



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

***CRAQUEAMENTO DE CARGAS COMBINADAS DE ÓLEO VEGETAL E
GASÓLEO PARA PRODUÇÃO DE FRAÇÕES COMBUSTÍVEIS SOBRE
CATALISADORES DE FCC***

JULIO EDUARDO PAIVA SENA MAIA

Rio de Janeiro
Março de 2002

JULIO EDUARDO PAIVA SENA MAIA

CRAQUEAMENTO DE CARGAS COMBINADAS DE ÓLEO VEGETAL E
GASÓLEO PARA PRODUÇÃO DE FRAÇÕES COMBUSTÍVEIS SOBRE
CATALISADORES DE FCC

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Orientador:

Profº Dr. Hélio Fernandes Machado Júnior (DTQ-IT-UFRRJ)

Rio de Janeiro, Março de 2002

665.533
512.10


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE JULIO EDUARDO PAIVA SENA MAIA APRESENTADA AO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. PhD. Hélio Fernandes Machado Júnior

(Presidente)



Profª Dra. Stella Regina Reis da Costa

Deptº de Tecnologia de Alimento – IT/UFRRJ



Profº.Dr. José Carlos Netto Ferreira

Deptº de Química

À minha mãe Sônia
Ao meu filho Luiz Eduardo
À Ana Claudia

“Existem homens que lutam um dia e são bons; existem outros que lutam um ano e são melhores; existem aqueles que lutam muitos anos e são muito bons. Porém, existem os que lutam toda a vida. Estes são os imprescindíveis.”

Bertolt Brecht

Ao meu pai José Carlos

“Duvida sempre de ti mesmo, até
que os dados não deixem lugar para
dúvidas”.

Louis Pasteur

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Hélio Fernandes Machado Júnior pelo apoio, orientação, pela paciência em ouvir, por me deixar pensar e por ser amigo.

Ao Prof. Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar, por colocar nossos pés no chão e orientação.

Ao Prof. Maurício Cordeiro Mancini por acreditar, por defender e por ser amigo.

Ao Marcelo Torem, gerente de desenvolvimento de produtos da Fábrica Carioca de Catalisadores S.A., pelo apoio e valiosas discussões no decorrer do trabalho.

À Ana Claudia, minha companheira e amiga, peça principal para realização deste trabalho.

Ao meu filho, por me ensinar.

Ao meu pai José Carlos, pelo apoio, companheirismo, amizade, lealdade, idealismo, por acreditar e por ser pai.

À minha mãe por existir.

Ao meu irmão André por ser, em certas situações, o irmão mais velho.

Aos meus irmãos Luiz Felipe e Elizabeth pela paciência.

À minha cunhada Denise por exigir meu trabalho e fazer meu irmão feliz.

À Servia, pela paciência e acreditar.

À minha Avó Josepha pelo exemplo de dignidade, respeito e amor.

À minha Tia Maria Inêz pela paciência infinita.

Aos meus Tios Jair e Lúcia Helena, por alimentar meus sonhos.

Ao meu Tio Darcy Tadeu, pelo apoio na conclusão deste trabalho.

Ao Jefferson Ribas, por sua amizade, cumplicidade, apoio e lealdade.

À Profª Dilma Costa, pela delicadeza e amizade.

À Profª Claudia Miriam, por aceitar meu ponto de vista.

Aos demais professores do DTQ, pelos exemplos.

Aos amigos pela paciência e compreensão, entre eles Sérgio Nogueira, Amélia Nogueira, Amauri Nogueira, Sérgio Nogueira Júnior, André, Luis e Luciana.

ÍNDICE DE TEXTO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	03
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
3.1. Processo de craqueamento.....	04
3.2. Tipos de craqueamento.....	06
3.2.1. Craqueamento Térmico.....	06
3.2.2. Craqueamento Catalítico.....	06
3.3. Catalisadores.....	09
3.3.1. O processo.....	09
3.3.2. O catalisador de FCC.....	10
3.3.2.1. Catalisadores amorfos.....	10
3.3.2.2. Catalisadores zeolíticos.....	10
3.4. Zeólitas.....	12
3.4.1. Características.....	13
3.4.2. Estruturas zeolíticas.....	16
3.4.3. Efeito do cátion na estrutura das zeólitas.....	20
3.4.4. As faujasitas.....	21
3.5. Cargas de FCC.....	22
3.5.1. Efeito dos hidrocarbonetos.....	23
3.5.2. Efeito das impurezas.....	24
3.5.2.1. Efeito de compostos nitrogenados.....	24
3.5.2.2. Efeito de compostos sulfurados.....	24
3.5.2.3. Efeito dos metais pesados.....	25
3.6. Óleo vegetal.....	26
3.7. Coque e desativação.....	28

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1. Catalisadores.....	31
4.2. Caracterização.....	32
4.2.1. Análise química.....	32
4.2.1.1. Fluorescência de raios-X (FRX)	32
4.2.2. Análise textural.....	33
4.3. Teste catalítico.....	34
4.3.1. Descrição da unidade MAT.....	34
4.3.2. Reator.....	37
4.3.3. Condições de corrida.....	38
4.3.3.1. Parâmetros utilizados na corrida.....	38
4.4. Análise dos produtos.....	39
4.4.1. Cromatografia gasosa.....	39
4.4.1.1. Condições de análise.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1. Montagem e otimização do teste catalítico.....	41
5.1.1. Sistema de injeção.....	41
5.1.2. Sistema de resfriamento dos efluentes dos reator.....	43
5.2. Composição química.....	44
5.3. Análise textural.....	45
5.4. Análise dos produtos.....	46
5.4.1. Cromatografia gasosa do efluente gasoso.....	46
5.4.2. Cromatografia gasosa do efluente líquido.....	47
6. CONCLUSÕES.....	53
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	55
8. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	56
ANEXOS.....	60

ÍNDICE DAS TABELAS

1. Principais eventos relacionados ao craqueamento.....	05
2. Características das estruturas porosas de algumas zeólitas.....	18
3. Tipos de hidrocarbonetos, reações e produtos obtidos.....	23
4. Composição média do óleo de soja.....	26
5. Descrição dos componentes da unidade MAT.....	36
6. Descrição dos componentes do reator.....	37
7. Resultados de FRX para os catalisadores A e B.....	44
8. Resultados da análise textural para os catalisadores A e B.....	45
9. Conversão em hidrocarbonetos leves em função da carga.....	46
10. Faixas de produtos em função do tempo de retenção.....	48
11. Conversão em produtos da faixa C_5 - C_{12} em relação a carga.....	49
12. Conversão em produtos da faixa C_{12} - C_{20} em função da carga.....	50
13. Formação de resíduos ($>C_{20}$) em função da carga.....	51

ÍNDICE DAS FIGURAS

1. Esquema simplificado do processo de FCC.....	07
2. Tetraedros de silício e alumínio.....	12
3. Arranjo estrutural dos tetraedros.....	12
4. Unidades secundárias de construção (SBU's).....	16
5. Alguns poliedros presentes nas estruturas zeolíticas.....	17
6. Estruturas zeolíticas.....	17
7. Seletividade ao reagente.....	19
8. Seletividade aos produtos.....	19
9. Seletividade ao estado de transição.....	19
10. Estrutura da zeólita Y.....	21
11. Estrutura da clorofila.....	25
12. Molécula de triglicerídeo.....	26
13. Processo de obstrução dos poros (A) e Acesso a cavidade impedido (B).....	30
14. Unidade MAT.....	36
15. Reatores.....	37
16. Sistema de injeção sem proteção e aquecimento (A) e visão frontal e lateral do sistema de injeção com proteção e aquecimento (B).....	42
17. Gráfico de conversão em hidrocarbonetos leves.....	47
18. Gráfico da distribuição dos picos em função do tempo de retenção.....	48
19. Conversão em frações gasolina em função da carga.....	49
20. Conversão em frações Diesel em função da carga.....	51
21. Conversão em resíduos em função da carga.....	52
22. Distribuição dos picos em função do tempo de retenção para diferentes cargas.....	61
23. Cromatograma dos produtos gasosos.....	62
24. Cromatograma dos produtos líquidos.....	63

ÍNDICE DOS ESQUEMAS

1. Processo de FCC, tratamentos dos efluentes gasosos.....	09
2. Diagrama da unidade MAT.....	34

ÍNDICE DAS EQUAÇÕES

1. Formação de sítios ácidos de Brönsted por decomposição térmica da forma amoniacal.....	14
2. Formação de sítios de Lewis por desidratação térmica de zeólitas decationizadas.....	15
3. Equação de BET (Brunear, Emmet e Teller).....	33
4. Fórmula para cálculo do SAR (Razão silício/alumínio).....	44
5. Equação de Harkins & Jura.....	45

RESUMO

A busca por fontes alternativas de matéria-prima para a produção de frações combustíveis tem apontado os óleos vegetais como uma opção. Os produtos dos tratamentos, térmico e catalítico, desses óleos possuem semelhanças significativas com as frações combustíveis obtidas a partir do petróleo.

Neste trabalho estudou-se o craqueamento de cargas puras e combinadas de gasóleo e óleo de soja sobre catalisadores comerciais de FCC, procurando-se determinar a viabilidade de utilização do óleo de soja como aditivo e matéria-prima para a obtenção de frações combustíveis de interesse comercial.

Duas amostras de catalisadores comerciais de FCC, diferentes, denominadas A e B, foram utilizadas para os testes catalíticos, determinando-se sua atividade, através de análises físico-químicas e dos produtos resultantes dos testes catalíticos.

Ambas as amostras apresentaram praticamente o mesmo desempenho para cargas combinadas na produção de frações Diesel e comportamento distinto para a produção de frações gasolina onde o catalisador mais ativo apresentou melhor desempenho (amostra B). Para a carga de óleo de soja puro ocorreu um aumento substancial na produção de frações Diesel quando comparada ao gasóleo.

ABSTRACT

The search for alternative sources of energy has always been a great concern of mankind. Nowadays many researchers have been focusing their studies on vegetable oils as a very promising possibility. The products from the thermal and catalytic cracking of these oils are very similar to those produced on the thermal and catalytic cracking of petroleum.

In this work we have studied the catalytic cracking of soybean oil, either alone or added to diesel oil loads, over commercial FCC catalysts. Our aim was to find out if soybean oil could be used either as a additive or as a raw material for the production of commercial fuels.

Samples of two different commercial FCC catalysts, named catalyst A and B, were used in our catalytic assays. The catalysts were properly characterized as well as the products from the catalytic tests.

The production of Diesel fractions from the combined loads was similar over both catalysts. On the other hand, for the production of gasoline fractions from the combined loads, catalyst B – the one with highest activity – presented the best results. The use of a pure soybean oil load led to a substantial increase on the production of Diesel fractions when compared with the use of pure gas oil loads.

1 - Introdução

A busca por fontes alternativas, que substituíssem o homem como fonte de energia motora, sempre foi uma grande preocupação da humanidade. Inicialmente o homem foi substituído por animais (em alguns casos por força hidráulica, como em moinhos de grãos), os animais por vapor e o vapor por combustíveis fósseis nos motores de combustão interna, nos dias de hoje.

Em todo o mundo iniciou-se a busca por fontes alternativas de matéria-prima para produção combustível e a essa busca associou-se um forte apelo ecológico. Os produtos finais da utilização desses combustíveis deveram apresentar características que satisfizessem tanto os que utilizam esses motores, conversando a eficiência, como a exigência de que os gases liberados, após a queima nos motores, tenham menor poder destrutivo.

Mesmo com todos os avanços tecnológicos dos dias de hoje, a substituição do combustível fóssil por outras fontes ainda é mais sonho que realidade. Existem diversas possibilidades e fontes alternativas que podem ser aplicadas nos dias de hoje, mas essas alternativas possuem aplicações restritas, por exemplo, energia eólica para geração de energia elétrica, energia solar, depois de condicionada, para eletrodomésticos e movimentação de motores elétricos.

Mas todas essas aplicações esbarram em problemas técnicos, como o tamanho dos geradores para conversão do vento em energia elétrica, havendo a necessidade de grandes áreas destinadas exclusivamente para este fim, originando verdadeiras fazendas de ventiladores; o uso residencial de painéis solares ocupando praticamente toda a superfície dos telhados, sendo que à noite as baterias, responsáveis pelo armazenamento, reduzem drasticamente sua eficiência.

Enquanto essas tecnologias ainda dão seus primeiros passos, as pesquisas apontam para melhoria, tanto em performance como em diversificação da fonte dos combustíveis, para utilização dos recursos existentes, os motores atuais, por exemplo, a implementação de óleos vegetais para obtenção de frações DIESEL.

