

Maximização de Destilados Médios: Avanços Tecnológicos em Processo e Catalisadores

Marcelo Torem, Fabrica Carioca de Catalisadores S.A., mtorem@fccsa.com.br

Claudia Alvarenga, Petrobrás S.A., claudiam@petrobras.com.br

William Gilbert, Petrobrás S.A., gilbertw@petrobras.com.br

SINOPSE

O perfil de demanda do mercado mundial de combustíveis vem mudando ao longo dos últimos anos. Houve redução expressiva do consumo de óleos combustíveis e gasolina automotiva, com elevação da demanda por óleo diesel. Em face deste aspecto, ocorreu a inversão do diferencial de preços entre gasolina automotiva e óleo diesel nos últimos anos em muitos mercados, como por exemplo, o norte-americano, tornando atrativa operações que aumentem o volume de produção de diesel em muitas partes do mundo.

Em face desta questão de mercado, o processo de FCC, que foi concebido originalmente para a maximização de rendimento de gasolina, vem sendo pressionado a produzir volumes crescentes de diesel de FCC, conhecido usualmente pelo termo LCO (Light Cycle Oil), de preferência, de melhor qualidade quanto a índice de cetano e densidade.

Neste trabalho, são apresentados alguns avanços tecnológicos na área de processo de unidades de FCC, através de avaliação industrial em refinaria. Além disso, também são abordadas inovações no campo de catalisadores, no que tange a modificação de formulações e utilização de novos ingredientes, com o objetivo de modificar o perfil de rendimentos da unidade de FCC, no sentido de elevar o volume e a qualidade do LCO produzido.

INTRODUÇÃO

O mercado mundial de combustíveis vem, a cada ano, demandando maiores volumes de destilados médios. De forma geral, as projeções de taxas de incremento de demanda por óleo diesel são superiores às de gasolina. Na tabela 1, por exemplo, podemos observar as projeções para 2020 para o mercado europeu (1). Nota-se claramente que haverá um forte predomínio do diesel “on-road” sobre os demais derivados, com uma forte retração na demanda de gasolina automotiva.

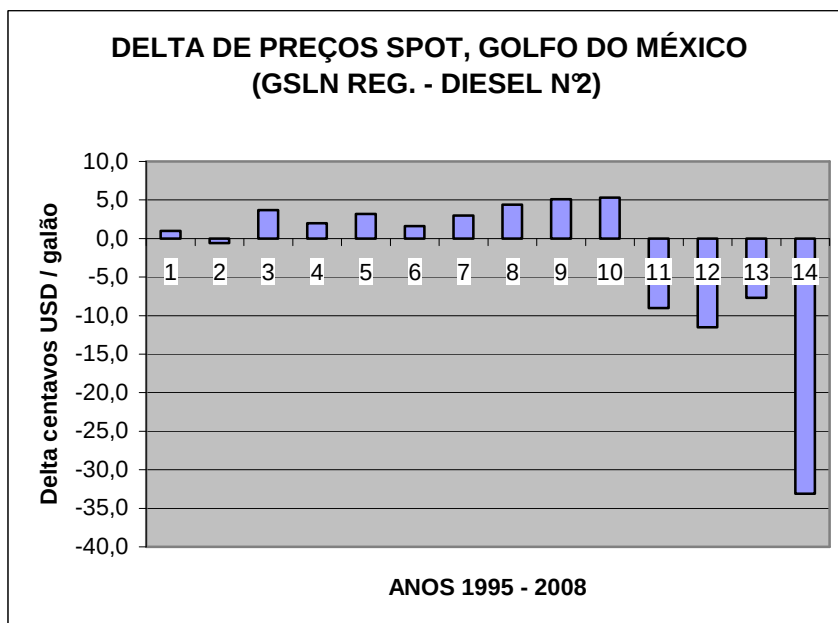
Tabela 1 – Perfil de Demanda de Derivados para o Mercado Europeu (Fonte: Axens e outros, 2006).

Derivado	2006 (%)	2020 (%)	TCMA, % (*)
Querosene	10,1	13,5	1,9
Nafta	8,8	10,9	1,3
Gasolina	20,3	15,5	- 2,2
Diesel (on-road)	28,7	36,2	1,4
Diesel (off-road)	18,7	13,4	- 2,6
Diesel (total)	47,4	49,6	
Óleo Combustível	13,5	10,5	- 2,0

(*) TCMA – Taxa de Crescimento Média Anual

Uma consequência do forte incremento da demanda de diesel em detrimento de gasolina, é a inversão do diferencial de preços entre gasolina e diesel a nível mundial, como podemos exemplificar no gráfico 1. A partir de 2005, em uma série de 14 anos, o preço médio anual do diesel superou o da gasolina regular no mercado “spot” do Golfo do México e vem se mantendo dessa forma ao longo de 2006, 2007 e 2008.

