

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

AVALIAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA DE RESÍDUO DE DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO E CATALISADOR USADOS NA UNIDADE DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM LEITO FLUIDIZADO

Deusa Angélica Pinto da Mota¹, Ana Maria Rangel de Figueiredo Teixeira¹, Maria Luisa Aleixo Gonçalves², Wildson Vieira Cerqueira², Marco Antonio Gomes Teixeira³

¹ Universidade Federal Fluminense, Programa de Pós-Graduação em Química, Outeiro de São João Batista s/n, cep 24020-150, Centro, Niterói, RJ, deusangelica@yahoo.com

² Universidade Federal Fluminense, IQ/GQA/CNPq/PROSET, Outeiro de São João Batista s/n, cep 24020-150, Centro, Niterói, RJ, wildson@vm.uff.br

³ Petrobras/CENPES, Av. Hum, Quadra 7, Cidade Universitária, cep 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, marcoa@petrobras.com.br

Resumo - As técnicas de análise térmica, termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), foram utilizadas como ferramentas na avaliação de resíduos da destilação atmosférica de petróleo e do catalisador usado na unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). Foi determinado o teor de coque formado pelos resíduos atmosféricos (RAT) de diferentes gravidades API na presença e ausência de catalisador. O catalisador foi avaliado, também, antes e após uma simulação de um ciclo nas temperaturas aplicadas na unidade de FCC. A avaliação do catalisador foi feita pela medida da energia de colapso da estrutura zeolítica nele presente. Os resultados de TG indicaram maior formação de coque em presença de catalisador. Os resultados de DSC apresentaram potencialidade da técnica como ferramenta de avaliação de catalisadores.

Palavras-Chave: catalisador, análise térmica, resíduos de petróleo.

Abstract - Thermal analysis techniques, thermogravimetry and differential scanning calorimetry, were applied as an evaluation tool of thermal behavior of petroleum atmospheric distillation residues and catalyst used in fluid catalytic cracking refinery units. It was determined the content of coke formation during the cracking of residues with different gravity API with and without catalyst. The catalytic was available before and after simulation of one cycle in the temperatures applied on FCC unit. The zeolite structure collapse energy was measured by differential scanning calorimetry. The TG results indicated that higher amount of coke was formed in catalyst presence. It was presented DSC as a potential technique to catalysts evaluation.

Keywords: catalyst, thermal analysis, heavy residue

1. Introdução

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos principais processos da indústria de refino de petróleo, por converter frações de petróleo de baixo valor, como o gasóleo pesado (GOP) e o resíduo da destilação atmosférica (RAT) em produtos de alto valor e demanda no mercado, como gasolina automotiva e gás liquefeito de petróleo (GLP).

O processamento de cargas cada vez mais pesadas trás uma preocupação constante com a otimização dos custos de produção e isso têm incentivado as indústrias de refino de petróleo a projetar unidades de craqueamento destinadas ao processamento de cargas com maiores participações de resíduos atmosféricos pesados, segundo Oliveira et al. (2003). Desta maneira, o maior conhecimento do comportamento térmico de resíduos da destilação atmosférica de petróleo e também do catalisador utilizado no processo podem trazer melhorias para a otimização da unidade de FCC.

O catalisador na refinaria é submetido a temperaturas em torno de 550°C durante o craqueamento e desse processo ocorre a formação tanto de produtos nobres como depósito de coque na superfície do catalisador. Esse depósito promove a desativação do catalisador uma vez que obstrui os sítios catalíticos. Essa desativação, no entanto, é revertida por meio de queima, sendo denominada de desativação reversível. O catalisador coqueado é queimado em um regenerador a 700°C retomando parte da atividade. É necessário, porém, um descarte e reposição periódica de até 5% do catalisador para manutenção da atividade catalítica do inventário. Isso se deve à desativação irreversível que ocorre nesses catalisadores.