Essas mudanças necessitam, para sua implementação efetiva, de adaptações ou mesmo a construção de novas instalações apropriadas para esse fim. Levando-se em conta este problema, neste trabalho procurou-se estudar a viabilidade da aplicação de óleo vegetal como aditivo em cargas de gasóleo e como carga pura em catalisadores comerciais de FCC para aplicação direta em instalações existentes liberando as empresas do ônus da construção de novas instalações e contribuindo para a melhoria final do processo de conversão do combustível em energia motora, uma vez que a fonte de óleo vegetal é um recurso renovável e não necessita, para sua exploração, de recursos tão dispendiosos quanto o petróleo.

Dos óleos vegetais produzidos, o óleo de soja, a nível nacional é o que apresenta maior capacidade instalada de processamento, levando o Brasil a ser o segundo maior produtor mundial, com uma produção de 19,7% de toda a soja produzida e beneficiada mundialmente.

2 - Objetivos

Utilização de catalisadores comerciais de FCC no craqueamento catalítico de misturas de óleo de soja/gasóleo e óleo de soja puro, objetivando a produção de frações combustíveis e avaliação dos produtos obtidos. Montagem e otimização de uma unidade de teste de microatividade (MAT) de baixo custo e boa operacionalidade viabilizando a sua implementação em centros de pesquisa.

3 – Fundamentos teóricos e revisão bibliográfica

3.1 – Processo de craqueamento

O petróleo é basicamente uma mistura líquida de hidrocarbonetos que, convenientemente separados, fornece quantidades apreciáveis de produtos indispensáveis a nossa vida cotidiana.

As operações de uma refinaria têm o objetivo de separar e transformar os hidrocarbonetos presentes nessa mistura. Esse conjunto de operações recebe o nome de refino. Dentre essas operações, as de transformação são de vital importância, pois visam transformar produtos de baixo valor comercial em produtos mais “nobres” ou de maior valor comercial (LEIBY, 1992).

A operação de transformação de maior importância é a de craqueamento catalítico, sendo esse um processo de refino que visa aumentar a produção de gasolina e GLP, através da conversão de cortes pesados provenientes da destilação (gasóleo e resíduos) em frações mais leves. Fundamentalmente, o craqueamento catalítico consiste em promover reações de quebra de cadeia de hidrocarbonetos, produzindo hidrocarbonetos mais leves e coque que fica depositado na superfície do catalisador (GEPRO-SECAT, 1986). Destacam-se como principais acontecimentos relacionados com o craqueamento os seguintes fatos listados a seguir na tabela 1:

Tabela 1 – Principais eventos relacionados ao craqueamento (GEPROD-SECAT, 1986)

Evento	Ano da comercialização ou implementação	Significado
Craqueamento térmico	1912	Primeiro processo de redução de peso molecular dos hidrocarbonetos
Chumbo tetraetila	1923	Aditivo para melhorar e uniformizar a octanagem da gasolina
Polimerização catalítica	1936	Reação entre fragmentos olefinicos regenerando gasolina
Craqueamento catalítico em leito fixo	1936	Melhoria do processo de craqueamento com o uso de argilas naturais agindo como catalisadores
Produção da primeira sílica-alumina comercial	1940	A alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) sintética de propriedades superiores domina o mercado de catalisadores de craqueamento
II Guerra Mundial	1939/1945	Grande demanda por gasolina de aviação e outros combustíveis líquidos; aceleração estimulada com grande desenvolvimento de processos de refino.
TCC – THERMOFOR CATALYTIC CRACKING	1941	Primeiro craqueamento em leito móvel
FCC – FLUID CRACKING CATALYTIC – Fluxo vertical para cima em reator	1942	Primeiro craqueamento em leito fluidizado
Alquilação de parafinas	1942	Processo eficiente de combinação de fragmentos craqueados para obtenção de gasolina de alta octanagem
Síntese e comercialização da zeólita X	1954	Futuro componente dos catalisadores de craqueamento
Síntese e comercialização da zeólita Y	1959	Futuro componente dos catalisadores de craqueamento
Hidrocrackeamento	1960	Craqueamento das frações pesadas na presença de hidrogênio e um catalisador de função dupla, custo muito superior ao craqueamento catalítico.
Catalisador zeolítico de craqueamento	1962	A zeólita, incorporada a matriz, revolucionou o craqueamento catalítico.
Craqueamento no RISER	1971	Máxima utilização da atividade do catalisador; baixo tempo de contato gás/óleo/catalisador; menor formação de coque e de sobre-craqueamento.
Combustão controlada	1975	Catalisadores Zeolíticos capazes de converter o CO em CO_2 ; regeneração em temperaturas altas; melhoria na seletividade; menor emissão de CO para a atmosfera.

3.2 – Tipos de Craqueamento

As operações de craqueamento podem ser Térmicas ou Catalíticas. O craqueamento térmico foi amplamente utilizado até 1943 para atender a demanda por gasolina, sendo em seguida substituído definitivamente pelo craqueamento catalítico.

3.2.1 – Craqueamento Térmico

As condições de operação do craqueamento térmico (temperaturas da ordem de 450 a 600 °C e pressões de 20 a 60 atmosferas) causavam excessiva deposição de coque nos equipamentos, obrigando a paradas freqüentes dos equipamentos para serviços de limpeza e manutenção; além disso, produzia-se grande quantidade de gás e componentes de baixo valor comercial. Embora com melhor qualidade que a destilação direta, os altos teores de olefinas e diolefinas favoreciam a formação de gomas. Atualmente esse processo é utilizado em operações que têm por objetivo baixar a viscosidade de produtos oriundos do pré-tratamento do petróleo, processo de viscoredução (GEPROD-SECAT, 1986).

3.2.2 – Craqueamento Catalítico

O processo de craqueamento catalítico começou a ser utilizado em 1936 com a utilização de argilas naturais. Nos primórdios da utilização do processo catalítico, o catalisador encontrava-se em um leito fixo, que logo após tornou-se móvel, chegando por fim a sua melhor utilização na forma fluidizada. Depois se desenvolveu de forma notável, até atingir o estágio atual no qual o processo de craqueamento

catalítico é praticamente indispensável e o mais lucrativo nas modernas refinarias (MASSELLI, 1984).

O esquema abaixo representa o processo de craqueamento catalítico (figura 1):

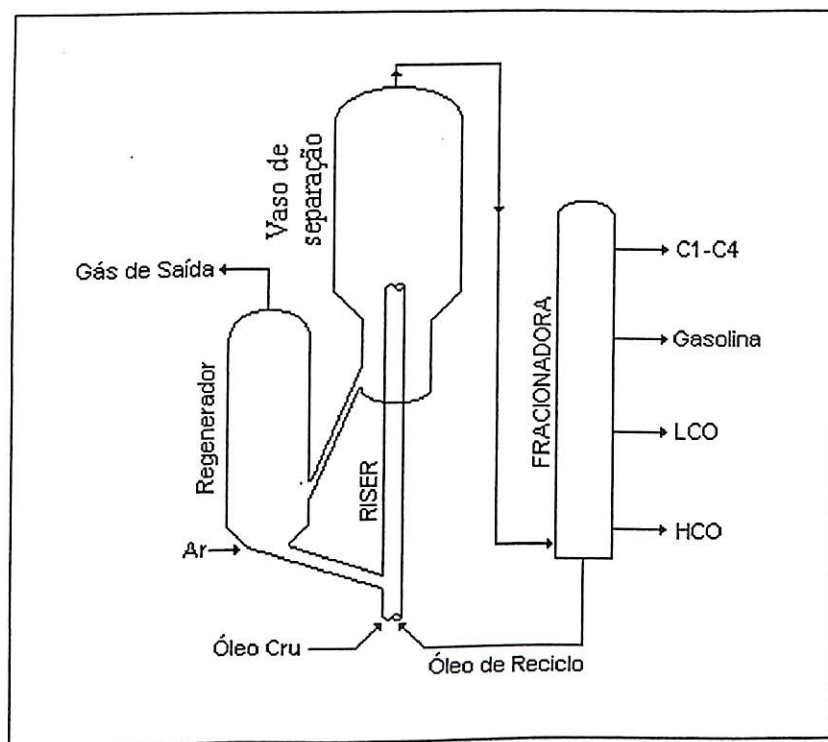


Figura 1 - Esquema simplificado do Processo de FCC (ABADIE, 1985).

A carga geralmente utilizada no processo é proveniente de uma destilação a pressão reduzida e é pré-aquecida, trocando calor com os produtos quentes, da própria unidade. Esses produtos são oriundos do regenerador que, com a queima do coque, produz bastante calor e segue para a base do riser. O riser é uma tubulação vertical cilíndrica onde ocorre a mistura do catalisador com o óleo a 600-700°C, provocando a sua vaporização.

O vaso de separação, que possui espaço físico suficiente para que ocorra redução de velocidade, promove a separação do catalisador dos gases formados no

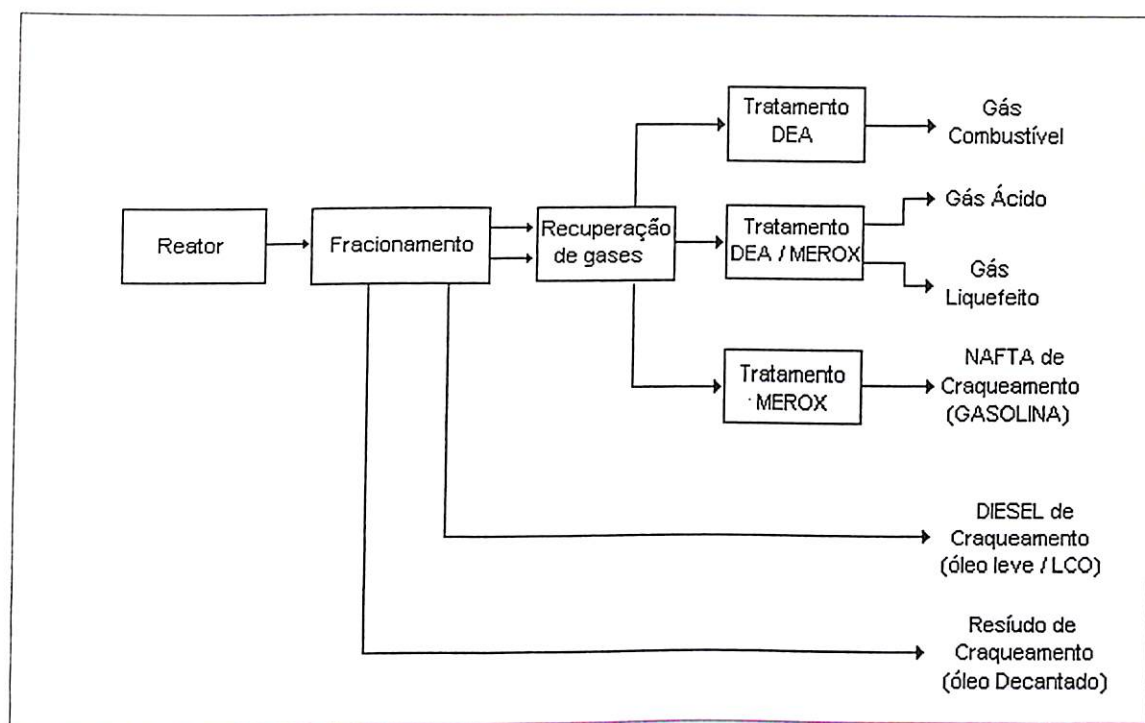
craqueamento. O catalisador retorna ao Regenerador para ser queimado, reiniciando o ciclo. O processo de craqueamento termina em uma coluna de fracionamento onde é feita a separação dos produtos.

O processo de FCC (FLUID CATALYTIC CRACKING) é hoje o mais utilizado em todo o mundo, devido a dois motivos (ABADIE, 1985):

1º - A sua grande flexibilidade operacional contribui eficazmente com a refinaria no sentido de ajustar a produção às reais necessidades do mercado consumidor,

2º - Aumento da rentabilidade pela transformação de frações residuais de baixo valor comercial a derivados mais nobres de alto valor comercial.

Para complementar o processo são realizados dois tratamentos nas frações oriundas da etapa de recuperação de gases: O tratamento DEA (Di-etanol-amina) e o tratamento cáustico regenerativo (MEROX). O tratamento DEA, que utiliza soluções de etanol-animas (mono, di ou tri) a temperaturas próximas a do ambiente, para remoção H_2S e/ou CO_2 (Esquema 1). O segundo tratamento, o MEROX, é uma extração cáustica de mercaptanas, com sua posterior oxidação a dissulfetos, ao mesmo tempo em que a solução cáustica é regenerada. Isso é possível devido à presença de ftalocianina de cobalto, um catalisador organo-metálico (ABADIE, 1985).



