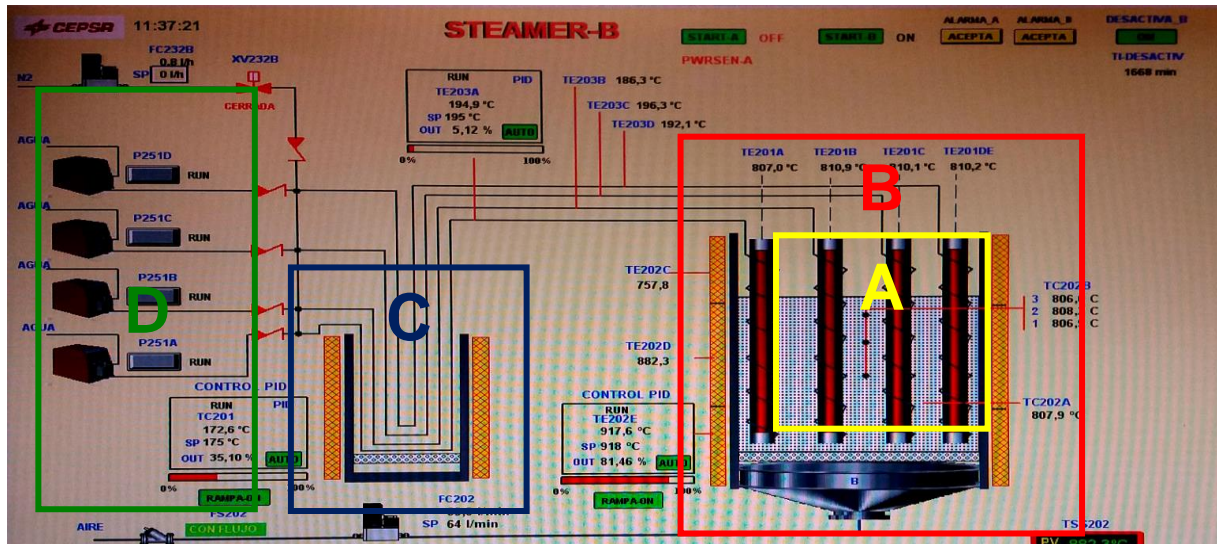


Figura 11- Diagrama simplificado da unidade de steamer.

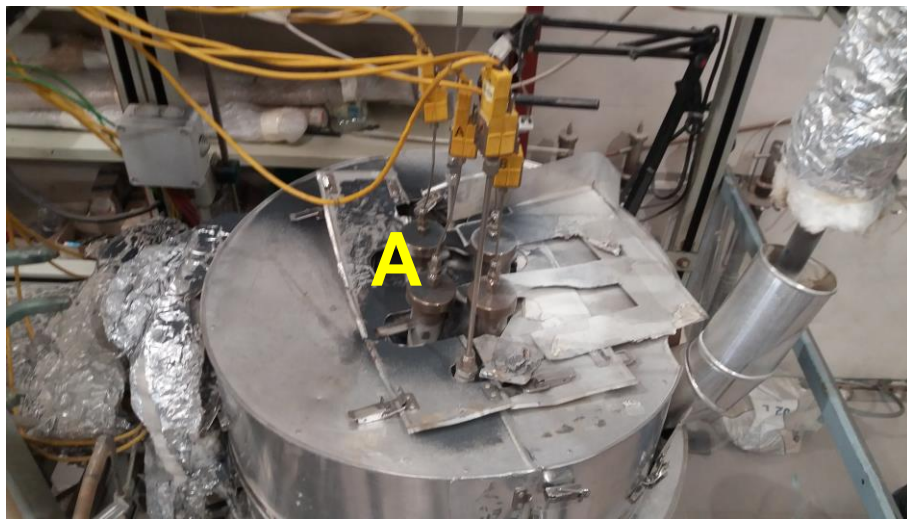


Figura 12- Reatores (A) e respetivos termopares.



Figura 13- Bombas (C), buretas (E) e banho responsável pela vaporização da água (D).





**Figura 14-** Banho de carborundum (B).

### **3.1.2 Unidade MAT**

A unidade de *MicroActivity-Test* é utilizada para testar a atividade dos catalisadores desativados na unidade de *Steamer*, foi concebida de acordo com método ASTM D-3907, com pequenas modificações. Esta unidade permite que os catalisadores convertam cargas *standard* em produtos de menor ponto de ebulição, testando a sua atividade através dos produtos obtidos. Esta unidade ser programada para a obtenção de até 12 amostras por ensaio, onde podem ser alterados diversos parâmetros, sem alterar o leito de catalisador, tais como:

- Razão catalisador/carga de alimentação (cat/oil);
- Temperatura de reação;
- Tempo de contato (TOS);

Existe por outro lado um conjunto de condições que se devem manter constantes durante cada ensaio mas que podem ser alteradas de um ensaio para outro, como é o caso:

- Tipo de catalisador;
- Quantidade de catalisador;
- Carga;
- Temperatura de regeneração;
- Tempo de regeneração;

Todas estas condições de operação podem ser programadas e controladas através do computador por um programa denominado MATDEF escrito em GW BASIC.

Esta unidade é composta por dois reatores de leito fixo em aço inoxidável (1) com uma placa de aço sinterizado onde é colocado o catalisador. O catalisador é colocado em cima da placa entre camadas de lã de quartzo. Cada reator encontra-se dentro de um forno com três resistências, sendo

a temperatura medida em três zonas do reator com termopares. Dois desses termopares estão na parede interna do reator enquanto o terceiro está na parede externa. Ao reator podem ainda chegar dois tipos de gases diferentes, azoto ou ar, consoante a etapa em que o processo se encontra. O caudal de ar só entra no reator durante a regeneração, visto que é essencial para o processo de combustão do coque, o azoto é utilizado em diversas fases, servindo para fluidizar o catalisador e para garantir uma boa dispersão da carga. A única altura em que não há nenhum dos gases no reator é durante a reação. O caudal de azoto e de ar utilizados é de respetivamente 35 mL/min e 40 mL/min.

A alimentação de carga ao reator é impulsionada por uma bomba. Esta encontra-se calibrada para que dependendo da velocidade de deslocamento, alimente uma quantidade de carga programada no tempo de reação. A seringa **(2)** que contém a carga é sempre recargada antes de qualquer ensaio para evitar que a bomba se desloque com a seringa em vazio. A seringa encontra-se ligada a um precursor **(3)** ao reator que é composto por um septo e um dispositivo de armazenamento bem como por um capilar que se encontra em contato com o leito de catalisador. A única função deste precursor é fazer a alimentação ao reator durante a reação através do capilar.

Após a reação os produtos gasosos são arrefecidos até  $-5^{\circ}\text{C}$  num banho refrigerante que existe na parte inferior do reator, onde parte dos produtos são condensados dentro de uns recipientes próprios para a recolha dos produtos líquidos **(4)**. Os hidrocarbonetos que não condensam são conduzidos a uma coluna de água onde o volume de gás é medido por deslocamento da água existente na bureta **(5)**.

Os gases resultantes da queima do coque durante o processo de regeneração são enviados para um forno de cobre onde a  $165^{\circ}\text{C}$ , responsável pela conversão do CO em  $\text{CO}_2$ .

A análise dos produtos no estado gasoso é efetuada através de cromatógrafos. Existem na unidade dois cromatógrafos distintos ligados ao mesmo integrador. Um dos cromatógrafos é responsável pela análise dos hidrocarbonetos de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_5$ , sendo o segundo cromatógrafo que quantifica  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Os produtos líquidos são analisados através de uma destilação simulada.

As condições de operação utilizadas nos testes da unidade MAT são apresentadas na **Tabela 3**. Por sua vez a **Tabela 4** mostra as propriedades da carga de alimentação utilizada nos testes, sendo que esta foi fornecida pela unidade de FCC da Refinaria de Huelva.

**Tabela 3-** Condições de operação da unidade de MAT

<b>Temperatura de reação</b>	535°C
<b>Temperatura de regeneração</b>	560°C
<b>Velocidade de alimentação</b>	1g/30s
<b>Quantidade de catalisador</b>	5 g
<b>Catalisador/carga</b>	3.5,5,6.5

Tabela 4- Propriedades da carga de alimentação da unidade MAT.

Índice de refração (67°C)	1,4757
Densidade (15°C) g/cm <sup>3</sup>	0,8917
Asfaltenos (%)	0,150
Enxofre (%)	0,440
Azoto (ppm)	758
Viscosidade (100°C) cst	9,329
Na (ppm)	<1
Cu (ppm)	<0.1
Fe (ppm)	0,2
Ni (ppm)	0,5
V (ppm)	0,1
Destilação- ASTM 1160 (°C)	
Destilação 5%	356,8
Destilação 10%	386,0
Destilação 30%	421,1
Destilação 50%	440,9
Destilação 70%	465,7
Destilação 90%	521,1

As figuras seguintes apresentam os elementos principais da unidade MAT.

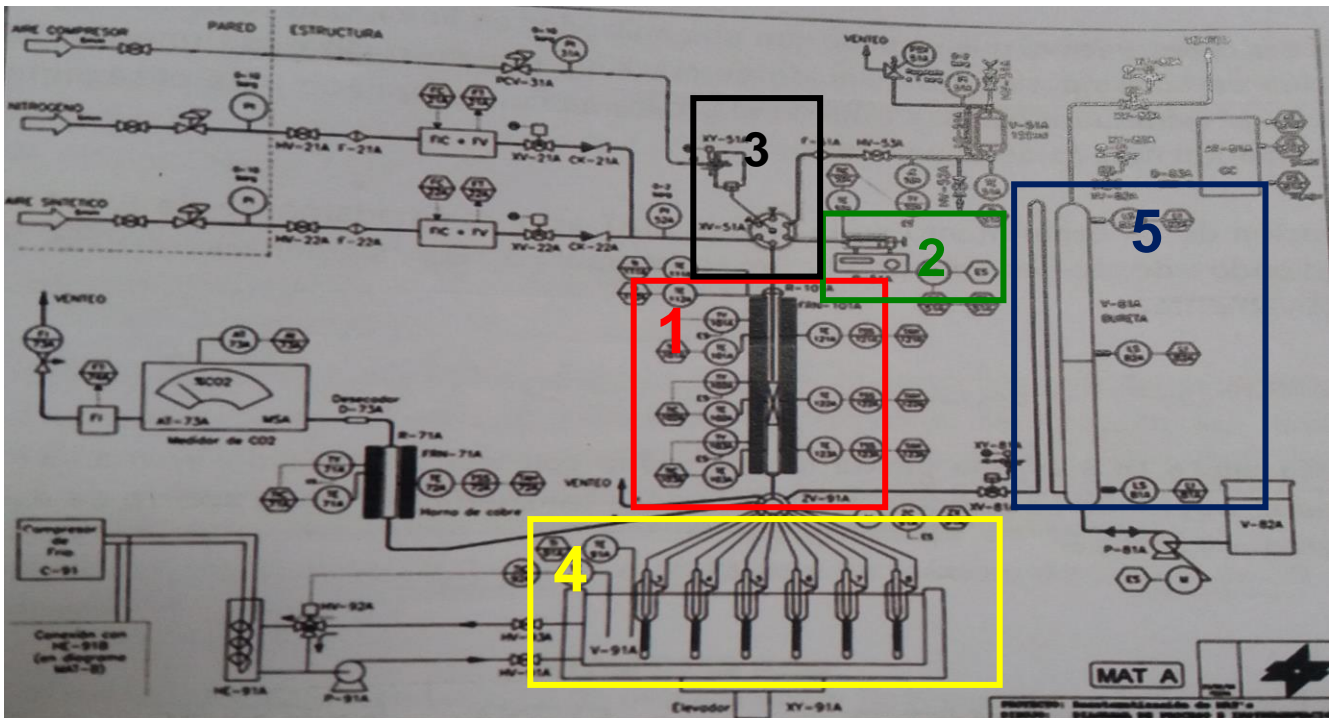
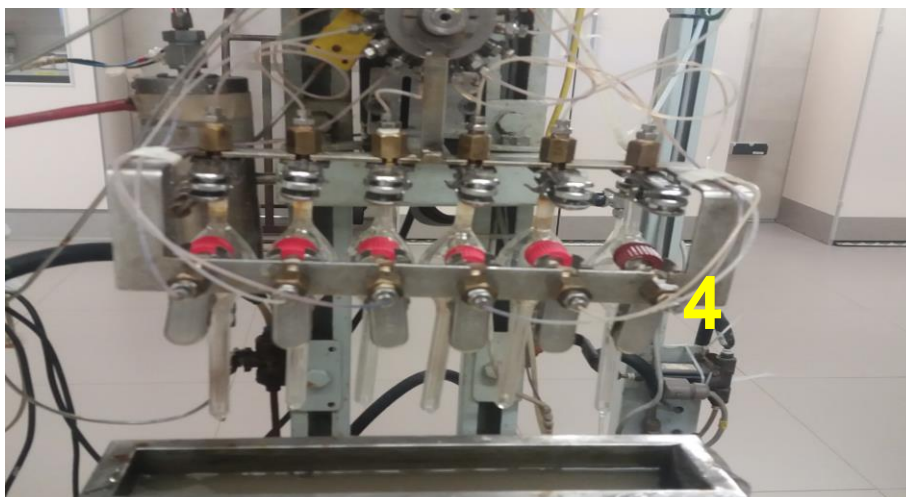


Figura 14- Diagrama da unidade MAT.



**Figura 15-** Reator (1) e precursor (4).



**Figura 16-** Recipientes onde são recolhidos os produtos líquidos e banho refrigerante (4).



**Figura 17-** Coluna de água (5), seringa e bomba de injeção (3) e cromatógrafo (6).

## **3.2 Procedimento**

### **3.2.1 Parte 1: Desativação de catalisadores- Unidade Steamer**

#### **3.2.1.1 Plano de trabalho**

- 1- Desativação do catalisador fresco utilizado na unidade FCC (Base + ZSM5) durante 5 horas a uma temperatura de 815°C e na presença de 100% vapor de água. Esta desativação serve de referência para definir as desativações seguintes. O catalisador em caso foi fornecido pela Refinaria de Huelva como sendo o catalisador alimentado à unidade FCC a 4 de Dezembro de 2015.
- 2- Desativação da base do catalisador sem o aditivo ZSM-5 durante 5 horas a uma temperatura de 815°C e na presença de 100% vapor de água. A base só sofre esta desativação sendo utilizada em todos os ensaios nestas condições.
- 3- Sequência de desativações ao aditivo ZSM-5. As condições de desativação alteram-se apenas ao nível de tempo de desativação, mantendo-se para todos os casos a temperatura de 815°C e a presença de 100% de vapor de água. Os tempos de desativação em causa para o aditivo ZSM-5 são de 5, 15, 30, 50, 75 e 100 horas.

As desativações da base e do aditivo em separado são realizadas para que sejam obtidas condições de desativação mais severas.

#### **3.2.1.2 Sequência Experimental**

A sequência experimental seguida para cada desativação é assente em quatro passos principais:

- 1- Preparação dos reatores;
- 2- Rampas de temperatura
- 3- Desativação;
- 4- Recolha de catalisador e limpeza.