Figura 1 - Diferencial de Preços “Spot” Gasolina/Diesel, Golfo do México (Fonte: Energy Information Administration - EUA).



Dessa forma, o processo de FCC, que originalmente foi concebido nos anos 40 para a produção de gasolina de alta octanagem, vem sendo solicitado a produzir maiores volumes de LCO em detrimento de nafta.

AVANÇOS TECNOLÓGICOS EM OPERAÇÃO E PROCESSO

Um dos grandes desafios que se apresentam quando uma unidade de FCC opera em menores severidades de processo, que é a rota clássica de aumento de produção de destilados médios, é o aumento do rendimento de produto de fundos ou óleo combustível de FCC.

Na tabela 2, podemos observar o efeito da redução da temperatura de reação em uma operação industrial. Quando reduzimos a temperatura de reação, não apenas o rendimento de LCO sobe, como também ocorre o incremento de produto de fundos e isto, em muitos casos, não é uma mudança desejável do ponto de vista de mercado, visto que em muitos países, a demanda por óleo combustível é decrescente. Além disso, ocorre reduções de rendimento e qualidade da gasolina produzida e isto, também, pode não ser admissível.

Assim sendo, é de suma importância, neste cenário, buscar-se alternativas de processo que atenuem o impacto da redução de severidade operacional.

Tabela 2 – Impacto da Redução de Severidade Operacional sobre Rendimentos Comerciais (2).

	Alta Severidade	Baixa Severidade
Temperatura de reação (°C)	527	510
Temperatura de carga (°C)	232	232
Temperatura de regeneração (°C)	721	704
Relação catalisador/óleo	5.0	4.7
Conversão, % volume	75.0	70.4
Rendimentos:		
Gás combustível, % peso	3.0	2.1
GLP, % volume	24.0	20.8
Gasolina, % volume	59.0	56.5
LCO, % volume	17.0	20.0
Fundos, % volume	8.0	9.6
Coque, % peso	5.0	4.7
Octanagem RON da gasolina	91.0	89.2

Após uma fase de pesquisas em planta protótipo, foi identificada uma nova rota de processo, que consiste na injeção de água à uma dada elevação do riser, chamada “água-quench”. O fundamento técnico desta alternativa é possibilitar o choque térmico da carga com o catalisador quente, proveniente do regenerador, permitindo uma boa conversão de fundos e, simultaneamente, com a utilização de um meio de resfriamento – “água-quench” – à uma certa cota do riser, reduzir as reações secundárias de sobre-craqueamento do LCO formado, que diminuem seu rendimento e pioram sua qualidade.

Para comprovar este novo conceito, foi concebido um teste industrial em uma das unidades da Petrobrás. Um diagrama esquemático da unidade industrial está na figura 2. Trata-se de uma unidade Kellog/Orthoflow C modificada para risers externos, sendo o primeiro para gasóleo e o segundo para nafta. Também nesta unidade, existem pontos de tomada de amostras, utilizando-se a metodologia RMS, que permite obter amostras de produtos diretamente no riser, sem interferências da seção de separação de produtos.

