

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

LIQUEFAÇÃO TERMOQUÍMICA NA PRESENÇA DE CATALISADOR ZEOLÍTICO PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUO DE VÁCUO DE PETRÓLEO

Isuir José Borges Neto¹, Livia Mari Assis², Luciano Fernando dos Santos Rossi¹

¹ LACIT/PPGEM/CEFET-PR, Av. Sete de Setembro, 3165, Curitiba – PR,
lfrossi@cefetpr.br

² DAQBI/PPGEM/CEFET-PR, Av. Sete de Setembro, 3165, Curitiba – PR,
lfrossi@cefetpr.br

Resumo – Os resíduos pesados de petróleo têm carregamentos elevados de determinados elementos (principalmente vanádio e níquel). Esses resíduos são considerados também como materiais difíceis de processamento e refinamento por causa do requerimento elevado de hidrogênio. O resíduo de vácuo é mais comumente utilizado como asfalto para construção de estradas ou para a produção de coque. Resíduos de vácuo que possuem baixo teor de enxofre, após o co-processamento, rendem menos ácido sulfídrico. A produção de gases de hidrocarboneto é mais baixa para resíduos de vácuo que possuam compostos mais pesados, assim o craqueamento térmico produz produtos de elevado peso molecular que não são gasosos. Durante o co-processamento, resíduos que possuem maior porcentagem de compostos pesados (consequentemente falta de compostos aromáticos), acabam perdendo maior quantidade em óleos, devido a estes se condensarem em compostos mais pesados. As reações iniciais dentro do resíduo no processo de liquefação envolvem uma rápida perda inicial de cadeias alifáticas, como moléculas pequenas de hidrocarbonetos, seguida por aumentos nas taxas de desenvolvimento de aromaticidade. Neste trabalho é proposto o emprego da liquefação termoquímica na presença de catalisador zeolítico para o tratamento de resíduo de vácuo de petróleo, visando maior rendimento em hidrocarbonetos.

Palavras-Chave: resíduo de vácuo, liquefação termoquímica, óleos pesados

Abstract – The heavy oil residues have high content of determined elements (mainly vanadium and nickel). These residues are also considered as material difficult of processing and refining because of the high hydrogen requirements. The vacuum residue is more commonly used for construction of roads or the coke production. Residues of vacuum that possess low content of sulphur, after the co-processing, relieve less acid sulfidric. The production of hydrocarbon gases is lower for vacuum residues that possess heavier compounds, thus the thermal cracking produces products of high molecular weight that are not gaseous. During the co-processing, residues that possess greater composite percentage heavy (consequently less aromatic compounds), finish losing bigger amount in oils, had to these if to condense in composites heavier. The initial reactions inside of the residue in the liquefaction process involve a fast initial loss of aliphatic chains, as small molecules of hydrocarbons, followed for increases in the taxes of aromatic content development. In this study is proposed the use of the thermo chemistry liquefaction, in the presence of zeolite as catalyst, to the treatment of vacuum residue, with the objective to reach better conditions for production of hydrocarbons.

Keywords: vacuum residue, thermo chemistry liquefaction, heavy oil

1. Introdução

Os produtos pesados derivados da exploração de campos petrolíferos não convencionais estão sendo progressivamente introduzidos nos processos de refinamento, produzindo derivados em larga escala. Os resíduos desse processo estão se tornando cada vez mais importantes como componentes dos suprimentos de insumos energéticos e químicos. Devido à deficiência desses resíduos em hidrogênio, processos de conversão realizam a hidrogenação têm sido usados com esse objetivo. Assim, os processos podem ser classificados de acordo com a maneira de ação para aumentar a razão H/C, segundo Bacaud (1998). Conforme Tian (1998), a razão H/C dos produtos destilados de petróleo para combustíveis de transportes é 1,8mol/mol.

O hidrotratamento promove a hidrogenação de carbonos aromáticos e a conversão do resíduo em frações voláteis com o auxílio de catalisadores. A finalidade preliminar do hidrotratamento é remover os elementos indesejáveis tais como o enxofre, nitrogênio, oxigênio e os metais do óleo hidrotratado, bem como a saturação de aromáticos, sendo que a conversão do resíduo é primeiramente térmica (Kim, (1998)).

No hidrocrackeamento, o catalisador funciona como fornecedor de hidrogênio para frações de óleo que estão deficientes em hidrogênio. Essas reações catalíticas podem competir e/ou serem acompanhadas por reações térmicas não-catalíticas com produção de radicais livres. Reações térmicas e catalíticas ocorrem paralelamente na conversão de asfaltenos e carvão. As reações térmicas possuem energia de ativação mais elevada do que as reações catalíticas para uma dada classe de compostos, tornam-se mais importantes com o aumento da temperatura (segundo Kim, (1998)).

