



IBP1094_06

OPORTUNIDADES PARA O RFCC: GERAÇÃO DE PROPENO E ETENO OU LCO DE ALTO CETANO

William Gilbert¹, Claudia Baptista², Andrea Pinho², Luiz Carlos Casavechia³

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, 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, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

O craqueamento de resíduo atmosférico (RAT) de petróleos da Bacia de Campos representou a maior conquista de um esforço de mais de 20 anos da Petrobras em processar cargas cada vez mais pesadas nos FCCs. Vários desafios tecnológicos tiveram que ser superados, tanto na área de engenharia quanto no desenvolvimento de sistemas catalíticos. Muita ênfase foi dada ao lado negativo do craqueamento de RAT: os altos rendimentos de coque, a dificuldade de especificar os produtos, o alto nível de metais no catalisador, etc. Existem, no entanto, várias oportunidades que podem ser exploradas no craqueamento de RAT, onde ele oferece vantagens em relação às cargas tradicionais do FCC.

Os LCOs dos FCCs de resíduo (RFCC), por exemplo, apresentam Cetano calculado até 10 pontos mais alto do que os LCOs de FCCs de gasóleo, interessante quando se quer aproveitar esta corrente para incorporação no pool de diesel, após o hidrotratamento. O teor de aromáticos mais baixo dos produtos do RFCC é bom também para a produção de olefinas leves, matérias-primas petroquímicas. Os aditivos a base de ZSM-5 convertem seletivamente olefinas de 5 a 10 átomos de carbono em propeno e eteno. Estas olefinas precursoras são produzidas em maior quantidade no RFCC, fruto do deslocamento favorável do equilíbrio entre olefinas e aromáticos no produto. A efetividade dos aditivos de ZSM-5 é conseqüentemente maior no RFCC do que no FCC. Desta maneira, o presente trabalho descreve estudos em unidades de bancada onde o craqueamento de RAT é comparado com o craqueamento de gasóleo (GOP) tanto em condições para a maximização de médios quanto para a maximização de olefinas leves.

Abstract

Cracking Campos Basin crude atmospheric residue (ATR) was the greatest achievement of a 20 years effort by Petrobras focused on processing heavy feedstocks in its FCC units. Many technological challenges were conquered to meet this goal, both in process engineering and in catalyst design. A lot of emphasis was given to the negative aspects of ATR cracking, such as the high coke yields, the difficulties with product specification and the high levels of metal contaminants in the catalyst. However, there are many opportunities that can be exploited in ATR cracking where it may even outperform conventional feedstocks.

LCOs from residue FCCs (RFCC), for instance, have Cetane numbers that are 10 points higher than those from VGO units, enabling a higher contribution of hydrotreated LCO to the diesel pool. The lower aromatic content of the RFCCs products is also interesting when producing light olefins for petrochemicals. Additives based on ZSM-5 selectively convert olefins in the 5 to 10 carbon range to propylene and ethylene. These olefin precursors are produced in greater yields by the RFCC. In this work studies performed in a bench scale reactor are described, where ATR cracking is compared to VGO both for mid-distillate production and for light olefins production.