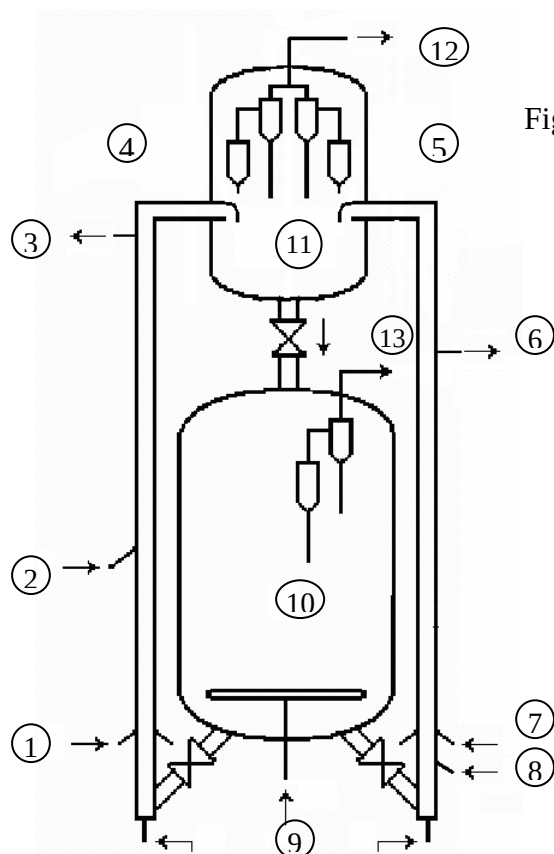


Figura 2: Esquema Simplificado da unidade (legenda)

- 1: Injeção de carga gasóleo
- 2: Injeção de “água-quench”
- 3: Bocal de amostragem RMS
- 4: Riser de gasóleo
- 5: Riser de nafta
- 6: Bocal de amostragem RMS
- 7: Injeção de gasóleo e HCO
- 8: Injeção de nafta
- 9: Ar para regeneração
- 10: Regenerador
- 11: Retificador
- 12: Produtos para fracionadora
- 13: Gases de combustão.

A carga processada durante o referido teste, consistiu de um gasóleo pesado aromático oriundo de petróleo Cabiúnas, cuja caracterização encontra-se na tabela 3. O catalisador utilizado, possuía uma formulação destinada à maximização de octana-barril, sendo que suas propriedades de equilíbrio estão na tabela 4.

Tabela 3 – Caracterização da carga de teste.

Carga	HVGO Cabiunas
Densidade, 20/4 °c	0,9383
API	18,5
Enxofre, %p	0,65
Ponto de Anilina, °c	84,2
RCR, %p	0,50

Tabela 4 – Caracterização do catalisador de equilíbrio.

Catalisador: Sapphire	
MAT, %p	67
Al ₂ O ₃ , %p	43,0
Re ₂ O ₃ , %p	2,2
Ni, ppm	1350
V, ppm	900
Indice de Acessibilidade	13,1

Na tabela 5 são descritas as condições das três etapas constituintes do teste.

Tabela 5 – Fases do Teste Industrial de Maximização de LCO

Fase		R1 (°C)	R2 (°C)	R1 VGO (m ³ /d)	R2 VGO (m ³ /d)	R2 nafta FCC (m ³ /d)	R1 quench (t/h H ₂ O)
Base	*	525	525	5000	2000	500	---
A		510	510	5000	2000	500	---
B		510	510	5000	2000	500	10

(*) amostras RMS coletadas em ambos os risers.

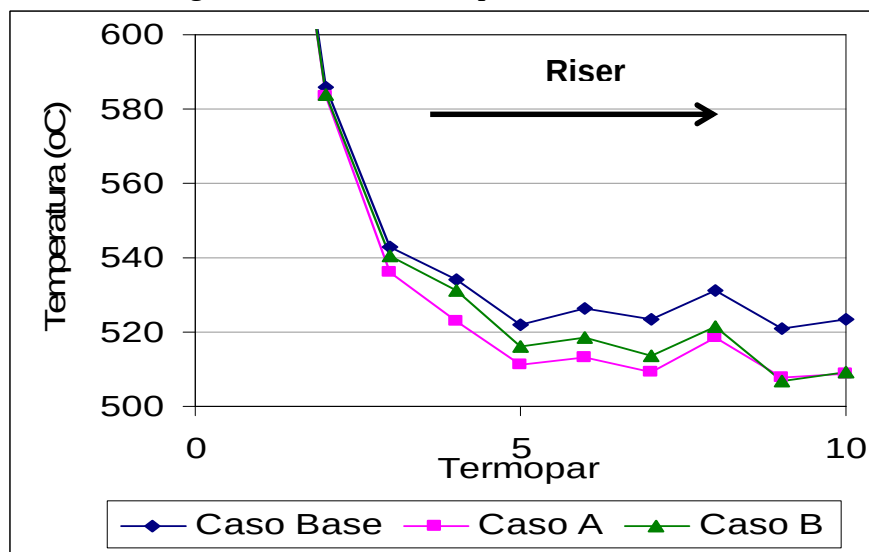
No caso base, observamos as condições típicas da unidade com mais alta temperatura de reação, igual nos dois risers, com reciclo de nafta craqueada no segundo riser e sem uso de água-quench.