O craqueamento térmico converte espécies de peso molecular elevado em espécies de peso molecular menores, que sejam acessíveis à superfície ativa do catalisador através dos poros. Conseqüentemente, as reações térmicas e catalíticas agem seqüencialmente através da separação e da hidrogenação térmicas (Kim, (1998)).

No hidroprocessamento de petróleo pesado, reações de craqueamento térmico ocorrem simultaneamente com a reação catalítica principal. Geralmente, no caso de carga mais pesada, a influência das reações de craqueamento térmico é mais opressiva e uma quantidade considerável de sedimentos também aumenta. Assim, o controle destas reações fica mais importantes (Kawai, (1998)). Catalisadores suportados ou não suportados possuem melhor atividade significativa de hidrogenação e de hidrodessulfurização, com relação aos catalisadores dispersados. Os desempenhos catalíticos são quase independentes do grupo orgânico ligado ao metal, de acordo com Deelchand *et alii*, (1999).

Os resíduos pesados de petróleo têm carregamentos elevados de determinados elementos (principalmente vanádio e níquel). Esses resíduos são considerados também como materiais difíceis de processamento e refinamento por causa do requerimento elevado de hidrogênio. O resíduo de vácuo é mais comumente utilizado como asfalto para construção de estradas ou para a produção de coque (Bengoa *et alii*, (1996)).

Resíduos de vácuo que possuem baixo teor de enxofre, após o co-processamento, rendem menos ácido sulfídrico. A produção de gases de hidrocarboneto é mais baixa para resíduos de vácuo que possuam compostos mais pesados, assim o craqueamento térmico produz produtos de elevado peso molecular que não são gasosos. Durante o coprocessamento, resíduos que possuem maior porcentagem de compostos pesados (conseqüentemente falta de compostos aromáticos), acabam perdendo maior quantidade em óleos, devido a estes se condensarem em compostos mais pesados (Torregrosa-rodryguez., (2000)). As reações iniciais dentro do resíduo no processo de liquefação envolvem uma rápida perda inicial de cadeias alifáticas, como moléculas pequenas de hidrocarbonetos, seguida por aumentos nas taxas de desenvolvimento de aromaticidade (De Stefanis, *et. al.* (2001)). Neste trabalho é proposto o emprego da liquefação termoquímica na presença de catalisador zeolítico para o tratamento de resíduo de vácuo de petróleo, visando maior rendimento em hidrocarbonetos.

2. Metodologia

A Figura 1 mostra esquematicamente os procedimentos utilizados no tratamento do resíduo de vácuo (liquefação termoquímica juntamente com catalisador zeolítico), e posterior caracterização dos produtos. Foram realizados experimentos exploratórios usando um planejamento fatorial 2², avaliando-se as influências das variáveis controláveis (temperatura, catalisador e pressão) sobre o rendimento dos óleos. O tempo da liquefação e a razão de resíduo/solvente foram mantidos constantes em 1 hora e 1/10 de hora, respectivamente.

A caracterização dos produtos da liquefação deu-se através de cromatografia líquida preparativa, que emprega a cromatografia sólido-líquido em sílica com colunas abertas e pressão ambiente, obtendo-se frações contendo classes específicas de compostos, livres da interferência de outros componentes.

As separações por classes químicas foram realizadas por eluição seqüencial da amostra com solventes orgânicos em ordem crescente de polaridade, onde são obtidas três frações discretas: F1 - hidrocarbonetos alifáticos, F2 - hidrocarbonetos aromáticos e F3 - compostos polares. Os solventes utilizados na eluição foram, respectivamente, hexano, solução diclorometano e hexano (40:60) e metanol. O catalisador zeolítico foi analisado pelo Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR), da UFPR, por difração de raio X (analisa a cristalinidade) e fluorescência de raio X (analisa os elementos contidos na zeólita), antes e depois de sua utilização.