Uma das causas da desativação irreversível é a deposição de metais, principalmente o vanádio, metal presente em níveis de parte por milhão no óleo e mais concentrado nos resíduos de destilação. O modelo desenvolvido por Pan Huifang et al (1996) mostra que o pentóxido de vanádio, gerado pela oxidação do vanádio, destrói a estrutura da zeólita presente nos catalisadores da FCC. O conhecimento da diminuição da atividade do catalisador devido ao colapso da estrutura zeolítica é assunto de interesse, uma vez que esta estrutura é responsável pelo efeito de seletividade e produtividade no processo catalítico (Baugis & Tan, 2003). Sabe-se que essa estrutura colapsa totalmente em torno de 950 e 1200°C (Zi et al., 1989). A determinação da energia de colapso da estrutura zeolítica é de interesse para o conhecimento sobre a integridade do catalisador.

As técnicas de análise térmica (Dolimore, 1992) são ideais para estudos de comportamento térmico de materiais. Neste trabalho, uma delas, a termogravimetria (Wendlant, 1986) foi utilizada para determinação do teor de coque formado durante o craqueamento catalítico das amostras de RAT que foi comparado com o gerado durante o craqueamento térmico das mesmas amostras. Esta avaliação foi feita em três situações distintas: RAT somente, RAT em presença de agente dispersante (alumina) e também em presença de catalisador. A comparação do comportamento térmico da carga nas três situações é interessante porque permite a verificação da influência de um agente dispersante na promoção da saída dos gases, além de demonstrar diferenças térmicas nos processos de craqueamento catalítico e térmico do resíduo atmosférico.

Ainda pela termogravimetria, foi obtido o teor de coque gerado no craqueamento de resíduos atmosféricos – RAT de diferentes gravidades API, na ausência e presença de catalisador.

O catalisador usado na unidade de FCC também pode ser avaliado por análise térmica. A técnica escolhida foi a calorimetria diferencial de varredura – DSC (Wendlant, 1986) que permite avaliar a energia dos eventos entálpicos ocorridos em uma substância, durante a variação de temperatura.

A mistura do catalisador, com o resíduo atmosférico, foi avaliada por TG em condições de temperatura de um ciclo de craqueamento da carga e regeneração do catalisador, como na unidade de FCC. Foram medidas as energias de colapso da estrutura zeolítica, por DSC, antes e após esta simulação. Embora se saiba que a simulação de apenas um ciclo na unidade de FCC não seria suficiente para perda total da atividade catalítica do inventário, essa avaliação é importante para verificar se a técnica de DSC é sensível a medida da energia envolvida no colapso da estrutura zeolítica.

2. Experimental

2.1. Amostras

As amostras utilizadas foram resíduos da destilação atmosférica de diferentes petróleos brasileiros cujas características estão descritas na Tabela 1.

Tabela1. Características principais das amostras de resíduos de destilação atmosférica

Resíduos da destilação atmosférica	Densidade 20°C	°API	Resíduo de carbono (%p)*	C/H**
ATR 13	0,9751	13,0	9,7	0,57
ATR 16	0,9574	15,7	7,3	0,57
ATR 19	0,9391	18,6	8,0	0,55
RAT 28	0,8840	28,0	1,9	0,53

*ASTM 524 ** Análise elemental Perkin Elmer 240C

Foi utilizado um catalisador do tipo Conquest. O catalisador foi ativado em mufla a 550°C por duas horas. A alumina neutra foi tratada a 1000°C em mufla por uma hora para retirada de água presente em sua estrutura antes da mistura com o resíduo.

As misturas de resíduos atmosféricos com catalisador (RAT+CAT) foram preparadas em diclorometano grau HPLC e este, evaporado em rota-vapor a temperatura de 40 °C sob vácuo.

2.2. Equipamento e condições experimentais

O equipamento de Análise Térmica utilizado foi o analisador simultâneo TG-DSC da Netzsch STA-409 Luxx.

As condições de TG para avaliação do teor de coque formado durante o aquecimento das amostras de RAT e misturas foram: 20mg de amostra, vazão de gás de 50mLmin⁻¹ N₂ e ar, taxa de aquecimento 20°Cmin⁻¹ e a faixa de aquecimento de 35-600°C em N₂ e 600-1000°C em ar.