Esquema 1 – Processo de FCC, tratamento dos efluentes gasosos (ABADIE, 1985)

3.3 – Catalisadores

3.3.1 – O Processo

A velocidade de uma reação química depende das condições físicas sob as quais ela ocorre, como também das concentrações das substâncias envolvidas. Essa velocidade pode sofrer efeito de substâncias estranhas, ou seja, substâncias que não entram na equação da reação, mas que podem ser recuperadas, uma vez cessada a reação. Essas substâncias são conhecidas como catalisadores. Assim sendo o catalisador é uma substância que geralmente presente em pequenas quantidades, modifica a velocidade de uma reação química sem sofrer mudanças permanentes ou mudanças em sua composição química (CARDOSO, 1987).

Pode-se também destacar mais duas atribuições ao catalisador no processo FCC. A primeira é transportar o coque para o regenerador e a segunda é transferir o calor gerado na queima do coque, no regenerador, para o riser.

3.3.2 – O catalisador de FCC

3.3.2.1 – Catalisadores Amorfos

Os primeiros catalisadores amorfos utilizados no processo de craqueamento foram compostos de óxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3). Os primeiros catalisadores sintéticos possuíam baixo teor de alumina (de 10 a 15%), depois passaram a ser sintetizados com um maior percentual de alumina (de 20 a 30%) e foram denominados como catalisadores de alto teor de alumina (DAVISON, 1993).

Os catalisadores de alto teor de alumina acrescentaram uma melhoria significativa no processo de FCC, pois, além da alta quantidade de alumina, tinham a forma de pequenas esferas, obtidas com a utilização de um spray-drier. Isso melhorava muito a fluidização, promovendo uma circulação mais “lisa”, ou seja, reduzindo o atrito.

De um modo geral, nesse tipo de catalisador, só era feito o controle de algumas de suas propriedades, tais como granulometria, área superficial, porosidade e teor de alumina.

3.3.2.2 – Catalisadores Zeolíticos

Com a introdução dos catalisadores zeolíticos, que apresentam como principal componente uma zeólita (aluminossilicato cristalino), os catalisadores de alto teor de

alumina foram abandonados. Esses catalisadores por apresentarem maior estabilidade térmica e química, e seletividade à gasolina, promoveram uma redução substancial do tempo de reação, ajudando a minimizar a produção de compostos de menor valor comercial (o “overcracking” da gasolina) e também resultaram numa menor formação de coque (LEIBY, 1992).

Outro ponto favorável aos catalisadores Zeolíticos foi a diminuição da quantidade do reciclo (óleo de reciclo), pois possuíam uma maior atividade, logo, conversões mais altas.

As características de um catalisador comercial de FCC dependem da sua formulação, pois cada componente tem sua função específica, o que influencia, assim, o comportamento final do catalisador no processo. Os dois componentes de maior importância são a matriz ativa e o componente ativo. A matriz ativa é responsável pelo craqueamento de moléculas mais pesadas e captura de metais pesados (aumentando a resistência ao envenenamento do catalisador) e o componente ativo, a zeólita, é o mais importante, pois é quase que inteiramente responsável pela atividade do catalisador (GEPOR-SECAT, 1986).

O teor do componente ativo na formulação do catalisador ajusta a atividade ao nível desejado como também a seletividade. As alterações na composição da zeólita, como a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR = Silica Alumina Ratio), possibilitam a obtenção de características mais convenientes a cada situação. Pode-se também fazer a inclusão de outros compostos, tais como terras raras (RE), que conferem maior estabilidade à desativação.

3.4 – Zeólitas

O Termo zeólita, que deriva do grego zein, que significa ferver e lithos, pedra (pedra fervente), pelo fato de alguns desses materiais absorverem água tão rapidamente, que o calor liberado pela absorção a leva à fervura (GEPRO-SECAT, 1986), foi usado para designar uma família de minerais naturais, que hoje em dia engloba, também, um grande número de minerais sintéticos.

As zeólitas são sólidos cristalinos formados pelo arranjo tridimensional de tetraedros de alumínio e de silício (figura 2), onde os átomos de silício e alumínio ocupam o centro dos tetraedros. Esse arranjo tridimensional (figura 3) forma poros e cavidades que fazem com que esse material apresente alta área superficial específica (BRECK, 1974).

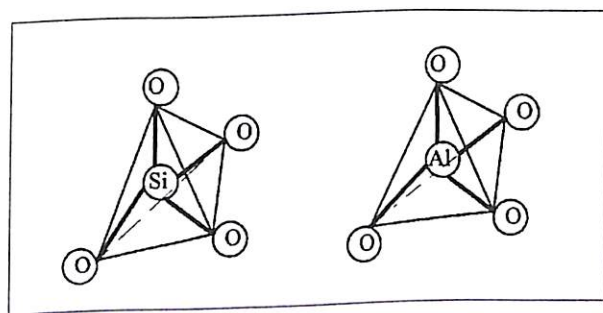


Figura 2 - Tetraedros de silício e alumínio (BRECK, 1974)

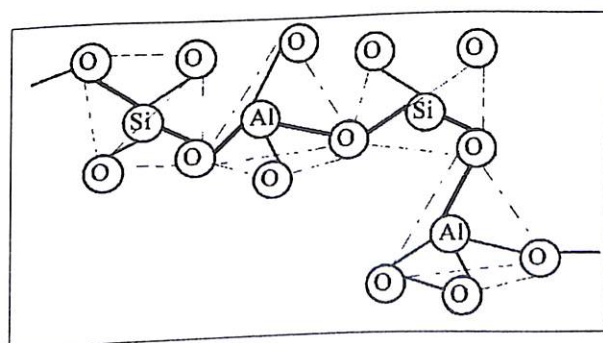


Figura 3 - Arranjo Estrutural dos tetraedros (BRECK, 1974)

Como os átomos de alumínio são trivalentes surge na rede cristalina da zeólita uma carga negativa, que deve ser compensada por outros cátions (extra rede), que possuem grande mobilidade e são sujeitos a trocas iônicas. Um outro ponto interessante deste arranjo é a capacidade de absorver seletivamente algumas moléculas (BRECK, 1974), recebendo assim o nome peneiras moleculares.

3.4.1 – Características

As principais características das zeólitas relacionadas com seu uso em catálise, segundo JACOBS (1977), são:

1º - Capacidade de troca iônica

Representada pela presença de cátions compensadores que podem ser trocados permitindo a introdução de um cátion desejado, que leva ao surgimento de importantes características do ponto de vista catalítico.

2º - Estabilidade térmica e hidrotérmica

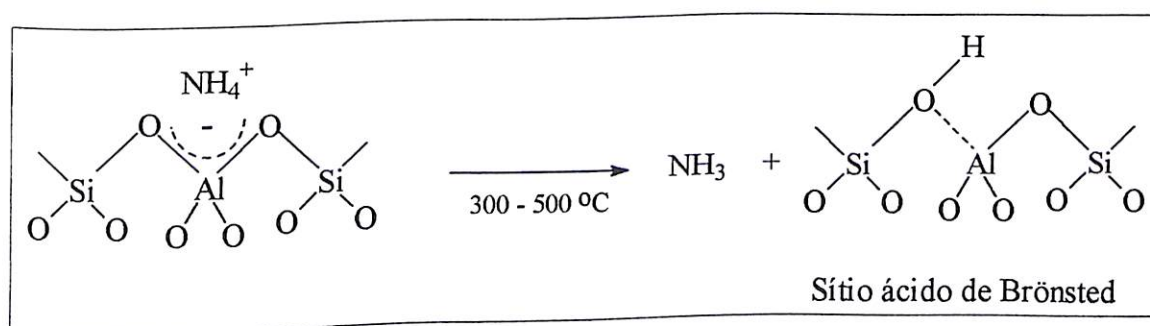
Quando as zeólitas são aquecidas lentamente sob pressão reduzida ou numa atmosfera dinâmica inerte, as moléculas de água são gradualmente dessorvidas resultando em uma perda de massa. Esta perda de massa é detectada por análise térmica diferencial (ATD), no qual se observa o aparecimento de um pico endotérmico entre 102 e 250°C, dependente da natureza dos cátions compensadores. Após a desidratação, os cátions polivalentes geralmente mostram uma tendência a migrarem dentro das

cavidades, ou a se ligarem a um grande número de átomos de oxigênio. Por sua vez, o colapso da estrutura pode ser observado, a altas temperaturas, pelo aparecimento de um pico exotérmico no espectro de ATD. A estabilidade estrutural de uma zeólita, menos estável, é aumentada após troca com íons polivalentes (Ca, Mg, La, etc...). É possível também aumentar a sua estabilidade através de uma retirada gradual de átomos de alumínio da estrutura.

3º - Acidez

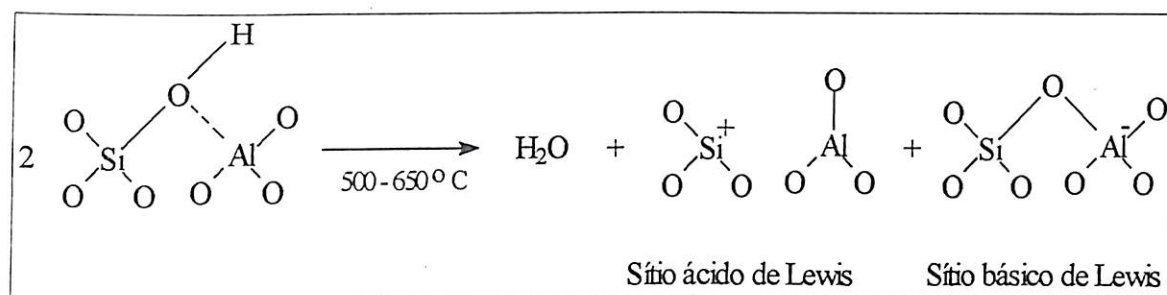
Esta é uma propriedade importante das zeólitas: sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Os sítios de Brønsted são encontrados na forma de prótons ligados a átomos de oxigênio da estrutura e os sítios de Lewis podem ser encontrados na forma de cátions compensadores de carga, por exemplo.

Os prótons podem ser introduzidos na estrutura por troca iônica e decomposição térmica da forma amoniacal (equação 1).



Equação 1 - Formação de sítios ácidos de Brønsted por decomposição térmica da forma amoniacal (GIANNETO, 1990).

Posterior desidratação da forma ácida resulta na desidroxilação e na formação de sítios ácidos e básicos de Lewis (equação 2).



Equação 2 - Formação de Sítios de Lewis por desidratação térmica de zeólitas decationizadas (GIANNETO, 1990).

4º - Efeito de peneira molecular

A retenção de um tipo de molécula, a partir de uma mistura contendo moléculas de diferentes formas e tamanho, é possível graças às dimensões moleculares intracristalinas das cavidades e canais das zeólitas. Do ponto de vista catalítico, o sistema em questão constitui-se em um catalisador seletivo caso os sítios responsáveis pelo efeito catalítico se encontrem no interior das cavidades. Esta propriedade muito importante é conhecida como seletividade de forma (CSICSERY, 1984).

Como todos os sólidos catalíticos, as zeólitas oferecem numerosas vantagens sobre a catálise homogênea: pouca ou nenhuma corrosão, quase nenhuma perda, alta termoestabilidade, processo contínuo de fácil montagem, etc... As aplicações industriais (PEROT, 1990) podem ser resumidas da seguinte forma:

- **Como adsorventes:** a capacidade de adsorção das zeólitas depende do volume poroso e do diâmetro dos poros. Essas características permitem que elas sejam utilizadas como adsorventes tanto em processos de purificação como de separação.

- **Como trocadores iônicos**: aluminossilicatos muito ricos em alumínio são usados como trocadores iônicos para diminuir a dureza de águas domésticas e industriais e para a purificação de águas. Essa capacidade de troca iônica da zeólita tem sido aproveitada como suporte para fertilizantes e drogas medicinais.

- **Como catalisadores ou suporte de catalisadores**: numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina utilizam catalisadores a base de zeólitas. A sua utilização é devida, principalmente, ao incremento nos resultados de atividade e seletividade na conversão a produtos desejados em determinadas reações, que estão relacionadas certamente às suas características ácidas.

3.4.2 – Estruturas zeolíticas

Para dar origem as redes tridimensionais específicas das estruturas zeolíticas existem as unidades de construção. As unidades primárias de construção (Primary Building Unit – PBU) são tetraedros de silício e alumínio (SZOSTAK, 1979). Os tetraedros são conectados por átomos de oxigênio em comum, formando uma grande quantidade de polígonos e poliedros, chamados de unidades secundárias de construção (second building units – SBU's) como pode ser visto na figura 4.