¹ Eng. Processamento Pleno – PETROBRAS/CENPES/TFCC

² Consultora Técnica – PETROBRAS/CENPES/TFCC

³ Consultor Técnico – PETROBRAS/SIX/PESQUISA

1. Introdução

O processo de FCC foi originalmente desenvolvido para a produção de gasolina de alta octanagem, mas a flexibilidade intrínseca do FCC permite que ele seja adaptado para diferentes objetivos de produção, como por exemplo, a maximização de destilados médios para óleo diesel ou de olefinas leves para a indústria petroquímica. A maximização de médios e a maximização de olefinas leves são tipos de operação diametralmente opostos. Na operação para médios buscam-se conversões baixas de forma a preservar o rendimento de LCO (faixa de 220-340 °C), que é maior em níveis de conversão abaixo dos usualmente praticados na operação típica do FCC. A operação para maximização de olefinas leves, pelo contrário, busca conversões altíssimas entrando na região de sobre craqueamento de gasolina. Apesar de tão diferentes na forma de serem concretizados, ambos os objetivos são prejudicados pela tendência natural do FCC de formar aromáticos. Os aromáticos na faixa do LCO prejudicam a sua qualidade, reduzindo o Cetano e aumentando a densidade, característica que não pode ser totalmente revertida pelo hidrotratamento. No caso das olefinas leves a conversão de olefinas na faixa de 6 a 10 carbonos para aromáticos interrompe a sequência de reações de craqueamento afetando os rendimentos de propeno e eteno (O'Connor, 2002). Minimizar a formação de aromáticos no FCC é, portanto, uma estratégia importante tanto no FCC para maximização de destilados médios, quanto para o FCC para maximização de matérias-primas petroquímicas.

Os aromáticos nos produtos do FCC podem vir diretamente da carga através de reações de desalquilação de moléculas aromáticas maiores, ou podem ser formados a partir de olefinas que ciclizam e depois sofrem reações de transferência de hidrogênio. A formação de aromáticos a partir de olefinas ocorre em reações secundárias e a menor reatividade dos aromáticos faz com que estas moléculas acabem se concentrando nos produtos à medida que a conversão progride e remove outras espécies mais reativas do meio reacional (Christensen, 1999).

A comparação da qualidade dos produtos dos RFCCs com a do FCC convencional mostra a tendência do primeiro em produzir teores mais baixos de aromáticos em todas as faixas de destilação. Na gasolina isto pode representar um problema para as especificações de octanagem e do teor máximo de olefinas. Para o objetivo de maximização de olefinas leves, pelo contrário, o alto teor de olefinas na gasolina é uma vantagem a ser explorada através de aditivos a base de ZSM-5, como será mostrado em um dos estudos descritos neste trabalho. No LCO do RFCC o baixo teor de aromáticos também é vantajoso, representando um ganho de 10 pontos de Cetano em relação ao LCO de gasóleo. Uma parte deste ganho de Cetano poderia ser atribuída a menor conversão média mais baixa dos RFCCs quando comparado aos FCCs de gasóleo. Em outro estudo descrito neste trabalho, a aromaticidade dos produtos do FCC de gasóleo e de RAT é comparada na mesma conversão, mostrando que a vantagem do RFCC se mantém mesmo assim.

Outro aspecto que é exacerbado no caso do RFCC é o impacto do alto teor de metais contaminantes do catalisador na aromaticidade dos produtos. Por processarem cargas mais contaminadas os RFCCs conseqüentemente são obrigados a conviver com teores de metais também mais altos no catalisador de equilíbrio. Estudos de laboratório justificam os artifícios operacionais descritos na literatura para minimizar a formação de aromáticos por metais contaminantes.

2. Materiais e métodos

Os testes de laboratório foram feitos num micro-reator de leito fluidizado automatizado ACE (Kayser, 2006), com capacidade de 9g de catalisador e velocidade espacial constante de 0.13 min⁻¹, as características das cargas e dos catalisadores usados nos testes são mostrados nas Tabelas 1 e 2. Os rendimentos de produtos gasosos foram calculados a partir do volume de gás produzido e da cromatografia do gás, o rendimento de produtos líquidos pelo peso de líquido recolhido e pela destilação simulada do líquido, utilizando as temperaturas de 220 °C e 340 °C como pontos de corte da gasolina, LCO e OD (óleo decantado). Nos estudos onde era necessária uma comparação de rendimentos a iso-coque ou iso-conversão, foram geradas curvas de rendimento variando no caso do Estudo 1 a temperatura de reação e no caso do Estudo 2 a temperatura de reação e a relação catalisador/óleo (massa de catalisador por massa de carga). No Estudo 2 foi testado o impacto da dosagem do aditivo de olefinas, comparando o desempenho do sistema catalítico com e sem aditivo para os dois tipos de cargas. A Tabela 3 apresenta um resumo das condições operacionais utilizadas em cada um dos Estudos realizados na unidade ACE. No Estudo 3, partiu-se do catalisador virgem que foi impregnado artificialmente com metais, utilizando o método de impregnação por volume ao ponto úmido (Mitchell, 1980) e posteriormente desativado com vapor em reator fluidizado a temperatura de 815 °C por 5 horas. Um dos catalisadores do Estudo 3 foi tratado com hidrogênio por 15 minutos ao final da desativação para reduzir o estado de oxidação dos metais. A Tabela 4 apresenta um resumo das condições de pré-tratamento dos catalisadores do Estudo 3.