Para avaliação do catalisador por TG/DSC nas condições de simulação das temperaturas de um ciclo de craqueamento da carga e regeneração do catalisador foram as seguintes: 45 mg de amostra, vazão de gás de 50mLmin⁻¹ N₂ e ar, taxa de aquecimento 10°Cmin⁻¹ e a faixa de aquecimento de 35 a 600°C em N₂ (craqueamento do RAT); 35 a 700°C em ar (regeneração do catalisador e conseqüentemente queima do coque nele depositado); e de 35 a 1200°C (observação e determinação da energia de colapso da zeólita presente na composição do catalisador).

3. Resultados e Discussões

2.1. Avaliação do teor de coque formado durante o craqueamento do RAT

A amostra de RAT 28 foi submetida à termogravimetria nas condições de análise descritas anteriormente. A Figura 1 apresenta a curva de TG resultante. Observou-se que o RAT 28 perde 97% de massa, o que indica a liberação de hidrocarbonetos leves durante o seu craqueamento térmico e forma um conteúdo de 3% de resíduo carbonáceo – coque – a 600°C.

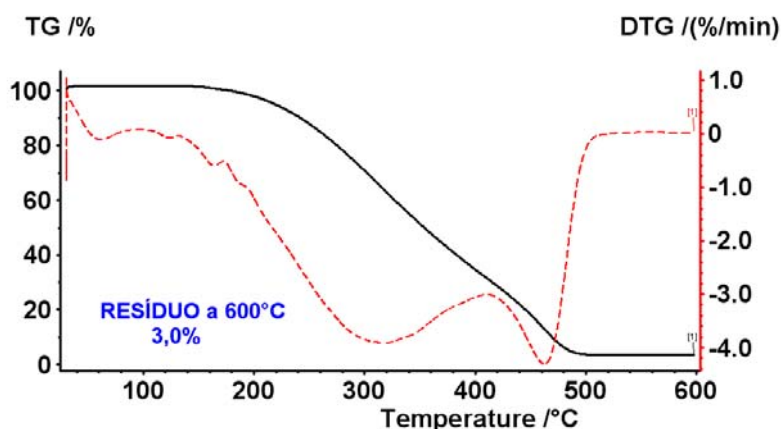


Figura 1. Curva de TG e DTG do RAT (28°API): 20mg, 20°Cmin⁻¹, 50mLmin⁻¹ N₂

A mistura da amostra de RAT 28 com alumina na relação de 1:4 foi submetida às mesmas condições da amostra de RAT puro. E o percentual de coque formado durante o craqueamento foi de 0,5 % (Figura 2). Como a mistura RAT:CAT está na proporção de 1:4, o conteúdo de 0,5% de coque corresponde a 20 % do RAT presente na mistura, o que significa formação de 2,5% de coque, se a mistura fosse 100% de RAT. O valor está coerente com o conteúdo de coque encontrado para o RAT puro (Figura 1). Isso significa dizer que a presença da alumina não acarreta maior formação de coque durante o craqueamento térmico do RAT.

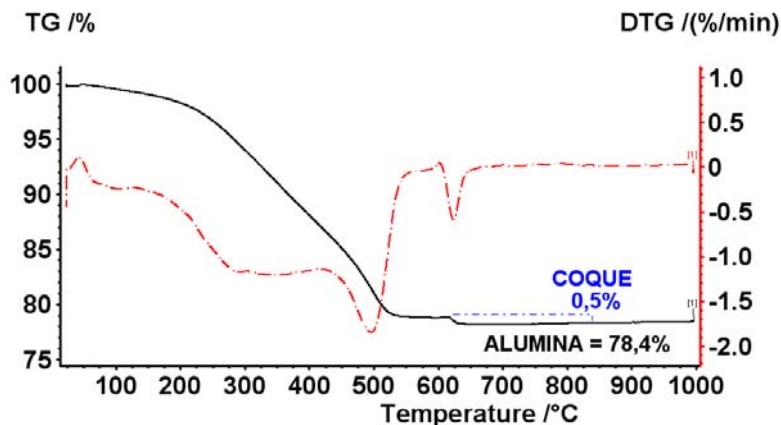


Figura 2. Curva de TG e DTG do RAT 28+alumina (1:4): 20mg, 20°Cmin⁻¹, 50mLmin⁻¹ de N₂