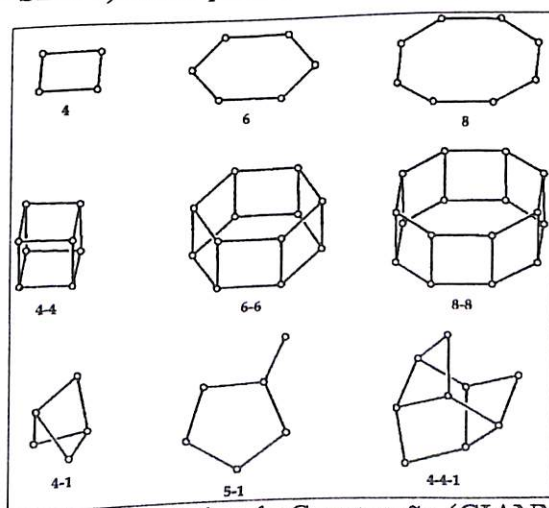


Figura 4 - Unidades Secundárias de Construção (GIANNETO, 1990).

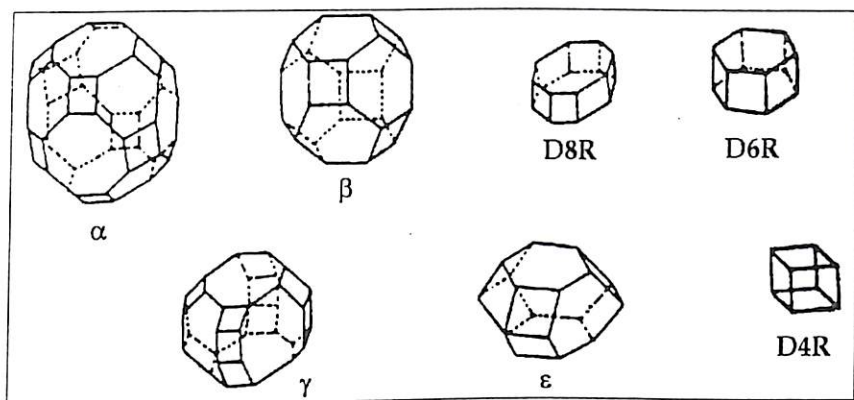


Figura 5 - Alguns poliedros presentes nas estruturas zeolíticas (GIANNETO, 1990): α ou cubo octaedro truncado; β ou octaedro truncado; D8R ou anel duplo de 8 membros; D6R ou anel duplo de 6 membros (prisma hexagonal); γ (18-edro); ϵ (11-edro); D4R ou anel duplo de 4 membros.

As SBU's se interligam para formar poliedros (figura 5), que são as unidades terciárias, que por sua vez, se ligam formando as redes tridimensionais das várias estruturas zeolíticas (YAUGAN, 1988). Para facilitar a compreensão desses arranjos, um esquema é apresentado na figura 6.

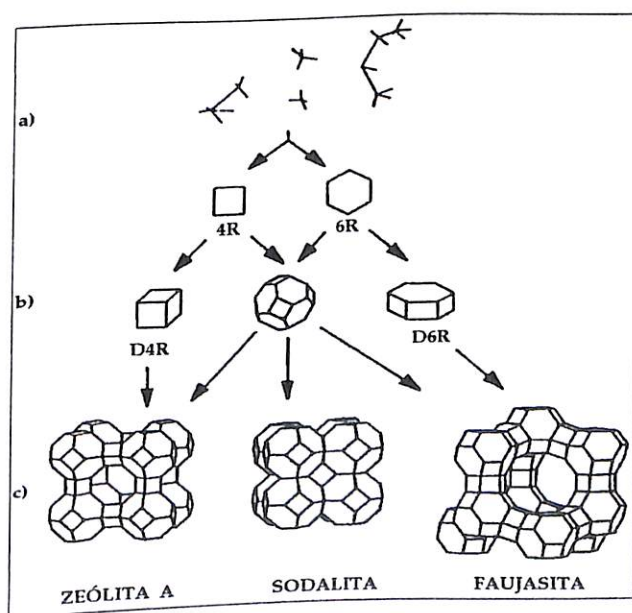


Figura 6 - Estruturas zeolíticas (BRECK, 1974)

Pode-se observar que, de acordo com a zeólita, ou seja, sua estrutura, a superfície interna é muito maior do que a superfície externa. Então, a estrutura, com sua microporosidade, permite a transferência de matéria entre o interior do retículo cristalino e o meio onde se encontra. Essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros, ou seja, apenas moléculas com tamanhos inferiores ao tamanho do poro poderão entrar e sair, a qual muda conforme o tipo da zeólita (BRECK, 1974).

As zeólitas podem ser classificadas pelo tamanho dos seus poros, como poro extragrande ($d > 9\text{\AA}$), poro grande ($6\text{\AA} < d < 9\text{\AA}$), poro médio ($5\text{\AA} < d < 6\text{\AA}$) e poro pequeno ($3\text{\AA} < d < 5\text{\AA}$), dependendo do número de átomos de oxigênio existentes nos anéis que formam a abertura dos poros apresentados na tabela 2 (GIANNETO, 1990):

Tabela 2 – Características das estruturas porosas de algumas zeólitas sódicas (GIANNETO, 1990)

Zeólita	Átomos de O na abertura	Tipo de poro	Dimensões dos poros (Å)
Y Mordenita	12	Poro grande	7,4
	12 e 8	Poro grande	6,7 x 7,0
		Poro pequeno	2,9 x 5,7
Ofretita	12 e 8	Poro grande	6,4
		Poro pequeno	3,6 x 5,2
		Poro médio	5,4 x 5,6
ZSM-5	10		5,1 x 5,5
Erionita A	8	Poro pequeno	3,6 x 5,2
	8	Poro pequeno	4,0

A estrutura microporosa das zeólitas confere a este tipo de sólido uma seletividade à forma, muito particular, tanto para adsorção como para catálise e esta seletividade pode ser dividida em três tipos (GIANNETO, 1990):

1º - Seletividade ao reagente:

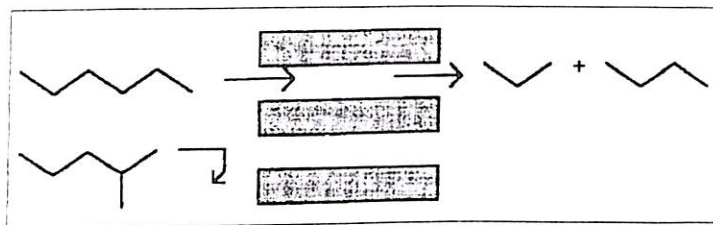


Figura 7 – Seletividade ao reagente (GIANNETO, 1990)

A seletividade aos reagentes está ligada à dificuldade ou impossibilidade de alguns reagentes alcançarem os sítios ácidos da zeólita, por ultrapassarem o diâmetro do poro (DEROUANE, 1985).

2º - Seletividade aos produtos:

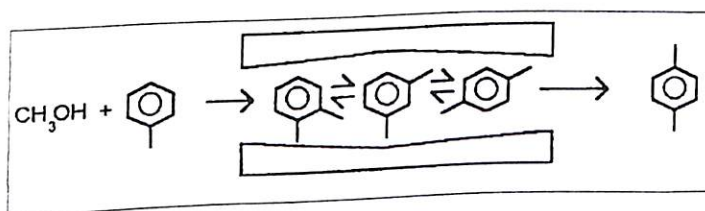


Figura 8 – Seletividade aos produtos (GIANNETO, 1990).

Nesse caso, os reagentes podem perfeitamente interpenetrar nos poros, mas só irão para o exterior do poro da zeólita os produtos com facilidade de difusão, gerando-se assim produtos preferenciais (GUINET, 1984).

3º - Seletividade ao estado de transição:

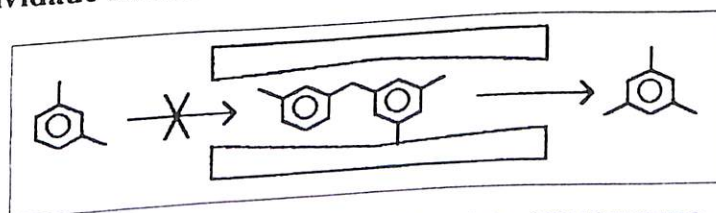


Figura 9 – Seletividade ao Estado de Transição (GIANNETO, 1990).

Está ligada à dificuldade ou impossibilidade de formação de certos estados de transição volumosos, devido a impedimentos estéricos ocasionados pelos espaços limitados nos centros ativos. Deve-se ressaltar que não só a estrutura geométrica dos poros conta. A maior ou menor conversão, ou preferência por determinados produtos, também depende da distribuição dos sítios ácidos e da natureza do cátion de compensação (GIANNETO, 1990).

3.4.3. – Efeitos do cátion na estrutura das zeólitas

Os cátions de compensação estão presentes na estrutura para compensar a carga líquida negativa da rede, e devem possuir a capacidade de ocupar os sítios tetraédricos (GIANNETO, 1990).

Os cátions que fazem a compensação de carga podem pertencer à família dos metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+), metais alcalino terrosos (Mg^{2+} e Ca^{2+}), NH_4^+ , H_3O^+ (H^+), tetra-aquil amônio e terras raras (SZOSTAK, 1979). Moléculas de água também estão presentes nas cavidades e canais, tais como os cátions, neutralizando as cargas negativas.

A formação de sítios ácidos está ligada diretamente à capacidade de ionização desses cátions, ou seja, quanto maior for a capacidade de ionizar a água, maior será a acidez associada a este cátion. A formação de sítios ácidos em zeólitas trocadas com cátions alcalino terrosos e terras raras (RE) ocorre devido a reações de hidrólise dos cátions hidratados. Hidrólises sucessivas dos cátions RE podem ser usadas para explicar a mais alta concentração de sítios ácidos de Brønsted em zeólitas Y trocadas com RE (REY), se comparados com cátions do tipo alcalino terrosos, onde ocorre apenas uma reação de hidrólise (GIANNETO, 1990).

Portanto, quanto maior for a capacidade ionizante, mais ácida se torna a zeólita. Deve-se lembrar que esses cátions não se encontram diretamente associados com a estrutura da zeólita, ou seja, na rede e que ainda apresentam boa mobilidade, podendo ser trocados por outros cátions (YAUGAN, 1988).

3.4.4 – As Faujasitas

As zeólitas do tipo faujasita (FAU), tais como a X, Y e faujasita natural, com a zeólita Y sendo um análogo da faujasita natural, possuem uma estrutura tridimensional caracterizada pela união entre octaedros truncados, também denominados cavidades sodalitas ou cavidades beta (β), as quais, unidas pelas faces hexagonais, formam um poliedro que se encerra em uma grande cavidade, conhecida como super cavidade alfa (α), com diâmetro interno de aproximadamente 13,7 Å (BRECK, 1974) conforme a figura 10.

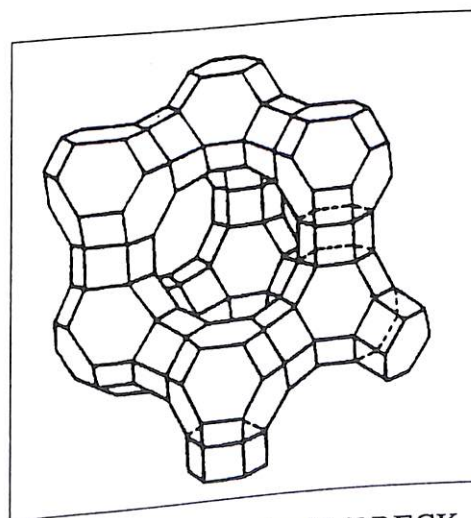


Figura 10 - Estrutura da zeólita Y (BRECK, 1974).

Um sistema de canais tridimensionais, com mesmo diâmetro (7,4 Å), formados por anéis de 12 átomos de oxigênio que unem as super cavidades, permite a absorção de moléculas grandes (naftaleno, por exemplo). Cada supercavidade é vizinha a 4 outras, de modo que a estrutura formada é altamente porosa (GIANNETO, 1990).

A zeólita Y é geralmente sintetizada na forma sódica e não apresenta atividade catalítica. A forma protônica da zeólita Y (HY) é freqüentemente obtida por troca iônica com cátions NH_4^+ e sua posterior decomposição térmica entre 300 e 400°C. A troca iônica completa da zeólita Y com cátion amônio não é atingida, alcançando-se um máximo de 90%, devido as limitações causadas por efeito estérico (BRECK, 1974).