##### **3.2.1.2.1 Preparação dos reatores**

Neste primeiro passo selecionam-se e registam-se os catalisadores ou aditivos que vão ser desativados e prepara-se a unidade para o processo de desativação.

Preparam-se os reatores sendo necessário para cada um 75 gramas de catalisador, que são posteriormente colocados no seu interior com um funil metálico. Após a admissão do catalisador aos reatores, colocam-se os termopares em cada um deles e abre-se a válvula que permite a entrada de

um fluxo de azoto de 60 mL/h para a fluidização do catalisador até que o início da desativação seja permitido.

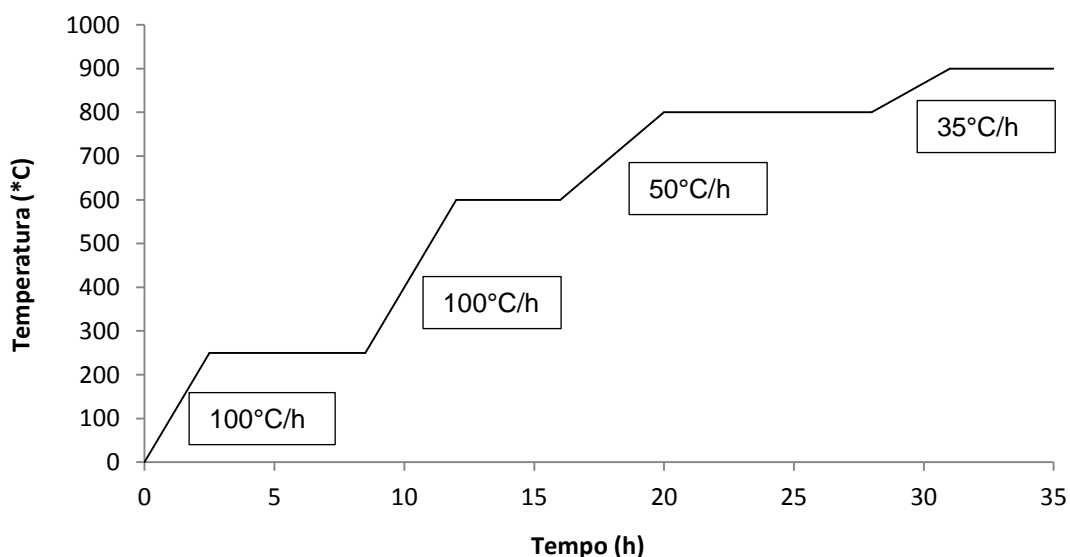
### 3.2.1.2.2 Rampas de temperatura

Esta fase do processo encontra-se relacionada com o aquecimento do banho de *carborundum* e conseqüentemente dos reatores, e pelo aquecimento do banho que permite a vaporização das correntes de água que são alimentadas aos reatores sobre a forma de vapor.

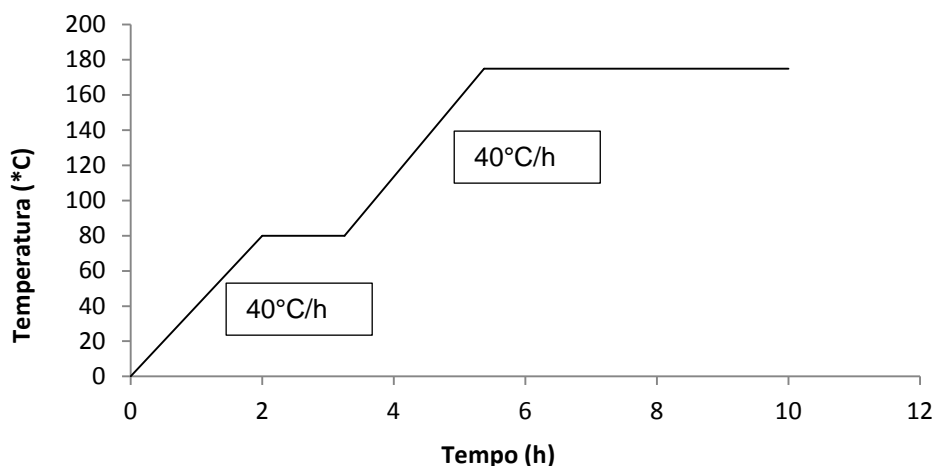
É necessário o aquecimento do banho de *carborundum* até aproximadamente 920°C-925°C, sendo este aquecimento feito de acordo com a rampa de temperatura apresentada na **Figura 18**, demorando normalmente cerca de 24 horas para que os reatores apresentem a temperatura necessária, 815°C, para o processo de desativação. Caso, após as 24 horas a temperatura nos reatores não tenha sido alcançada é necessário esperar até que tal se suceda.

O banho responsável pela vaporização das correntes de água precisa que se encontrar a uma temperatura de 175°C. O seu aquecimento é também realizado através de uma rampa de temperatura, **Figura 19**.

Durante este passo em que se acionam as rampas de temperatura são também calibradas as buretas que contabilizam a água gasta no processo de desativação. É importante que o caudal de água durante a desativação seja constante e entre 18mL- 20mL por hora.



**Figura 18-** Rampa de temperatura do banho de carborundum.



**Figura 19-** Rampa de temperatura do banho de responsável pela vaporização das correntes de água.

### 3.2.1.2.3 Desativação

Antes de começar o programa de desativação é necessário verificar se todos os reatores estão à temperatura de 815°C, que como já referido é a temperatura a que se realizam os ensaios.

Após verificadas as temperaturas inicia-se a desativação, isto é, são abertas as válvulas que permitem a entrada de vapor de água no reator, parando neste momento automaticamente a admissão de azoto.

Após 10 minutos do início da desativação é necessário confirmar que sai vapor de água pela parte superior dos reatores, confirmando desta forma que a desativação está a ocorrer. Para tal coloca-se uma espátula no tubo superior de cada reator.

Após uma hora é importante também verificar que o caudal de água gasto é efetivamente de cerca de 18mL-20 mL.

No final do ciclo de desativação o reator parará automaticamente, havendo novamente a fluidização do catalisador com azoto até que a temperatura ambiente seja atingida. Após cada desativação a temperatura do banho de *carborundum* deve manter-se com um set-point de 200°C-250 °C, para que na desativação seguinte a temperatura final não seja tão demorosa de alcançar.

### 3.2.1.2.4 Recolha de catalisador e limpeza

A última etapa refere-se à recolha do catalisador dos reatores. Esta passo só se realiza quando a temperatura do banho de *carborundum* já se encontra apropriada para tal, isto é, a cerca de 200°C-250 °C.

Os catalisadores são retirados do reator para frascos através de um sistema composto por vácuo e com recurso a um tubo metálico que é introduzido dentro do reator e está em contato com o catalisador.

No final de tudo recolhido os reatores são limpos para estarem preparados para a desativação seguinte.

## **3.2.2 Parte 2: Teste da atividade catalítica dos catalisadores- Unidade MAT**

### **3.2.2.1 Plano de trabalho**

- 1- Teste da atividade catalítica do catalisador de equilíbrio da unidade de FCC da refinaria de Huelva. O teste da atividade deste catalisador serve como referência da situação industrial;
- 2- Teste da atividade catalítica do catalisador fresco desativado durante 5 horas a uma temperatura de 815 °C na presença de 100% vapor de água;
- 3- Teste da atividade catalítica do catalisador que é composto por uma mistura de base desativada 5 horas, 815 °C e 100% vapor de água com 13% de aditivo ZSM-5 desativado a diferentes condições (5h, 15h,30,50,75h,100h- 815 °C, 100% vapor de água);
- 4- Comparação dos rendimentos obtidos para cada situação e determinação das condições que se assemelham aos resultados obtidos para o catalisador de equilíbrio da unidade industrial;

É de notar que todos os testes na unidade MAT são realizados a 535 °C, com um cat/oil que varia entre 3.5, 5 e 6.5, com uma quantidade constante de catalisador de 5 gramas e com um tempo de reação de 30 s (TOS).

### **3.2.2.2 Sequência Experimental**

O procedimento experimental a seguir na unidade de MAT para testar a atividade dos catalisadores em estudo é assente em quatro passos principais:

- 1- Preparação das amostras de catalisador;
- 2- Preparação dos reatores;
- 3- Teste da atividade catalítica: Teste MAT;
- 4- Análise dos produtos,

#### **3.2.2.2.1 Preparação das amostras de catalisador**

Na unidade MAT são testados três tipos de amostras distintas: catalisador fresco utilizado na unidade FCC desativado, catalisador de equilíbrio e misturas de base desativada com 13% de aditivo ZSM-5 desativado a diferentes condições. Foi escolhida uma percentagem de 13% em peso uma vez que esta corresponde à percentagem de aditivo que existe no catalisador fresco da unidade. Todas as amostras tem um peso total de 5 gramas, como já referido.

É de notar que antes de pesados os catalisadores ou aditivos são peneirados de modo a que sejam removidas as suas partículas finas bem como as partículas de maiores dimensões que possam existir e interferir na atividade do catalisador.



### 3.2.2.2 Preparação dos reatores

Após preparadas as amostras de catalisador, estas são colocadas nos reatores. Estes têm no seu interior uma placa porosa, placa essa que será coberta por uma camada de lã de quartzo, sob a qual se coloca depois o catalisador, sendo este novamente coberto com uma camada da mesma lã.

Após a sua preparação estes são colocados dentro do forno com os respetivos termopares.

### 3.2.2.3 Teste da atividade catalítica: Teste MAT

Quando os reatores se encontram preparados e instalados na unidade pode dar-se início ao teste em si. Para o teste é usado um programa MATDEF que é responsável pelas seguintes tarefas:

- Controlo do processo;
- Aquisição de dados;
- Elaboração de balanços e alguns gráficos;

Antes de iniciar o programa e conseqüentemente o teste são colocadas as condições às quais o teste será realizado: temperatura de reação, temperatura de regeneração, razão catalisador/carga e número de amostras que se pretende obter.

Este teste passa por diferentes etapas, todas elas controladas pelo programa acima referido. Essas etapas são:

**Iniciação:** Trata-se da primeira etapa do processo. Durante esta etapa a bomba de água atua, permitindo que a água de admissão à bureta de gases cubra todo o seu volume, que será posteriormente preenchido com os gases e azoto. Durante esta fase a válvula de ventilação da bureta manter-se-á aberta.

**Rampa de temperatura:** Durante este passo alcançam-se as temperaturas programadas para o ensaio. Aqui o programa calcula uma rampa de temperatura e um tempo de rampa, em função da temperatura de reação definida.

Quando a rampa de temperatura termina, normalmente as temperaturas coincidem com o valor do *set-point*.

**Purga de gases:** Entra azoto no reator durante 30 minutos e arrasta os gases que se encontram no sistema mais especificamente nos tubos e recipientes dos produtos líquidos, passando seguidamente para a bureta. A água contida na bureta sofre um deslocamento provocado pela entrada dos gases. Posto isto, abre-se novamente a bomba de água para voltar a encher a coluna de água. Desta forma, são purgados os gases existentes no sistema. Após purgados os gases do sistema, a corrente de azoto é direcionada para o forno de cobre com o objetivo de fazer o zero no detetor de CO<sub>2</sub>. Nesta etapa são ainda estabilizadas as temperaturas programadas.

**Ferrar a bomba:** Nesta fase a bomba de alimentação de carga começa a funcionar para encher o circuito de alimentação. A carga vai até ao depósito do precursor do reator para posterior alimentação a este durante a reação.

**Reação:** Quando termina a fase de ferrar a bomba inicia-se a reação. Nesta fase a carga que existe no depósito entra através de um capilar até ao leito de catalisador, que se encontra no fundo do reator. O facto de a admissão ser feita através de um capilar de secção muito pequena permite que a carga vaporize antes de entrar em contato com o catalisador. A reação dá-se durante 30s (TOS).

Durante esta etapa a admissão de azoto ao reator é também interrompida.

Os produtos formados são direcionados para uns recipientes próprios onde se dá a condensação dos produtos menos voláteis, enquanto os restantes seguem para a coluna de água.

**Stripping:** Terminada a reação começa a passar novamente um fluxo de azoto pelo reator, durante cerca de 15 minutos. Nesta fase são recolhidos todos os produtos de reação que se encontram adsorvidos no catalisador e que não passaram para os recipientes de recolha.

**Regeneração:** Nesta etapa a válvula de entrada de ar é aberta para que se possa dar a queima do coque formado durante a reação, sendo a válvula de azoto fechada. O ar ao ser introduzido no reator, vai reagir com o coque formado durante a reação e com os produtos de reação que não foram arrastados pela corrente de azoto durante o stripping, levando à produção de CO e CO<sub>2</sub>. Estes gases passam ao forno de cobre onde o CO em CO<sub>2</sub>, e são posteriormente detetados e analisados num cromatógrafo. Durante a regeneração os gases contidos na coluna de água são também analisados num cromatógrafo.

#### 3.2.2.2.4 Análise dos produtos

No final do teste são analisados os resultados obtidos para os três tipos de produtos: coque, produtos líquidos e gasosos.

**Coque:** Como já referido, o CO produzido durante a reação é convertido em CO<sub>2</sub> num forno de cobre a 165 °C, e posteriormente analisado num cromatógrafo constituído por uma coluna PORAPAK e um detetor TCD. Este cromatógrafo quantifica a cada três minutos a produção de CO<sub>2</sub> e água.

No **Anexo 1** – Quantificação de coque encontra-se um dos ficheiros obtidos para quantificação de coque.

**Produtos líquidos:** Os produtos líquidos, recolhidos nos recipientes abaixo do reator, sofrem uma destilação simulada de acordo com o método ASTM D-2887, para obtenção da distribuição dos vários produtos de acordo com os pontos de ebulição. Este método permite-nos a obtenção de cinco cortes

às temperaturas de 130 °C, 210 °C, 220 °C, 350 °C e 360 °C. Os valores obtidos são interpolados e são obtidos os cortes referentes a C<sub>5</sub>, gasolina, LCO e HCO:

**Tabela 5- Distribuição dos pontos de ebulição e respetivos produtos**

---

<130 °C	C <sub>5</sub> (% em peso)
130 °C -210 °C	Gasolina (% em peso)
210 °C -350 °C	LCO (% em peso)
>350 °C	HCO (% em peso)

---

No **Anexo 2** – Distribuição dos pontos de ebulição- SIMDIS apresenta-se um exemplo de uma distribuição de pontos de ebulição obtida para um dos produtos em estudo.

**Produtos gasosos:** A composição dos produtos gasosos como é o caso do azoto, hidrogénio e os hidrocarbonetos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> são analisados por cromatografia gasosa. Para cada amostra são produzidos dois cromatogramas. O **Anexo 3** – Cromatograma apresenta um exemplo de um dos cromatogramas obtidos.

No final todos os resultados são compilados num balanço, onde será possível obter o rendimento para todos os produtos bem como a conversão do processo. Sendo que esta última é resultado da soma dos rendimentos em gasolina, gás combustível e coque.

