

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO DE CATALISADORES GASTOS DE UNIDADES DE HIDROTRATAMENTO/HIDRORREFINO (HDT/HDR)

AUTORES:

Cristiano N. Silva (Msc)*, Julio C. Afonso (PQ). (*crisnunes13@gmail.com)

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UFRJ

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6ºPDPETRO.

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO DE CATALISADORES GASTOS DE UNIDADES DE HIDROTRATAMENTO/HIDRORREFINO (HDT/HDR)

Abstract

This work presents a study on the oxidation of spent hydrotreating NiMo and CoMo/Al₂O₃ catalysts for coke removal but avoiding formation of water-insoluble mixte oxides which reduces metals recovery. Several parameters were adjusted: heating rate, temperature and time. After oxidation the treated samples were dissolved in 9 mol.L⁻¹ H₂SO₄ (90 °C, 2 h, 200 rpm). The efficiency of the oxidation step was assessed by the amount of insoluble matter. A slow heating rate (1,5 °C min⁻¹ or less) was required in order to avoid coke ignition. The best temperature zone was 425-450 (CoMo) and 425-500 °C (NiMo). Coke was fully eliminated after at least 4 hours. Under these conditions, less than 18 (NiMo) and 20 (CoMo) wt% of the spent catalyst was insoluble in 9 mol.L⁻¹ H₂SO₄.

Introdução

O termo hidrorrefino (HDR) engloba uma variedade de processos nos quais frações de petróleo são tratadas com hidrogênio, na presença de um catalisador adequado. Quando o objetivo do processo é a melhoria de qualidade de produtos, através da remoção de componentes indesejáveis, o processo é denominado de hidrotratamento (HDT). Quando o objetivo é a conversão de frações hidrocarbônicas pesadas, como gasóleos e resíduos do petróleo, em frações de menor peso molecular e maior valor agregado, como o óleo diesel e a nafta, o processo é denominado de hidroconversão ou hidrocrackeamento (HCC)¹.

Por sua vez o HDT é também composto por uma série de processos de hidrogenação catalítica, os quais podemos destacar: os que saturam hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos (HDA), os que promovem a remoção de heteroátomos, como enxofre (HDS), nitrogênio (HDN) e oxigênio (HDO), e ainda os que removem metais presentes na matéria-prima a ser processada (HDM)².