As faujasitas são utilizadas industrialmente no craqueamento de petróleo, após serem submetidas a tratamentos químicos e hidrotérmicos, que visam aumentar sua estabilidade. São utilizadas nesse processo devido a sua estrutura muito porosa possibilitar o craqueamento de moléculas grandes, existentes no gasóleo.

3.5 – Cargas para FCC

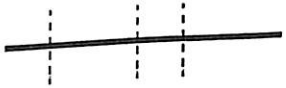


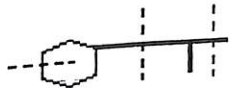
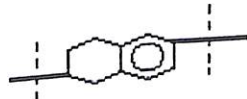


A qualidade da carga é determinada pelo tipo e quantidade de hidrocarbonetos, assim como pelas impurezas presentes. Os hidrocarbonetos existentes na carga são do tipo parafínico, olefínico, naftênico, aromático e ainda todas as combinações possíveis desses compostos. Quanto à origem, a carga pode ser oriunda de vários processos de refino, dentre os quais a destilação a pressão reduzida, desasfaltação a propano, processos de degradação térmica (coqueamento, viscoredução e pirólise) e os processos de hidrotratamento.

As impurezas mais comuns no gasóleo são nitrogênio, enxofre e metais pesados (níquel, cobre, vanádio e ferro) (YANG, 1994), pode-se encontrar também sódio e cálcio provenientes de contaminação com água salgada.

3.5.1 – Efeito dos hidrocarbonetos

A qualidade e quantidade de hidrocarbonetos presentes na carga determinam a distribuição e a qualidade dos produtos obtidos. Na tabela 3 encontra-se de forma esquemática um resumo das reações predominantes dos diversos tipos de hidrocarbonetos (HENZ, 1986).

Tabela 3 – Tipos de hidrocarbonetos, reações e produtos obtidos (HENZ, 1986)

Principais reações de Craqueamento Catalítico			
Tipo de hidrocarboneto	Estrutura química esquemática	Reações predominantes	Produtos obtidos
Parafinas normais		Ruptura em diversos pontos da cadeia. Isomerização	Parafinas e olefinas normais e ramificadas.
Parafinas Ramificadas		Ruptura em diversos pontos da cadeia. Isomerização.	Parafinas e olefinas normais e ramificadas.
Olefinas		Ruptura em diversos pontos da cadeia. Isomerização	Parafinas e olefinas normais e ramificadas.
Anéis naftênicos Ramificados ou não		Ruptura do anel naftênico e cadeias laterais. Aromatização do anel naftênico.	Parafinas e olefinas ramificadas. Anel benzênico eventualmente.
Naftênicos aromáticos		Abertura do anel naftênico. Ruptura de cadeia próxima ao anel aromático.	Parafinas, olefinas e aromáticos.
Aromáticos polinucleados com cadeia lateral		Ruptura de cadeias laterais próximo ao núcleo aromático.	Olefinas, parafinas e aromáticos
Aromáticos polinucleados sem cadeia laterais		Refratários ao craqueamento, são passíveis de desidrogenação.	Coque e hidrogênio.

3.5.2 – Efeito das impurezas

As reações de craqueamento são acompanhadas de inúmeras reações paralelas ocasionadas por impurezas. As impurezas de maior importância são os compostos nitrogenados, compostos sulfurados e os metais.

3.5.2.1 – Efeito de compostos nitrogenados

O nitrogênio é um elemento que ocorre com bastante frequência em cargas pesadas e depende muito da origem do petróleo, mas apenas compostos de caráter básico (piridina) causam problemas, pois promovem a neutralização dos centros ativos do catalisador levando a sua desativação. O nitrogênio básico corresponde, em média, a 30% do nitrogênio total existente na carga. Esses compostos são transportados para o regenerador e queimados liberando compostos do tipo NO_x , restaurando a acidez. Assim, o nitrogênio básico é um veneno temporário do catalisador (HO, 1992).

3.5.2.2 – Efeito dos compostos sulfurados

De modo semelhante ao nitrogênio, o enxofre é uma impureza presente em grande quantidade nas frações pesadas de petróleo. No craqueamento, uma grande quantidade de enxofre é convertida em H_2S e mercaptanas, uma quantidade apreciável do enxofre sai como produto de fundo sob a forma de heterocíclicos na fracionadora. O restante do enxofre fica agregado ao coque depositado no catalisador e é queimado no regenerador gerando compostos do tipo SO_x .

3.5.2.3 – Efeito dos metais pesados

No petróleo, esses metais são encontrados sob a forma de metaloporfirinas, possivelmente originados da clorofila (figura 11), onde o magnésio é substituído por um outro cátion metálico (Níquel, cobre, vanádio, ferro) e durante o craqueamento esses metais são depositados no catalisador junto com o coque. Após a queima no regenerador são convertidos à forma de óxidos (NiO , V_2O_5 ,...), permanecendo depositados sobre o catalisador (YANG, 1994), funcionando como catalisadores de condensação e desidrogenação, levando a maior formação de coque, reduzindo o número de centros ativos disponíveis.

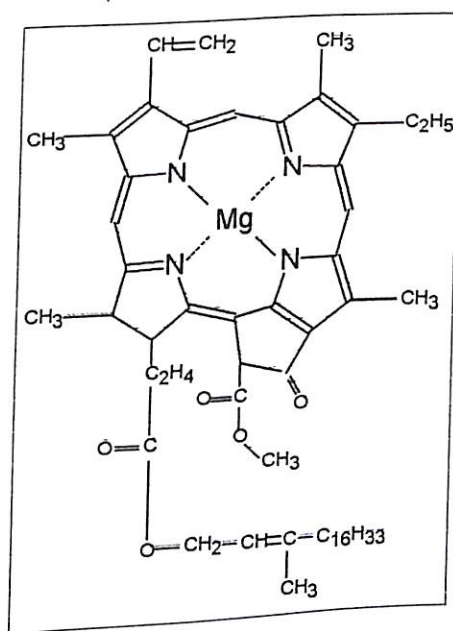


Figura 11 – Estrutura da Clorofila

3.6 – Óleo Vegetal

Os óleos vegetais são basicamente triglicerídeos formados por combinações de um ou mais ácidos graxos que podem estar sob forma saturada e/ou insaturada. A figura

3.5.2.3 – Efeito dos metais pesados

No petróleo, esses metais são encontrados sob a forma de metaloporfirinas, possivelmente originados da clorofila (figura 11), onde o magnésio é substituído por um outro cátion metálico (Níquel, cobre, vanádio, ferro) e durante o craqueamento esses metais são depositados no catalisador junto com o coque. Após a queima no regenerador são convertidos à forma de óxidos (NiO , V_2O_5 ,...), permanecendo depositados sobre o catalisador (YANG, 1994), funcionando como catalisadores de condensação e desidrogenação, levando a maior formação de coque, reduzindo o número de centros ativos disponíveis.

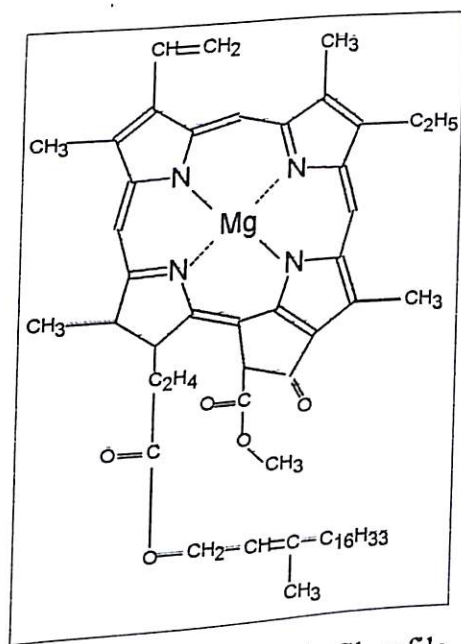


Figura 11 – Estrutura da Clorofila

3.6 – Óleo Vegetal

Os óleos vegetais são basicamente triglicerídeos formados por combinações de um ou mais ácidos graxos que podem estar sob forma saturada e/ou insaturada. A figura

12 mostra esquematicamente uma molécula de um óleo vegetal, onde R_1 , R_2 e R_3 são grupamentos alifáticos de cadeia longa.

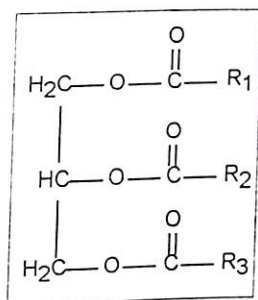


Fig 12 – Molécula de triglicerídeo

A tabela a seguir mostra a composição média do óleo de soja.

Tabela 4 - composição média do óleo de soja (DOS SANTOS, 1995).

ÁCIDOS GRAXOS	COMPOSIÇÃO (%)
Mirístico (C_{14})	0,4
Palmítico (C_{16})	10,6
C_{18} e mais alto	2,5
TOTAL DE SATURADOS	13,4
Olêico (C_{18}) (1/ C_9)	23,0
Linolêico (C_{18}) (2/ C_9 e C_{12})	51,2
Linolênico (C_{18}) (3/ C_9 , C_{12} e C_{15})	8,5
TOTAL DE INSATURADOS	82,7

Esforços consideráveis têm sido feitos para aplicar e utilizar, como fonte alternativa, óleos vegetais na produção de combustíveis, embora existam problemas facilmente detectáveis como sua alta viscosidade e as insaturações comuns na molécula do triglicerídeo (SRIVASTAVA, 2000).

Alguns estudos preliminares tentaram explorar os óleos vegetais em processos de obtenção de combustíveis. O craqueamento térmico ou catalítico desses óleos os decompõem inicialmente em seus constituintes (ácidos graxos) e em seguida o craqueamento desses hidrocarbonetos em produtos consideravelmente similares aos do craqueamento de gasóleo (PASTURA, 1982).

No craqueamento catalítico têm-se utilizado, geralmente, 2 tipos de processos: a catálise por metais e a catálise ácida. No Processo de catálise por metais, os pesquisadores têm por objetivo a obtenção de uma fonte alternativa de matéria-prima para o combustível do tipo Diesel (ROCHA-FILHO, 1992). Os catalisadores utilizados para este fim são do tipo Ni/SiO₂ ou Ni-Mo/Al₂O₃ com altas pressões de hidrogênio, obtendo-se resultados consideráveis.

Na catálise ácida, WEIZ *et al* (1979), utilizando H-ZSM5 como catalisador e óleos vegetais de diversas fontes (milho, amendoim, rícino e jojoba) obtiveram como produto resultante do craqueamento uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos, com pontos de ebulição abaixo dos 170 °C, produtos com características de gasolina.

DOS ANJOS *et al* (1981) estudaram a utilização de óxido de magnésio e alumina como catalisadores no craqueamento de óleo de soja "cru" e pré-hidrogenado. No óleo pré-hidrogenado, frente ao craqueamento catalítico, obtiveram quantidades razoáveis de hidrocarbonetos isentos de compostos carbonílicos, com características consideravelmente próximas à do produto de origem mineral, e com menor rendimento que o óleo "cru".

Atualmente muitos trabalhos apontam a utilização de óleos vegetais como fonte de combustível, o BIODIESEL, utilizando processos não catalíticos para sua obtenção,

tais como a pirólise (decomposição térmica) na presença de ar ou nitrogênio, microemulsificação em metanol ou éster, diluição em solvente (etanol) e Transesterificação com metanol (SRIVASTAVA, 2000).

3.7 – Coque e Desativação

As reações de craqueamento são seguidas da formação de produtos secundários de alto peso molecular que se acumulam, ficando depositados na superfície e / ou nas cavidades. Sua formação é tão mais rápida quanto maior for o espaço próximo aos sítios ácidos e a velocidade com que os precursores (formadores dos compostos pesados) se decompõem. A formação do coque ocorre por oligomerização de olefinas seguidas de ciclização. A transformação seguinte se dá por transferência de hidrogênio entre os monoaromáticos formados na ciclização, originando assim os bi-aromáticos, tri-aromáticos, etc (GUINET, 1989).

A velocidade de formação do coque cresce com o aumento da quantidade de compostos aromáticos existentes na carga. Cargas com grande quantidade de compostos aromáticos geram mais coque e esse coque é composto por estruturas polinucleadas com características que se aproximam das características do grafite. Cargas sem a presença de características que se aproximam das características do grafite, em sua maior parte, com aromáticos apresentam como coque um depósito polimérico, com alto peso molecular. Em cargas que possuam grande quantidade de naftênicos, o coque apresenta uma aromaticidade intermediária. O coque produzido pode ser oriundo de quatro mecanismos básicos (ABADIE, 1985):

1º - O coque catalítico que é formado pelo craqueamento de hidrocarbonetos e gerado pela adsorção dos compostos aromáticos polinucleares nos centros ativos do

catalisador. Seu aumento está direta e exponencialmente ligado à conversão (FORZATTI, 1999).