### **3.2.3 Parte 3: Determinação das áreas superfícies específicas dos catalisadores e aditivos**

Para todos os aditivos e catalisadores desativados são ainda determinadas as correspondentes superfícies específicas, que nos permitiram verificar a influência da desativação na superfície do catalisador. A determinação da área superficial específica é obtida através da quantidade de gás adsorvido na superfície do catalisador, calculando a quantidade de gás adsorvido correspondente à monocamada existente na superfície. Os dados são tratados de acordo com a isotérmica de BET e o gás utilizado é azoto. Para tal recorreu-se a um aparelho denominado Germini 2360, responsável pela análise das amostras e obtenção dos resultados.

#### **3.2.3.1 Sequência Experimental**

O procedimento experimental seguido para analisar as superfícies específicas dos catalisadores e aditivos em estudo é assente em três passos principais:

- 1- Pré-tratamento das amostras;
- 2- Análise da amostra
- 3- Resultados

### 3.2.3.1.1 Pré-tratamento das amostras

Para o pré-tratamento das amostras, os tubos onde estas serão colocadas são colocados de um dia para o outro a 350°C e na presença de azoto, que é admitido através de um dispensador de gás.

Para cada análise São pesadas 0,3 g do catalisador ou aditivo que se pretende analisar, sendo estes colocados nos tubos de ensaio e permanecendo durante 2 horas a 350°C na presença de vácuo, de modo a que todas as impurezas adsorvidas na amostra sejam eliminadas determinando-se deste modo a massa de sólido limpo, em relação a qual serão expressas as quantidades adsorvidas.

As massas de catalisador são pesadas após tratamento-térmico determinando-se deste modo a massa de sólido limpo.

É de notar que é utilizado azoto como gás, uma vez que este é de fácil obtenção no estado puro e porque apresenta uma alta interação com a grande maioria dos sólidos.

### 3.2.3.1.2 Análise das amostras

Após a desgaseificação das amostras, isto é, remoção de vapores e gases existentes na superfície do catalisador que são tomados como impurezas ,segue-se a análise das mesmas. Para tal, recorre-se ao equipamento Germini 2360. O equipamento é fechado por duas portas de plástico e no seu interior existem duas posições onde se colocam os tubos de ensaio, um que funciona como referência e que não se altera e o outro que corresponde ao tubo com a amostra de catalisador que se pretende analisar. O tubo de referência permite o cálculo do volume morto existente no tubo que contém a amostra por comparação. O aparelho contém ainda um *Dewar* onde se coloca o azoto líquido à temperatura de 77,4K, sua temperatura de ebulição. Este *Dewar* durante a análise sobe até aos tubos de ensaio e permite desta forma a adsorção do gás por parte dos catalisador. Durante a adsorção do azoto é medido o volume de gás adsorvido para valores crescentes de pressão relativa (pressão /pressão de vapor do gás). Os dados obtidos são compilados no computador através do programa, Germini 2360.

### 3.2.3.1.3 Resultados

Com os valores obtidos, são calculadas as áreas superficiais específicas através da isotérmica BET, dada pela seguinte expressão:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

**Equação 1**

Onde,

$V_a$  é o volume de gás adsorvido à pressão P;

$P_0$  é a pressão de saturação do gás;

$V_m$  é o volume da monocamada;

c é uma constante;

Com os valores de pressão relativa e os valores de gás adsorvido obtidos do Germini, determina-se o declive e a ordenada da origem da istoérmica de BET, que nos permite determinar o volume da monocamada e o valor da constante c. Sabendo o volume da monocamada é então possível determinar o valor da área superficial específica, que é dada por:

$$S_{BET} = \frac{V_m \sigma N_A}{m V_0}$$

**Equação 2**

Onde ,

$V_0$  é o volume molar do gás;

$m$  é a massa de adsorvato;

$\sigma$  é a área efetiva ocupada por uma molécula de adsorvato;

$N_A$  é o número de Avogadro;

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco.*

## 4 Resultados

### 4.1 Análise da atividade do catalisador de equilíbrio e catalisador fresco provenientes da refinaria

Com o objetivo de simular a nível laboratorial as condições operatórias da unidade industrial, para posterior otimização das mesmas e maximização da produção de propileno, começou por testar-se a atividade do catalisador de equilíbrio utilizado na refinaria, servindo os rendimentos dos produtos obtidos como referência para determinação do catalisador em estudo que melhor os traduz.

O catalisador fresco, administrado ao regenerador da unidade, foi desativado na unidade piloto *streamer*, sob as condições de 5 horas, 815 °C e 100% vapor de água, uma vez que se o catalisador fosse testado na unidade piloto MAT, sem sofrer qualquer desativação, a sua atividade seria muito elevada o que conduziria a uma taxa elevada de reações secundárias, e consequentemente grandes produções de coque, o que comprometeria o rendimento nos restantes produtos. Para além de que o rendimento e a conversão obtidos para o catalisador fresco sem desativação nunca corresponderiam à realidade, visto que este já é administrado ao regenerador para evitar que contate com a carga num estado demasiado ativo, pelos problemas acima referidos. A comparação entre estes dois catalisadores serve como base para a definição das restantes condições do programa de desativações.

Desta forma, verificou-se que para o catalisador fresco desativado 5h a 815 °C e na presença de 100% vapor, condições mínimas para a qual se verifica desativação hidrotérmica neste catalisador, que o rendimento em gasolina, LCO e HCO era bastante semelhante ao rendimento obtido para o catalisador de equilíbrio. Contudo, no que diz respeito ao conteúdo em olefinas leves obtido para o catalisador fresco, este é bastante superior ao obtido pelo de equilíbrio. As **figuras 20, 21, 22 e 23**, apresentam respetivamente os rendimentos obtidos para cada um dos produtos referidos em função da conversão.

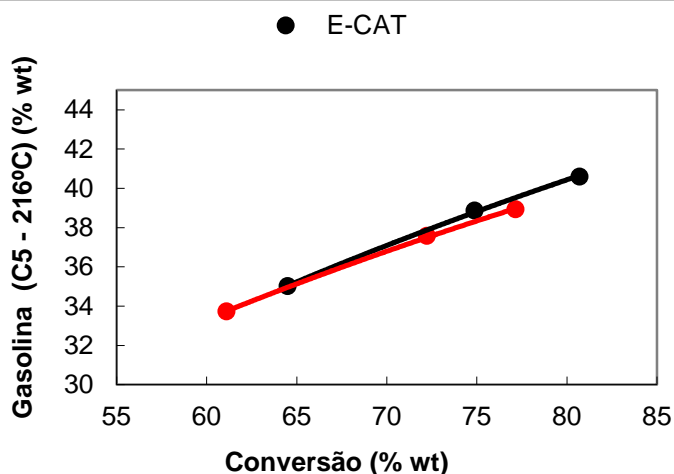


Figura 20- Rendimento em gasolina em função da conversão.

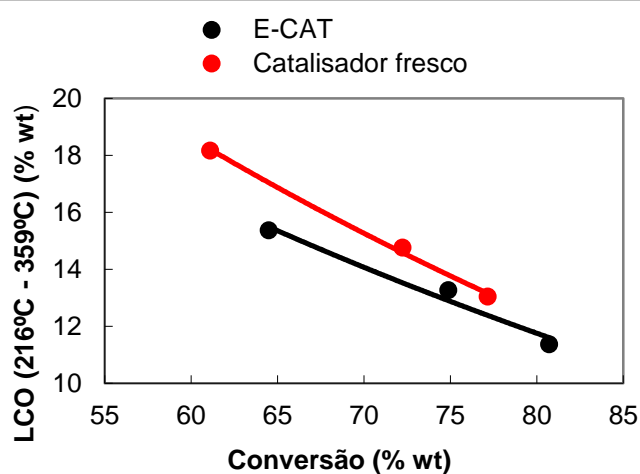


Figura 21- Rendimento em LCO em função da conversão.

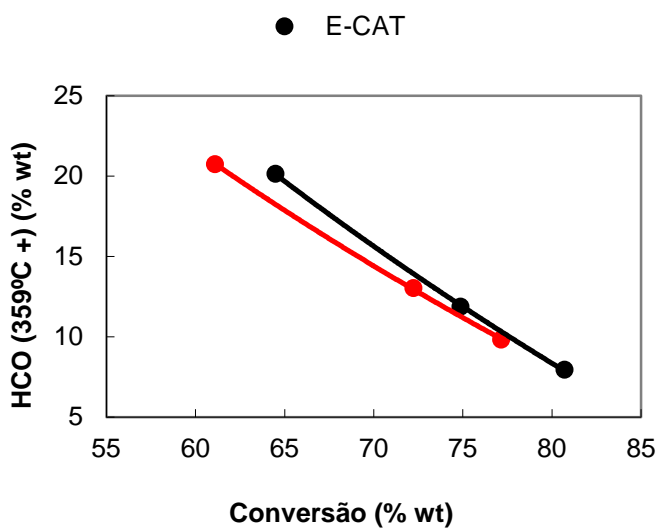


Figura 22- Rendimento em HCO em função da conversão.

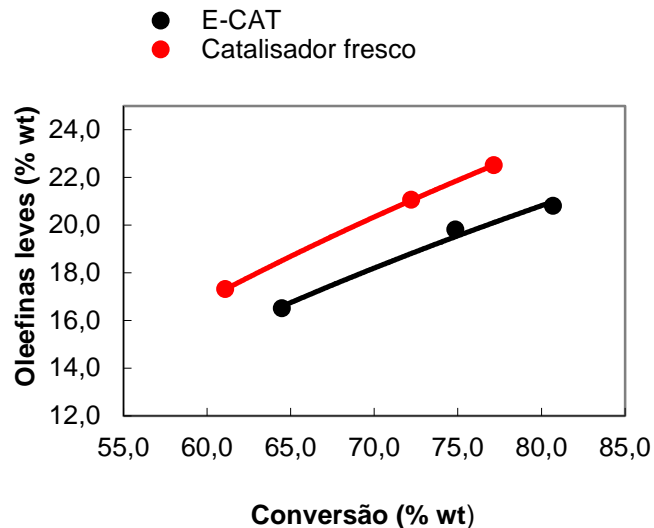


Figura 23- Rendimento em olefinas leves em função da conversão.

Para uma conversão de 70%, conversão média da refinaria cujos catalisadores foram testados, verificam-se os seguintes rendimentos para os produtos anteriormente referidos.

Tabela 6-Rendimentos obtidos para gasolina, LCO, HCO e olefinas para uma conversão de 70%.

(%peso)	Catalisador de equilíbrio	Catalisador fresco (5h, 815C, 100%vapor de água)
<b>Gasolina</b>	37,1	36,8
<b>LCO</b>	14,1	14,3
<b>HCO</b>	15,9	14,9
<b>Olefinas leves</b>	18,2	20,3

Da análise dos resultados para uma conversão constante verifica-se que tanto para a gasolina como para o LCO e HCO a diferença entre os rendimentos obtidos para o catalisador fresco e para o catalisador de equilíbrio detém um valor máximo de 1%, sendo a diferença para o rendimento em gasolina de apenas 0,3 %, o que não se verifica para os rendimentos em olefinas leves, que no catalisador fresco atingem valores cerca de 2,1% acima do rendimento obtido pelo E-cat. Assim, verifica-se a necessidade de continuar desativando o aditivo existente na composição do catalisador de FCC que é responsável pela seletividade em olefinas. O mesmo não se passa em relação ao catalisador base (zeólito Y+ matriz) , uma vez que o rendimento nos restantes produtos já se encontra alcançado para a desativação de 5 horas, 815 °C e 100% vapor. Isto é, uma vez que os rendimentos em gasolina, LCO e HCO já são próximos dos rendimentos do catalisador de equilíbrio



para esta primeira desativação, caso se continuasse a desativar o catalisador total, estes rendimentos iriam diminuir, pelo que se desenvolverá simplesmente um programa de desativações para o aditivo ZSM-5, cujas condições de equilíbrio ainda não foram atingidas.

## 4.2 Análise da influência dos parâmetros de desativação do aditivo ZSM-5 na atividade do catalisador

Uma vez que os rendimentos em gasolina, LCO e HCO, já se encontram atingidos para uma desativação do catalisador de 5 horas, todos os testes na unidade MAT resultam agora de uma mistura do catalisador base, desativado apenas 5 horas, 815°C e na presença de 100% vapor, com 13% do aditivo ZSM-5 desativado a diferentes condições (5h, 15h,30h,50,75h,100h; 815 °C; 100% vapor). É de notar, que foi novamente efetuada a desativação do aditivo a 5 horas, contudo neste caso o aditivo é desativado separadamente do catalisador base, ficando este sujeito a condições mais severas de desativação.

No que diz respeito aos aditivos desativados, antes de adicionados na percentagem devida ao catalisador base, começou por calcular-se com recurso ao teste de adsorção com azoto, a área da superfície total do aditivo e da sua superfície zeólita, um vez que estas se tratam de bons indicadores do grau de desativação em catalisadores. A **Tabela 7** apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 7-** Área da superfície total e da superfície zeólita dos aditivos desativados.

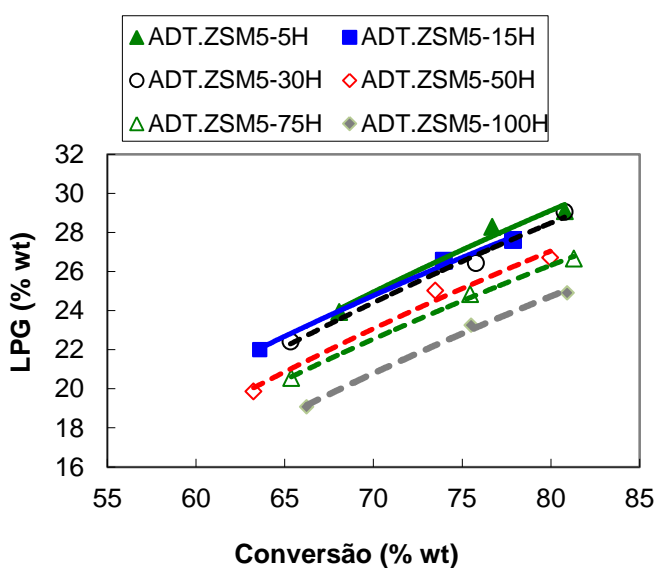
	Área superficial total (m <sup>2</sup> /g)	Área superficial do zeólito (m <sup>2</sup> /g)
Aditivo ZSM-5 <b>(5h, 815°C, 100%vapor)</b>	120	86
Aditivo ZSM-5 <b>(15h, 815°C, 100%vapor)</b>	120	69
Aditivo ZSM-5 <b>(30h, 815°C, 100%vapor)</b>	116	56
Aditivo ZSM-5 <b>(50h, 815°C, 100%vapor)</b>	115	50
Aditivo ZSM-5 <b>(75h, 815°C, 100%vapor)</b>	114	46
Aditivo ZSM-5 <b>(100h, 815°C, 100%vapor)</b>	109	40

Da análise dos resultados obtidos para as áreas de cada aditivo, verifica-se que quanto maior o tempo de exposição do aditivo às condições de desativação menor é a sua área superficial, o que confirma que estes estão efetivamente a ser desativados hidrotermicamente. É de notar que para

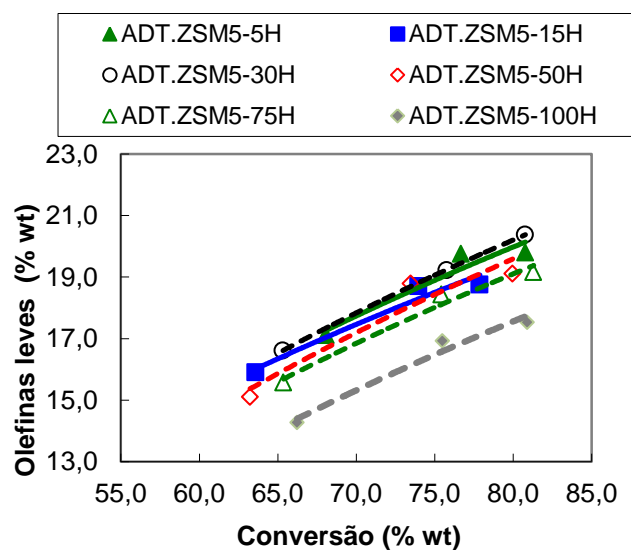
uma desativação de 100 horas a área da superfície do zeólito já apresenta metade do valor de área da área que apresentava para a primeira desativação. Desta forma, quanto mais severas são as condições de desativação, maior é a destruição da sua estrutura zeólita o que leva a uma redução do número de centros ativos disponíveis para o *cracking* seletivo, o que se refletirá no rendimento dos produtos.