A mistura de RAT 28 com catalisador na relação de 1:4 foi submetida às mesmas condições das amostras anteriores. A curva de TG (Figura 3) apresentou um percentual de coque, admitindo-se a mesma correção feita para a mistura com alumina, de 15,5%. Um percentual bem maior do que aquele observado para o craqueamento do RAT puro.

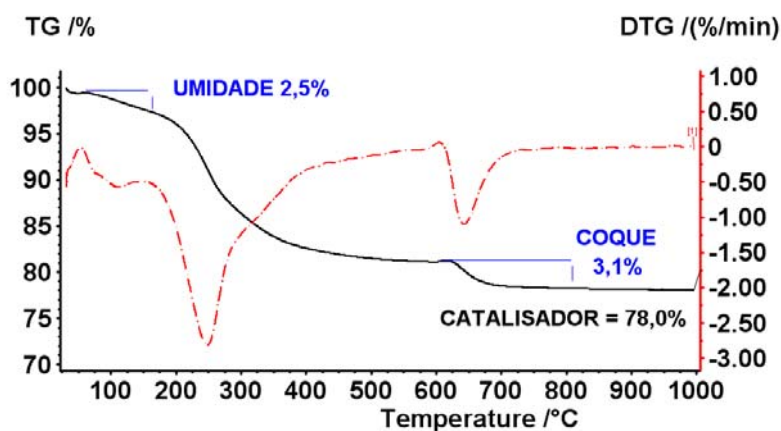


Figura 3. Curva de TG e DTG do RAT 28+ Catalisador (1:4): 20mg, 20°Cmin⁻¹, 50mLmin⁻¹ de N₂.

Por esses resultados é possível concluir que a alumina não promove efeito catalítico e o efeito dispersante não é um fator de relevância para a liberação de material volátil procedente do craqueamento térmico do RAT. As temperaturas iniciais de craqueamento são praticamente iguais para o RAT puro e o misturado com alumina (200°C). No entanto, o percentual de coque gerado na presença de catalisador é superior aquele observado no craqueamento do RAT puro. Isso se deve a eficiência do catalisador durante o craqueamento, uma vez que privilegia a formação de produtos de cadeias menores e favorece a aromatização das cadeias lineares. A aromatização é que promove formação de maior quantidade de coque.

2.2. Determinação do material carbonáceo formado a partir de diferentes resíduos atmosféricos

Outros resíduos atmosféricos procedentes da destilação de diferentes petróleos brasileiros foram analisados por TG nas mesmas condições que o RAT 28. Foi quantificado o teor de coque formado durante o craqueamento térmico. A Tabela 2 apresenta os percentuais de coque obtidos nas curvas de TG de cada uma das amostras. Foi verificado que amostras de maior grau API apresentam menor formação de coque. Esse fato observado já era esperado, uma vez que quanto maior a gravidade API (Tabela 1) mais leve é a amostra e menor a quantidade de hidrocarbonetos pesados que propiciam a formação de coque.

Tabela2. Conteúdo de coque formado no craqueamento térmico das amostras de RAT

Amostras	Resíduo a 600°C (%)
RAT 13	8.5
RAT 16	7.3
RAT 19	7.3
RAT 28	3.4

Em seguida cada amostra de resíduo foi misturada ao catalisador tipo Conquest nas proporções de 1:4 e 1:8 e as misturas também analisadas por TG.

Os resultados obtidos das curvas de TG de cada uma das amostras são apresentados na Tabela 3.

Foi observado que, em presença de catalisador, os resíduos atmosféricos de diferentes gravidades API geram maior formação de coque durante o craqueamento quando comparados com o craqueamento térmico das amostras puras. Interessante foi que os percentuais de coque formados nas amostras de gravidade API entre 13 e 19 estão na mesma ordem de grandeza, independente da proporção RAT+CAT. A única amostra que apresentou percentual um pouco menor foi à mistura RAT 28+CAT, cujo RAT tem maior gravidade API.