Tabela 1. Propriedades das cargas utilizadas nos estudos.

Carga	densidade d20/4	RCR %p	Nitrog.Básico ppm	SFC Saturados %p	Enxofre %p
GOP1	0.9254	0.64	1361	47.5	0.43
GOP2	0.9557	1.23	1307	47.7	0.71
RAT1	0.9871	---	2856	55.4	0.72
RAT2	0.9602	6.51	1653	---	0.43

Tabela 2. Propriedades dos catalisadores utilizados nos estudos.

Catalisador	Estado	Al2O3 %p	R %p	Ni ppm	V ppm	SA m2/g	MSA	MiPVol
A	virgem	40.7	2.8	---	---	332	73	0.120
B	equilíbrio	41.2	2.4	1560	1800	164	41	0.056
C	equilíbrio	43.0	2.4	4200	5500	120	34	0.051

Tabela 3. Resumo de condições operacionais dos testes em unidade ACE.

	Carga	Catalisador	Temp. Reação	CTO	ZSM-5%	Objetivo
Estudo 1	GOP2, RAT1	B	480-540°C	5	---	1
Estudo 2	GOP2, RAT2	B, C	515-585 °C	3-7	0-6%	2
Estudo 3	GOP1	A*	520 °C	5	---	3

Objetivo 1: Comparar aromaticidade dos produtos de RAT e GOP oriundos do mesmo petróleo.

Objetivo 2: Comparação da efetividade do aditivo de olefinas leves para RAT e GOP.

Objetivo 3: Avaliar o impacto dos metais contaminantes sobre a aromaticidade dos produtos.

* Catalisador "A" pré-tratado conforme condições descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições de pré-tratamento do catalisador "A" no Estudo 3.

Condição	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆
Ni, ppm	---	1000	---	1000	1000	1000
V, ppm	---	---	1000	1000	1000	1000
Outros	---	---	---	---	pós trat. H ₂	V trap

A aromaticidade dos produtos tanto nos testes na unidade ACE quanto nos testes na unidade protótipo foram medidas através de cromatografia supercrítica (SFC) no caso dos aromáticos no produto líquido total (TLP) e por determinação detalhada de hidrocarbonetos por cromatografia (PIANO) no caso do teor de aromáticos na gasolina.

3. Comparação da Aromaticidade dos LCOs de craqueamento de RAT e de GOP

O histórico do Cetano calculado (ASTMD4737) de quatro unidades da Petrobras, Tabela 6, mostra uma clara vantagem na qualidade do LCO das unidades de processamento de resíduo. Em unidades comerciais é praticamente impossível isolar todos os efeitos que contribuem para a aromaticidade dos produtos, como por exemplo o petróleo de origem da carga, o catalisador e a conversão. Os resultados do Estudo 1 feito na unidade ACE comparando as cargas RAT e GOP oriundas do mesmo petróleo e com o mesmo catalisador mostram que a aromaticidade dos produtos do RAT é menor mesmo quando os outros efeitos são mantidos constantes (figura 1 - direita). Uma possível explicação seria o rendimento de coque muito maior do RAT (figura 1 - esquerda), que provocaria uma desativação mais rápida do catalisador, inibindo as reações secundárias responsáveis pela transformação de olefinas em aromáticos. Além disso, compostos naftênicos pesados presentes no RAT estariam sendo craqueados em naftênicos e olefinas na faixa do LCO.

Tabela 6. Características médias de FCCs comerciais da Petrobras em 2005.