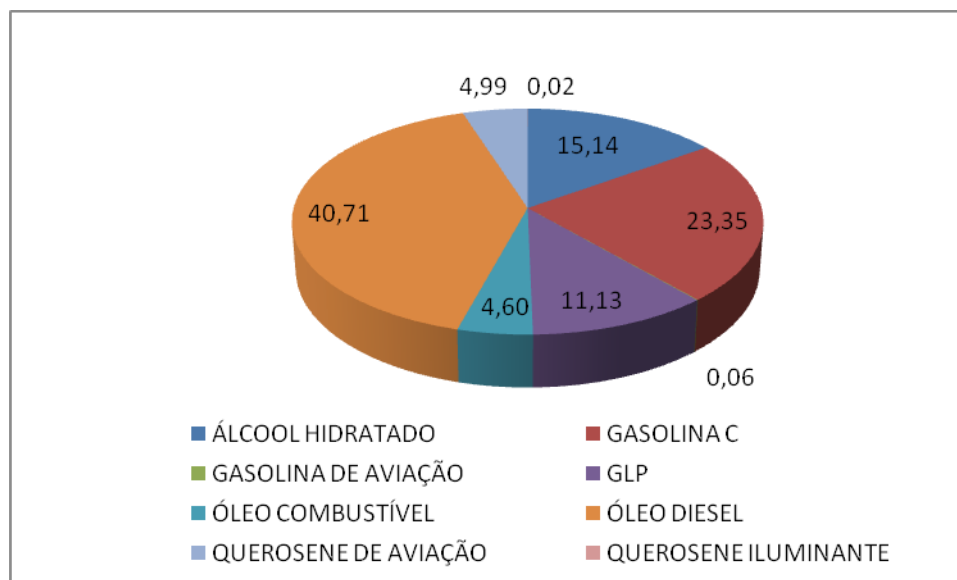


Figura 1: Gráfico do consumo percentual de combustíveis (m³) no Brasil em 2009

Conforme podemos verificar através do gráfico de consumo de combustíveis no Brasil³ (Figura 1), o óleo diesel é o combustível mais consumido no Brasil, conforme era de se esperar, já que o escoamento da produção brasileira é predominantemente baseado no transporte rodoviário, que usa o óleo diesel como principal fonte de combustível. Além disso, é cada vez maior o rigor em relação ao

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

teor de enxofre em combustíveis fósseis pelas agências regulatórias em diversos países. Estes fatores aumentam a importância das unidades de hidrotratamento, especialmente as de hidrodessulfurização (HDS), que têm a finalidade de reduzir o teor de enxofre do óleo diesel. O resultado é a produção de um óleo diesel de melhor qualidade sob o aspecto ambiental, além da contribuição para abastecimento do mercado de enxofre do país.

Os catalisadores gastos contribuem, em média, com 4% m/m do passivo ambiental de uma refinaria e os inúmeros riscos associados a eles os classificam como um dos mais perigosos resíduos que a refinaria gera. A recuperação de metais desses catalisadores é uma rota promissora para se minimizar o impacto ambiental decorrente do descarte desse material, ao mesmo tempo em que se agrega valor de mercado ao mesmo^{4,5}. Os catalisadores mais familiares são os CoMo e NiMo, suportados em alumina (Al_2O_3), normalmente modificada por inclusão de aditivos, os quais conferem uma melhor atividade em determinadas reações (hidrogenação, craqueamento) ou maior resistência térmica durante as condições operacionais.

Os catalisadores à base de CoMo são excelentes catalisadores de hidrodessulfurização (HDS), mas são menos ativos para hidrodesnitrogenação (HDN) e hidrogenação de aromáticos (HDA). Como resultado, esses catalisadores apresentam um relativo baixo consumo de hidrogênio (Figura 2).

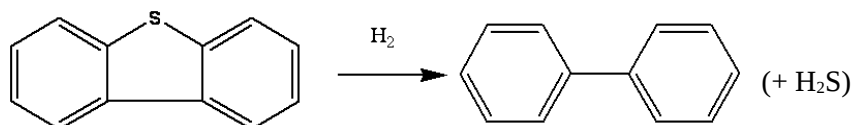


Figura 2: Exemplo típico de reação de hidrodessulfurização (HDS)

Os catalisadores de NiMo, por outro lado, são melhores catalisadores de hidrogenação e HDN, mas exigem um maior consumo de hidrogênio (Figura 3).

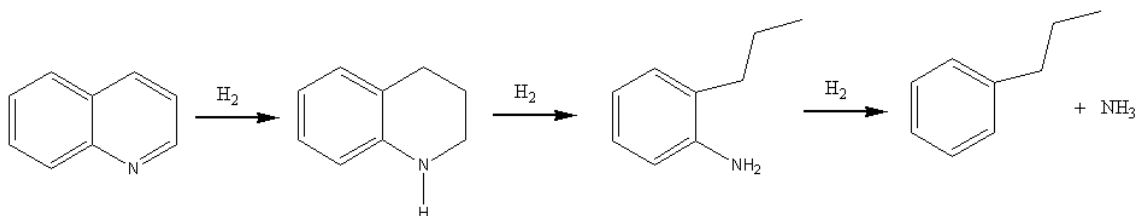


Figura 3: Exemplo típico de reação de hidrodesnitrogenação (HDN)

Os principais problemas ambientais são que os catalisadores gastos: podem liberar gases tóxicos; apresentam corrosividade; estão sujeitos à combustão espontânea; apresentam metais pesados susceptíveis de bioconcentração na cadeia alimentar e possuem componentes que são cancerígenos ao ser humano (metais pesados e compostos poliaromáticos).

