



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

DESTILAÇÃO CATALÍTICA DE RESÍDUO ATMOSFÉRICO DE PETRÓLEO (RAT) UTILIZANDO ZEÓLITAS HZSM-5 E HY

Iasmim Cristina S. Freitas¹; Marcos Henrique R. de Oliveira²; Thales Nosman³;
Ana Catarina F. Coriolano⁴; Antonio S. Araujo⁵

¹ Universidade Potiguar / Laureate International Universities, Natal/RN - iasmim-freitas@hotmail.com

² Universidade Potiguar / Laureate International Universities, Natal/RN - marcoshro@unp.edu.br

³ Universidade Potiguar / Laureate International Universities, Natal/RN - thalesnosman@unp.edu.br

⁴ Universidade Potiguar / Laureate International Universities, Natal/RN - catarinaufrn@yahoo.com.br

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal/RN- araujo.ufrn@gmail.com

RESUMO

Atualmente, muitas empresas têm adotado a intensificação de processos, criando técnicas e métodos inovadores, visando aumentar a eficiência energética e o rendimento dos processos. Neste caso, a destilação catalítica ou reativa surge como um processo clássico que pode ser utilizado para beneficiamento de resíduos gerados nas refinarias. Este trabalho apresenta um estudo da destilação reativa de resíduo atmosférico de petróleo (RAT) contendo 10 % em massa de zeólitas HY ou HZSM-5. O objetivo do processo é o *upgrade* do resíduo, para obtenção de produtos de maior valor agregado. A característica fundamental do processo é a separação imediata e subsequente reação dos produtos gerados pelas reações de conversão, favorecendo o deslocamento do equilíbrio no sentido das reações desejadas. Tais reações ocorreram na forma heterogênea, adicionando-se o catalisador zeolítico à carga do RAT, e submetendo a aquecimentos em temperaturas na faixa de 50 a 400 °C. O aquecimento promove intensa troca térmica, sólido-líquido, obtendo-se os produtos reacionais desejados. O curto tempo de contato do catalisador aliado às baixas pressões, favoreceram as reações de craqueamento, aumentando a seletividade dos produtos de menor viscosidade: QAV, diesel e lubrificantes, nas faixas de temperatura de 200-300; 300-350 e 350-400 oC, respectivamente. Na faixa de temperatura estudada, a amostra de RAT / degradação térmica obteve conversão de 39,6 %, enquanto que RAT / HY obteve uma conversão de 57,6 % e o RAT / HZSM-5 obteve a maior conversão de 68,9 %. Os resultados obtidos comprovam que a destilação catalítica, ou reativa, é uma tecnologia promissora para beneficiamento de resíduos excedente dos processos de destilação atmosférica e a vácuo das refinarias.

Palavras-chave: Resíduo atmosférico (RAT), degradação térmica, zeólita HY, zeólita HZSM-5

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o processo de pirólise tem se tornado uma técnica bastante promissora na área petrolífera, pois através dela podem-se obter produtos leves e de valor no mercado, tais como gasolina e óleo diesel a partir

do petróleo bruto e seus resíduos. Segundo Siddiqui [2010], o intuito maior dos processos de pirólise, seja térmico ou catalítico, é a redução nas temperaturas da destilação de petróleo e resíduos pesados, gerando produtos com temperaturas de

ebulição menor do que a carga que alimentou o processo.

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 e o resíduo da destilação atmosférica (RAT) em produtos de alto valor e demanda no mercado. As zeolitas são os catalisadores mais utilizados nesse processo, pois sua atividade é atribuída as características ácidas dos sítios de Bronsted ou Lewis, podendo possuir ambos [CASTRO, 2013]. Neste processo, o petróleo bruto passa pela torre de destilação atmosférica, onde apenas uma pequena fração do óleo é convertida em frações mais leves como GLP e nafta, permanecendo uma grande quantidade como resíduo, denominado RAT. Posteriormente, esse óleo vai para a torre de destilação a vácuo, e no final do processo é obtido um novo resíduo de destilação a vácuo, denominado RAV. Este é encaminhado para o processo FCC onde juntamente com um catalisador será responsável pelo craqueamento.

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 [MOTA *et al.*, 2005].

