

PROCESSOS DE CONVERSÃO TÉRMICOS E CATALÍTICOS

Prof. Patricia Matai

Processos de conversão

Viscorredução

Craqueamento térmico

Craqueamento catalítico

Craqueamento catalítico (FCC – *Fluid cracking catalysis*)

Coqueamento retardado

Hidrocraqueamento

Hidrocraqueamento catalítico brando

Reforma catalítica

Alquilação catalítica

Tabela 3. Processos, unidades, carga e produtos da refinaria

Processo	Unidade	carga	produtos da refinaria	observação
Físico	Dest. Atm.	Petróleo	Nafta, Querosene, Die, OC	Depende da qualidade do crú
Físico	Dest. Vac.	Resíduo atmosférico	Gas óleo de vácuo RV	Idem
Físico	Desasfaltação do solvente	RV	ODES, RASF	Idem
Térmico	Craqueamento	Diesel pesado Nafta	Gás, GLP, Gasolina	Gasolina instável de baixa octanagem
Térmico	Viscorredução	RAT ou RV	OC	Menor viscosidade
Térmico	Coqueamento retardado	RV	Gás, Gasolina, Die, Coque	Destilados instáveis e baixa octanagem.
Catalítico	FCC TCC	Gas óleo, RAT, ODES	Gás, GLP, Gasolina	Gasolina estável e alta octanagem
Catalítico	Reforma catalítica	Nafta Pesada	Gasolina, H2	Estável e octanagem bem alta
Catalítico	HDT HDS	Querosene, Die, Gas óleo	Idem	Estável e menor teor de enxofre
Catalítico	HCC	Gas óleo RAT	Gás, GLP, Querosene, DIE	Estável e menor teor de enxofre

Legenda para a tabela 3

QAV Querosene de aviação ODES Óleo desasfaltado
 Die Óleo diesel RASF Resíduo asfáltico
 OC Óleo combustível
 RV Resíduo de vácuo
 RAT Resíduo atmosférico
 FCC Fluid catalytic cracking (craqueamento catalítico)
 TCC Craqueamento catalítico
 HCC Hidrocraqueamento catalítico (mistura de TCC e FCC)
 HDT Hidrotratamento

Viscorredução

- Processo obsoleto (baixa rentabilidade, alto custo operacional).
- Objetivo: reduzir a viscosidade de resíduos utilizados como óleo combustível.
Moléculas com elevados pesos moleculares são quebradas pela ação da temperatura (em condições brandas para evitar a excessiva formação de coque).
- Formam-se hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel e do gasóleo que não são removidos.

Viscorredução

- Esses atuam como diluentes para o resíduo produzido diminuindo assim, a sua viscosidade.
- Outros produtos produzidos no processo (em pequenas quantidades) : GLP, nafta e gás combustível

Craqueamento Térmico

- Processo obsoleto: data do início do século XX.
- Carga: resíduo atmosférico e gasóleos.
- Processo: quebra de moléculas em altas pressões e temperaturas.
- Produtos: GLP (principalmente), gasolina
- Subprodutos: gás combustível, óleo leve, óleo pesado e coque.

Craqueamento catalítico (FCC)

- Unidade versátil de alta rentabilidade; alto investimento requerido. Alto custo/benefício
- Evolução: craqueamento térmico, craqueamento catalítico em leito fixo, craqueamento catalítico em leito móvel, craqueamento catalítico em leito fluidizado.
- Objetivo: produção de gasolina de alta octanagem (obtida na faixa de 50 a 60% em volume da carga processada)

Craqueamento catalítico (FCC)

- Processo químico; uso de catalisadores (associados a altas pressões e temperaturas) que atuam quebrando hidrocarbonetos de alto peso molecular (gasóleos de vácuo ou óleo desasfaltado).
- O comportamento dos catalisadores se assemelha ao de um fluido (catálise em leito fluidizado) quando atravessados por uma corrente gasosa.

Craqueamento catalítico (FCC)

- Produtos: gasolina de alta octanagem, gás combustível, GLP, gasóleo leve (ou leve ou óleo diesel de craqueamento), gasóleo pesado de craqueamento (óleo combustível ou óleo decantado).

Craqueamento catalítico (FCC)

- Seções de uma unidade de FCC:
- -de reação ou conversão: reatores e regeneração de catalisador;
- -de fracionamento: separação dos efluentes do reator em diversos produtos. Promove a recuperação e a reciclagem dos gasóleos não convertidos;

Craqueamento catalítico (FCC)

- -de recuperação de gases: separação de frações leves convertidas (de acordo com os cortes da gasolina), gás combustível e GLP;
- -de tratamentos: redução dos teores de enxofre da gasolina, gás combustível e GLP.

Craqueamento catalítico (FCC)

- O coque produzido deposita-se no catalisador e é totalmente queimado na etapa de regeneração do catalisador. Forma-se gás de combustão que tem alto valor energético que é utilizado para a geração de vapor de água de alta pressão.
- Tipos de coque formados: catalítico, resíduo de carbono, contaminante, catalisador-óleo.

