

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação de reações modelo para indexação de seletividade para transferência de hidrogênio em craqueamento catalítico de derivados de petróleo

AUTORES:

Tâmara Cristina de Souza Santana

José Fernando Padilha

Carla Monique Rodrigues Carneiro

Luiz Antonio Magalhães Pontes

INSTITUIÇÃO:

Universidade Salvador - UNIFACS

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

AVALIAÇÃO DE REAÇÕES MODELO PARA INDEXAÇÃO DE SELETIVIDADE PARA TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO EM CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO

Abstract

Reações de transferência de hidrogênio (TH) são determinantes da qualidade da fração LCO (Light Cycle Oil) resultante de craqueamento catalítico de correntes de refino, a qual é aproveitável no pool de diesel. Este trabalho visa analisar a coerência da aplicação das duas principais reações modelos propostas na literatura para se quantificar a seletividade para TH de catalisadores zeolíticos no craqueamento de hidrocarbonetos: o craqueamento de n-hexano e o de ciclo-hexeno. Foram estudadas seis amostras de três tipos de H-zeólitas com duas variações de composições: H-ZSM-5 (SAR 23 e 33), H-Beta (SAR 18 e 23) e HY (SAR 5,1 e 30). Os compostos de monitoramento adotados foram isobutano/isobuteno no caso do n-C₆ e metil-ciclopentano/metil-ciclopenteno no caso do ci-C₆. As seletividades relativas para TH dos diferentes catalisadores foram indexadas através das relações de velocidades iniciais de formação de compostos de monitoramento a diferentes temperaturas. O craqueamento de ci-C₆ não se mostrou aplicável, pois a faixa de temperaturas onde é possível a obtenção de dados cinéticos é muito distante daquela de um reator industrial. Quanto ao craqueamento de n-C₆, embora possibilite a obtenção de dados cinéticos mais precisos e extrapoláveis para temperaturas mais elevadas, os efeitos de seletividade de forma a reagentes nas diferentes estruturas zeolíticas não pode ser analisada porque no para este composto não é tão diferenciada nestas zeólitas.

Palavras-chave: Transferência de Hidrogênio, Craqueamento, Zeólitas

Introdução

Um dos mais importantes processos utilizados na indústria petroquímica é o craqueamento catalítico de correntes de refino de petróleo em leito fluidizado (FCC), do qual provem atualmente metade da produção de gasolina automotiva, sendo o restante oriundo da destilação atmosférica. Além disso, boa parte da produção de diesel provém do aproveitamento da fração LCO resultante de FCC, porém toda esta fração necessita de tratamento para ajuste de qualidade. Este processo utiliza catalisadores ácidos zeolíticos que se desativam muito rapidamente, exigindo regeneração contínua, simultânea à operação da unidade, o que leva à sua degradação e perda de atividade, sendo necessária a reposição no sistema reacional na razão de cerca de 1 kg de catalisador por tonelada de carga processada. Isto faz com que o catalisador seja considerado praticamente um insumo neste processo e que o consumo deste tipo de catalisador supere 90% do total de catalisadores consumidos no mundo.

Desenvolvido em 1942, o processo FCC representou um grande avanço com relação à diminuição de custos operacionais em comparação com o processo anterior de craqueamento catalítico em leito fixo, além de permitir o melhor aproveitamento do petróleo e o aumento da produção de combustíveis de melhor qualidade. Inicialmente o catalisador utilizado para este processo era à base de sílica-alumina, com promoção de acidez por adição de ácidos. O desenvolvimento de zeólitas sintéticas, relativamente resistentes a condições hidrotérmicas drásticas, permitiu a introdução de fases zeolíticas nestes catalisadores a partir da década de 60, com novo ganho de rendimento do processo, dispensando-se a promoção por adição de ácidos. A zeólita então utilizada foi USY, obtida de modificações pós-síntese de zeólitas Y, uma zeólita sintética da família Faujasita. Na década de 70, surgiu como mais representativa a zeólita ZSM-5, material que apresenta baixa seletividade para transferência de hidrogênio no craqueamento, permitindo, a partir de sua aplicação como aditivo, um ganho na produção de olefinas leves e compostos que conferem maior octanagem à corrente utilizável no pool

de gasolina. No entanto, devido à distribuição da atual matriz de consumo de combustíveis no Brasil, segundo a qual a utilização do diesel, principalmente no transporte de cargas, é alta e o consumo de gasolina de veículos de pequeno porte é deslocado por conta do uso de álcool como aditivo da gasolina ou puro e também do uso de gás natural, o principal desafio no país, se direciona para o incremento na produção de diesel, tornando importante a melhoria da qualidade das frações direcionáveis para este produto.