Tabela 3: Resultados percentuais de coque gerado após craqueamento do RAT presente nas misturas

Misturas	Coque observado na curva de TG (%)		Coque calculado para 100% de RAT (%)
RAT13+cat	1:4	5,0	30,0
	1:8	3,9	33,0

RAT16+cat	1:4	4,9	25,5
	1:8	3,6	28,0
RAT19+cat	1:4	4,2	23,0
	1:8	3,3	28,8
RAT28+cat	1:4	3,0	15,8

2.3. Avaliação do catalisador utilizado no craqueamento de resíduos de destilação

O catalisador virgem após ser submetido ao tratamento em mufla a 550°C para retirada de toda água de sua estrutura, foi avaliado da temperatura ambiente até 1200°C no DSC. O colapso de sua estrutura zeolítica se evidenciou em torno de 1000°C (Figura 4). A energia desse evento exotérmico foi determinada entre 51 a 58 J/g de catalisador virgem.

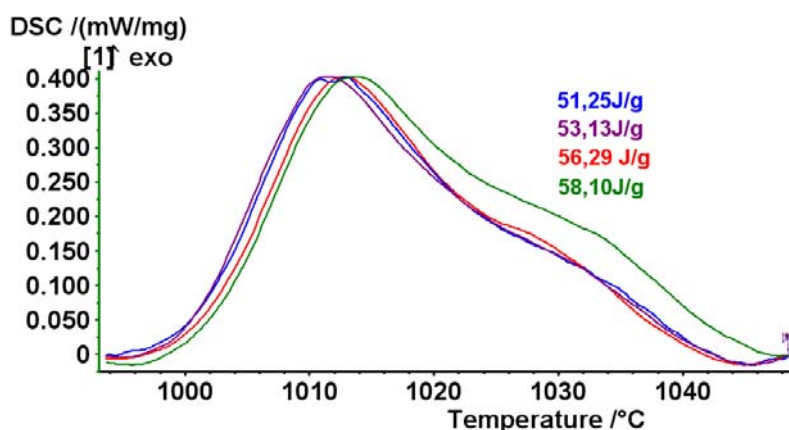


Figura 4. Curvas de DSC de 45 mg do catalisador: 10°Cmin⁻¹ em N₂ a 50mLmin⁻¹.

A simulação de um ciclo de craqueamento do resíduo atmosférico e regeneração do catalisador exausto com o coque foi realizada no equipamento de TG/DSC (Figura 5).

A mistura RAT 28+CAT foi submetida à temperatura de craqueamento utilizada na unidade de FCC, em seguida, o coque depositado sobre o catalisador foi queimado à 700°C em presença de ar. Ao final dessa simulação, o catalisador foi submetido a uma rampa de aquecimento até a temperatura de colapso da estrutura zeolítica com o objetivo de perceber possíveis diferença de energia após um ciclo de craqueamento.

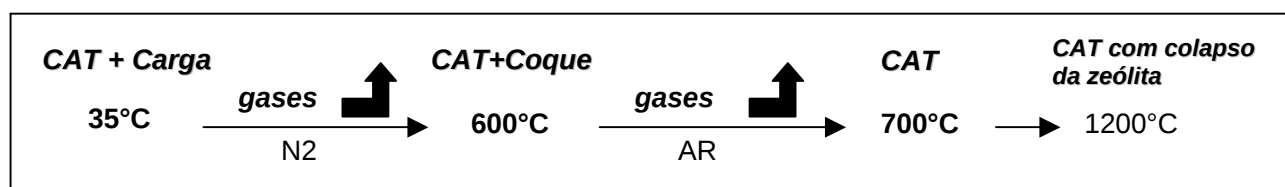


Figura 5. Esquema da simulação da unidade de FCC realizada no analisador térmico

A mistura RAT28+CAT foi submetida a cinco replicatas nas condições acima descritas. E as energias do colapso da zeólita variaram entre 41 a 48 J/g de catalisador (Figura 6).