O presente trabalho teve como objetivo utilizar peneiras moleculares microporosas de poros estreitos e largos, HZSM-5 e HY, respectivamente, para serem utilizadas como catalisadores no processo de pirólise do Resíduo Atmosférico de Petróleo (RAT) através de uma Mufla em níveis múltiplos de aquecimento, analisando as possíveis frações obtidas após esse processo. Também foi verificada a atividade catalítica das zeólitas para amostra do RAT, com finalidade de obter derivados leves com valor agregado ao mercado, tais como o gás leve, a gasolina e/ou óleo diesel.

O refino do petróleo consiste em uma série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto para a obtenção de derivados de grande interesse comercial englobando etapas físicas e químicas de separação que originam diversas frações de destilação. Estas são então processadas através de outra série de etapas de separação e conversão para fornecer os derivados finais. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obterem

produtos com maior valor agregado [SZKLO e ULLER, 2008], sendo que neste processo, são gerados alguns resíduos como: C₅₊, Resíduos RAT e RAV.

Segundo Castro *et al.* [2011], o RAT é o resíduo da destilação atmosférica apresentando alta massa molecular e uma quantidade significativa de compostos parafínicos e asfaltenos. O RAT tem baixo valor comercial, entretanto, dele podem ser obtidas frações elevado potencial econômico, que não podem ser separadas na destilação atmosférica por causa dos seus altos pontos de ebulição, como sumarizado no Quadro 1.

Quadro 1. O quadro com as faixas de destilação do petróleo, assim como as faixas de carbono e seus respectivos usos.

Fração	T. Eb. (°C)	Faixa de Hidrocarboneto	Usos Gerais
Gás Residual	-	C ₁ -C ₂	Gás combustível.
Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	Até 40	C ₃ -C ₄	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
Gasolina	40 - 175	C ₅ -C ₁₀	Combustível de automóvel, solvente.
Querosene	175 -	C ₁₁ - C ₁₂	Iluminação, QAV

	235		
Gasóleo Leve	235 - 305	C ₁₃ - C ₁₇	Diesel, fornos.
Gasóleo Pesado	305 - 400	C ₁₈ - C ₂₅	matéria prima p/ lubrificantes.
Lubrificantes	400 - 510	C ₂₆ -C ₃₈	Óleo lubrificante.
Resíduos	> 510	C ₃₈ -	Asfalto, piche

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de reações químicas sem aparecer como um produto de reação. Um catalisador não é capaz de alterar o equilíbrio ou favorecer termodinamicamente uma reação química [FOGLER, 2002].

Os catalisadores que são mais utilizados na indústria do petróleo são as zeólitas. Estes materiais são aluminossilicatos com poros regulares e bem definidos, que possuem como característica principal a seletividade. Existem diferentes tipos de zeólitas, cada uma com características que proporcionam condições de reações específicas para a obtenção dos produtos de interesse [NÓBREGA, 2014].

Neste trabalho, foram utilizados as zeólitas Y e ZSM-5. A zeólita Y possui uma estrutura cristalina de aluminossilicatos, com a estrutura faujasita (FAU), com tamanho

de poro na estrutura faujasita é de 0,66 nm, composta por anéis de 6 membros (6MR: 6 *Member Rings*) conectadas à abertura da supercavidade, esta apresentando tamanho de 1,2 nm, com anéis 12MR, o qual pode permitir que alguns aromáticos C_{18} - C_{25} mono-, di- e tri- nucleares presentes no resíduo de gasóleo de vácuo (RAV) atravessem. Já para o craqueamento de parafinas de longas cadeias, a zeólita ZSM-5 (figura 2) que possui um alto teor de sílica, ela é utilizada para melhorar a octanagem e é composta de sistemas de canal em *zig-zag*, tornando o fluxo rico em isoparafinas e aromáticos, que contribuem para um aumento na octanagem [FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2012].

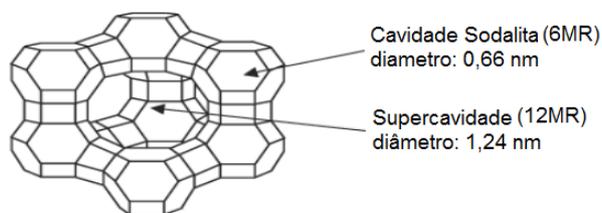


Figura 1: Estrutura da Zeólita Y, mostrando a abertura das cavidades porosas.

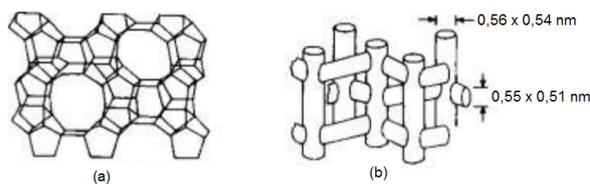


Figura 2: (a) Estrutura da cela unitária e (b) sistema de poros da Zeólita ZSM-5.