Craqueamento catalítico (FCC)

- Catalisadores: a base de sílica e alumina (baixo teor de alumina – 11 a 13% de Al_2O_3 , alto teor de alumina – 25% de Al_2O_3 e zeólitas – apresentam estrutura cristalina); são pós muito finos (grande área superficial); permitem que as reações ocorram em temperaturas bem mais baixas do que as do craqueamento térmico.

Coqueamento retardado

- Cargas: resíduo de vácuo, óleo bruto reduzido, óleo decantado, misturas.
- Operação da unidade: os hidrocarbonetos com moléculas lineares ou ramificadas (cadeias abertas) são craqueados; moléculas aromáticas polinucleadas, asfaltenos, resinas são coqueadas.

Coqueamento retardado

- Produtos: GLP, nafta, óleo diesel, gasóleo, coque.
- Principais usos do coque: indústria de produção de alumínio (eletrodos), indústria metalúrgica.
- Tipos de coque obtidos:
 - Coque agulha: formado a partir de cargas com alto grau de aromaticidade. Apresenta qualidade superior e é indicado para a fabricação de eletrodos para alumínio.

Coqueamento retardado: tipos de coque

	Agulha	Favo de mel	Esponja
Qualidade	Superior	Intermediária	Inferior
Estrutura	Poros finos, elípticos e unidirecionais	Poros de forma elipsoidal distribuídos de forma uniforme, elipsoidais	Poros muito pequenos e paredes espessas
Procedência	Cargas com altos teores de hidrovarbonetos armáticos	Cargas com baixos teores de asfaltenos e de resinas	Cargas com altos teores de asfaltenos e resinas
Usos	Fabricação de eletrodos	Fabricação de eletrodos	Não adequado para a fabricação de eletrodos

Coqueamento retardado

- Processo: a carga é admitida para uma torre de fracionamento na qual ocorre a saída de gases no topo da torre, de gasolina, gásóleo leve e gásóleo pesado lateralmente. Os produtos de fundo são admitidos em um forno e na sequência para os tambores de coque.
- A unidade permite a maximização de determinado corte através de condições de operação (pressão, temperatura, ciclos)

Hidrocraqueamento

- Condições do processo: pressões parciais elevadas de hidrogênio. Consiste na quebra de moléculas de hidrocarbonetos presentes no gasóleo por ação complementar de catalisadores, altas temperaturas e pressões.
- Grandes quantidades de hidrogênio presentes: reações de hidrogenação dos compostos produzidos concomitantemente com as reações de decomposição.

Hidrocraqueamento

- Cargas: nafta, gasóleo pesado, resíduos leves, extratos aromáticos.
- Hidrogênio: reduz depósitos de coque sobre o catalisador; hidrogena compostos aromáticos polinucleados facilitando a sua decomposição; promove a hidrogenação das olefinas que se formam no craqueamento e com isso, aumentando a estabilidade dos produtos finais.

Hidrocraqueamento

- As severas condições de P e T permitem a hidrogenação de compostos de nitrogênio e de enxofre que são eliminados posteriormente.
- Produtos: gasolinas com alta octanagem, óleo diesel, grandes quantidades de GLP.
- Catalisadores: têm características de craqueamento e de hidrogenação. São utilizados: óxidos de níquel-molibdênio ou níquel-tungstênio sobre sílica-alumina.

Hidrocraqueamento catalítico brando

- Variação do HCC. Opera em condições mais brandas do que a FCC (temperatura, principalmente). Permite a produção de grandes quantidades de óleo diesel sem que sejam produzidas grandes quantidades de gasolina.
- Carga: gasóleo convencional.

Reforma catalítica

- Carga: nafta rica em hidrocarbonetos parafínicos em hidrocarbonetos aromáticos (nafta de reforma).
- Processo: tem a finalidade de produzir gasolina de alta octanagem e compostos aromáticos leves (benzeno, xileno, tolueno) com alta pureza para uso na indústria petroquímica.

Reforma catalítica

- Catalisador: platina, metal de transição nobre (germânio, rênio, ródio) suportado sobre alumina (Al_2O_3).
- Condições de trabalho: mistura de hidrocarbonetos e hidrogênio em contato com o catalisador, pressões entre 10 e 40 kgf/cm² e temperaturas entre 470 e 530° C.

Reforma catalítica

- Produtos: reformado rico em compostos aromáticos e isoparafinas.
- Subprodutos: hidrogênio, gás combustível, coque e GLP.

Alquilação (ou alcoilação) catalítica

- Reação de adição de duas moléculas leves resultando em uma de maior peso molecular na presença de catalisador ácido (HF ou H_2SO_4).
- Produtos: hidrocarbonetos com cadeias ramificadas (a partir de olefinas leves, propeno, butenos e pentenos) são a rota para a obtenção de gasolinas de alta octanagem a partir do GLP (isobutano que é uma isoparafina) .

Alquilação (ou alcoilação) catalítica

- Produtos: também são produzidos nafta pesada, propano e normal butano.
- A unidade permite também a produção de compostos com importante aplicação industrial: etilbenzeno (precursor do poliestireno), isopropilbenzeno (utilizado na produção de acetona e fenol) e docedilbenzeno (para a produção de detergentes).

Contato

Prof. Patricia Matai

Universidade de São Paulo

Escola Politécnica – Departamento de
Engenharia Química

Programa de Pós-Graduação em Energia
da USP

pmatai@usp.br