A etapa A consiste na redução de severidade operacional, com temperatura de reação 510°C, mantendo o restante das condições do caso base. Esta etapa, é a rota clássica que a maior parte dos refinadores utiliza para a maximização de destilados médios.

A etapa B manteve a severidade de processo da etapa A porém, com injeção de água-quench. Esta etapa teve como objetivo, quantificar os benefícios do uso desta nova tecnologia, principalmente no que tange à melhoria de conversão de fundos.

De forma a comprovar o efeito térmico do uso de água-quench no riser 1, foram tomados os perfis de temperatura e comparados graficamente (figura 3). Podemos observar claramente, que o uso de água-quench na etapa B, possibilitou o riser 1 operar a uma maior temperatura na sua porção inicial, até a elevação do ponto de sua injeção, similar ao caso base, mesmo operando sob uma temperatura de reação consideravelmente menor. A maior temperatura na porção inicial do riser é aspecto fundamental para obtenção de uma boa conversão de fundos, pelo fato de produzir um maior choque térmico, melhor vaporização da carga e melhor contato entre as frações mais pesadas da mesma e os sítios ácidos do catalisador responsáveis pelo pré-craqueamento desta parte mais complexa da carga.

Figura 3 – Perfil de Temperaturas no Riser 1



O efeito quantitativo da injeção de água-quench no perfil de rendimentos pode ser observado na tabela 6.

Tabela 6 – Efeito da Injeção de Água-Quench no Perfil de Rendimentos

	Base	A	B
R1 T (°C)	525	510	510
R2 T (°C)	525	510	510
H2O “quench” (t/h)	---	---	10
Gas Seco	5.0	3.8	3.9
LPG	16.5	15.4	15.8
Gasolina (C5-220°C)	43.5	43.2	44.0
LCO (220-340°C)	17.3	18.5	19.8
Slurry (340°C+)	11.3	12.9	10.1
Coque	6.4	6.2	6.4
Índice de Cetano LCO (ASTM 4737)	18,9	22,5	21,8
LCO - densidad 20/4°C	0,9533	0,9365	0,9493
MON - Gasolina	81	78	80

Na etapa B, com a redução da temperatura de reação e injeção de água-quench, foi possível recuperar a conversão de fundos perdida com a redução de severidade (etapa A) e, mesmo, superar àquela do caso base. Observa-se ainda ganho expressivo de rendimento de LCO, comparativamente aos casos base e etapa A. Em relação à qualidade de produtos, houve recuperação parcial do MON da nafta, em relação à etapa A, mas ainda inferior ao caso base. No que tange à qualidade do LCO, houve ganho de índice de cetano calculado de cerca de 3 pontos em relação ao caso base, com melhoria também em relação à densidade.

AVANÇOS TECNOLÓGICOS EM FORMULAÇÃO DE CATALISADORES

Em conjunção com novas rotas de processo, a área de formulação de catalisadores e aditivos vem dando contribuições significativas neste e em outros desafios, que tem surgido recentemente para o processo de craqueamento catalítico.

No que se refere à questão da maximização de volume e qualidade do LCO produzido, esta envolve uma delicada rede de reações químicas, que devem ser propriamente controladas de forma a obtermos o resultado desejado.

A curva de rendimento de LCO versus conversão apresenta um valor de máximo, que é função de uma série de parâmetros operacionais e da qualidade de carga processada. O LCO é gerado, predominantemente, a partir de compostos complexos presentes na carga pela ação de sítios ácidos presentes em regiões do catalisador, difusionalmente mais acessíveis, como a matriz ativa, devido a seu volume molecular. Portanto o incremento da contribuição da superfície mesoporosa, é de suma importância para geração de maiores volumes do produto alvo.

Uma vez gerado, o LCO deve ser preservado. Para isso, devemos limitar o uso de zeólita Y, que é o ingrediente responsável pela conversão de uma parte do LCO a produtos mais leves. Portanto, a otimização do conteúdo desta zeólita na formulação de sistemas catalíticos dedicados à maximização de destilados médios é, também, impactante na preservação de seu volume.

Quanto à qualidade, especial atenção deve ser dada às reações de transferência de hidrogênio. Elas são responsáveis por converter compostos naftênicos, presentes no LCO, em aromáticos. O aumento da concentração de compostos aromáticos no LCO, o tornam de pior qualidade em termos de combustão, por apresentar piores propriedades de ignição. Além disso, tornam esta fração mais densa, o que, em face das novas especificações, pode representar um problema para os refinadores.