3. METODOLOGIA

A amostra de resíduo atmosférico de petróleo (RAT), de grau API 29,2 e ponto de fluidez de 21°C. A amostra foi fornecida pela Petrobras, proveniente da Refinaria Potiguar Clara Camarão (RPCC), do Estado do Rio Grande do Norte.

Os catalisadores utilizados foram, Zeólitas comerciais, procedentes da *Zeolyst*, já calcinada HY, e a Zeólita comercial HZSM-5 que foi obtida a partir da calcinação de uma amostra de NH_4 -ZSM-5, a 500 °C, por 2 horas. Para os processamentos térmicos e catalítico de RAT, foram utilizadas três amostras de 1g de resíduo. Uma delas sem catalisador e as outras contendo cada uma 10 % em massa da Zeólita HY ou HZSM-5.

As amostras foram denominadas como RAT/degradação térmica; RAT/HZSM-5 e RAT/HY. As massas relativas às degradações das amostras foram colocadas em cadinhos, que funcionaram como reatores abertos, e as massas iniciais e suas variações foram obtidas utilizando uma balança de precisão da marca SHIMADZU TX323L, nas temperaturas de 50; 100; 150; 200; 250; 300; 350; 400; 450 e 500 °C. As amostras foram aquecidas a uma razão de 10 °C/min em um forno-mufla EDGCON 3P inserida em um

sistema de exaustão. As massas das amostras foram quantificadas para cada variação no aumento da temperatura de 50 °C com o auxílio de uma pinça de metal, luvas de proteção e placas de borossilicato.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No processo de tratamento térmico, o calor fraciona a estrutura molecular dos resíduos, liberando compostos de carbono na forma gasosa e líquida, que poderão vir a ser utilizados como combustíveis. Neste processo, a utilização de catalisadores heterogêneos tem favorecido um caminho promissor para aumentar o rendimento e seletividade a para hidrocarbonetos desejáveis (MENG *et al.*, 2008; POLLI, 2006).

A figura 3 apresenta uma amostra de RAT dentro de um cadinho antes do aquecimento e a outra depois do último aquecimento a 500°C, onde pode-se verificar a conversão do RAT a partir da perda de massa.



Figura 3. Cadinhos mostrando as variações de massa quando ocorreu a degradação térmica (esquerda) e a conversão catalítica (direita).

A figura 4 apresenta a temperatura efetiva onde iniciou o processo de conversão catalítica associado à separação dos produtos, em presença das zeólitas, que foi observado à temperatura aproximadamente igual a 250 °C. Nesta temperatura, ocorreu uma perda de massa significativa para as amostras RAT/HY e RAT/HZSM-5, em comparação à amostra de RAT sem catalisador. O gráfico da figura 5 mostra a seletividade em função da faixa de temperatura, podendo-se observar claramente o desempenho dos catalisadores nestas reações. Na faixa do diesel, por exemplo, o RAT/HZSM-5 apresentou um desempenho superior aos demais processos, pelas características do catalisador que ao final do processo deixa o fluxo rico em parafinas, como uma maior seletividade para a faixa do C₁₃-C₁₇, típica do diesel.

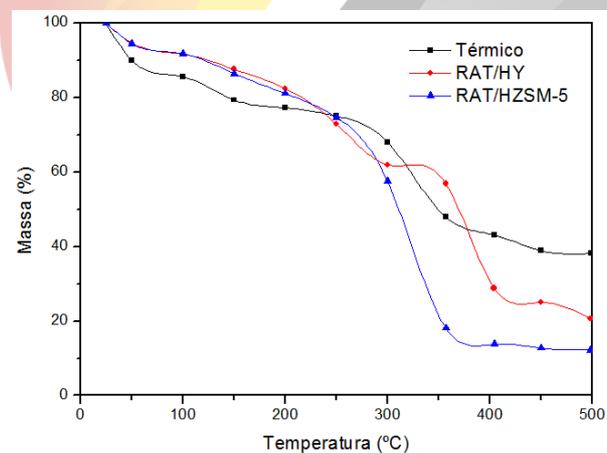


Figura 4: Conversão térmica e catalítica do RAT sobre zeólitas HY e HZSM-5.