UFCC	Carga	Tipo de Carga	°API Carga	Conversão %vol	Cetano do LCO
FCC1	RAT RGN	Parafínica	18.6	<75	33
FCC2	RAT Albacora	Naftenica	14.7	<75	27
FCC3	GOP RGN	Parafínica	25.5	>75	20
FCC4	GOP Marlim	Naftenica	20.0	<75	21

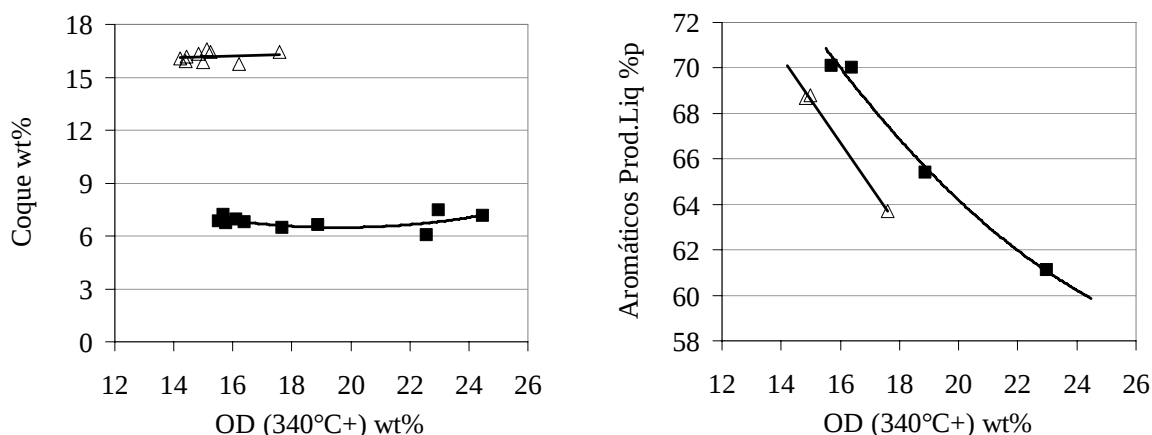


Figura 1. Resultados do craqueamento de RAT1 (Δ) e GOP2 (■) (Estudo 1) em unidade ACE.

4. Potencial de maximização de Eteno e Propeno para o RAT e o GOP

A maximização dos rendimentos de olefinas leves (eteno e propeno) exige que o processo de FCC seja levado a condições extremas em função do aumento da entalpia de reação com a redução do peso molecular dos produtos. No projeto de unidades de FCC dedicadas a produção de matérias-primas petroquímicas, soluções específicas devem ser implementadas por exemplo para garantir as altas temperaturas e circulações de catalisador. Adicionalmente, no caso de cargas leves, a maior demanda de energia do FCC petroquímico nem sempre consegue ser atendida exclusivamente pelo rendimento de coque, exigindo a utilização de óleo de tocha ou alguma outra fonte externa de energia. Do ponto de vista energético o craqueamento de RAT no FCC petroquímico levaria vantagem por demandar condições um pouco menos severas e por gerar rendimentos de coque mais elevados. No Estudo 2, realizado na unidade ACE, o craqueamento de GOP e de RAT em condições de maximização de eteno e propeno foram comparados com e sem aditivo ZSM-5. Observa-se nos resultados do estudo, apresentados na figura 2, que a seletividade a propeno e eteno do RAT inicialmente é muito semelhante à do GOP, porém, que o RAT é mais sensível ao efeito do aditivo de ZSM-5. Este efeito é mais visível nas temperaturas mais baixas, onde o desempenho do RAT supera nitidamente o do GOP quando o aditivo é usado.