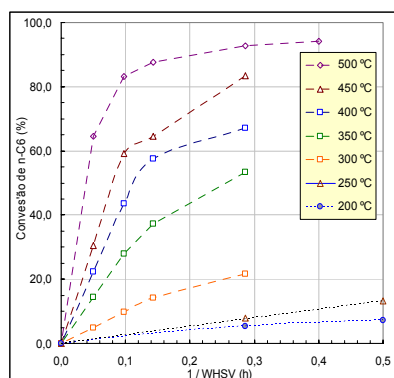
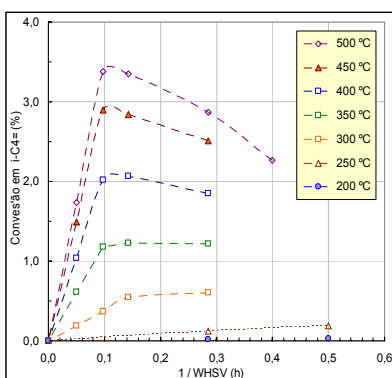
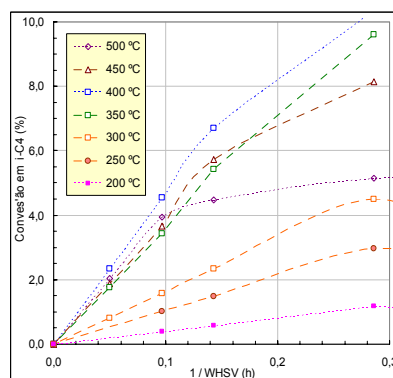
As reações de transferência de hidrogênio (TH), são responsáveis pela formação de produtos que definem a qualidade das frações oriundas do processo de FCC que podem ser adicionadas ao pool de diesel e ao pool de gasolina. Na busca de novos materiais para formulação de catalisadores de FCC é importante se ter métodos confiáveis para avaliação preliminar rápida não só da atividade, mas também do seu potencial de seletividade para TH. Considerando-se que a síntese de catalisadores por processos ainda não otimizados pode ser cara, a coerência dos testes de *screening* de seletividade de TH é determinante para os custos de desenvolvimento de formulação destes catalisadores, para que sejam selecionados para testes de escala semi-piloto somente as formulações que realmente se mostrem promissoras. A literatura propõe reações testes simples e diferentes formas de tratamentos de dados para indexação de TH, mas não há absoluto acordo sobre o melhor método padrão, pois vários fatores podem ter influência. Este trabalho é parte inicial de um estudo que visa analisar a coerência da aplicação de algumas reações modelos para se quantificar a seletividade de TH de catalisadores zeolíticos, bem como de diferentes formas de tratamento de dados experimentais.