Efetuada o cálculo das áreas superficiais para cada aditivo e confirmado o facto de que estes sofreram desativação hidrotérmica, por redução da sua área superficial, testou-se a atividade catalítica dos catalisadores com diferentes graus de desativação. Verificou-se que para um aumento da severidade das condições de desativação havia uma diminuição do rendimento em LPG e olefinas leves, mais especificamente em propileno e butenos. Esta diminuição deve-se à diminuição do número de centros ativos existentes na superfície do aditivo ZSM-5 e que é responsável pelo *cracking* de moléculas maiores em olefinas mais leves. Por sua vez, o rendimento em gasolina aumenta com o aumento do tempo a que o catalisador está exposto à desativação, pois com a redução da área específica do zeólito, há uma redução do *cracking* das olefinas da gama da gasolina em olefinas mais leves, nomeadamente propileno e buteno, o que resulta no aumento do rendimento em gasolina e consequentemente na redução em LPG, como já referido. O RON e o MON da gasolina apresentam também eles uma diminuição para os catalisadores cujos aditivos apresentam maior desativação, pois o *cracking* de componentes da gasolina com cadeias lineares em componentes mais ramificados diminui. Verifica-se que apesar de existir um aumento do rendimento em gasolina, essa é de menor qualidade pois o índice de octana é inferior.

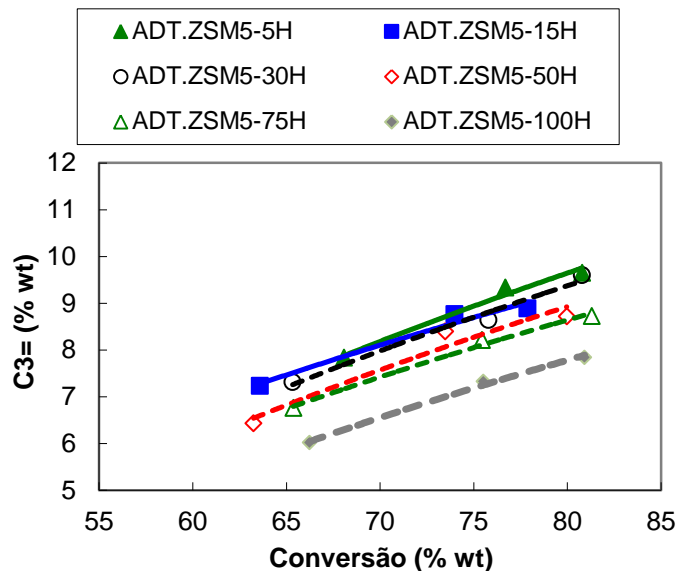
No que diz respeito ao gás seco, apesar de este diminuir também com a severidade das condições de desativação, essa redução é pouco significativa quando comparada com outros produtos, como é o caso do rendimento em LPG. Verifica-se ainda que para desativações de 30, 50 e 75 horas os valores obtidos são quase coincidentes. As figuras seguintes apresentam os rendimentos dos produtos acima referidos em função da conversão para todos os catalisadores testados.



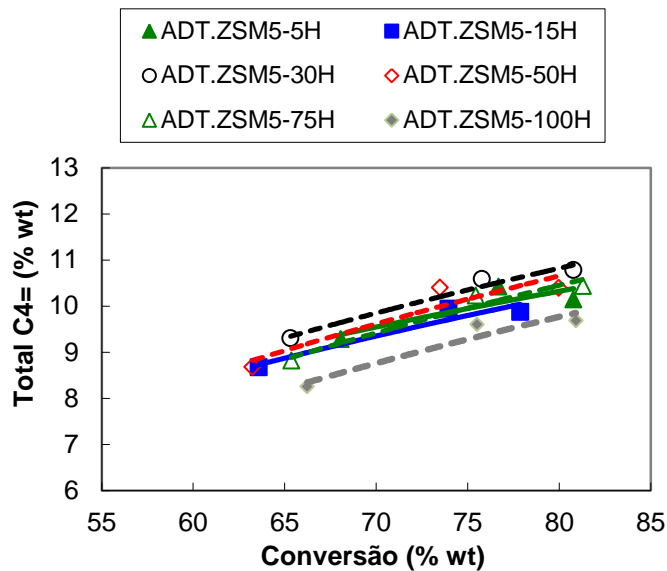
**Figura 24**-Rendimento em LPG em função da conversão para os catalisadores desativados a diferentes condições.



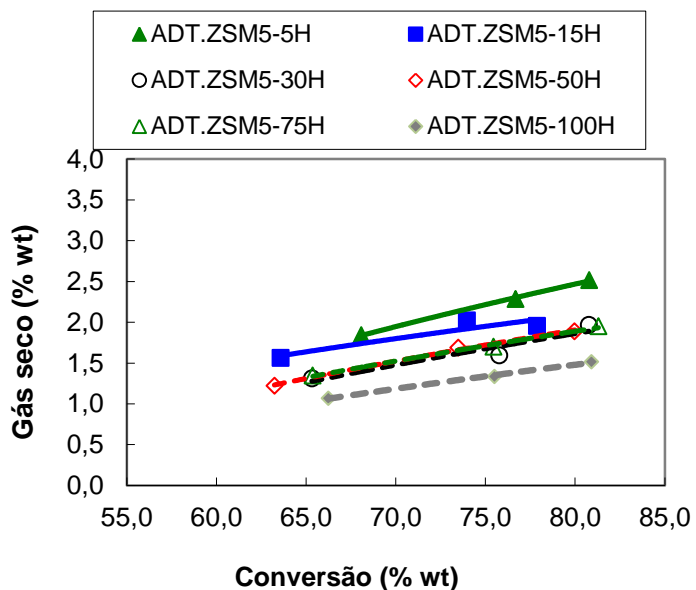
**Figura 25**-Rendimento em olefinas leves em função da conversão para os catalisadores desativados a diferentes condições



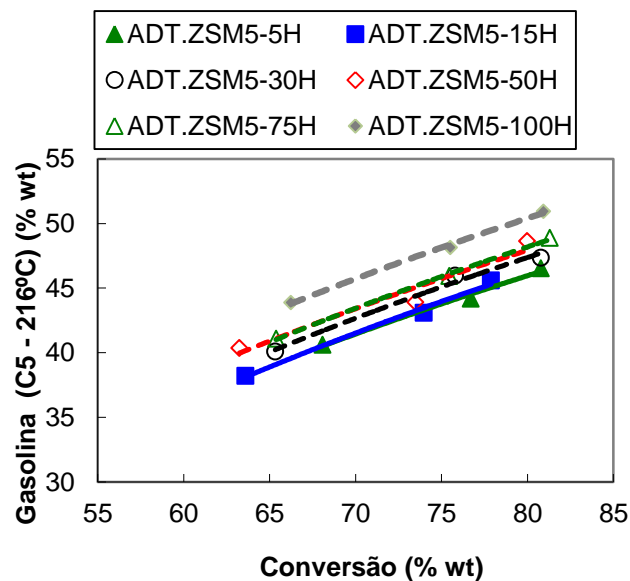
**Figura 26-**Rendimento em propileno em função da conversão para os catalisadores desativados em diferentes condições.



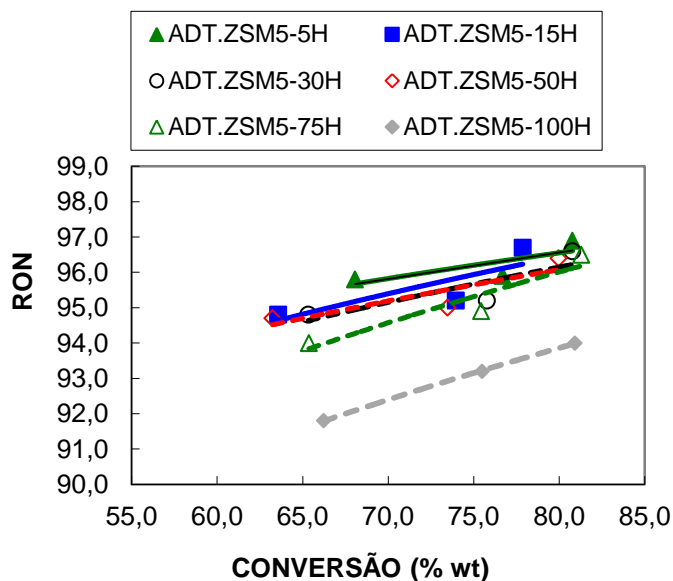
**Figura 27-**Rendimento em butenos em função da conversão para os catalisadores desativados em diferentes condições.



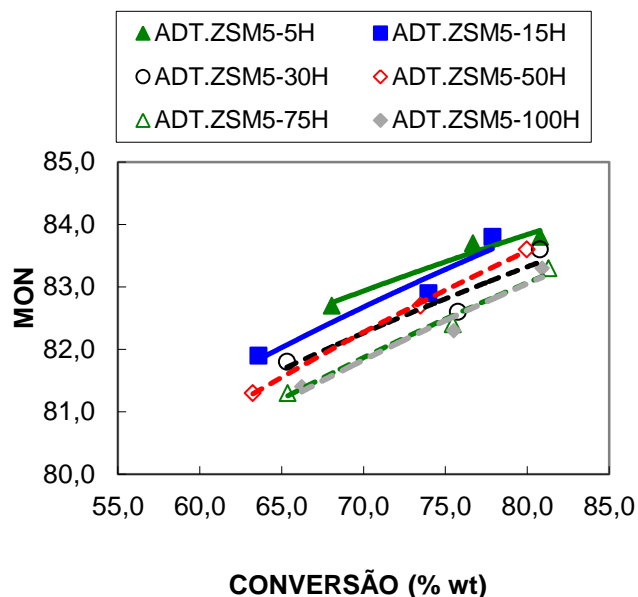
**Figura 28-**Rendimento em gás seco em função da conversão para os catalisadores desativados em diferentes condições.



**Figura 29-**Rendimento em gasolina em função da conversão para os catalisadores desativados em diferentes condições.



**Figura 30-** RON em função da conversão para os catalisadores desativados em diferentes condições.



**Figura 31-** MON em função da conversão para os catalisadores desativados em diferentes condições.

Para uma conversão de 70%, obtêm-se os seguintes rendimentos para os produtos principais bem como os valores de RON e MON da gasolina obtida.

**Tabela 8-** Deltas do rendimento obtido para os produtos em estudo para diferentes condições de desativação dos aditivos para uma conversão de 70%.

	ADT.ZMS-5 (%peso)	ADT.ZMS-5 (%peso)	ADT.ZMS-5 (%peso)	ADT.ZMS-5 (%peso)	ADT.ZMS-5 (%peso)	ADT.ZMS-5 (%peso)
	5h, 815°C 100% vapor	15h, 815°C 100% vapor	30h, 815°C 100% vapor	50h, 815°C 100% vapor	75h, 815°C 100% vapor	100h, 815°C 100% vapor
<b>LPG</b>	25,0	-0,20	-0,60	-1,90	-2,50	-4,20
<b>Olefinas leves</b>	17,7	-0,20	+0,10	-0,50	-0,90	-2,38
<b>Propileno</b>	8,19	-0,08	-0,21	-0,61	-0,77	-1,63
<b>Butenos</b>	9,50	-0,10	+0,40	+0,10	-0,10	-0,70
<b>Gasolina</b>	41,4	+0,10	+1,30	+2,00	+2,00	+4,30
<b>RON</b>	95,8	-0,40	-0,40	-0,60	-1,20	-3,40
<b>MON</b>	82,9	-0,20	-0,60	-0,60	-1,00	-1,10

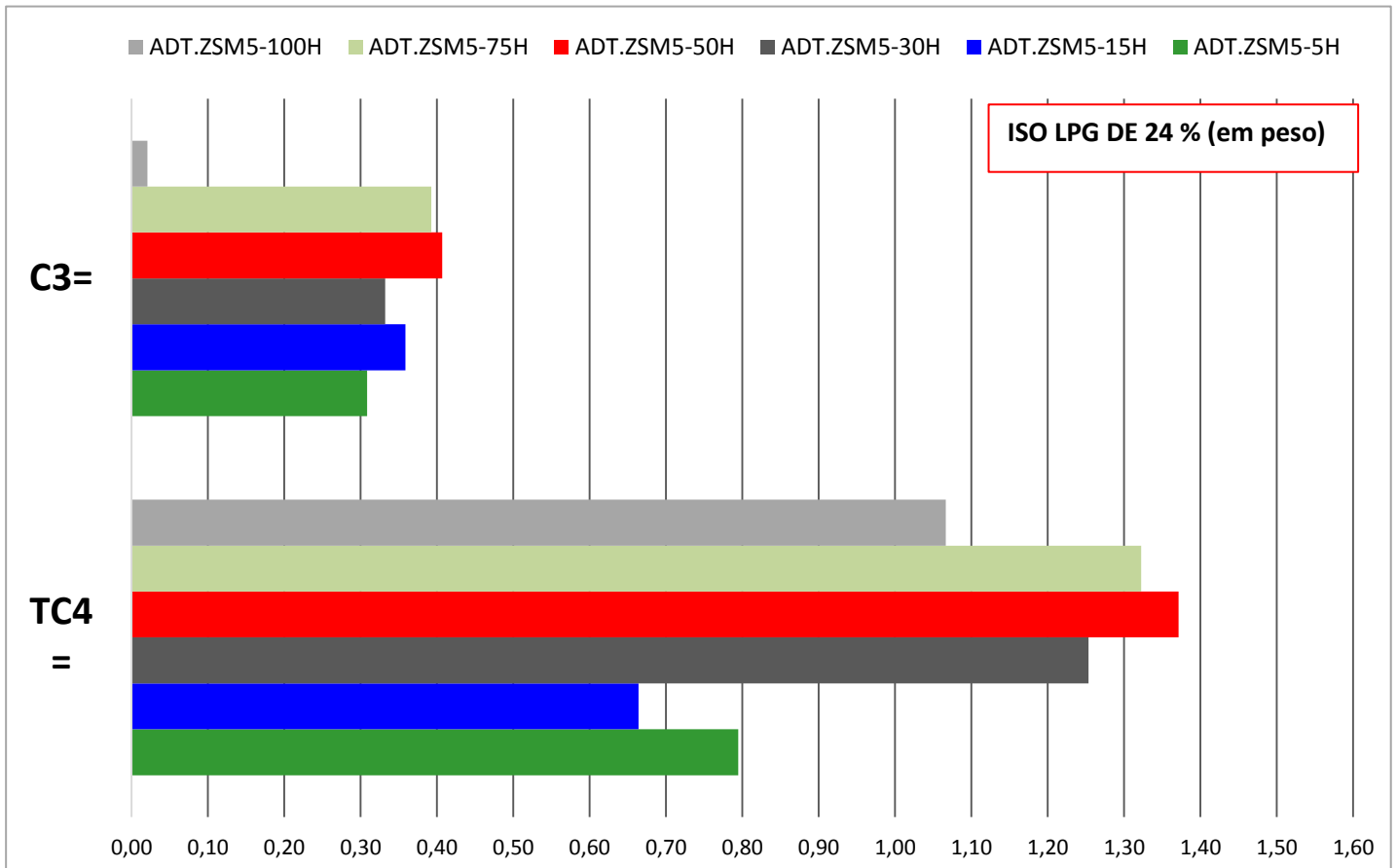
Para uma conversão constante o rendimento de LPG apresenta uma redução de 4,2% quando comparado de uma desativação de 5 horas para uma desativação de 100 hora, enquanto o rendimento em gasolina aumenta nessa proporção também, o que nos remete para o referido anteriormente. Isto é, uma diminuição da área superficial do zeólito reduz o *cracking* de olefinas existentes na gama da gasolina, o que se traduz no aumento do seu rendimento com a diminuição da área superficial e uma diminuição do rendimento de olefinas C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub>. Verifica-se que a diminuição propileno é mais acentuada do que no caso dos butenos, verificando-se no total uma diminuição de 2,4 % no rendimento destas olefinas para uma desativação de 100 horas. O MON e o RON apresentam uma baixa de 3,40 e 1,10 pontos respetivamente, da desativação de 5h para a desativação mais extrema. A diminuição tanto no valor do RON quer do MON encontra-se relacionada com a diminuição do conteúdo em olefinas leves nos produtos do *cracking*.