Pelo visto acima, deve-se analisar criteriosamente diversos aspectos de formulação, de forma a podermos obter o máximo em termos de volume e qualidade do LCO, sem perder de vista, outros requisitos de produção e de processo.

Podemos dividir o mercado de catalisadores para maximização de LCO em dois segmentos: o primeiro destinado a refinadores que desejam, prioritariamente, melhorar a qualidade desta fração, processando cargas de caráter, predominantemente, parafínicas e o segundo, com ênfase em conversão de fundos, processando cargas mais aromáticas.

No primeiro segmento, foi desenvolvida uma linha de catalisadores que privilegia a qualidade do LCO, através da atenuação das reações de transferência de hidrogênio. A esta linha, chamamos de MFCC 1G (3). Em sua formulação são aplicadas aluminas especiais para conversão de fundos, com significativa contribuição de área mesoporosa, além da utilização de rotas de produção específicas, que possibilitam o aumento da acessibilidade superficial de moléculas complexas, ao sistema poroso interior da microesfera de catalisador de FCC.

No gráfico 4, podemos observar a melhoria do índice de cetano calculado do LCO leve, com faixa de ebulição entre 220°C e 300°C, com o uso do sistema MFCC 1G, em teste industrial realizado em uma unidade de FCC da Petrobrás, com incremento médio de 6 pontos. O catalisador base é o catalisador RUBY 745, projetado com o objetivo de maximizar o volume e octanagem da nafta.

No gráfico 5, temos um gráfico similar, porém para a parte mais pesada do LCO, com faixa de ebulição entre 300°C e 380°C. Observa-se um incremento médio de 3,5 pontos para este índice.

Ambos os gráficos denotam uma redução da aromaticidade da fração alvo.

Figura 4 – Índice de Cetano do LCO leve

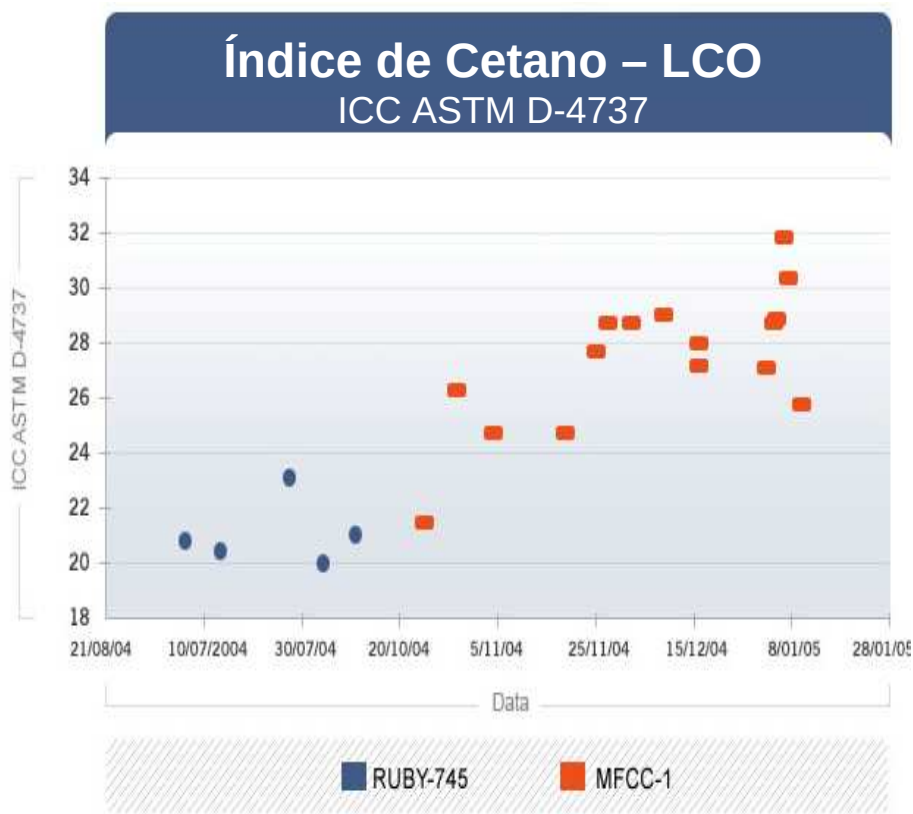
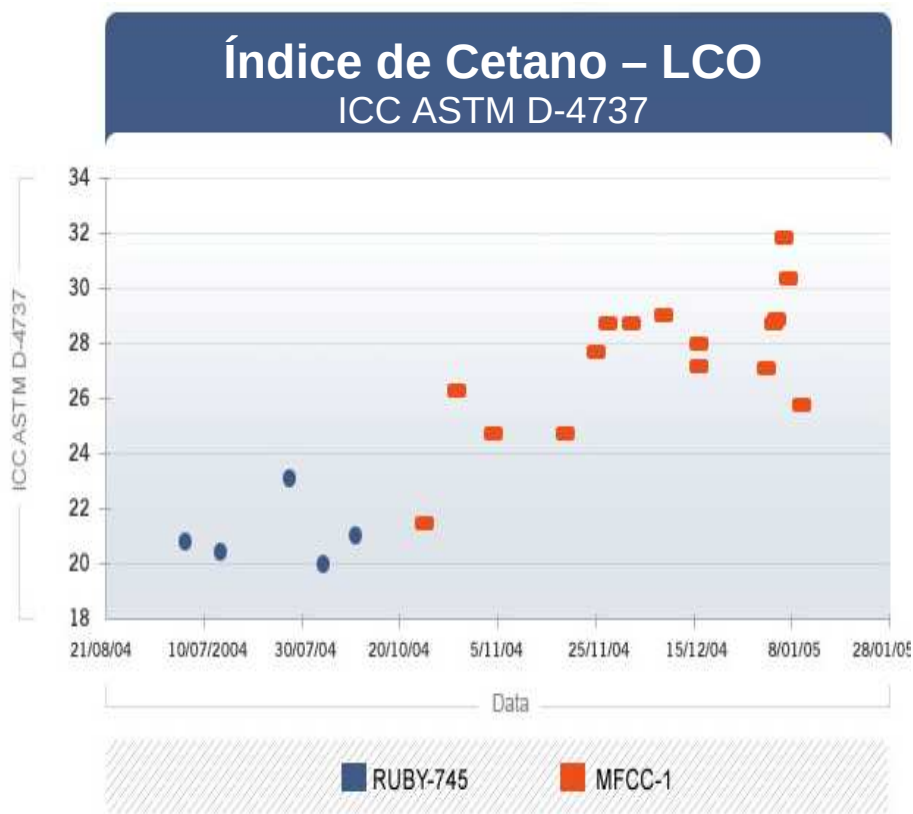