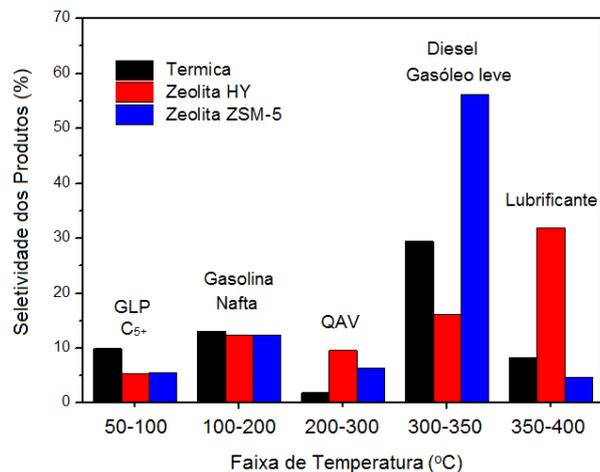


Figura 5: Distribuição dos produtos resultantes da destilação termocatalítica do RAT sobre zeólitas HY e HZSM-5.

Na faixa de óleo lubrificante e resíduos de gasóleo, o RAT/HY demonstrou um excelente desempenho com compostos entre C₁₈-C₂₈ na faixa de temperatura 305 a 400°C.

Na faixa de temperatura de aproximadamente 250 a 450 °C, a amostra de RAT/degradação térmica obteve conversão de 39,6 %, enquanto o RAT/HY obteve uma conversão de 57,6 % e a amostra de RAT/HZSM-5 obteve a maior conversão de 68,9 %, observando-se o quão importante as reações destes catalisadores para o processo de craqueamento nas refinarias.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos sugerem que os catalisadores HY e HZSM-5 foram ativos para o processo de degradação catalítica de RAT na faixa de 250°C a 400°C, utilizando 10% de massa de catalisador. A partir dos dados obtidos, observou-se que entre a faixa de temperatura de 300°C a 350°C a zeólita HZSM-5 apresentou um melhor desempenho, e entre 350 °C a 400°C a Zeólita HY demonstrou melhor desempenho. Sendo que a partir da temperatura de craqueamento a 250°C até 450°C observou-se que na ordem de conversão: RAT/ HZSM-5 > RAT/HY > RAT/degradação térmica. Quanto à formação de óleo lubrificante, na faixa de temperatura de entre 350°C a 400°C, o RAT/HY apresentou maior seletividade.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao e-Labora /UnP, à ANP, FINEP e Petrobras.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CASTRO, K. K. V. *Degradação Térmica e catalítica do resíduo atmosférico de petróleo (RAT), utilizando materiais nanoestruturados do tipo SBA-15*. 2013. 123



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

f. Tese (Doutorado), PPGQ - UFRN, Natal, 2013.

CASTRO, K. V. V.; PAULINO, A. A. D.; SILVA, E. F. B.; CHELLAPPA, T.; LAGO, M. B. D. L.; FERNANDES, V. J.; ARAUJO, A. S. *Effect of the AL-MCM-41 catalyst on the catalytic pyrolysis of atmospheric petroleum residue (ATR)*. J. Therm. Anal. Calorim., v. 106, n. 3, p. 759-762, 2011.

FAHIM, M. A.; AL-SAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. S. *Introdução ao refino de petróleo*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.

FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

MENG, X.; XU, C.; GAO, J.; LI, L.; LIU, Z. *Effect of catalyst to oil weight ratio on gaseous product distribution during heavy oil catalytic pyrolysis*. Energy & fuel, v. 23, p. 65–69, 2008.

GONÇALVES M.L.A., RIBEIRO, D.A., MOTA, D.A., TEIXEIRA, A.M.R.F., TEIXEIRA, M.A.G., *Thermal behavior of refinery atmospheric residue from different oils*, J. Therm. Anal. Calorim., v. 80, pp. 387-391, 2005.

NÓBREGA, R. C. *Catalisadores para o processo de craqueamento catalítico fluido de petróleo*. 2014. 32 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas – Instituto de Ciência e Tecnologia, Poços de Caldas / MG, 2014.

POLLI, H. *Estudo da degradação térmica do policarbonato*. 2006. 256 f. Tese (Doutorado em Química). 2006. 256 f. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2006.

SZKLO, A.; ULLER, V.C. *Fundamentos do Refino de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2008, 285 p.

SIDDIQUI, M.N. *Catalytic pyrolysis of Arab Heavy residue and effects on the chemistry of asphaltene*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.89, p.278–285, 2010.