2º - O coque de resíduo de carbono que independe do catalisador e condições reacionais e é gerado quase que somente pela presença de compostos pesados existentes na carga e depende de sua composição química. A natureza da carga é, portanto particularmente importante.

3º - O coque contaminante que é formado devido à ação catalítica de metais depositados no catalisador vindos da carga na forma de metaloporfirinas. Dentre os metais que causam mais problemas estão o níquel, vanádio e ferro, seguidos pelo cobre e chumbo, e são chamados de venenos metálicos. Esses metais agem como catalisadores de condensação e desidrogenação, causando uma alta formação de coque (HO, 1992).

4º - O coque Catalisador/Óleo que não é verdadeiramente um coque, pois é proveniente de uma retificação ineficiente no regenerador, logo, são restos de hidrocarbonetos que ficam retidos no catalisador.

Particularmente nas zeólitas, a formação de coque está associada ao tamanho dos poros (WALSH, 1977). Os parâmetros que determinam como o coque afeta os catalisadores são:

A - Tamanho do poro

B - Existência ou não de cavidades

C - A possibilidade de difusão dos reagentes em apenas uma direção ou

tridimensionalmente.

A formação de coque é a principal causa da desativação das zeólitas, e consiste de uma redução da atividade e seletividade, destacando-se:

1º – **Envenenamento**: que é o bloqueio da superfície e poros do catalisador por substâncias que se adsorvem fortemente não havendo mais disponibilidade dos centros ativos.

2º – **Obstrução**: que é o bloqueio da superfície e dos poros do catalisador por deposição de substâncias pesadas (coque).

Quando a formação do coque ocorre principalmente no interior dos poros, o tamanho dos compostos do estado de transição envolvidos no processo são volumosos, próximos ao tamanho do poro e estão próximos aos sítios ativos (cavidades e interconexão dos canais) observa-se junto com a formação do coque a desativação da zeólita (GUINET, 1989) como pode ser observado na figura 13.

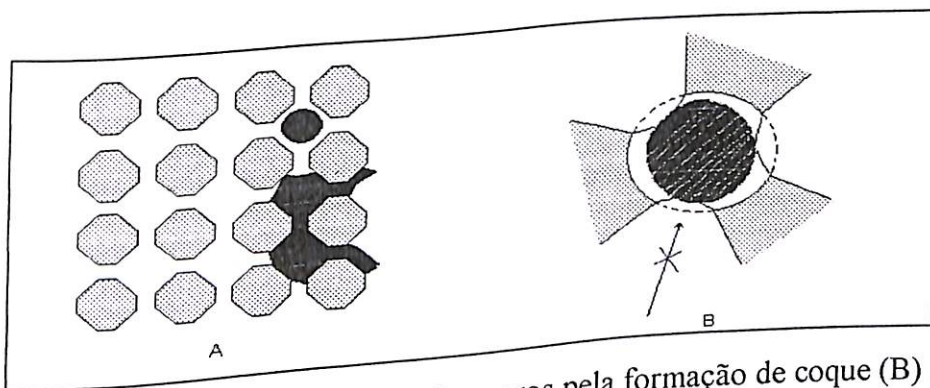


Figura 13 – (A) processo de obstrução dos poros pela formação de coque (B) Acesso à cavidade impedido devido à presença de coque.

4 - Materiais e Métodos

4.1 - Catalisadores

Para as reações de craqueamento foram selecionados e utilizados os seguintes catalisadores comerciais:

1ª Amostra - Catalisador comercial, com zeólita Y como componente ativo, apresentando a menor atividade, denominada como amostra A.

2ª Amostra - Catalisador comercial, com zeólita Y como componente ativo, apresentando maior atividade, denominada como amostra B.

Os catalisadores foram fornecidos pela Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. - RJ (FCC S.A.).

4.2 - Caracterização

4.2.1 - Análise Química

4.2.1.1 - Fluorescência de Raios-X (FRX)

A determinação da composição química das amostras foi feita pela técnica de fluorescência de Raios-X (FRX), conforme o seguinte procedimento:

A amostra é previamente calcinada a 800 °C, durante 1h, em seguida misturada com o fundente, uma mistura de tetraborato e metaborato de lítio na proporção de 1:4 e que tem a finalidade de diminuir o ponto de fusão facilitando o processo de confecção da pastilha para análise. A mistura deve ser homogeneizada, sendo somente então transferida para um cadinho de platina, quando é adicionado o último composto da mistura, KI, que tem como função facilitar a retirada da pastilha do cadinho. A mistura final é fundida a 1200 °C por 20 minutos, formando a pastilha que é destinada à análise.

Para a análise foi utilizado um espectrômetro de raios-X PHILLIPS – PW 1407, com tubo gerador de Cr e detector proporcional de fluxo, acoplado a um microcomputador. Sendo possível então se determinar, em porcentagem em peso (%p/p), os óxidos de sódio, alumínio, silício e demais metais que entram na composição do catalisador comercial e ainda determinar-se o SAR.

4.2.2 - Análise Textural

A análise textural dos catalisadores permite avaliar a área específica, o volume microporoso e a distribuição dos poros.

Para esta análise as amostras foram submetidas a um tratamento inicial, ou seja, calcinação a 300 °C sob pressão reduzida durante um período de 3 horas. O equipamento utilizado baseia-se na adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C, fornecendo a área específica, que foi calculada pela equação 1 segundo o método de Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.) e o volume de microporos pelo método *t*-plot, combinados com a equação de Harkins & Jura (GREGG, 1980).

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{V_a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_{mxc}} + \frac{c-1}{V_{mxc}} \times \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3)$$

Onde:

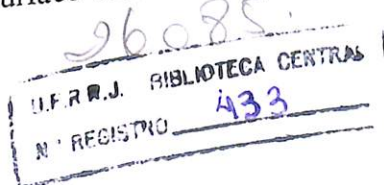
$\left(\frac{P}{P_0}\right)$ = Pressão relativa de nitrogênio;

V_a = Volume adsorvido (cm³/g)

V_m = Volume adsorvido necessário para preencher uma monocamada (cm³/g) e

$C = \exp (\Delta H_i - \Delta H_L)/RT$; $c > 0$

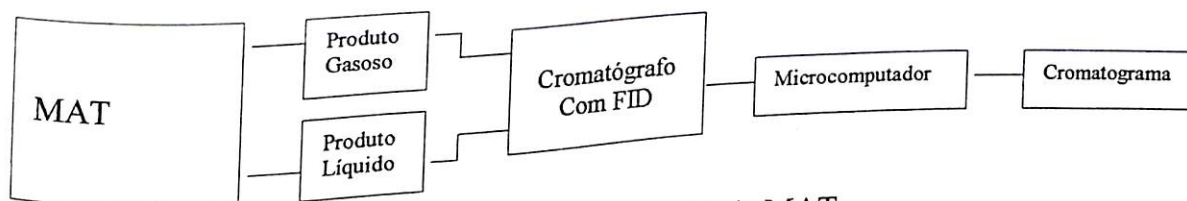
Foi utilizado o aparelho ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry), modelo 2400 da Micrometrics.



4.3 - Teste Catalítico

A unidade de teste de microatividade (M.A.T.) destina-se à realização de teste de avaliação de catalisadores (baseando-se na Standard Test Procedure descrito no ASTM D 3907-92) de craqueamento catalítico fluído (FCC). A unidade MAT também pode ser utilizada para testes especiais, tendo como variáveis a velocidade espacial, tempo de corrida, temperatura e cargas.

Usando como base unidades-teste existentes na Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. e CENPES, conforme esquematizado abaixo (esquema 2), procurou-se montar uma nova unidade que pudesse reproduzir, da forma mais real possível, as condições de refinaria, onde em um curto intervalo de tempo de reação todo catalisador é completamente desativado.



Esquema 2 – Diagrama da unidade MAT

4.3.1. – Descrição da unidade MAT

Acima da fornalha (4), figura 14, esta montada a bomba de infusão do tipo seringa (1), cuja seringa (25) é conectada a válvula (2). A seringa (28) é aquecida com auxílio de um bloco de aquecimento (29) acompanhado por um sensor (termopar) e controlador/registrador de temperatura (12). O bloco de aquecimento (24) possui um orifício/visor que permite acompanhar se há formação de bolhas dentro da seringa.

Quando a bomba de infusão de seringa (1) é acionada, a válvula de três vias (2) é acionada liberando a carga e bloqueando o nitrogênio. Esse alinhamento é mantido por um tempo pré-determinado. Após este período a bomba de infusão de seringa (1) é desligada, a válvula de três vias (2) retorna à sua posição original, liberando o nitrogênio para purga do reator (3).

O reator (3) trabalha no interior de uma fornalha (4), sendo o mesmo aquecido em todo seu comprimento, a temperatura é monitorada por um conjunto composto por um termopar, registrador de temperatura (11) e controlador (10), contando ainda com um amperímetro (14), permitindo acompanhar a alimentação de corrente elétrica.

O condensador (5) é conectado ao fundo do reator por uma rosca com auxílio de um anel de borracha, o efluente líquido fica retido no fundo do condensador (5), enquanto a fase gasosa é encaminhada para o frasco recolhedor de gases (20), por meio da linha (22), passando pela válvula de três vias (18). Para garantir que o sistema não apresente vazamento, comprometendo as análises, após a montagem e antes de cada corrida utilizava-se um indicador de pressão (15).

A válvula de três vias (18) é utilizada para o recolhimento dos gases e para liberação para análise, o deslocamento dos gases para o frasco amostrador (24) é feito com auxílio do reservatório (16) após a liberação a válvula (17) e alinhando a válvula (18) para liberação do efluente gasoso para o frasco amostrador (24), utilizando a válvula de três vias (18) e a linha (26).

A água do recolhedor de gases (20) é deslocada durante o processo para uma proveta (21) e seu peso pode ser medido.

O banho termostatzado (19) mantém a mistura refrigerante a -10°C e ao mesmo tempo em que a envia para o vaso trocador de calor (6), onde o condensador (5) é refrigerado. No vaso trocador de calor, com auxílio de uma serpentina, a mistura refrigerante troca calor com a mistura do banho termostatzado.

Com o auxílio de um elevador (7) podemos fazer com que o vaso trocador (6) se eleve ou desça facilitando assim o trabalho de colocação e remoção do condensador (5).

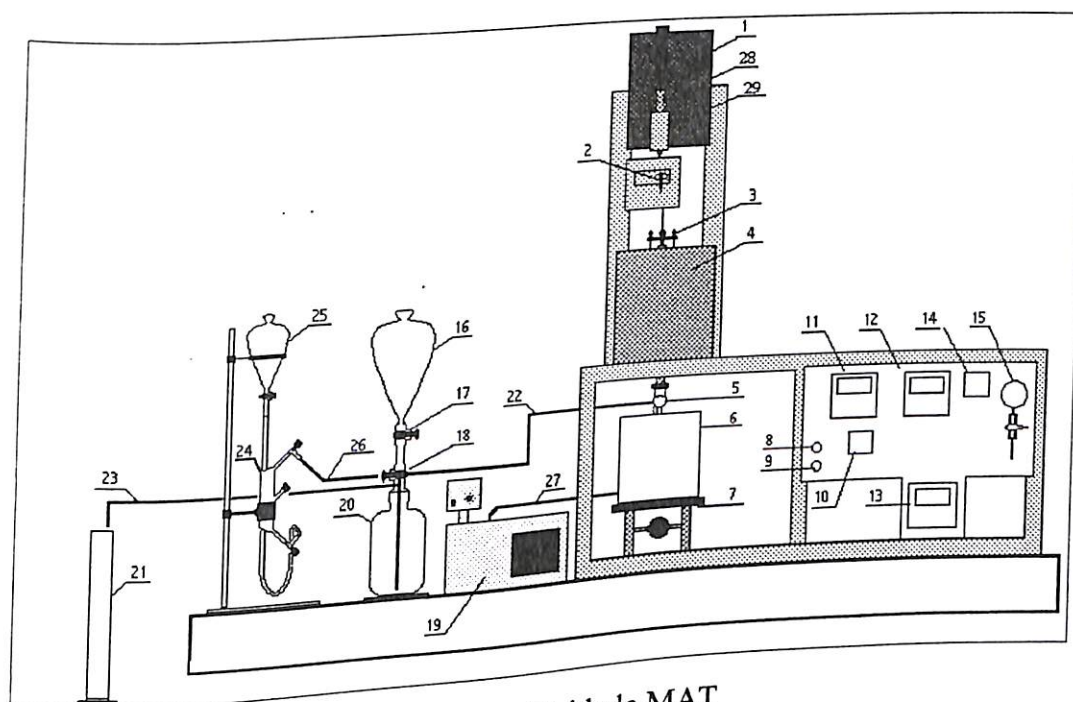


Figura 14 – Unidade MAT

Tabela 5 – descrição dos componentes da unidade MAT

1 – Bomba Seringa	17 – Válvula do reservatório
2 – Válvula três vias	18 – Válvula de três vias
3 – Reator	19 – Banho termostatzado
4 – Fornalha	20 – Recolhedor de gases
5 – Condensador	21 – Proveta
6 – Vaso Trocador de calor	22 – Mangueira de transferência dos produtos gasosos para recolhedor de gases
7 – Elevador	23 – Mangueira de transferência da água para a pipeta
8 – Chave liga / desliga	24 – frasco amostrador
9 – Fusível de proteção	25 – Reservatório de água do frasco amostrador
10 – Controlador da fornalha	26 – Mangueira de transferência de gases do frasco recolhedor para frasco amostrador
11 – Registrador da temperatura da fornalha	27 – Mangueira de circulação do líquido de refrigeração
12 – Controlador/registrador de temperatura da Seringa	28 – Seringa
13 – Controlador/registrador de temperatura de válvula	29 – Bloco de aquecimento da seringa
14 – Amperímetro	
15 – Manômetro	
16 – Reservatório de água	