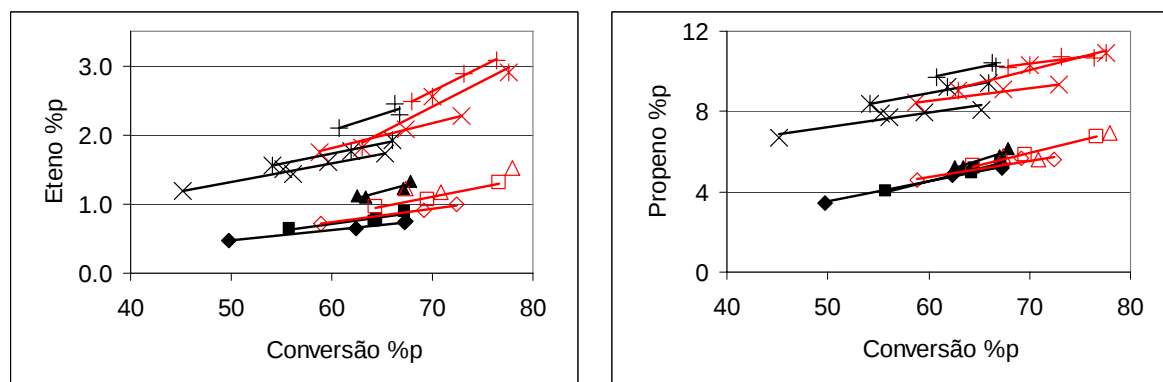


Figura 2. Rendimentos de propeno e eteno com carga GOP e RAT, com e sem ZSM-5 (Estudo 2). Legenda: (◆) GOP @ 540°C, (■) GOP @ 560°C, (▲) GOP @ 560°C, (×) GOP & ZSM-5 @ 540°C, (*) GOP & ZSM-5 @ 560°C, (+) GOP & ZSM-5 @ 580°C, (◇) RAT @ 540°C, (□) RAT @ 560°C, (Δ) RAT @ 560°C, (×) RAT & ZSM-5 @ 540°C, (*) RAT & ZSM-5 @ 560°C, (+) RAT & ZSM-5 @ 580°C.

5. Efeito dos metais contaminantes sobre a aromaticidade dos produtos

No Estudo 3 o pré-tratamento diferenciado do catalisador mostrou como o impacto dos metais na aromaticidade dos produtos está intimamente associado a outros efeitos já bastante conhecidos (Venuto, 1990). A atividade e a seletividade dos diferentes tratamentos foram todas comparadas com os resultados do catalisador desativado sem metais, que teve área específica de $198\text{m}^2/\text{g}$, rendimento de coque de 6%p, rendimento de hidrogênio de 0.05%p e teor de não aromáticos no produto líquido de 37%p, todos ajustados para a conversão de 68%p. A figura 3 mostra que o mesmo efeito desidrogenante dos metais que é responsável pela piora na seletividade a coque e hidrogênio, também produz uma maior concentração de aromáticos no produto líquido. O efeito do vanádio e do níquel é aditivo, de forma que quando os dois metais estão presentes juntos o aumento do rendimento de coque e hidrogênio e da concentração de aromáticos é aproximadamente igual a soma dos aumentos provocado por cada metal isoladamente. A trapa de vanádio, apesar de ter protegido a atividade do catalisador (área específica praticamente a mesma que do catalisador sem metais) não foi tão efetiva sobre os rendimentos de hidrogênio nem sobre a aromaticidade dos produtos. O tratamento com hidrogênio após a desativação que reduz o estado de oxidação do vanádio, teve um efeito bem mais pronunciado, reduzindo substancialmente a aromaticidade do produto. Esta observação confirma a experiência comercial da Indian Oil (Mandal, 1998) que recomenda o regime de regeneração de catalisador em combustão parcial (controla o estado de oxidação de vanádio) na operação para maximização de médios.