Metodologia

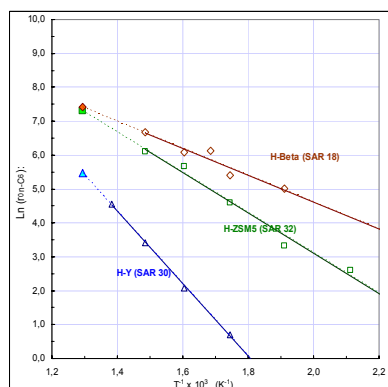
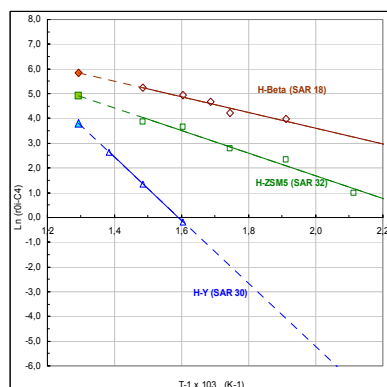
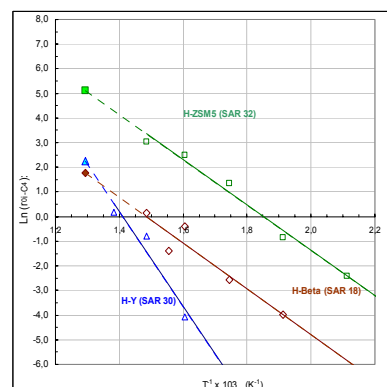
Foram estudadas e comparadas as duas principais reações testes de parafinas e ciclo-olefinas típicas sugeridas pela literatura: craqueamento de n-hexano e craqueamento de ciclo-hexeno. Para cada reação teste foram definidos compostos de monitoramento cujas velocidades de formação à baixa conversão são aceitas como indexadores de transferência de hidrogênio: isobutano/isobuteno no caso da reação teste de craqueamento de n-C₆, e metil-ciclopentano/metil-ciclopenteno no caso do ci-C₆. Os catalisadores estudados foram seis amostras de três tipos de H-zeólitas com duas variações de composições: H-ZSM-5 (SAR 23 e 33), H-Beta (SAR 18 e 23) e HY (SAR 5,1 e 30), obtidas a partir das respectivas formas NH₄⁺ comerciais (Zeolyst Inc.). Os testes catalíticos foram realizados com cerca de 100 a 200 mg de catalisadores, à pressão atmosférica, em micro-reatores de leito fixo, alimentados por uma corrente de nitrogênio com vazão controlada, saturada com o reagente modelo na passagem por um saturador duplo com temperatura mantida a 24°C, resultando em pressão parcial de 0,19 bar para n-C₆ e 0,12 bar para ci-C₆. As velocidades espaciais foram ajustadas pela vazão de gás de arraste e pela pressão parcial do reagente controlada pela temperatura do saturador. Foram levantados dados de composições dos efluentes ao longo do tempo de corrida, em uma grade de condições de velocidades espaciais de 2 a 25 h⁻¹ e de temperatura no leito catalítico entre 150 e 500°C, sendo que para o levantamento de dados cinéticos foram considerados somente os dados obtidos no início da reação. A composição do efluente do reator foi analisada *on line* por cromatografia gasosa com coluna capilar de 100 m. Para cada reação teste, as seletividades relativas para TH referentes aos diferentes catalisadores foram indexadas através das relações de velocidades iniciais de formação dos compostos de monitoramento a diferentes temperaturas.

Resultados e Discussão

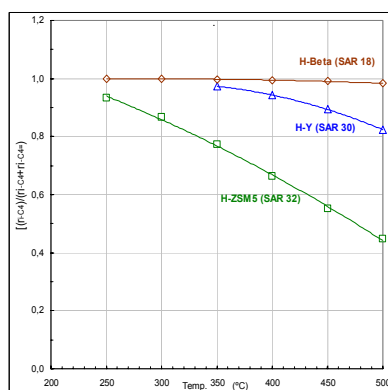
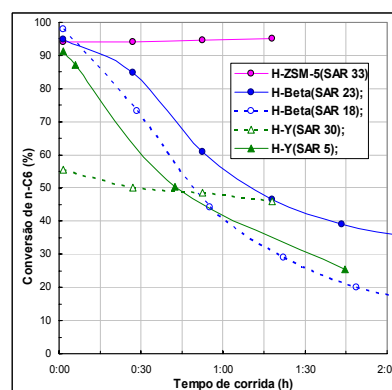
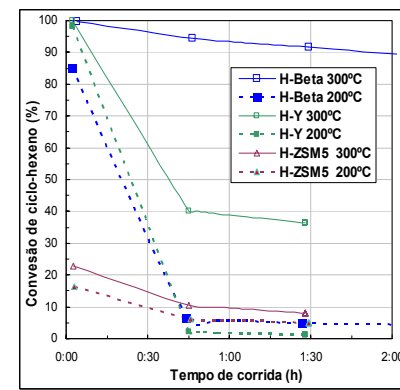
As figuras 1 a 3 mostram como exemplo os dados de conversões em função de WHSV⁻¹ para a reação teste de craqueamento de n-hexano sobre HZSM-5, particularmente para a formação de iso-butano e iso-butenos, entre 300 e 500°C, a pressão parcial de n-hexano de 0,19 bar.