A recuperação de metais de catalisadores gastos é um delicado jogo entre a natureza do catalisador (composição química), da carga tratada, do preço de mercado dos elementos presentes, do nível da legislação ambiental do país em questão, da necessidade de tratamento prévio ou não (queima do coque, por exemplo), da localização da indústria e da empresa recicladora, e de custos operacionais^{4,6}. Como há uma forte tendência ao aumento do custo de transporte e disposição em aterros industriais, da severidade das legislações ambientais e da pressão (demanda/oferta) sobre o mercado mundial de metais⁷, os catalisadores gastos vêm sendo efetivamente valorizados como fonte secundária para a recuperação dos elementos presentes. Nos casos em que a recuperação for parcial, o resíduo final deverá ser tratado ou disposto de outras formas⁸. Este tema é bastante dinâmico, em face de prováveis alterações da formulação dos catalisadores com o avanço tecnológico.

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

O valor de mercado de diversos metais que compõem as fases ativas de muitos catalisadores (ou que servem como aditivos aos mesmos) subiu significativamente nos últimos anos, face à demanda crescente em produtos de alta tecnologia, à elaboração de novos materiais e as perturbações nas regiões fornecedoras por questões de guerras e esgotamento de jazidas. Desta maneira, o aspecto econômico é decisivo para viabilizar a reciclagem de catalisadores. Por conseguinte, a recuperação desses metais torna-se extremamente importante não apenas pelo fato que os produtos obtidos possuem elevado valor agregado, porém, porque isto amortiza em parte o custo do catalisador novo que será reposto no processo catalítico. A Tabela 1 exemplifica os valores de mercado de alguns metais e óxidos metálicos que podem ser recuperados a partir destes catalisadores⁹.

Tabela 1: Valores de Mercados dos Componentes Recuperados (julho/2008)

Componente Recuperado	Preço (\$ USS/Kg)
Molibdênio (Mo)	70
Tungstênio (W)	13
Níquel (Ni)	32
Cobalto (Co)	40
Vanádio (V)	70
Alumina (Al ₂ O ₃)	0,6

Nas rotas hidrometalúrgicas de processamento a abertura da amostra deve disponibilizar o mais possível os elementos para a outra fase primordial, que é o fracionamento. Para tal, é essencial um pré-tratamento do catalisador para remoção do coque e outras espécies voláteis. Esta etapa é fundamental para “limpar” a superfície coberta que, de outro modo, prejudicaria a recuperação dos metais por bloqueio físico. É preciso cuidado para que a remoção desses depósitos não leve à ignição do catalisador, acarretando sua sinterização e a formação de óxidos mistos de difícil solubilização.

Este trabalho visa otimizar diversos parâmetros operacionais para a rota hidrometalúrgica de processamento de catalisadores comerciais desativados (CoMo e NiMo/Al₂O₃) em meio de ácido sulfúrico concentrado e água (1:1 vol/vol). Esta rota foi inteiramente desenvolvida no Grupo de Reciclagem e de Resíduos do DQA/IQ/UFRJ, e tem o mérito de gerar menos resíduos finais aquosos por não haver necessidade de trabalhar na faixa alcalina. Esta otimização proposta visa reduzir o consumo de insumos (notadamente energia), melhorando a atratividade econômica do processo, reconhecidamente inédita frente a outras rotas hidrometalúrgicas propostas na literatura. Os parâmetros estudados foram: a) influência da a) taxa de aquecimento; b) temperatura final de pré-oxidação; c) tempo de pré-oxidação.

Metodologia

Empregaram-se catalisadores comerciais de HDT gastos (NiMo e CoMo/Al₂O₃), oriundos de refinarias nacionais, mantidos em suas formas originais (extrudados cilíndricos de comprimento 5,0 mm e diâmetro 1,2 mm – Figura 4). Estes catalisadores foram empregados em unidades de hidrotratamento de frações diesel/gasolina, em refinarias nacionais, entre 1979 e 2005. Vale ressaltar que os catalisadores estudados neste trabalho são de uma nova geração, com composição e complexidade química diferente dos estudados no trabalho original⁵, no qual se pretende otimizar.