4.3.2 - Reator

Os reatores (1) são feitos de aço inox com um pré-aquecedor (4) para vaporização e distribuição da carga. O reator ainda conta com niveladores (2). A carga é conduzida para o interior do reator pelo orifício da agulha (3). O catalisador (6) é mantido em sua posição com auxílio de lã de vidro (5) como pode ser observado na figura 15:

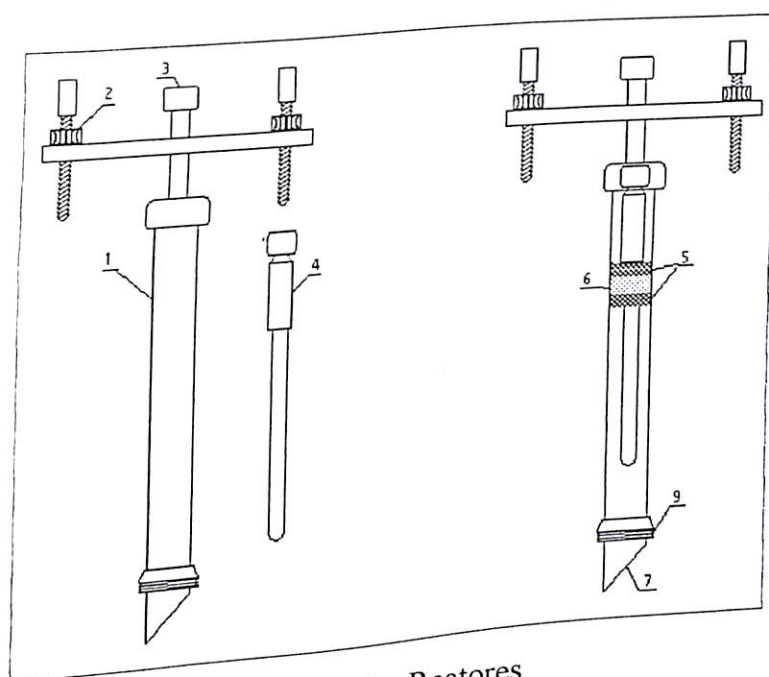


Figura 15 – Reatores

Tabela 6 – Descrição dos componentes do reator

1 – Reator	5 – Lã de Vidro
2 – Parafuso de ajuste	6 – Catalisador
3 – Agulha de injeção	7 – Saída do Reator
4 – Vaporizador	8 – Rosca de trava do condensador

4.3.3 – Condições de corrida

As amostras dos catalisadores de FCC utilizadas no experimento foram secas e ativadas *in situ* a temperatura de reação sob fluxo de nitrogênio, para eliminação de água.

Os testes catalíticos foram realizados com amostras de gasóleo (padrão CABIÚNAS, fornecido pela FCC S.A.), óleo vegetal (óleo de soja comercial SOYA) e misturas de óleo vegetal nas razões de 10%, 30% e 50% (óleo vegetal/gasóleo). As cargas foram introduzidas no reator e passaram no catalisador a 520°C. As corridas foram realizadas em triplicatas para cada amostra, ou seja, cada amostra de catalisador foi sujeito a mesma carga por três vezes, totalizando 30 corridas.

4.3.3.1 – Parâmetros Utilizados nas Corridas

Com o objetivo de reproduzir as condições de refinaria e seguir os padrões das unidades de teste existentes na FCC S.A. e no CENPES, determinaram-se as seguintes condições de trabalho:

- Temperatura da Fornalha: 520°C
- Pressão: Atmosférica
- Tempo de Injeção: 30 segundos
- Massa de catalisador: 5,0 gramas
- Vazão de alimentação: 2,0 g/min
- Vazão de gás de arraste: 50 ml/min
- Tempo de purga: 900 s

4.4 - Análise dos Produtos

4.4.1 – Cromatografia Gasosa

A análise dos produtos foi realizada em um cromatógrafo a gás (marca CHROMPACK 9001), com detector de ionização por chama, acoplado a um microcomputador.

Foi realizada uma padronização interna para os produtos da reação, de acordo com as condições de análise aplicada, utilizando-se os componentes puros para determinação das faixas de produtos. Para a faixa gasolina utilizou-se dodecano linear ($C_{12}H_{26}$) como extremo da faixa e eventual ponto de separação entre as faixas gasolina e Diesel. Para faixa Diesel utilizou-se o icosano ($C_{20}H_{42}$) como extremo da faixa e eventual ponto de separação entre a faixa Diesel e os resíduos. Observando-se os tempos de retenção.

4.4.1.1. – Condições de análise:

Efluente Gasoso:

- Coluna CP-SIL-5CB (0,32 mm X 48 m)
- Temperatura:
 - Coluna: Temperatura constante de 40 °C (10 min)
 - Detector: 250 °C
 - Injetor 130°C
- Volume de Injeção: 10 μ l

Efluente Líquido:

- Coluna CP-SIL-5CB (0,32 mm X 48 m)
- Temperatura:
 - Coluna: Isoterma a 40°C (2 minutos) seguida de duas programações: primeira rampa de 10°C/min até 200°C e uma segunda rampa de 20°C/min, permanecendo em 320 °C por 10 minutos.
 - Detector: 320 °C
 - Injetor: 250 °C

5 - Resultados e Discussão

5.1 - Montagem e otimização do teste catalítico

5.1.1 - Sistema de Injeção

Foi observado que durante a transferência da carga da seringa para a válvula, responsável pelo bloqueio do gás de arraste (N_2), e posterior liberação, a carga sofria um resfriamento e conseqüente aumento de viscosidade, o que se mostrou altamente prejudicial. Isso ocorreu porque o diâmetro da mangueira de transporte é pequeno ($<1/16''$) e a vazão é baixa, forçando a bomba e reduzindo o fluxo. Este problema foi contornado com auxílio de um sistema de aquecimento por meio de resistência elétrica, que provoca um fluxo ascendente de ar quente responsável pela permanência da válvula na temperatura desejada.

A leitura de temperatura da válvula, para o sistema de controle, foi feita diretamente no corpo da válvula, com um sistema semelhante ao da fornalha. (como descrito no item 4.3.1). O mesmo fluxo de ar quente garante a temperatura da mangueira de transferência da seringa para a válvula (figura 16).

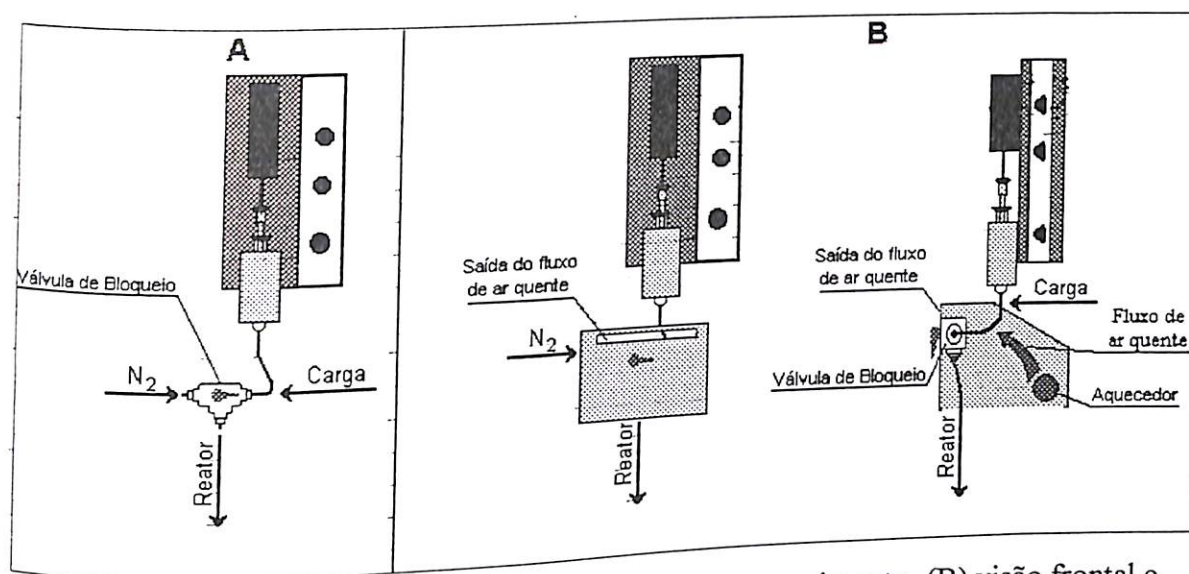


Figura 16 – (A) Sistema de injeção sem proteção e aquecimento, (B) visão frontal e lateral de sistema de injeção com proteção e aquecimento

O aquecimento da mangueira da válvula para o reator não foi necessário, devido à sua proximidade com a fornalha. Questionou-se a proximidade da bomba seringa e válvula da fornalha, mas a aproximação tornava a quantidade de carga injetada duvidosa, uma vez que o mecanismo de injeção da bomba é composto de engrenagens metálicas suscetíveis à alteração com calor e sujeitando o operador a um risco ocupacional desnecessário. Um outro problema existente com a proximidade da fornalha ao sistema de injeção é o controle do fluxo de ar quente oriundo da fornalha, pois a fornalha permanece a temperatura constante, logo, este controle deveria ser feito sobre a vazão de ar quente, necessitando assim de um sistema mais elaborado para o controle da vazão, com um custo mais elevado.

Deve-se ressaltar que a variação de viscosidade das cargas também leva a mudanças de temperatura da válvula e da seringa, pois cargas de menor viscosidade necessitam de temperaturas mais baixas para a obtenção de uma boa fluidez para injeção. Logo, sistemas de aquecimento com uma menor capacitância térmica são

aconselháveis, o que pode ser observado com as misturas de óleo vegetal/gasóleo (30% e 50%).

5.1.2 - Sistema de resfriamento dos efluentes do reator

O processo normal aplicado ao MAT consiste de um resfriamento inicial do condensador, que está fixado ao fundo do reator (como descrito no item 4.3.1), com um banho de gelo, instantes antes da corrida, para um resfriamento inicial do condensador. Após a verificação da existência de vazamentos, o banho de gelo é substituído por um banho de acetona e gelo seco (CO_2 comprimido), que se encontra a uma temperatura mais baixa (aproximadamente -60°C), durante os primeiros 30 segundos de injeção da carga. Após este tempo retorna-se o banho de gelo.

Essa operação deve ser cuidadosamente realizada em virtude da temperatura baixa e necessidade de contato direto com o recipiente onde se encontra o banho de acetona e gelo seco. Além de um custo elevado de compra, transporte e armazenamento do gelo seco.

Um estudo da forma do condensador sugeriu a existência de uma área de expansão (pós-estrangulamento do fluxo), tornando possível a utilização de uma temperatura de resfriamento não tão baixa (-60°C). Para averiguação da utilização de temperaturas de resfriamento acima de -60°C e posterior uso, testou-se um banho termostaticado com sistema de fluxo forçado, onde uma mistura de água e anti-congelante (etilenoglicol) era mantida a -10°C e trocava calor com auxílio de serpentina de alumínio com outra mistura de mesma composição, onde se encontra submerso o condensador, evitando assim, a necessidade de substituição do banho de gelo seco/acetona por banho de gelo.

Tal mudança mostrou-se viável, pois foi possível uma boa separação, e eventual confiabilidade das análises do efluente gasoso e líquido.