### **4.3 Determinação das condições de desativação do catalisador que melhor simulam os rendimentos industriais**

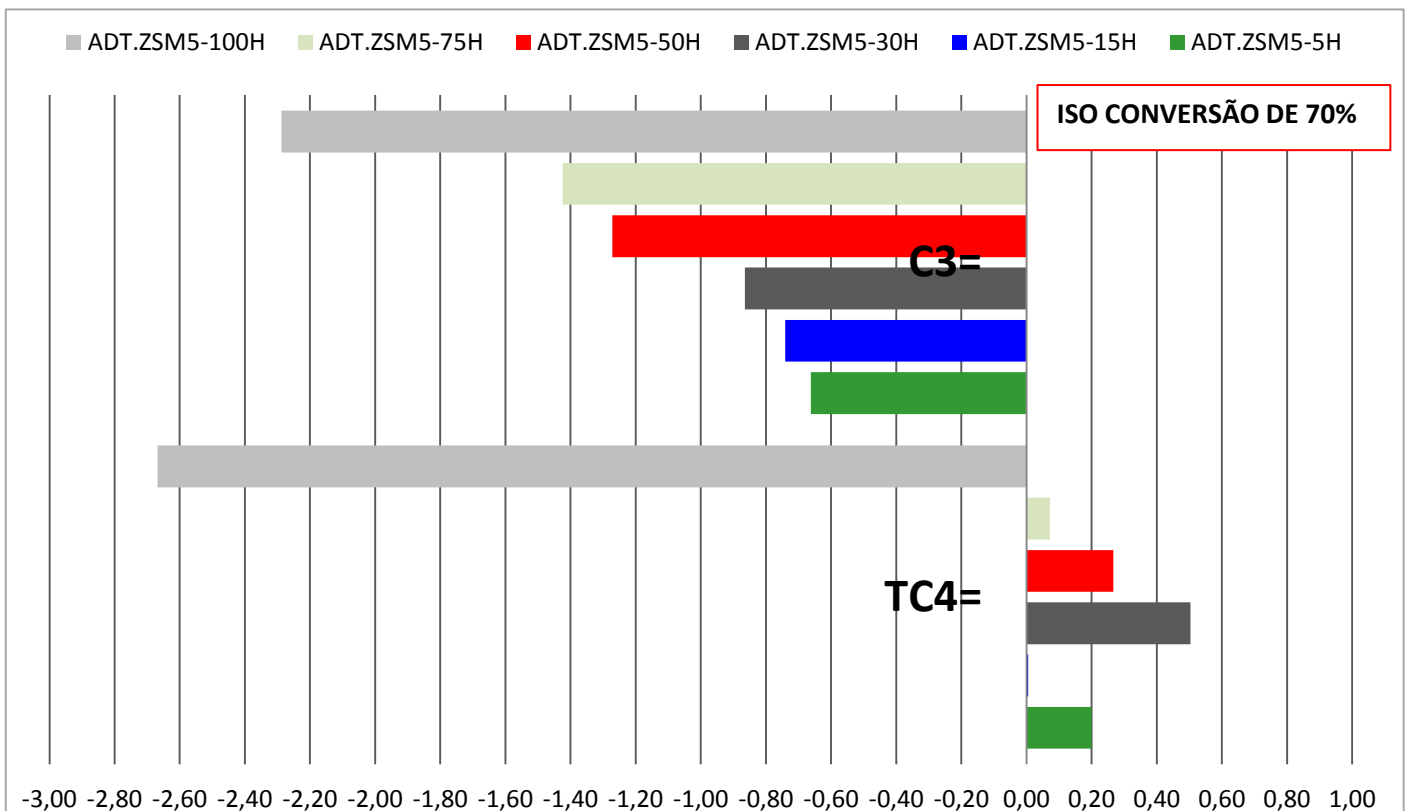
Uma vez que um dos objetivos deste trabalho é a seleção do catalisador que melhor simula as condições industriais, para que seja possível no futuro aumentar a produção de propileno na unidade FCC através da alteração de determinadas variáveis cuja influência é previamente avaliada a nível laboratorial, serão neste caso comparados os rendimentos obtidos em olefinas leves para cada catalisador com os rendimentos obtidos para o catalisador de equilíbrio da unidade FCC da refinaria de Huelva do dia 4 de Dezembro de 2015.

Foram analisados os rendimentos em propileno e butenos obtidos para as diferentes condições de desativação para uma conversão constante de 70%, sendo que também foram analisados os rendimentos em C<sub>3=</sub> e C<sub>4=</sub> para um rendimento em LPG constante de 24 (% em peso) e uma razão catalisador/ carga contante de 5,0.

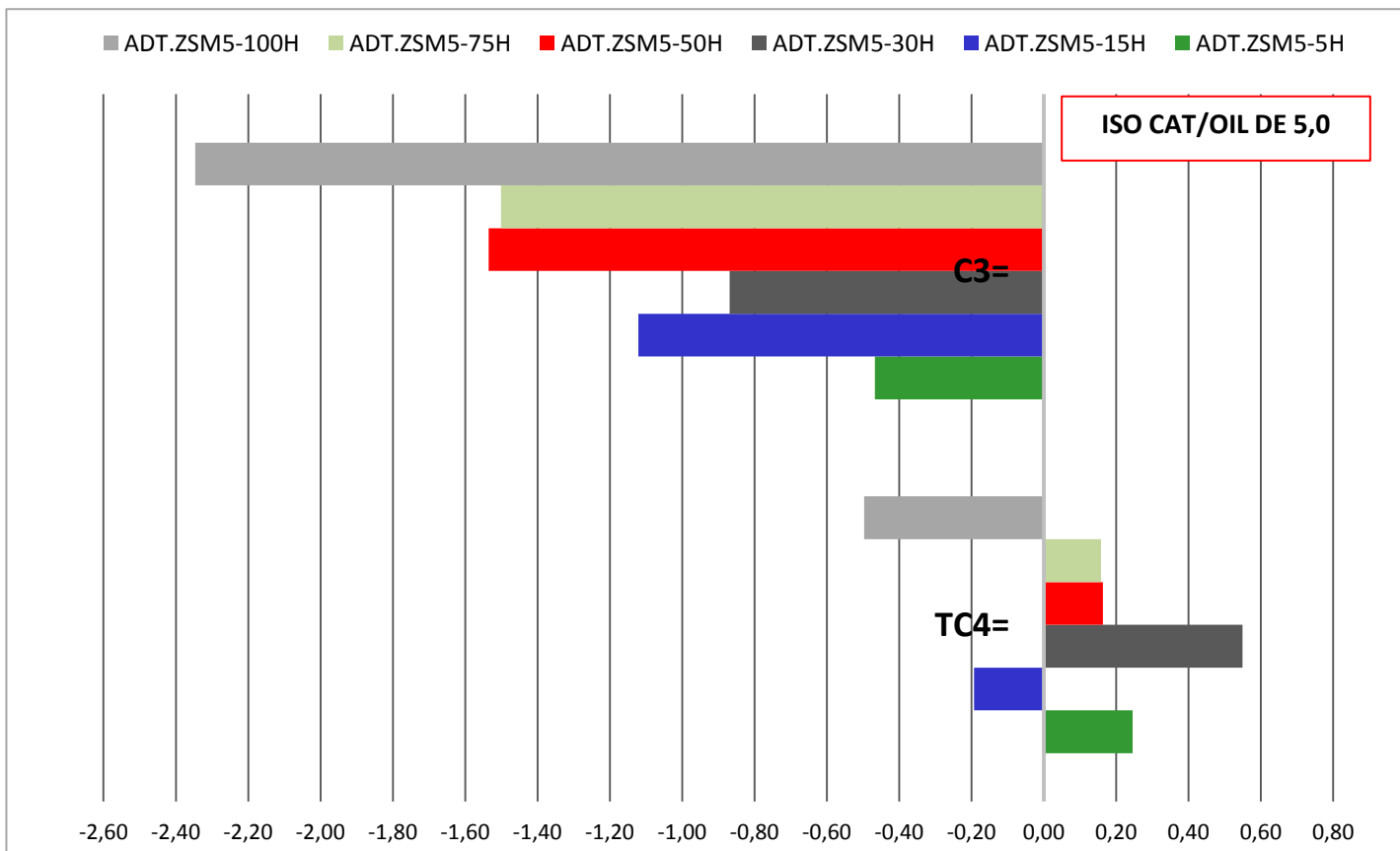
As figuras seguintes apresentam os deltas entre os rendimentos de propileno e butenos para os diferentes catalisadores quando comparados com o catalisador de equilíbrio.



**Figura 32-** Deltas dos rendimentos em propileno e butenos dos catalisadores com aditivo ZSM-5 desativado a diferentes condições em relação aos rendimentos dos mesmos para o E-cat, para um rendimento em LPG constante de 24%.



**Figura 33-** Deltas dos rendimentos em propileno e butenos dos catalisadores com aditivo ZSM-5 desativado a diferentes condições em relação aos rendimentos dos mesmos para o E-cat, para uma conversão constante de 70%.



**Figura 34-** Deltas dos rendimentos em propileno e butenos dos catalisadores com aditivo ZSM-5 desativado a diferentes condições em relação aos rendimentos dos mesmos para o E-cat, para uma razão catalisador/carga de 5,0.

A **Figura 32**, apresenta os resultados obtidos para o rendimento em propileno e butenos para um rendimento em LPG contante e de 24% em peso. Sabendo que para um valor fixo de LPG a composição deste não é afetada pelas desativações que o catalisador sofre. Isto é, para valores de LPG constante o valor de propileno e butenos não tem de diminuir com o tempo de desativação, uma vez que o rendimento em LPG, esse sim, é dependente da acidez do zeólito ZSM-5. Como visto anteriormente, quanto mais desativado o aditivo menor a quantidade de olefinas leves e consequentemente de LPG. Verifica-se então da análise do gráfico de barras obtido, que os rendimentos no que diz respeito ao propileno são mais próximos dos rendimentos obtidos para o catalisador de equilíbrio do que os rendimentos obtidos para os butenos, verificando-se apenas diferenças entre os 0% e 0,4% para os primeiros e diferenças entre 0,6% e 1,4% para os segundos.

Para uma conversão constante de 70% (**Figura 33**) constata-se que o rendimento em propileno para todas as desativações efetuadas é inferior ao rendimento em propileno obtido para o catalisador de equilíbrio, levando a crer que o E-cat fornecido pela refinaria de Huelva a 4 de Dezembro de 2015 se encontraria bastante mais ativo que o suposto, resultado da possível adição de catalisador fresco ao regenerador para compensar as perdas de atividade do E-cat ao longo do processo. Seria esperado selecionar o catalisador cuja desativação melhor traduzisse o comportamento do E-cat mas uma vez que este se encontra demasiado ativo, podendo promover reações secundárias ao processo principal, seria razoável estudar o comportamento de catalisadores de equilíbrio da unidade referentes a outra data. Contudo, verifica-se que quanto maior o tempo de

desativação menor a quantidade de propileno produzida e maior o déficit entre catalisador com aditivo desativado e E-cat. Verificam-se variações de 0,6 % a 2,6% nos rendimentos em propileno quando comparados com o catalisador de equilíbrio. Quanto aos rendimentos em butenos verificam-se variações de menor valor, variando estas entre os 0% e 2,6%, sendo que para as desativações até 75h, estes deltas são bastante pequenos e próximos de zero. O catalisador desativado 15 horas apresenta mesmo um rendimento igual ao do catalisador de equilíbrio.

Para uma razão catalisador/ carga constante de 5,0 (**Figura 34**), verifica-se também para todos os catalisadores desativados rendimentos em butenos inferiores aos do catalisador de equilíbrio, o que nos remete para a situação anteriormente referida, isto é, o facto de o E-cat se encontrar bastante ativo. No que diz respeito aos butenos, as variações verificadas em relação ao E-cat são diminutas quando comparadas com o propileno, que de tão pequenas que são podem apenas estar associadas a erro experimentais, não só da óptica do executando, uma vez que nem sempre é o mesmo profissional que se responsabiliza pela preparação e montagem e limpeza dos reatores, onde uma pequena obstrução na zona de saída do reator pode afetar a quantidade de produto obtidas, bem como a existência de vestígios de catalisador antigos pode afetar os rendimentos em produtos. Também problemas associados à manutenção das condições operatórias contantes podem contribuir para essas pequenas variações nos resultados, visto que nem sempre é possível manter constante a temperatura do reator, temperatura e quantidade de carga de alimentação e pressão do reator.

É de notar que seria importante seleccionar as condições de desativação que melhor traduzem as condições experimentais mas seria mais prudente repetir o teste MAT para catalisadores de equilíbrio da unidade referentes a outras datas, uma vez que os valores em propileno se encontram bastante mais elevados que os restantes.