Figura 4: Aspectos dos catalisadores: NiMo “gasto” (A); NiMo pré-oxidado (B); CoMo “gasto” (C); CoMo pré-oxidado (D)

As amostras foram colocadas em cápsulas de porcelana, de mesmo formato geométrico (a fim de obter resultados livres da influência desse parâmetro), e introduzidas em uma mufla. O protocolo experimental seguiu as seguintes rotinas: taxa de aquecimento: 1,0 a 3,0 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até um valor entre 380 e 500 °C, permanecendo nesta temperatura por um período de 1 a 5 h. Após a oxidação, o catalisador foi resfriado dentro da mufla até a temperatura ambiente, e transferido para um dessecador. As massas antes e após o procedimento foram determinadas a fim de calcular o percentual de voláteis (carbono, umidade e enxofre, em conjunto) eliminados ao longo do processo.

As amostras pré-oxidadas foram tratadas com H₂SO₄ 9 mol L⁻¹, a 90 °C (200 rpm), por 2 h. A água foi reposta à medida que evaporava, mantendo-se um volume total constante da mistura reacional.

Em seguida, filtrou-se a solução; a massa insolúvel foi lavada com água (4 mL g⁻¹) e seca em estufa a 150 °C por 2 h, sendo resfriada e conservada em um dessecador. Por meio da determinação da massa insolúvel em ácido, avaliou-se o desempenho da oxidação prévia segundo os parâmetros estudados.

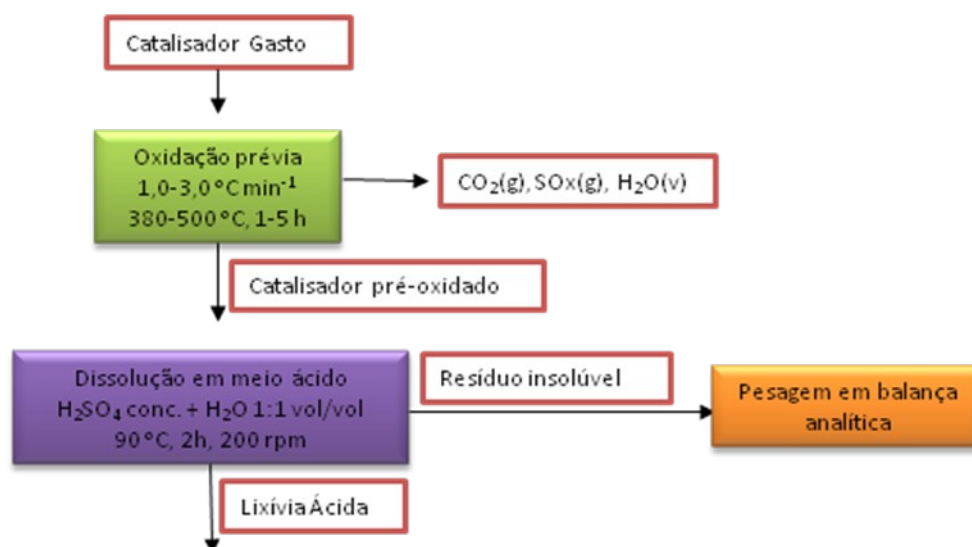


Figura 5: Fluxograma da etapa de pré-oxidação, a ser otimizada.

Resultados e Discussão

Os resultados dos parâmetros otimizados serão apresentados a seguir pelos gráficos (Figura 6 e 7) e pela Tabela 2.