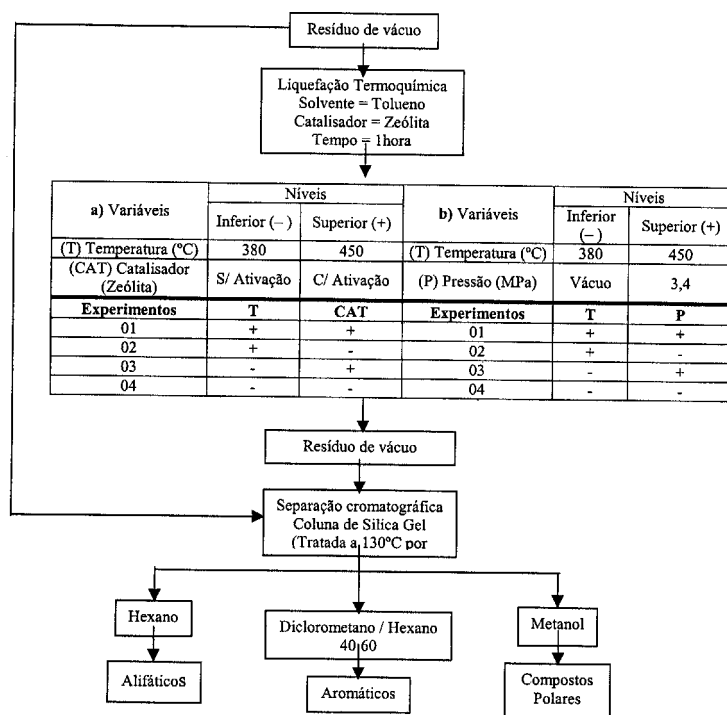


Figura 1. Seqüência do processo de liquefação do resíduo de vácuo.

3. Resultados e Discussões

Inicialmente foram realizados dois tipos de experimentos: o primeiro envolvendo temperatura e pressão e o segundo temperatura e ativação do catalisador. De acordo com os resultados obtidos e mostrados nas Tabela 1 e 2, observou-se que a pressão é uma variável que age negativamente no processo da liquefação termoquímica, diminuindo o rendimento de hidrocarbonetos mais leves.

VARIÁVEIS				NÍVEIS	
Catalisador Ativado = Constante				(+) SUPERIOR	(-) INFERIOR
(T) Temperatura (°C)				450	380
(P) Pressão (MPa)				Vácuo	3,4
Exp	T	P	% Recup	%HC's	%Polares
01	-	-	75,08	48,66	26,42
02	+	-	74,38	44,82	29,56
03	-	+	72,06	47,02	25,04
04	+	+	57,15	34,39	22,76

Tabela 1. Resultados obtidos.

VARIÁVEIS				NÍVEIS	
P = constante = vácuo				(+) SUPERIOR	(-) INFERIOR
(T) Temperatura (°C)				450	380
(CAT) catalisador				Não ativado	Ativado
Exp	T	CAT	% Recup	%HC's	%Polares
01	-	-	55,44	33,57	21,87
02	+	-	65,47	40,71	24,76
03	-	+	75,08	48,66	26,42
04	+	+	74,38	44,82	29,56

Tabela 2. Resultados obtidos.

Com o intuito de obter um resultado mais confiável e sem variáveis negativas para o processo, os quatro experimentos (Tabela 1) foram desconsiderados, onde foi considerado somente, a variação de temperatura e a ativação do catalisador. Segundo a Tabela 2, durante esse procedimento houve maior rendimento de hidrocarbonetos. Os experimentos da Tabela 2 foram refeitos, através de uma replicata (Tabela 3), para avaliar o erro com maior precisão.

Ao refazer os experimentos observa-se que a ativação do catalisador é importante para obtenção de maiores rendimentos, se compararmos as Tabelas 2 e 3, percebemos que a maior obtenção de hidrocarbonetos ocorreu nos procedimentos com zeólita ativada.

VARIÁVEIS				NÍVEIS	
P = constante = vácuo				(+) SUPERIOR	(-) INFERIOR
(T) Temperatura (°C)				450	380
(CAT) catalisador				Não ativado	Ativado
Exp	T	CAT	% Recup	%HC's	%Polares
01	+	+	69,73	50,04	19,69
02	-	-	63,70	40,80	22,90
03	+	-	64,98	40,95	24,03
04	-	+	65,82	42,96	22,86

Tabela 3. Resultados obtidos.

A composição do catalisador, antes e depois de sua utilização no processo, mudou significativamente (Tabelas 4 e 5). Comparando-se os resultados pela difração de raio X, entre a zeólita virgem e a usada, percebe-se que ocorre o surgimento de vários metais na zeólita usada, como vanádio – V, cromo – Cr, zircônio – Zr, zinco – Zn, níquel – Ni e praseodímio – Pr. Outra mudança considerável foi a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, antes e após o uso. Inicialmente, a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ era 1,61 e após o uso essa razão aumentou para 1,72, indicando que ou o óxido de silício que o resíduo de vácuo continha passou para o catalisador ou o óxido de alumínio foi consumido no processo.