Figura 5 – Índice de Cetano do LCO pesado.



Uma outra experiência comercial com a linha MFCC 1G pode ser avaliada na tabela 7. Neste caso o refinador opera buscando a maximização de volume de LCO, não somente via severidade de processo, visto a baixa temperatura de reação, como também pelo aumento da faixa de ebulição do produto alvo.

Tabela 7 – Desempenho Industrial do Catalisador MFCC 1G (Refinador A)

	MFCC 1G
Densidade da Carga (°API)	23.0
TRX (°C)	504
Ecat : Ni / V (ppm)	1600 / 3600
Gas combustível (%p)	2,6
GLP (%vol)	10,8
Gasolina (C5-150°C) (%vol)	24,3
LCO (150-380°C) (%vol)	42,6
Índice de Cetano do LCO	34.0
Densidade do LCO (°API)	31.0

Em relação ao segundo segmento de mercado, foi desenvolvida a série MFCC 2G (4), com ênfase na máxima conversão de fundos. Uma vez atingida essa meta, o refinador poderia obter benefícios adicionais em termos de volume e qualidade de LCO, pela redução da severidade operacional.

O diferencial desta linha é o uso de uma zeólita de maior mesoporosidade, quimicamente estabilizada, que confere melhor seletividade a coque ao mesmo tempo em que proporciona maior capacidade de conversão de fundos. Na tabela 8, observamos a melhoria do perfil de rendimentos em laboratório da linha MFCC 2G em relação ao MFCC 1G, melhores atividade e seletividades, de forma geral, foram obtidas.

Tabela 8 – Comparação em Laboratório dos Catalisadores MFCC 1G e MFCC 2G à iso-conversão.