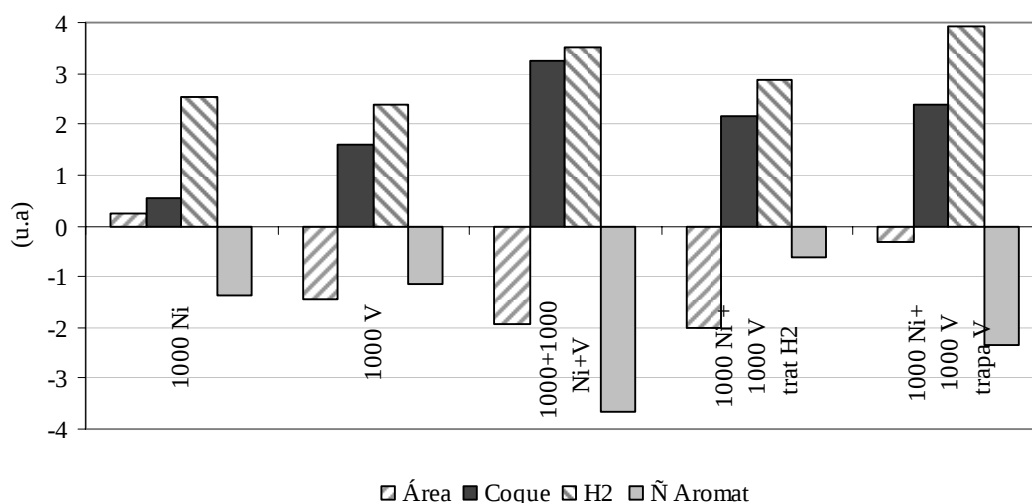


Figura 3. Deltas de seletividade e área específica do catalisador em função das condições de desativação. Na escala normalizada 1 ponto corresponde a uma diferença de $13\text{m}^2/\text{g}$ de área específica, 0.7 pontos percentuais de rendimento de coque, 0.1 pontos de hidrogênio e 0.5 pontos de concentração de aromáticos.

7. Conclusões

Controlar a formação de aromáticos no produto do FCC é importante para o objetivo de maximização de médios e de olefinas leves para matéria-prima petroquímica. O acompanhamento das unidades de FCC de RAT e de gasóleo mostrou que existe uma tendência sistemática das primeiras em formar produtos de teor mais baixo de aromáticos, de tal maneira que o LCO destas unidades atinge valores de Cetano em média 10 pontos mais altos do que as unidades de gasóleo. Os testes em unidade de laboratório mostraram que o menor teor de aromáticos nos produtos do craqueamento de RAT não são explicados por um efeito de conversão, já que as diferenças persistem para produtos de gasóleo e RAT de um mesmo petróleo quando comparados a mesma conversão.

A menor aromaticidade do produto do RAT foi explorada na simulação de uma operação de maximização de olefinas leves para petroquímico no laboratório, onde o craqueamento de RAT respondeu de forma mais pronunciada ao catalisador com aditivo a base de ZSM-5, produzindo maiores rendimentos de propeno e eteno do que o craqueamento do gasóleo em níveis extremos de aditivo.

O efeito dos metais contaminantes, mais críticos no craqueamento de RAT, sobre a seletividade do FCC aos aromáticos foi explorado. Nos testes realizados foi demonstrado que a manutenção dos metais num estado de oxidação mais baixo reduz significativamente a tendência que o níquel e principalmente o vanádio tem de promover as reações de transferência de hidrogênio que convertem olefinas em aromáticos.

8. Referências

- CHRISTENSEN, G. A., et al, Future directions in modeling the FCC process: An emphasis on product quality, *Chem. Eng. Sci.*, v. 54, p. 2753-2764, 1999.
- KAYSER, J., Kayser Technology Inc., www.kaysertech.com, 2006.
- O'CONNOR, P., et al, Inovations in procucing light olefins by fluid catalytic cracking, *World Petroleum Congress*, 04PA PO 2 6, Rio de Janeiro, 2002.
- MANDAL, S., et al, Bottom cracking additive improves FCC middle distillate yield, *Oil & Gas J.*, January 12, p. 54-59, 1998.
- MITCHELL, B. R., et al, Metal contamination on cracking catalyst – synthetic metal deposition on fresh catalysts, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v. 19, p. 209-213, 1980.
- VENUTO, P. B., HABIB Jr, E.T., *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalyst*, New York, Marcel Dekker Inc., 1990.