Nessa avaliação preliminar, foi possível evidenciar uma diminuição na energia de colapso da estrutura zeolítica do catalisador utilizado em condições de um ciclo simulando condições de temperatura da unidade de FCC. Essa observação já é uma indicação de que mesmo em apenas um ciclo ocorre uma variação na energia de colapso da estrutura cristalina do catalisador.

O resultado é promissor e mostra que é possível acompanhar o colapso da estrutura cristalina da zeólita pela técnica de DSC. O potencial da técnica ainda não foi explorado para esta avaliação. Outros testes deverão ser realizados para que essa hipótese venha a ser verdadeira.

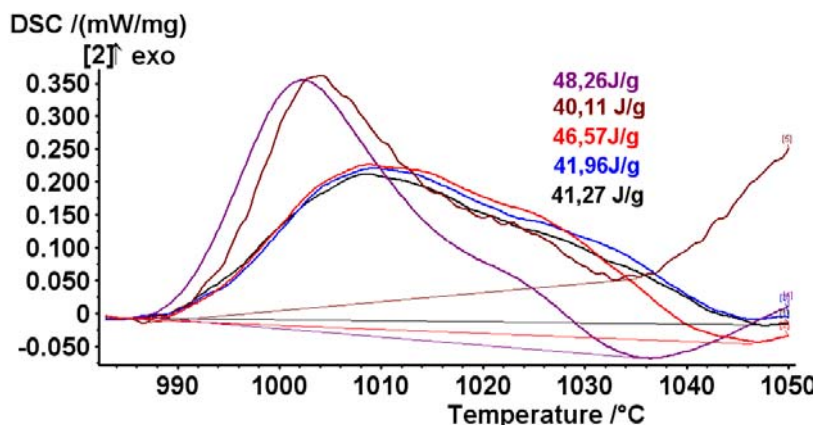


Figura 6. Curvas de DSC de 45 mg do catalisador após um ciclo de craqueamento-regeneração: taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e vazão de N_2 a 50mLmin^{-1} .

7. Conclusões

Foi observado, por TG, que a carga (resíduo da destilação atmosférica) em presença de catalisador apresenta maior formação de coque do que durante o craqueamento térmico do mesmo resíduo nas mesmas condições analíticas.

Neste estudo preliminar, ficou evidenciado, por calorimetria diferencial de varredura, que ocorre uma diminuição na energia de colapso da estrutura zeolítica presente no catalisador após um ciclo de condições de FCC. O resultado dessa observação é uma indicação de que a técnica de DSC potencial para a avaliação da desativação de catalisadores. A afirmação ainda é incipiente, mas os estudos continuam no sentido de confirmar essa hipótese.

8. Agradecimentos

Plano Nacional de Ciência e Tecnologia do Setor Petróleo e Gás Natural e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CT-PETRO/CNPq) e Petrobrás.

8. Referências

- BAUGIS, L.G. e Tan, M.H. Efeitos e moderação de contaminação metálica em catalisadores de U-FCC. *5º Encontro Sul-Americano de craqueamento catalítico*. p. 188-193, 2003.
- DOLLIMORE, D. Catalysts - *Thermal Analysis Applications*. In: Charsley, E. L. and Warrington, S. B. Thermal Analysis- techniques & applications. Local: The Royal Society of Chemistry, 1992.
- GAO ZI, TANG YI and ZHU YUGIN, Effect of Dealumination Defects on the Properties of Zeolite Y. *Appl. Cat.*, v.56 p.83-94, 1989
- HUIFANG P. et al (1996).
- OLIVEIRA, H.M.T., PEREIRA, M.M., CERQUEIRA, H.S. Efeito do vanádio na desativação de uma zeólita USY. *SB Cat., Anais do 12º Congresso Brasileiro de catálise*. p.1073-1077, 2003.
- WENDLANDT, W. W. *Thermal Analysis*. 3rd edition. Wiley. New York. 1986.