Fig. 1. Conversões de n-C₆ sobre H-ZSM-5.

Fig. 2. Formação de i-C₄= sobre H-ZSM-5.

Fig. 3. Formação de i-C₄ sobre H-ZSM-5.

A formação do isobuteno a partir do craqueamento do n-hexano, diminui com o aumento do tempo de residência da carga no reator, onde por outro lado, há um aumento na formação de iso-butano, devido à ocorrência de reações de transferência de hidrogênio, evidenciando a utilização destes compostos como indexadores da ocorrência deste tipo de reação. Dos dados obtidos de figuras correspondentes às 1, 2 e 3, foram obtidos para todas as amostras de catalisadores, dados de velocidades iniciais de formação de isobutano e isobuteno.


Fig. 4. Velocidades iniciais do craqueamento de n-C₆.

Fig. 5. Velocidades iniciais de formação de i-C₄=.

Fig. 6. Velocidades iniciais de formação de i-C₄.

Do ajuste de dados experimentais de funções logarítmicas de velocidades iniciais de craqueamento de n-C₆ e de formação de i-C₄ e i-C₄= em função do inverso da temperatura absoluta a 250-400°C, mostrados nas figuras 4 a 6, se obteve as velocidades extrapoladas a 500°C.


Fig. 7. $r_{0i-C_4}/(r_{0i-C_4}+r_{0i-C_4=})$ no craqueamento de n-C₆.

Fig. 8. Desativação no craqueamento de n-C₆ (500°C, 2,5 h⁻¹).

Fig. 9. Desativação no craqueamento de Ci-C₆= (200-300°C, 5 h⁻¹).

A figura 7 mostra que a comparação de seletividade para TH somente pelos dados de velocidades iniciais a temperaturas relativamente baixas pode não levar a conclusões coerentes com o

comportamento em temperaturas mais típicas das condições industriais, pois mesmo que as diferenças sejam consideráveis a 500°C tendem a se minimizar com a diminuição de temperatura e dos níveis de conversão, já que diminui a pressão parcial dos produtos da etapa inicial do craqueamento.

Os resultados de comportamento a 500°C comparados por diferentes formas têm coerência limitada. Pelas estimativas de velocidades iniciais estimadas, a ordem de seletividade de TH é H-ZSM5(SAR 33) << H-Y(SAR 30) < H-Beta(SAR 23). Pelas velocidades de desativação, como mostram as figuras 8 e 9, a ordem de TH seria H-ZSM5(SAR 33) << H-Y(SAR 30) < H-Beta(SAR 23) < H-Beta(SAR 18) < H-Y(SAR 5). Pelas distribuições de parafinas e olefinas a 500°C, segundo a tabela 1, a ordem de seletividade de TH é H-ZSM5(SAR 33) << H-Beta(SAR 23) < H-Beta(SAR 18) ~ H-Y(SAR 5) a 90-97% de conversão e H-ZSM5(SAR 33) << H-Beta(SAR 23) ~ H-Y(SAR 30) a 53-56% de conversão. Ainda conforme as figuras 8 e 9, a seletividade para TH diminui com o aumento da relação Silício/Alumínio, e uma zeólita Beta com SAR=18 apresenta níveis de TH maiores que uma zeólita H-Y com SAR=30. As taxas de desativação são menores para o HY(SAR 30) mesmo apresentando distribuição de produtos maiores que o H-Beta (SAR 18) a 500°C.

As estimativas de velocidades iniciais de formação de Me-Ci-C₅⁼ no craqueamento de Ci-C₆⁼ não foram possíveis para as zeólitas H-Y e H-Beta, mesmo na faixa de 200-300°C, pois para obtenção de dados de baixa conversão seriam necessárias velocidades espaciais muito acima daquelas viáveis experimentalmente e utilizadas para n-C₆.