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

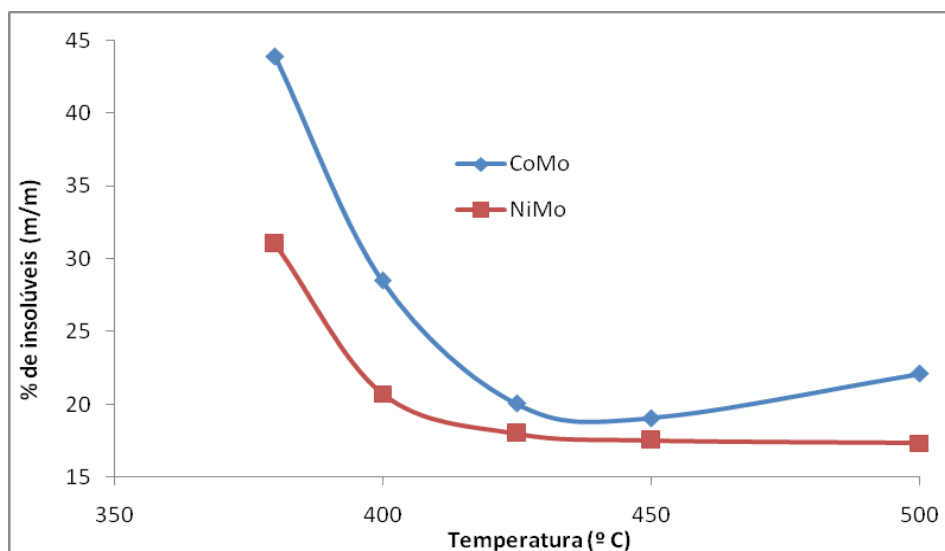


Figura 6: Gráfico da influência da temperatura final de pré-oxidação (1,5 °C.min⁻¹, 4 h)

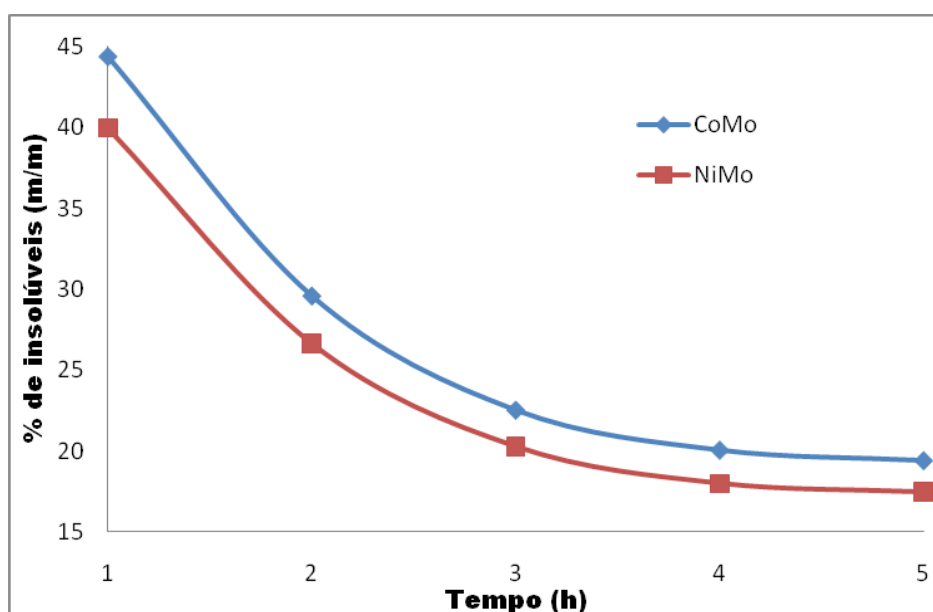


Figura 7: Gráfico da influência do tempo de pré-oxidação (1,5 °C.min⁻¹, 425 °C)

Tabela 2: Percentual (em massa) de insolúveis após pré-oxidação dos catalisadores a 425 °C (4 h) e dissolução em H₂SO₄ 9 mol.L⁻¹ (90 °C, 200 rpm, 70-90 min, 10,0 mL ácido g⁻¹ cat.)

Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	CoMo	NiMo
1,0 ou 1,5	20,04	18,00
3,0	22,40	21,30

A Tabela 2, mostra que é preciso oxidar o coque a uma taxa de aquecimento bastante lenta (1,5 °C min⁻¹ ou menos), sob pena de ocorrer sérias perdas de componentes do catalisador pela formação de compostos insolúveis no meio da abertura. Isso decorre do fenômeno de ignição da amostra causada pela queima brusca do coque, que faz com que ocorra a formação de óxidos mistos entre seus componentes, que prejudicar a recuperação posterior dos mesmos. Experiências anteriores mostram

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

que taxas superiores as estudadas neste trabalho, quando o catalisador estava a cerca de 455 °C, a temperatura subiu acentuadamente, atingindo 750 °C em cerca de 8 min⁵. Quando o aquecimento foi limitado a 1,5 °C min⁻¹ ou menos, não se verificaram picos de temperatura no catalisador. A temperatura possui três regiões distintas de comportamento, conforme podemos perceber na figura 6. A faixa ideal situa-se entre 425-450 para o CoMo e 425-500 °C para o NiMo. Abaixo dela, o coque não foi completamente eliminado, prejudicando a solubilização do catalisador no meio sulfúrico. Acima das respectivas faixas, a formação de óxidos mistos insolúveis foi favorecida. Com relação à influência do tempo de oxidação (Figura 7), um período de 4 h eliminou totalmente o coque a 425 °C (a uma taxa de 1,5 °C min⁻¹) para ambos catalisadores. O controle deste parâmetro é fundamental para o sucesso do processo. Períodos superiores a 4 h significam desperdício de energia, e abaixo desse tempo, o coque não foi completamente eliminado.

Conclusões

Para um processamento efetivo do catalisador gasto de HDT é primordial uma oxidação prévia do mesmo sob uma taxa de aquecimento muito lenta para reduzir a chance de ignição do coque, com conseqüente perda de rendimento na etapa de dissolução em meio ácido, por conta da formação de compostos pouco solúveis nesse meio. Além disso, a temperatura possui uma faixa ótima de desempenho (425-450 para o CoMo e 425-500 °C para o NiMo), e um tempo de 4 h para ambos é suficiente para completar o processo oxidativo. O ácido sulfúrico se mostrou um bom meio para a dissolução do catalisador gasto de HDT em um período de 2 h a 90 °C.

Agradecimentos

À Agência Nacional de Petróleo (ANP) pela concessão de bolsa de iniciação científica.

Referências Bibliográficas

- 1) Faro Jr, A. C. ; Zotin, J. L. ; Camorim, V. L. L. ; Perreira, M. L. R. D. . Preparo de Oxido de Niobio Suportado em Alumina por Deposicao Quimica em Fase Vapor: Caracterizacao por Espectroscopia Vibracional e Termogravimetria. *Química Nova*, v. 21, p. 157-163, 1998.
- 2) Topsøe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E.; *Hydrotreating Catalysts – Science and Technology*, Springer: Berlin, 1996.
- 3) <http://www.anp.gov.br>, acessado em Julho de 2010.
- 4) Marafi, M.; Stanislaus, A.; *J. Hazard. Mater.* 2003, 101B, 123-133.
- 5) Valverde Jr., I. M.; Paulino, J. F.; Afonso, J. C.; *Quim. Nova* 2008, 31, 680-687
- 6) Trimm, D. L.; *Appl. Catal.*, A 2001, 212, 153.
- 7) Matjie, R. H.; Mdleleni, M. M.; Scurrrell, M. S.; *Miner. Eng.* 2003, 16, 1013.
- 8) Background document: clarifying the scope of petroleum hazardous waste listings: supplemental information regarding petroleum hydroprocessing units, The US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, maio 2002.
- 9) Marafi, M., Stanislaus, A. Spent hydroprocessing catalyst management: A review part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods. *Resources, Conservation and Recycling*, 2008, 53, 1-26.