Rendimentos (%p)	MFCC 1G	MFCC 2G
Relação Catalisador/Óleo	6,1	4,7
Nafta leve (C5-135°C)	21,9	23,2
LCO (135-385°C)	42,1	43,7
Fundos (385°C +)	9,9	8,3
Coque	8,8	7,9

Na tabela 9, foi realizada uma simulação matemática de processo, baseada em dados de planta piloto, da operação do sistema MFCC 2G, em comparação com um catalisador convencional, chamado CORAL, projetado para maximizar octana-barril, para operação em uma unidade de 5000 m³/d.

Tabela 9 – Simulação do Uso Industrial do Sistema MFCC 2G em unidade de 5000 m³/d

	CORAL	MFCC 2G	MFCC 2G @ TRX 1	MFCC 2G @ TRX 2
TRX (°C)	BASE	BASE	BASE – 4°C	BASE – 8°C
Conversão (%p)	BASE	+ 1,1	-0,9	- 1,8
Gasolina + GLP (%p)	BASE	+ 1,1	-0,7	- 2,2
LCO (220-340°C) (%vol)	BASE	+ 1,4	+ 2,2	+ 3,0
Fundos (340°C +)	BASE	- 2,5	-1,2	BASE
Índice de Cetano do LCO	BASE	+ 0,8	+ 2,6	+ 4,5
Densidade do LCO	BASE	- 0,002	-0,005	- 0,008
Rentabilidade	BASE	+ 2,2 %	+ 1,3%	+ 0,5%

À uma mesma temperatura de reação (TRX), conforme a 2ª coluna da tabela 9, pode-se observar a melhoria global no perfil de rendimentos da unidade, com elevação do rendimento de LCO e pequenas melhorias de sua qualidade, quanto a índice de cetano e densidade. Dessa forma, com perfil de preços vigente, a rentabilidade aumentou em 2,2% em relação ao caso base.

A conversão de fundos superior do MFCC 2G, permite a redução de 4°C na temperatura de reação, conforme 3ª coluna da tabela 9, gerando incrementos volumétricos e de qualidade do LCO. A rentabilidade ainda mostra um incremento em relação ao caso base, mesmo com um perfil de produção um pouco menos favorável devido à menor severidade.

Na última coluna da tabela 9, temos o caso mais extremo, em que reduzimos a severidade de reação em 8°C, e com isso, a conversão caiu 1,8% p em relação ao caso base. A geração de produto de fundos, só então, igualou-se ao caso base e ganhos bastante expressivos de volume e qualidade de LCO foram obtidos. Neste caso, mesmo com a perda de quase 2 pontos de conversão devido à mais baixa severidade operacional, ainda foi possível obter-se um perfil de produção que gerasse um ganho 0,5% superior ao caso base e atendendo ao objetivo de maximizar volume e qualidade de LCO.

CONCLUSÕES

O mercado de combustíveis vem mostrando tendência recente de incremento de demanda por diesel em detrimento de gasolina. Este fato requer adaptação do processo de FCC, que foi concebido para maximizar a produção de gasolina.

A nova rota de processo “água-quench” mostrou resultados positivos no que se refere a modificar a tendência consagrada de elevação da produção de produto de fundos quando se reduz a severidade operacional, gerando melhorias quanto a rendimento e qualidade do LCO produzidos.

Os sistemas catalíticos MFCC 1G e MFCC 2G, desenvolvidos especialmente para operações de maximização de destilados médios e contendo todos os conceitos teóricos que favorecem a obtenção do produto alvo, mostraram, em laboratório e industrialmente, sua eficácia e contribuição no esforço que a indústria de refino vem empenhando no sentido de aumentar a produção de correntes que constituem o pool de óleo diesel.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Gall, R. e Morel, F.; “Normandy Refinery Hydrocracking Project”; ERTC 12th Annual Meeting; Barcelona - Espanha, nov. 2007.
- (2) Autores desconhecidos; “Maximizing Light Cycle Oil Yield”; artigo extraído do site “The FCC Network” (www.thefccnetwork.com).
- (3) Torem, M.A.; Alvarenga, C. e Lau, L.Y. ; “Soluções Catalíticas para Aplicações de Fronteira no Processo de FCC”; 6º Encontro Sul Americano de Craqueamento Catalítico; Gramado – Brasil, set. 2005.
- (4) Torem, M.A.; Lau, L.Y.; Almeida, M.B.B. e Castro, R.N.; “Catalisadores e Aditivos de FCC de Última Geração: Rentabilidade e Flexibilidade para o Refino”; 7º Encontro Sul Americano de Craqueamento Catalítico; Salvador - Brasil, set. 2008.