Para nos certificarmos de que o E-cat estaria demasiado ativo, foram comparados testes na unidade MAT para condições standard (cat/oil de 4,5, temperatura de reação de 450°C, temperatura de regeneração de 460°C e TOS de 30s), efetuados regularmente para manter a refinaria informada das suas condições e verificou-se que os catalisadores tanto da semana anterior como da semana antes a 4 de Dezembro de 2015, apresentavam rendimentos cerca de 1% (em peso) abaixo do rendimento em propileno para o E-cat do estudo. Os valores eram de 12,3%, 12,4% e 13,22% para semana antes, depois e E-cat do estudo respetivamente.



## 5 Conclusão

O aumento da procura da matéria-prima propileno no mercado mundial levou à necessidade de aumentar a sua produção recorrendo para tal à tecnologia de FCC, uma vez que o processo principal utilizado para produção do mesmo não apresentava capacidade para satisfazer todo o défice que poderia existir sendo esta tomada como a alternativa mais viável para combater o défice.

O processo de FCC, como foi referido anteriormente, é um processo flexível de conversão de frações pesadas de hidrocarbonetos em produtos mais leves e de maior valor acrescentado, que permite através da alteração de variáveis operatórias direcionar o perfil de rendimentos da unidade para uma maior adequação à procura. Assim surgiu a necessidade de simular a nível laboratorial as condições operatórias da unidade de FCC da Refinaria de Huelva, para posterior aumento da produção do propileno. Desta forma, foi estudada a influência das condições de desativação nos catalisadores utilizados na unidade, mais especificamente no aditivo ZSM-5, responsável pela seletividade em olefinas leves.

Avaliou-se numa primeira fase o efeito da desativação hidrotérmica no catalisador fresco da unidade industrial, verificando-se que o rendimento para os produtos principais, gasolina LCO e HCO se assemelhavam bastante aos rendimentos dos mesmos apresentados para o E-cat. Contudo, o mesmo não se verificava para as olefinas leves, cujos rendimentos eram superiores para o catalisador fresco, o que nos remete para a necessidade de condições mais severas de desativação para o aditivo ZSM-5 que é responsável pelo rendimento olefinas leves.

Estou-se então posteriormente a influência do tempo de desativação do aditivo ZSM-5 e a forma como este se traduzia no rendimentos dos produtos, verificando-se que quanto maior o tempo de desativação do aditivo, menor a quantidade de propileno e butenos produzidos. Sendo que para uma conversão contante de 70% da unidade, o rendimento em propileno e o rendimento em butenos sofriam um decréscimo de 1,63 % e 0,70 % respetivamente, quando comparados os tempos de desativação extremos. Contudo, o aumento do tempo de desativação do zeólito traduzia-se num aumento no rendimento em gasolina, uma vez que com a diminuição da área superficial do zeólito ZSM-5, o *cracking* seletivo das olefinas mais pesadas da gama da gasolina diminuía, o que se conduzia a num aumento do rendimento em gasolina e conseqüentemente numa diminuição do rendimento em LPG. Desta forma, a baixa no rendimento em LPG é compensada no rendimento em gasolina, uma vez que variam na mesma proporção. Contudo, apesar de haver uma maior quantidade gasolina produzida esta apresenta uma menor qualidade, facto confirmado pelos valores apresentados para o RON e MON, que indicam um decréscimo com o aumento da severidade das condições de desativação do aditivo.

Verificou-se ainda por comparação com o catalisador de equilíbrio da unidade que a composição do LPG não era dependente do grau de desativação do catalisador, sendo apenas o seu rendimento afetado por este. Já para uma conversão de 70% e para uma razão catalisador/carga de 5,0 observou-se que todos os catalisadores apresentavam menor quantidade de propileno que o E-cat, pelo que se deduziu que o catalisador de equilíbrio se encontraria demasiado ativo, tendo sido resultado de adição de catalisador fresco à unidade nesse dia, o que levou a uma maior acidez do catalisador e conseqüentemente maiores rendimentos em olefinas leves. Desta forma, foi impossível selecionar as melhores condições de desativação, pelo que seria prudente repetir o teste da atividade de catalisadores de equilíbrio para outras datas.

## 6 Etapas de desenvolvimento futuras

Com o objetivo de desenvolver um processo de desativação de catalisadores bi-zeólíticos empregues no processo FCC de modo a simular da forma mais fidedigna possível as condições de operação real, foi primeiramente estudada a influência do tempo de desativação do aditivo ZSM-5 na atividade do catalisador, cujos resultados foram apresentados. Contudo, o projeto não termina por aqui tendo como etapas futuras o estudo do efeito de outras variáveis sobre a atividade do catalisador. Isto é, numa próxima etapa será estudada a influência da temperatura de desativação sobre a atividade do catalisador. Os resultados obtidos serão analisados com o mesmo fim que os analisados para a influência do tempo de desativação. Após seleção dos catalisadores que melhor traduzem as condições da unidade FCC da refinaria de Huelva, mais concretamente o rendimento em olefinas ligeiras do catalisador de equilíbrio da unidade, serão estudados numa unidade de DCR (Davison Circulating Riser). Para testar a atividade dos catalisadores numa unidade piloto DCR, que consiste numa unidade de leito fluidizado, que permite a circulação do catalisador e opera em regime adiabático na zona do reator, sendo neste caso necessários 5 kg de catalisador desativado. Os catalisadores são tal como para o caso do estudo em MAT desativados na unidade de *Steamer*. Para o estudo em DCR a base é desativada a 5 horas, 815°C e 100% vapor de água, enquanto os aditivos só serão desativados nas condições que os testes MAT ditaram como mais favoráveis, para além de ser testado o catalisador de equilíbrio e o catalisador fresco desativado nas mesmas condições que anteriormente pelo MAT. No final, é elegido o catalisador que melhor simula os rendimentos industriais.

Para completar este estudo, será ainda estudada a influência dos metais, como níquel e vanádio, no catalisador de FCC, recorrendo-se para tal a uma unidade de CPS (Cyclic Propylene Steam Deactivation), que tem como objetivo prepara os catalisadores para a sua posterior análise, isto é, os catalisadores são impregnados com naftenatos metálicos antes da sua desativação cíclica com vapor. É de notar que as unidades de desativação com vapor foram preparadas para desativar hidrotérmicamente os catalisadores de cracking, e simultaneamente desativar os metais depositados neste. Esta desativação implica a exposição do catalisador a corrente que contém vapor, propileno (5 % em azoto), SO<sub>2</sub> (4000 ppm no ar) e azoto. É de notar que neste caso apenas serão impregnadas as bases, pois já é sabido que os metais não influenciam a atividade das ZSM-5. No final, as amostras são testadas na DCR com o catalisador base impregnado e com as ZSM-5 desativadas no *Steamer*.

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco.*

## 7 Referências Bibliográficas

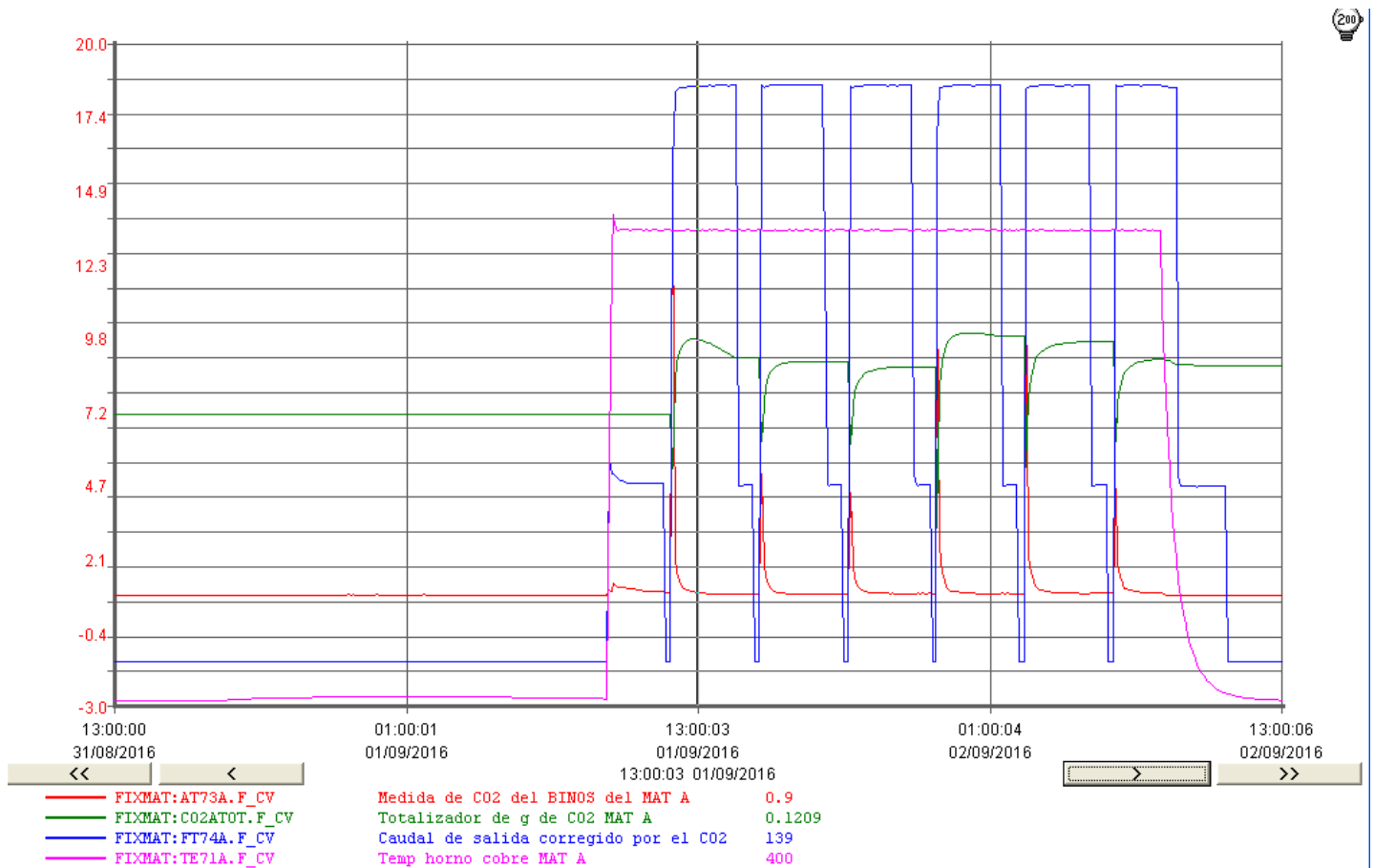
- [1] G. M. Wells, Handbook of Petrochemicals and Processes, 1991.
- [2] "IHS- Chemical Economic Handbook," [Online]. Available: <https://www.ihs.com/products/propylene-chemical-economics-handbook.html>. [Acedido em 5 Junho 2016].
- [3] [Online]. Available: <http://www.icis.com/resources/news/2007/11/06/9076456/propylene-production-and-manufacturing-process/>. [Acedido em 5 Junho 2016].
- [4] A. Aaron e M. Al-Ghrami, "Maximizing propylene production via FCC technology," 2015.
- [5] R. A. Meyers, Handbook of Petroleum Refining Process.
- [6] J. J. Mcketta, Petroleum Refining Handbook, 1979.
- [7] F. Ribeiro, "Refinação Petroquímica e Petróleos," [Online]. Available: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/disciplinas/RPP3517/2015-2016/1-semester>.
- [8] G. Davison, Guia para Craqueo Catalítico Fluidizado-parte uno, Baltimore, Maryland, 1993.
- [9] P. D. A. A. D. Neto. [Online]. Available: [http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/curso\\_refino\\_ufrn-final\\_1.pdf](http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/curso_refino_ufrn-final_1.pdf). [Acedido em 10 Junho 2016].
- [10] Leprince, Petroleum Refining- conversion process, Paris, 2001.
- [11] R. Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook, 2nd, 2000.
- [12] L. Lloyd, Handbook of Industrial Catalysts, New York, Springfield, 2011.
- [13] P. B. Venuto e E. T. H. Jr., Fluid Catalytic Cracking with zeolite catalysts, New York: 1979.
- [14] B. J. RM Butlov, "FCC process of heavy feedstock with improved of light olefins oil and gas business," 2009. [Online]. [Acedido em 20 Junho 2016].
- [15] N. S. Japtiwale, "SPENT FLUIDIZED CRACKING CATALYST (FCC)," 2009.
- [16] G. Davison, Guia para Craqueo Catalítico Fluidizado-parte dos, 1996.

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco.*

# 8 Anexos

## 8.1 Anexo 1 – Quantificação de coque

Exemplo do ficheiro obtido que permite a quantificação do coque em cada amostra. Este ficheiro é fornecido pelo programa de controlo da unidade MAT. A linha verde representa a quantidade de coque em gramas.



## 8.2 Anexo 2 – Distribuição dos pontos de ebulição- SIMDIS

Exemplo do ficheiro obtido após destilação simulada de uma das amostras líquidas.

Version 7.1.0.0

---

**SIMDIS 110300245 ASTM D 2887** 1

---

Sample name	: 50HZIPW02	Vial	: 9
Acquired on	: 8/30/2016 10:41:31 AM	Injection	: 1
Processed on	: 8/30/2016 10:51:31 AM	Sample (g)	: 0.1000
Sample type	: Sample	Solvent (g)	: 3.0000
Method name	: d2887ace	ISTD (g)	: 0.0000
Operator	:		
Sequence name	: C:\HPCHEM\2\SEQUENCE\AGO-2916.S		

Data File : AGO-2916\009F0901.D

---

**General Variables**

Used Blank	ago-2916\002f0201.d
Used BP calibrant	ncalce34\004f0301.d
Used Start elution (min)	0.080
Used End elution (min)	8.640
Total area	1487285

