

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 | Hidrocrackeamento 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 hidrocarbonetos 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, gasóleo leve e gasóleo 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).