Tabela 1. Distribuições de parafinas/olefinas a conversões semelhantes no craqueamento de n-C₆ à 500°C

Zeólita	SAR	WHSV (h ⁻¹)	Conversão (%)	$\frac{[HC]}{[HC] + [HC^=]}$
H-ZSM5	33	2,5	94,1	0,66
		24,4	53	0,53
H-ZSM5	23	4,4	98,2	0,51
		10,3	90,3	0,45
H-Beta	23	2,5	94,9	0,93
H-Beta	18	2,5	97	0,96
		22,2	54,3	0,89
H-Y	30	2,5	55,5	0,95
		10,3		
H-Y	5	2,5	90,3	0,96

A comparação de TH pela distribuição de produtos, para o craqueamento de Ci-C₆⁼, conforme tabela 2, não leva às mesmas conclusões que para n-C₆ e a seletividade de forma aparentemente tem forte influência a baixas temperaturas, pois a reação fica muito limitada sobre a H-ZSM-5.

Tabela 2. Comparação de atividade e distribuição de parafinas e olefinas no craqueamento de Ci-C₆⁼ à WHSV=5,5 h⁻¹.

Zeólita	SAR	Temp.(°C)	Conversão (%)	$\frac{[Me-CiC_5]}{Soma^{(*)}}$
H-ZSM5	33	200	16,5	0,01
		300	23,0	0,01
H-Beta	18	200	85,2	0,87
H-Y	30	300	99,7	0,39
		200	98,1	0,82

Conclusões

A 500°C, a taxa de desativação no craqueamento de n-C₆ pode não ser um parâmetro seguro para comparação de TH se os níveis de conversão iniciais forem muito diferentes. A esta temperatura a distribuição de parafinas e olefinas a conversões semelhantes também só seria um parâmetro seguro para avaliação comparativa de TH sobre diferentes catalisadores se as velocidades espaciais não forem muito diferentes. O parâmetro mais seguro para avaliação do comportamento a 500° aparentemente seria o das velocidades iniciais estimadas a partir de dados obtidos a temperaturas um pouco menores que viabilizem a obtenção de parâmetros cinéticos aparentes. A análise de seletividade de TH pela reação teste de n-C₆ apresenta o conveniente de que os níveis de conversão e velocidades de desativação são bem menores que para o Ci-C₆ em condições equivalentes, o que aumenta a possibilidade de obtenção de dados mais precisos, sejam cinéticos ou de distribuição de produtos a uma dada conversão. A avaliação pelo craqueamento de ci-C₆ por dados cinéticos de formação de Me-Ci-C₅ à baixa conversão fica limitada à comparação de dados experimentais obtidos a temperaturas bem abaixo de 300°C, mas permite a avaliação de limitações de efeitos de seletividade de forma. No entanto os dados só são efetivamente representativos para comparação do comportamento das zeólitas quando as diferenças de microporosidade não impõem seletividades de forma muito acentuadas.

Agradecimentos

A RECAT, CNPq, FAPESB, ANP, FINEP e Petrobrás, pelas várias formas de apoio.

Referências Bibliográficas

- LUNA, F.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n.6, p. 885-892, mar. 2001.
- ROCHETTES B. M. et al. Kinetic Study of Hydrogen Transfer of Olefins under Catalytic Cracking Conditions. **Applied Catalysis**, v. 58, p. 35-52, 1990.
- DWYEF, J.; RAWLENCE, D. J. Fluid catalytic cracking: chemistry. **Catalysis Today**, v. 18, p. 487-507, 1993.
- PUENTE, G.; SEDRAN, U. Evaluation of hydrogen transfer in FCC catalysts. A new approach for cyclohexene as a test reactant. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 759-765, 2000.
- AITANI, A.; YOSHIKAWA, T. Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition. **Catalysis Today**, v. 60, p. 111-117, 2000.
- LUKYANOV, D. B. Reactivity of Propene, n-Butene, and Isobutene in the Hydrogen Transfer Steps of n-Hexane Cracking over Zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 147, p. 494-499, 1994
- LUKYANOV, D. B. A Test Method for Quantitative Characterization of Zeolite Hydrogen Transfer Activity. **Journal of Catalysis**, v. 145, p. 54-57, 1994
- MEUSINGER, J.; CORMA, A. Influence of Zeolite Composition and Structure on Hydrogen Transfer Reactions from Hydrocarbons and from Hydrogen. **Journal of Catalysis**, v. 159, p. 353-360, 1996