---

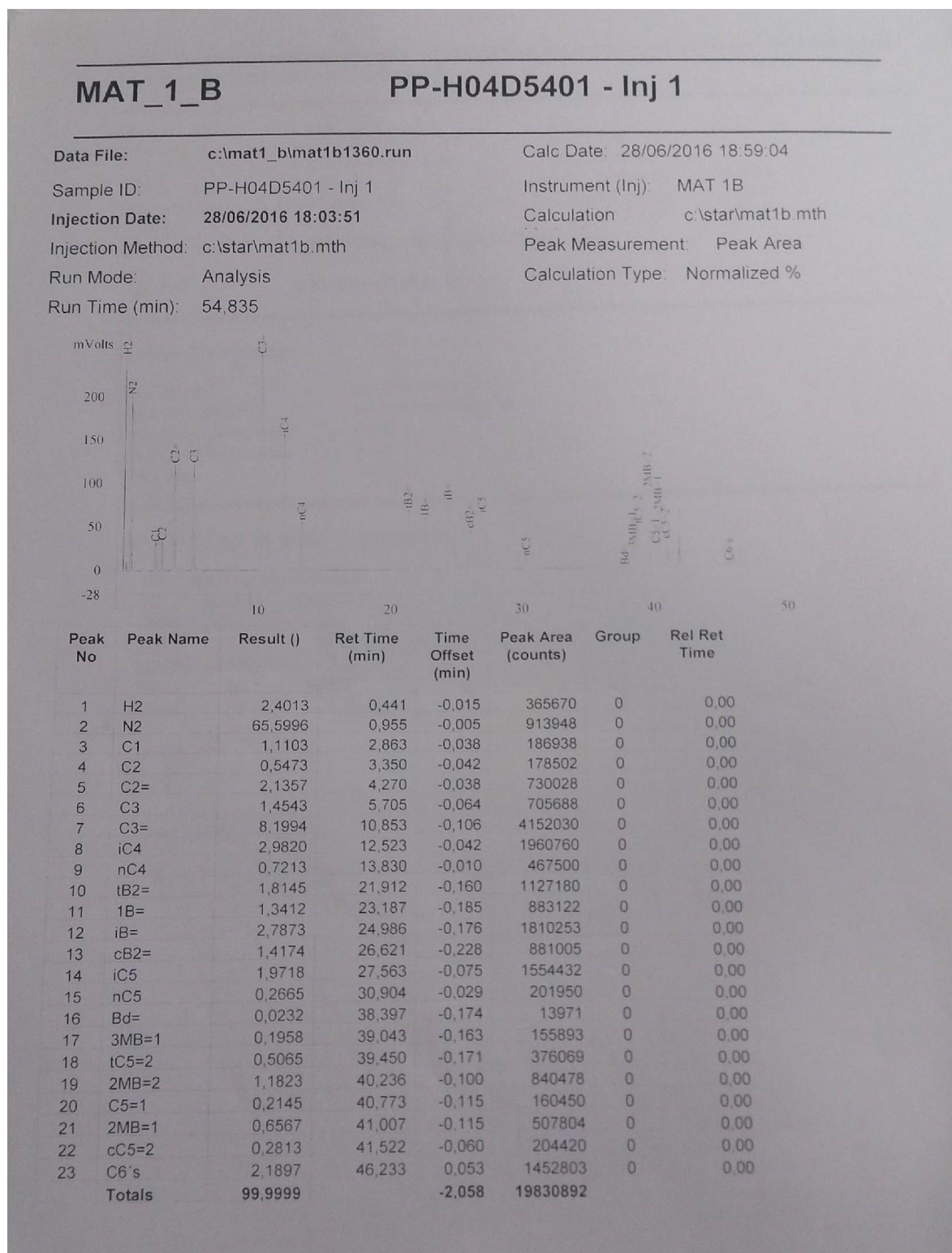
**BP Distribution table - cut points**

BP °C	Recovered mass%	Fraction mass%
130.0	20.3	20.3
210.0	51.4	31.2
220.0	53.5	2.1
350.0	80.7	27.2
360.0	82.1	1.4



## 8.3 Anexo 3 – Cromatograma

Exemplo do cromatograma obtido para os produtos gasosos gerados na reação.



## 8.4 Anexo 4- Resumen dos rendimientos dos produtos para cada catalisador/aditivo

CATALYST TEMPERATURA REACCIÓN	E-CAT 535°C			CATALISADOR FRESCO 535°C		
	CARGA HUELVA 24/12/2015			CARGA HUELVA 24/12/2015		
FEED	E-CAT			Catalisador fresco		
C/O	3,50	5,00	6,50	3,50	5,00	6,50
YIELDS (%wt)						
<b>FILA RESUMEN</b>	11	23	36	12	24	35
<b>COKE</b>	<b>2,83</b>	<b>3,50</b>	<b>4,50</b>	<b>1,91</b>	<b>2,36</b>	<b>3,06</b>
H <sub>2</sub>	0,027	0,016	0,018	0,022	0,022	0,022
C1	0,32	0,42	0,49	0,28	0,39	0,46
<b>H<sub>2</sub>/C1(MOL)</b>	<b>0,68</b>	<b>0,30</b>	<b>0,30</b>	<b>0,64</b>	<b>0,45</b>	<b>0,39</b>
C2	0,30	0,38	0,42	0,27	0,38	0,41
C2=	1,27	1,67	1,96	0,88	1,25	1,50
<b>FUEL GAS</b>	<b>1,92</b>	<b>2,48</b>	<b>2,89</b>	<b>1,45</b>	<b>2,04</b>	<b>2,39</b>
C3	1,86	2,27	2,62	1,28	1,76	1,96
<b>C3=</b>	<b>7,85</b>	<b>9,68</b>	<b>10,56</b>	<b>7,95</b>	<b>10,01</b>	<b>11,03</b>
<b>IC4</b>	<b>5,17</b>	<b>6,51</b>	<b>7,67</b>	<b>4,48</b>	<b>6,19</b>	<b>6,96</b>
NC4	1,21	1,46	1,63	0,94	1,26	1,35
2tC4=	2,13	2,50	2,53	2,36	2,80	2,92
2cC4=	1,43	1,67	1,72	1,74	2,09	2,18
<b>C4=2T+C4=2C</b>	<b>3,56</b>	<b>4,17</b>	<b>4,25</b>	<b>4,09</b>	<b>4,89</b>	<b>5,10</b>
C4=1	1,65	1,93	1,98	1,78	2,10	2,20
<b>IC4=</b>	<b>3,44</b>	<b>4,01</b>	<b>4,01</b>	<b>3,48</b>	<b>4,05</b>	<b>4,17</b>
<b>NC4=</b>	<b>5,21</b>	<b>6,11</b>	<b>6,23</b>	<b>5,87</b>	<b>6,99</b>	<b>7,30</b>
<b>LPG</b>	<b>24,7</b>	<b>30,0</b>	<b>32,7</b>	<b>24,0</b>	<b>30,3</b>	<b>32,8</b>
<b>TOTAL GAS</b>	<b>26,7</b>	<b>32,5</b>	<b>35,6</b>	<b>25,5</b>	<b>32,3</b>	<b>35,2</b>
<b>GASOLINE (C5-216°C)</b>	<b>35,0</b>	<b>38,9</b>	<b>40,6</b>	<b>33,7</b>	<b>37,6</b>	<b>38,9</b>
<b>CONVERSION</b>	<b>64,5</b>	<b>74,9</b>	<b>80,7</b>	<b>61,1</b>	<b>72,2</b>	<b>77,2</b>
<b>LCO(216°C-359°C)</b>	<b>15,4</b>	<b>13,3</b>	<b>11,4</b>	<b>18,2</b>	<b>14,8</b>	<b>13,0</b>
<b>HCO(359°C+)</b>	<b>20,1</b>	<b>11,9</b>	<b>7,9</b>	<b>20,7</b>	<b>13,0</b>	<b>9,8</b>
TC3	9,7	12,0	13,2	9,2	11,8	13,0
TC4	15,0	18,1	19,5	14,8	18,5	19,8
TC4=	8,6	10,1	10,2	9,4	11,0	11,5
(C3=+TC4=)	16,5	19,8	20,8	17,3	21,1	22,5
C3=/LPG(%)	31,7	32,2	32,3	33,1	33,1	33,6
IC4/LPG(%)	20,9	21,7	23,4	18,7	20,4	21,2
IC4=/LPG(%)	13,9	13,4	12,3	14,5	13,4	12,7
(C3=+TC4=)/LPG(%)	66,7	65,9	63,6	72,1	69,6	68,7
C4=/TC4(%)	57,6	56,0	52,4	63,3	59,7	58,0
C3=/TC3(%)	80,8	81,0	80,1	86,1	85,0	84,9
IC4/TC4(%)	34,4	36,0	39,3	30,3	33,5	35,2
IC4=/TC4(%)	22,9	22,2	20,5	23,6	21,9	21,1
<b>LCO/HCO</b>	<b>0,8</b>	<b>1,1</b>	<b>1,4</b>	<b>0,9</b>	<b>1,1</b>	<b>1,3</b>
<b>SELECT.(%)</b>						
GASOL./CONV.	54,3	51,9	50,3	55,2	52,0	50,4
COKE/CONV.	4,4	4,7	5,6	3,1	3,3	4,0
FUEL GAS/CONV.	3,0	3,3	3,6	2,4	2,8	3,1
LPG/CONV.	38,4	40,1	40,5	39,3	41,9	42,5
<b>C3=/CONV.</b>	<b>12,2</b>	<b>12,9</b>	<b>13,1</b>	<b>13,0</b>	<b>13,9</b>	<b>14,3</b>
<b>IC4=/CONV.</b>	<b>5,3</b>	<b>5,4</b>	<b>5,0</b>	<b>5,7</b>	<b>5,6</b>	<b>5,4</b>
<b>C4=/CONV.</b>	<b>13,4</b>	<b>13,5</b>	<b>12,7</b>	<b>15,3</b>	<b>15,3</b>	<b>14,9</b>
<b>FCOKE</b>	<b>1,6</b>	<b>1,2</b>	<b>1,1</b>	<b>1,2</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>
GASOL(C5-221°C)G-CON						
<b>RON</b>	<b>96,4</b>	<b>97,2</b>	<b>97,8</b>	<b>95,8</b>	<b>96,9</b>	<b>97,7</b>
<b>MON</b>	<b>82,7</b>	<b>83,8</b>	<b>84,4</b>	<b>82,9</b>	<b>84,2</b>	<b>85,1</b>
DENSIDAD G-CON	0,7337	0,7417	0,7389	0,7227	0,7237	0,7151
PARAFFINS	4,6	4,4	4,3	4,3	4,0	4,1
ISOPARAFFINS	25,5	26,9	28,6	26,0	27,4	30,6
AROMATICCS	32,7	39,0	39,9	26,8	30,8	30,2
NAPHTENES	6,0	5,0	3,8	7,0	5,6	4,0
OLEFINS	31,3	24,7	23,5	35,9	32,2	31,1

CATALYST	ADT.ZSM5-5H			ADT.ZSM5-15H		
	535°C			535°C		
TEMPERATURA REACCIÓN	535°C			535°C		
FEED	CARGA HUELVA 24/12/2015			CARGA HUELVA 24/12/2015		
NOMBRE GRÁFICA	ADT.ZSM5-5H			ADT.ZSM5-15H		
C/O	3,50	5,00	6,50	3,50	5,00	6,50
YIELDS (%wt)						
<b>FILA RESUMEN</b>	10	21	31	11	24	36
<b>COKE</b>	<b>1,68</b>	<b>1,94</b>	<b>2,64</b>	<b>1,79</b>	<b>2,31</b>	<b>2,72</b>
H <sub>2</sub>	0,019	0,017	0,018	0,011	0,012	0,015
C1	0,36	0,44	0,50	0,33	0,42	0,42
<b>H<sub>2</sub>/C1(MOL)</b>	<b>0,41</b>	<b>0,31</b>	<b>0,29</b>	<b>0,27</b>	<b>0,23</b>	<b>0,28</b>
C2	0,35	0,42	0,45	0,32	0,41	0,38
C2=	1,12	1,41	1,55	0,91	1,19	1,14
<b>FUEL GAS</b>	<b>1,84</b>	<b>2,29</b>	<b>2,52</b>	<b>1,56</b>	<b>2,02</b>	<b>1,96</b>
C3	1,40	1,69	1,82	1,17	1,48	1,60
<b>C3=</b>	<b>7,83</b>	<b>9,34</b>	<b>9,65</b>	<b>7,23</b>	<b>8,76</b>	<b>8,89</b>
<b>IC4</b>	<b>4,40</b>	<b>5,61</b>	<b>6,20</b>	<b>4,03</b>	<b>5,25</b>	<b>6,07</b>
NC4	1,01	1,21	1,28	0,90	1,11	1,18
2iC4=	2,26	2,57	2,52	2,15	2,47	2,50
2cC4=	1,60	1,77	1,72	1,47	1,69	1,72
<b>C4=2T+C4=2C</b>	<b>3,86</b>	<b>4,34</b>	<b>4,24</b>	<b>3,61</b>	<b>4,16</b>	<b>4,21</b>
C4=1	1,74	1,96	1,94	1,63	1,88	1,90
<b>IC4=</b>	<b>3,68</b>	<b>4,11</b>	<b>3,97</b>	<b>3,43</b>	<b>3,90</b>	<b>3,76</b>
<b>NC4=</b>	<b>5,60</b>	<b>6,31</b>	<b>6,18</b>	<b>5,24</b>	<b>6,04</b>	<b>6,11</b>
<b>LPG</b>	<b>23,9</b>	<b>28,3</b>	<b>29,1</b>	<b>22,0</b>	<b>26,5</b>	<b>27,6</b>
<b>TOTAL GAS</b>	<b>25,8</b>	<b>30,6</b>	<b>31,6</b>	<b>23,6</b>	<b>28,6</b>	<b>29,6</b>
<b>GASOLINE (C5-216°C)</b>	<b>40,6</b>	<b>44,2</b>	<b>46,5</b>	<b>38,2</b>	<b>43,1</b>	<b>45,6</b>
<b>CONVERSION</b>	<b>68,1</b>	<b>76,7</b>	<b>80,8</b>	<b>63,6</b>	<b>74,0</b>	<b>77,9</b>
<b>LCO(216°C-359°C)</b>	<b>16,4</b>	<b>13,7</b>	<b>11,9</b>	<b>16,4</b>	<b>13,8</b>	<b>12,3</b>
<b>HCO(359°C+)</b>	<b>15,6</b>	<b>9,6</b>	<b>7,3</b>	<b>20,0</b>	<b>12,3</b>	<b>9,8</b>
TC3	9,2	11,0	11,5	8,4	10,2	10,5
TC4	14,7	17,2	17,6	13,6	16,3	17,1
TC4=	9,3	10,4	10,1	8,7	9,9	9,9
(C3=+TC4=)	17,1	19,8	19,8	15,9	18,7	18,8
C3=/LPG(%)	32,7	33,0	33,2	32,9	33,0	32,2
IC4/LPG(%)	18,4	19,9	21,3	18,3	19,8	22,0
IC4=/LPG(%)	15,4	14,5	13,6	15,6	14,7	13,6
(C3=+TC4=)/LPG(%)	71,5	69,9	68,1	72,3	70,5	67,9
C4=/TC4(%)	63,2	60,4	57,6	63,8	61,0	57,6
C3=/TC3(%)	84,9	84,6	84,2	86,1	85,6	84,7
IC4/TC4(%)	29,9	32,6	35,2	29,6	32,2	35,5
IC4=/TC4(%)	25,1	23,8	22,5	25,3	23,9	21,9
<b>LCO/HCO</b>	<b>1,1</b>	<b>1,4</b>	<b>1,6</b>	<b>0,8</b>	<b>1,1</b>	<b>1,3</b>
<b>SELECT.(%)</b>						
GASOL./CONV.	59,7	57,6	57,6	60,1	58,3	58,5
COKE/CONV.	2,5	2,5	3,3	2,8	3,1	3,5
FUEL GAS/CONV.	2,7	3,0	3,1	2,5	2,7	2,5
LPG/CONV.	35,2	36,9	36,0	34,6	35,9	35,5
<b>C3=/CONV.</b>	<b>11,5</b>	<b>12,2</b>	<b>11,9</b>	<b>11,4</b>	<b>11,8</b>	<b>11,4</b>
<b>IC4=/CONV.</b>	<b>5,4</b>	<b>5,4</b>	<b>4,9</b>	<b>5,4</b>	<b>5,3</b>	<b>4,8</b>
<b>C4=/CONV.</b>	<b>13,6</b>	<b>13,6</b>	<b>12,6</b>	<b>13,6</b>	<b>13,4</b>	<b>12,7</b>
<b>FCOKE</b>	<b>0,8</b>	<b>0,6</b>	<b>0,6</b>	<b>1,0</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>
GASOL(C5-221°C)G-CON						
<b>RON</b>	<b>94,8</b>	<b>95,5</b>	<b>96,9</b>	<b>94,8</b>	<b>95,2</b>	<b>96,7</b>
<b>MON</b>	<b>82,7</b>	<b>83,7</b>	<b>83,8</b>	<b>8,9</b>	<b>82,9</b>	<b>83,8</b>
DENSIDAD G-CON	0,7239	0,7173	0,7275	0,7305	0,7280	0,7206
PARAFFINS	4,3	4,1	3,8	4,3	4,0	3,8
ISOPARAFFINS	29,73	32,0	30,9	27,9	30,0	31,2
AROMATICS	27,5	27,6	33,8	29,8	31,4	30,7
NAPHTENES	7,3	6,0	4,4	7,0	5,8	4,4
OLEFINS	31,2	30,3	27,1	31,0	28,8	30,0