Tabela 4. Composição do catalisador antes do processo.

SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	La	SO_3	Fe_2O_3	Na_2O	Ce	Sr	CaO	K_2O	TiO_2	Cu
59,13	36,67	1,41	1,13	0,58	0,52	0,44	0,1	0,05	0,02	0,02	0,21	0,01

Tabela 5. Composição do catalisador após o processo.

SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	La	SO_3	Fe_2O_3	Na_2O	Ce	Sr	CaO	K_2O
60,02	34,95	1,42	1,71	0,08	0,92	0,24	0,28	<0,01	0,04	0,03

Pr	Ni	V	Cr	Zr	Zn
0,13	0,12	0,04	0,02	0,01	<0,01

4. Conclusões

A obtenção de hidrocarbonetos mais leves através de resíduos mais pesados (neste caso o resíduo de vácuo) é vantajoso, pois através da liquefação termoquímica na presença de catalisador zeolítico conseguiu-se obter taxas de recuperação de 75% conforme indica os resultados da “tabela 1”, experimento 2, onde a temperatura foi de 380°C, a vácuo e catalisador ativado. Com certeza, é uma fonte alternativa de se obter óleos mais leves, como neste trabalho, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. A porcentagem de óleos obtida nos experimentos foi grande se comparada com a liquefação sem a presença de catalisador (Schwartzaupt, (2004)).

4. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao apoio prestado a este trabalho pelo PRH-10, da ANP, do CEFET-PR.

5. Referências

- BACAUD, R., *et. al.* Evaluation of hydroconverted residues. Rationalization of analytical data through hydrogen transfer balance. *Catalysis Today* 43 (1998) 171-186.
- BENGOA C., FONT J., MOROS A., FORTUNY A., FABREGAT A., GIRALT F. Influence of type of vacuum residue on the catalytic coprocessing of a demineralized Catalan lignite. *Fuel*, Vol. 75, No. 11, pp. 1327-1330, 1996.
- DE STEFANIS, A., *et. al.* Conversions of resins and asphaltenes in porous catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 57 (2001) 37-44.
- DEELCHAND J.-P., NAQVI Z., DUBAU C., SHEARMAN J., LAZARO M.-J., HEROD A.A., READ H., KANDIYOTI R., Planar chromatographic separation of petroleum residues and coal-derived liquids, *Journal of Chromatography A*, 830, pp. 397-414. 1999.
- KAWAI H., KUMATA F. Free radical behavior in thermal cracking reaction using petroleum heavy oil and model compounds. *Catalysis Today* 43 (1998) 281-289.
- KIM J., LONGSTAFF D. C., HANSON F. V., Catalytic and thermal effects during hydrotreating of bitumen-derived heavy oils. *Fuel* Vol. 77, No. 15, pp. 1815-1823, 1998.
- MARCZEWSKI, A. W., SZYMULA, M. Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 208 (2002) 259-266.
- PANARITI N., DEL BIANCO A., DEL PIERO G., MARCHIONNA M., Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts Part 1. Catalysts activity and selectivity, *Applied Catalysis A: General*, 204, pp. 203-213. 2000.
- SCHWARTZAUP, B., ASSIS, L. M., ROSSI, L. F. dos S., LANÇAS, F. M. Caracterização de hidrocarbonetos produzidos através da liquefação termoquímica de frações pesadas de petróleo, visando o aproveitamento como insumos energéticos de maior valor agregado. *Iniciação Científica, CEFET-PR*, 2004.
- TEIXEIRA, M. A. G., GONÇALVES, M. L. A. The combination of thermal analysis and supercritical extration as a tool for the characterization of mixed deposits and sludges. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 32 (2001) 249-255.
- TIAN, K. P., MOHAMED, A. R., BHATIA, S. Catalytic upgrading of petroleum residual oil by hydrotreating catalysts: a comparison between dispersed and supported catalysts. *Fuel* Vol. 77, No. 11, pp. 1221-1227, 1998.
- TORREGROSA-RODRÍGUEZ P., MARTÍNEZ-ESCANDELL M., RODRÍGUEZ-REINOSO F., MARSH H. , GOMEZ DE SALAZAR C., ROMERO PALAZON E., Pyrolysis of petroleum residues II. Chemistry of pyrolysis. *Carbon* 38 (2000) 535-546.
- ZHANG, C. *et. al.* Thermal and catalytic conversion of asphaltenes. *Fuel* 80 (2001) 1131-1146.