CATALYST	ADT.ZSM5-30H			ADT.ZSM5-50H		
	535°C			535°C		
TEMPERATURA REACCIÓN	CARGA HUELVA 24/12/2015			CARGA HUELVA 24/12/2015		
FEED	ADT.ZSM5-30H			ADT.ZSM5-50H		
NOMBRE GRÁFICA						
C/O	3,50	5,00	6,50	3,50	5,00	6,50
YIELDS (%wt)						
<b>FILA RESUMEN</b>						
<b>COKE</b>	<b>1,51</b>	<b>1,79</b>	<b>2,39</b>	<b>1,77</b>	<b>2,85</b>	<b>2,72</b>
H <sub>2</sub>	0,011	0,012	0,013	0,027	0,021	0,012
C1	0,29	0,36	0,44	0,29	0,40	0,47
<b>H<sub>2</sub>/C1(MOL)</b>	<b>0,29</b>	<b>0,26</b>	<b>0,23</b>	<b>0,74</b>	<b>0,42</b>	<b>0,21</b>
C2	0,28	0,34	0,40	0,27	0,38	0,43
C2=	0,72	0,88	1,12	0,64	0,88	0,98
<b>FUEL GAS</b>	<b>1,31</b>	<b>1,60</b>	<b>1,97</b>	<b>1,22</b>	<b>1,69</b>	<b>1,89</b>
C3	1,03	1,20	1,51	0,84	1,12	1,25
<b>C3=</b>	<b>7,31</b>	<b>8,64</b>	<b>9,60</b>	<b>6,43</b>	<b>8,40</b>	<b>8,72</b>
<b>IC4</b>	<b>3,95</b>	<b>5,02</b>	<b>6,01</b>	<b>3,24</b>	<b>4,21</b>	<b>5,32</b>
NC4	0,82	0,98	1,15	0,69	0,89	1,03
2tC4=	2,32	2,70	2,74	2,09	2,59	2,64
2cC4=	1,65	1,84	1,87	1,59	1,84	1,87
<b>C4=2T+C4=2C</b>	<b>3,97</b>	<b>4,53</b>	<b>4,61</b>	<b>3,67</b>	<b>4,44</b>	<b>4,50</b>
C4=1	1,75	2,05	2,10	1,62	1,98	2,01
<b>IC4=</b>	<b>3,58</b>	<b>4,01</b>	<b>4,07</b>	<b>3,39</b>	<b>3,99</b>	<b>3,89</b>
<b>NC4=</b>	<b>5,72</b>	<b>6,58</b>	<b>6,71</b>	<b>5,29</b>	<b>6,41</b>	<b>6,51</b>
<b>LPG</b>	<b>22,4</b>	<b>26,4</b>	<b>29,1</b>	<b>19,9</b>	<b>25,0</b>	<b>26,7</b>
<b>TOTAL GAS</b>	<b>23,7</b>	<b>28,0</b>	<b>31,0</b>	<b>21,1</b>	<b>26,7</b>	<b>28,6</b>
<b>GASOLINE (C5-216°C)</b>	<b>40,1</b>	<b>46,0</b>	<b>47,4</b>	<b>40,4</b>	<b>43,9</b>	<b>48,6</b>
<b>CONVERSION</b>	<b>65,3</b>	<b>75,8</b>	<b>80,8</b>	<b>63,2</b>	<b>73,5</b>	<b>80,0</b>
<b>LCO(216°C-359°C)</b>	<b>16,7</b>	<b>14,0</b>	<b>11,8</b>	<b>17,9</b>	<b>15,0</b>	<b>12,2</b>
<b>HCO(359°C+)</b>	<b>17,9</b>	<b>10,3</b>	<b>7,5</b>	<b>18,9</b>	<b>11,6</b>	<b>7,9</b>
TC3	8,3	9,8	11,1	7,3	9,5	10,0
TC4	14,1	16,6	17,9	12,6	15,5	16,7
TC4=	9,3	10,6	10,8	8,7	10,4	10,4
(C3=+TC4=)	16,6	19,2	20,4	15,1	18,8	19,1
C3=/LPG(%)	32,6	32,7	33,0	32,4	33,6	32,6
IC4/LPG(%)	17,6	19,0	20,7	16,3	16,8	19,9
IC4=/LPG(%)	16,0	15,2	14,0	17,1	15,9	14,5
(C3=+TC4=)/LPG(%)	74,1	72,8	70,2	76,0	75,1	71,6
C4=/TC4(%)	66,1	63,8	60,1	68,9	67,1	62,1
C3=/TC3(%)	87,7	87,8	86,4	88,5	88,2	87,5
IC4/TC4(%)	28,1	30,3	33,5	25,7	27,2	31,8
IC4=/TC4(%)	25,4	24,2	22,7	26,9	25,7	23,2
<b>LCO/HCO</b>	<b>0,9</b>	<b>1,4</b>	<b>1,6</b>	<b>0,9</b>	<b>1,3</b>	<b>1,5</b>
<b>SELECT.(%)</b>						
GASOL./CONV.	61,4	60,7	58,6	63,9	59,8	60,8
COKE/CONV.	2,3	2,4	3,0	2,8	3,9	3,4
FUEL GAS/CONV.	2,0	2,1	2,4	1,9	2,3	2,4
LPG/CONV.	34,3	34,9	36,0	31,4	34,0	33,4
<b>C3=/CONV.</b>	<b>11,2</b>	<b>11,4</b>	<b>11,9</b>	<b>10,2</b>	<b>11,4</b>	<b>10,9</b>
<b>IC4=/CONV.</b>	<b>5,5</b>	<b>5,3</b>	<b>5,0</b>	<b>5,4</b>	<b>5,4</b>	<b>4,9</b>
<b>C4=/CONV.</b>	<b>14,2</b>	<b>14,0</b>	<b>13,3</b>	<b>13,7</b>	<b>14,2</b>	<b>13,0</b>
<b>FCOKE</b>	<b>0,8</b>	<b>0,6</b>	<b>0,6</b>	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	<b>0,7</b>
<b>GASOL(C5-221°C)G-CON</b>						
<b>RON</b>	<b>94,8</b>	<b>95,2</b>	<b>96,6</b>	<b>94,7</b>	<b>95,0</b>	<b>96,4</b>
<b>MON</b>	<b>81,8</b>	<b>82,6</b>	<b>83,8</b>	<b>81,3</b>	<b>82,7</b>	<b>83,1</b>
<b>DENSIDAD G-CON</b>	<b>0,7298</b>	<b>0,7273</b>	<b>0,7163</b>	<b>0,7398</b>	<b>0,7337</b>	<b>0,7329</b>
<b>PARAFFINS</b>	<b>4,0</b>	<b>3,7</b>	<b>3,7</b>	<b>3,9</b>	<b>3,8</b>	<b>3,6</b>
<b>ISOPARAFFINS</b>	<b>27,1</b>	<b>29,6</b>	<b>32,6</b>	<b>23,4</b>	<b>25,6</b>	<b>27,7</b>
<b>AROMATICCS</b>	<b>29,3</b>	<b>30,8</b>	<b>29,2</b>	<b>32,7</b>	<b>34,0</b>	<b>36,4</b>
<b>NAPHTENES</b>	<b>6,8</b>	<b>5,9</b>	<b>4,2</b>	<b>6,5</b>	<b>4,7</b>	<b>3,1</b>
<b>OLEFINS</b>	<b>32,9</b>	<b>30,0</b>	<b>30,4</b>	<b>33,6</b>	<b>32,0</b>	<b>29,2</b>

CATALYST TEMPERATURA REACCIÓN	ADT.ZSM5-75H			ADT.ZSM5-100H		
	535°C			535°C		
	CARGA HUELVA 24/12/2015			CARGA HUELVA 24/12/2015		
FEED	ADT.ZSM5-75H			ADT.ZSM5-100H		
NOMBRE GRÁFICA						
C/O	3,50	5,00	6,50	3,50	5,00	6,50
YIELDS (%wt)						
<b>FILA RESUMEN</b>	12	24	35	9	19	29
<b>COKE</b>	<b>2,39</b>	<b>2,97</b>	<b>3,81</b>	<b>2,21</b>	<b>2,78</b>	<b>3,53</b>
H <sub>2</sub>	0,018	0,015	0,016	0,010	0,013	0,014
C1	0,36	0,45	0,53	0,28	0,36	0,41
H <sub>2</sub> /C1(MOL)	<b>0,40</b>	<b>0,27</b>	<b>0,24</b>	<b>0,29</b>	<b>0,29</b>	<b>0,28</b>
C2	0,32	0,40	0,44	0,26	0,34	0,36
C2=	0,65	0,84	0,97	0,52	0,63	0,73
<b>FUEL GAS</b>	<b>1,35</b>	<b>1,70</b>	<b>1,95</b>	<b>1,07</b>	<b>1,34</b>	<b>1,52</b>
C3	0,86	1,07	1,24	0,75	0,96	1,12
<b>C3=</b>	<b>6,76</b>	<b>8,22</b>	<b>8,73</b>	<b>6,02</b>	<b>7,33</b>	<b>7,84</b>
<b>IC4</b>	<b>3,38</b>	<b>4,41</b>	<b>5,21</b>	<b>3,39</b>	<b>4,53</b>	<b>5,30</b>
NC4	0,73	0,91	1,05	0,66	0,84	0,96
2tC4=	2,19	2,58	2,66	2,10	2,51	2,58
2cC4=	1,55	1,80	1,84	1,37	1,63	1,65
<b>C4=2T+C4=2C</b>	<b>3,74</b>	<b>4,37</b>	<b>4,51</b>	<b>3,47</b>	<b>4,14</b>	<b>4,23</b>
C4=1	1,68	1,98	2,04	1,61	1,93	1,99
<b>IC4=</b>	<b>3,40</b>	<b>3,88</b>	<b>3,89</b>	<b>3,17</b>	<b>3,53</b>	<b>3,47</b>
<b>NC4=</b>	<b>5,42</b>	<b>6,35</b>	<b>6,55</b>	<b>5,08</b>	<b>6,07</b>	<b>6,22</b>
<b>LPG</b>	<b>20,6</b>	<b>24,8</b>	<b>26,7</b>	<b>19,1</b>	<b>23,3</b>	<b>24,9</b>
<b>TOTAL GAS</b>	<b>21,9</b>	<b>26,5</b>	<b>28,6</b>	<b>20,1</b>	<b>24,6</b>	<b>26,4</b>
<b>GASOLINE (C5-216°C)</b>	<b>41,1</b>	<b>45,9</b>	<b>48,9</b>	<b>43,9</b>	<b>48,1</b>	<b>51,0</b>
<b>CONVERSION</b>	<b>65,4</b>	<b>75,4</b>	<b>81,3</b>	<b>66,2</b>	<b>75,5</b>	<b>80,9</b>
<b>LCO(216°C-359°C)</b>	<b>17,5</b>	<b>14,4</b>	<b>11,8</b>	<b>17,2</b>	<b>14,2</b>	<b>11,6</b>
<b>HCO(359°C+)</b>	<b>17,1</b>	<b>10,1</b>	<b>6,9</b>	<b>16,6</b>	<b>10,3</b>	<b>7,5</b>
TC3	7,6	9,3	10,0	6,8	8,3	9,0
TC4	12,9	15,5	16,7	12,3	15,0	16,0
TC4=	8,8	10,2	10,4	8,3	9,6	9,7
(C3→TC4=)	15,6	18,4	19,2	14,3	16,9	17,5
C3=LPG(%)	32,9	33,1	32,7	31,6	31,5	31,5
IC4/LPG(%)	16,4	17,8	19,5	17,7	19,5	21,3
IC4=LPG(%)	16,5	15,6	14,6	16,6	15,2	13,9
(C3→TC4=)/LPG(%)	75,8	74,2	71,9	74,8	72,8	70,4
C4=TC4(%)	68,2	65,8	62,5	67,1	64,2	60,7
C3=TC3(%)	88,7	88,4	87,5	88,9	88,4	87,5
IC4/TC4(%)	26,1	28,4	31,2	27,5	30,2	33,3
IC4=TC4(%)	26,3	24,9	23,3	25,8	23,6	21,7
<b>LCO/HCO</b>	<b>1,0</b>	<b>1,4</b>	<b>1,7</b>	<b>1,0</b>	<b>1,4</b>	<b>1,5</b>
SELECT.(%)						
GASOL./CONV.	62,8	60,9	60,1	66,2	63,8	63,0
COKE/CONV.	3,7	3,9	4,7	3,3	3,7	4,4
FUEL GAS/CONV.	2,1	2,3	2,4	1,6	1,8	1,9
LPG/CONV.	31,4	32,9	32,8	28,8	30,8	30,8
<b>C3=CONV.</b>	<b>10,3</b>	<b>10,9</b>	<b>10,7</b>	<b>9,1</b>	<b>9,7</b>	<b>9,7</b>
<b>IC4=CONV.</b>	<b>5,2</b>	<b>5,1</b>	<b>4,8</b>	<b>4,8</b>	<b>4,7</b>	<b>4,3</b>
<b>C4=CONV.</b>	<b>13,5</b>	<b>13,6</b>	<b>12,8</b>	<b>12,5</b>	<b>12,7</b>	<b>12,0</b>
<b>FCOKE</b>	<b>1,3</b>	<b>1,0</b>	<b>0,9</b>	<b>1,1</b>	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>
GASOL(C5-221°C)G-CON						
<b>RON</b>	<b>94,8</b>	<b>94,9</b>	<b>96,5</b>	<b>91,8</b>	<b>93,2</b>	<b>94,0</b>
<b>MON</b>	<b>81,3</b>	<b>82,4</b>	<b>83,9</b>	<b>81,6</b>	<b>82,5</b>	<b>83,6</b>
DENSIDAD G-CON	0,7378	0,7394	0,7215	0,7276	0,7264	0,7226
PARAFFINS	4,2	3,9	4,3	3,6	3,4	3,4
ISOPARAFFINS	25,3	26,0	36,7	28,1	29,4	31,5
AROMATICOS	32,1	36,0	34,2	27,8	29,5	30,9
NAPHTENES	6,6	4,8	2,9	6,9	6,1	4,7
OLEFINS	31,8	29,4	21,9	33,5	31,6	29,6