5.2 - Composição Química

Para determinação de composição química global dos catalisadores foi utilizada a técnica de FRX (Fluorescência de Raios X). A tabela 7 apresenta os resultados obtidos para as amostras A e B, onde podemos observar que, quimicamente, a principal diferença entre as amostras é a quantidade de La_2O_3 .

A quantidade de La_2O_3 pode ser usada como indicador de acidez (como descrito no item 3.3.2.2.), sugerindo assim uma maior atividade para a amostra B.

Tab 7 – resultados de FRX para os catalisadores A e B.

Amostra	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Na_2O (%)	La_2O_3 (%)	SAR
A	55,8	42,0	0,28	0,11	2,26
B	54,6	41,9	0,33	1,81	2,22

O valor do SAR pode ser calculado utilizando-se a equação 4 apresentada abaixo:

$$SAR = \frac{\text{SiO}_2\%}{\text{Al}_2\text{O}_3\%} \times \frac{PM.\text{Al}_2\text{O}_3}{PM.\text{SiO}_2}$$

(4)

5.3 - Análise Textural

As áreas superficiais das amostras foram obtidas através da aplicação do método de B.E.T. às isotermas de adsorção. O método consiste em obter a capacidade da monocamada, isto é, a quantidade de substância que cobriria toda a superfície com uma monocamada adsorvida, a partir das isotermas de adsorção física, determinadas experimentalmente.

O volume microporoso foi obtido através do método t-plot, que consiste em colocar em um gráfico o volume adsorvido em função do valor t , que representa a espessura estatística do filme formado por um adsorbato sobre um adsorvente não poroso, a uma determinada pressão. Para o cálculo do valor de t utilizou-se a equação de Harkins & Jura (GREGG, 1980) descrita abaixo, que é mais indicada que a de B.E.T. para sólidos microporosos:

$$t = \left\{ 13,990 \div \left[0,034 - \log \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \right\}^{0,5} \quad (5)$$

Onde: P = pressão total

P_0 = pressão parcial aplicada em um dado intervalo.

Os valores obtidos para as áreas e volume microporoso são apresentados na tabela 8:

Tabela 8 – Resultados da análise textural para os catalisadores A e B

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Área externa (m ² /g)	Área de microporos (m ² /g)	Vol. Microporoso (cm ³ /g)
A	151,17	55,74	95,44	0,0445
B	237,36	83,81	153,54	0,0718

Os maiores valores encontrados para a área superficial e volume microporoso para a amostra B são um forte indicador de uma maior disponibilidade, para os reagentes, dos centros ativos, o que sugere uma maior atividade em relação a amostra A.

5.4 Análise dos produtos

5.4.1 - Cromatografia gasosa do efluente gasoso

O efluente gasoso foi injetado após o término de cada corrida. As análises mostraram-se qualitativamente prejudicadas, uma vez que a mistura apresentava compostos acima da faixa C_1 - C_4 (pequenas frações C_5 e eventual existência de traços de compostos mais pesados) e a impossibilidade de identificar os isômeros, tornando as análises válidas em um aspecto quantitativo da conversão em frações leves. Para a análise qualitativa dos gases, havia necessidade de um segundo cromatógrafo equipado com uma coluna que possibilitasse a separação de isômeros, tornando possível a análise do efluente gasoso.

A tabela 9 mostra os resultados quantitativos, em %V/V, da conversão em produtos de cada amostra de catalisador em função da carga.

Tabela 9 – Conversão em hidrocarbonetos leves em função da carga

Amostra	Carga			
	100% gasóleo (%)	10% óleo vegetal (%)	30% óleo vegetal (%)	50% óleo vegetal (%)
A	30,31	10,98	15,64	20,64
B	37,55	18,50	26,60	31,10
				100% óleo vegetal (%)
				27,95
				35,01

Pelos resultados apresentados na tabela 9 e também visualizados na figura 17, observa-se uma maior conversão em hidrocarbonetos leves para a amostra B em todos os diferentes tipos de cargas, o que indica que este catalisador apresenta uma maior atividade, confirmando as análises anteriores.

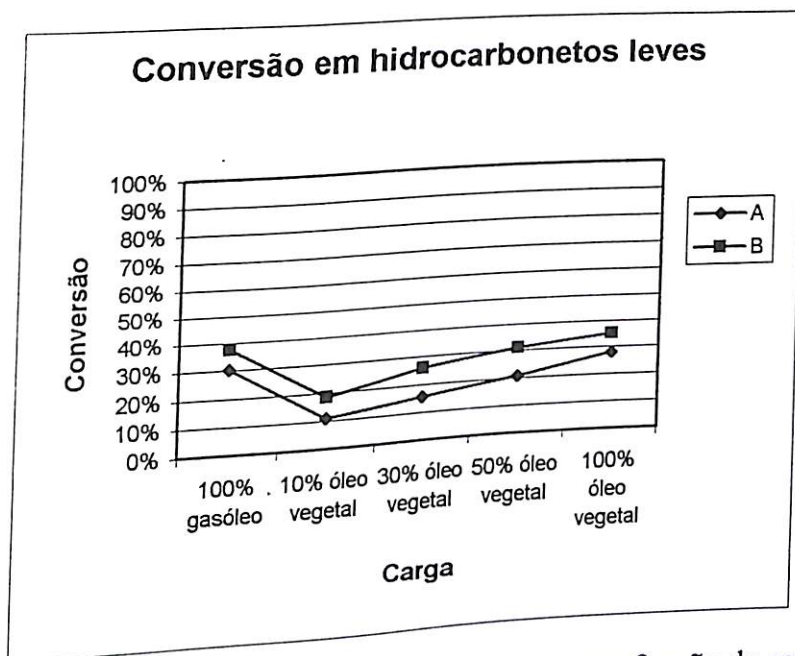


Figura 17 – Conversão de hidrocarbonetos leves em função da carga

Com o aumento gradual da fração óleo vegetal observa-se, também, um aumento gradual na produção de frações leves, sugerindo assim um aumento do craqueamento térmico, o que está de acordo com ABADIE (1985) e DOS SANTOS (1995).

5.4.2 - Cromatografia gasosa do efluente líquido

A determinação das características e a composição do efluente líquido obtidos neste trabalho foram feitas através da demarcação de faixas específicas, de acordo com o interesse comercial, com a injeção de padrões de hidrocarbonetos que serviram como delimitadores (tabela 10).

Tabela 10 – Faixas de produtos em função do tempo de retenção		
Fração	Faixa	Tempo de Retenção (min)
Gasolina	C ₅ -C ₁₂	De 0 até 10,388
Diesel	C ₁₂ -C ₂₀	de 10,390 até 19,970
Resíduos	>C ₂₀	de 19,971 em diante

Um gráfico dos resultados, mostrado na figura 18, apresenta uma distribuição linear dos picos e comprova a boa separação dos produtos, viabilizando uma análise quantitativa desses efluentes, o que também pode ser observado para as outras cargas (anexo A). Este é o critério utilizado nos centros de pesquisa (CENPES), refinarias e fábricas (FCC S.A.) para possibilitar a avaliação do desempenho dos catalisadores no craqueamento.

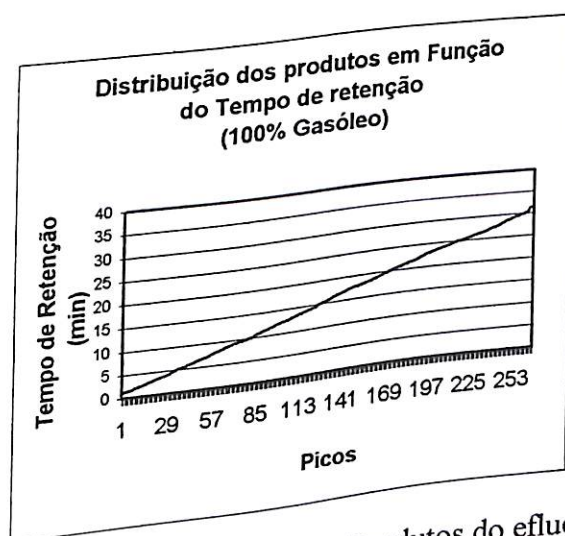


Figura 18 – distribuição dos Produtos do efluente líquido (carga 100% gasóleo) em função do tempo de retenção

A tabela 11 apresenta as análises feitas para os efluentes líquidos, na faixa C₅-C₁₂, em função da carga utilizada. Observa-se que para um catalisador de menor atividade (catalisador A), a adição de óleo vegetal à carga mostrou-se prejudicial a esta faixa, bem como a utilização de carga de óleo vegetal pura (redução da conversão na faixa C₅-C₁₂), mostrando-se relativamente constante, independente da quantidade de óleo vegetal, como pode ser observado na Figura 19. Já para um catalisador de maior

atividade (Catalisador B) pode-se observar uma redução progressiva da conversão para esta faixa. Já para a carga de óleo vegetal puro a produção de compostos nesta faixa mostrou-se praticamente a mesma.

Tabela 11 – Conversão a produtos da faixa C₅-C₁₂ em relação a carga

Amostra	Carga				
	100% gasóleo (%)	10% Óleo vegetal (%)	30% Óleo vegetal (%)	50% Óleo vegetal (%)	100% Óleo vegetal (%)
A	58,36	47,13	48,95	45,23	45,86
B	63,09	59,17	53,88	49,14	61,50

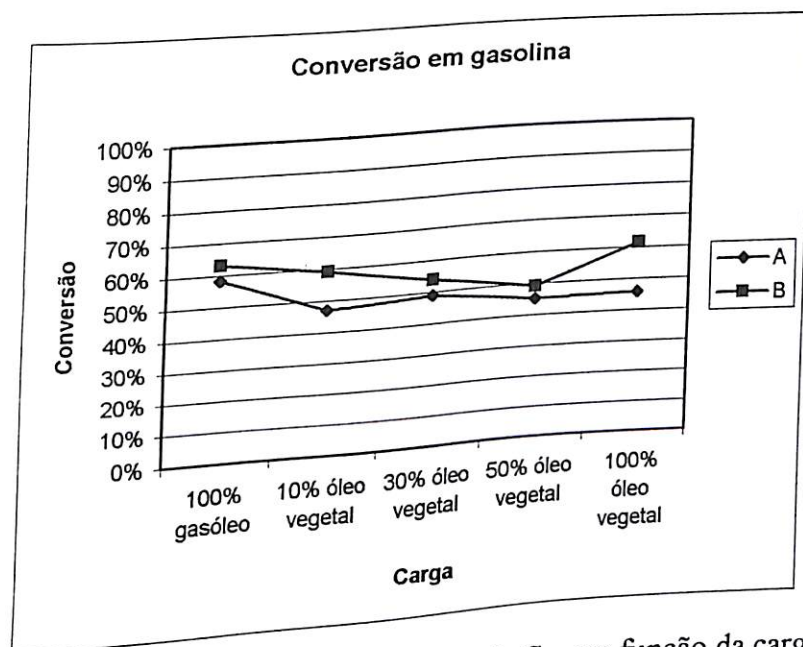


Figura 19 – Conversão em frações C₅-C₁₂ em função da carga

Este comportamento pode ser atribuído à redução de área externa do catalisador, conseqüente redução de atividade, devido à deposição de coque proveniente do craqueamento das cargas combinadas (gasóleo + óleo vegetal) liberando compostos pesados, oriundos das reações de oligomerização envolvendo as olefinas (craqueamento do óleo de soja) e os compostos aromáticos (craqueamento do gasóleo), que seriam depositados sobre a superfície do catalisador, tornando indisponíveis os centros ativos.

Conversões próximas apresentadas pela amostra B, tanto para gasóleo como para óleo vegetal puro, podem estar relacionadas à área superficial associada à maior

Conversões próximas apresentadas pela amostra B, tanto para gasóleo como para óleo vegetal puro, podem estar relacionadas à área superficial associada à maior quantidade de óxidos metálicos (La_2O_3), atribuindo maior força ácida a esta amostra, tornando-a assim menos suscetível aos compostos formados nas reações de oligomerização das olefinas, provenientes da decomposição dos ácidos graxos que formam o triglicerídeo nas etapas iniciais do craqueamento.

Para os produtos da faixa $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ (tabela 12), faixa Diesel, pode-se constatar que com a adição de óleo vegetal à carga de gasóleo há um aumento substancial na produção desta faixa, a qual se mantém elevada mesmo quando a carga passa a ser somente óleo vegetal, exceto para o catalisador de maior atividade, que apresenta uma leve redução na produção desta faixa.

Tabela 12 – Conversão em produtos da faixa $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ em relação a carga

Amostra	Carga			
	100% gasóleo (%)	10% Óleo vegetal (%)	30% Óleo vegetal (%)	50% Óleo vegetal (%)
				100% Óleo vegetal (%)
				41,78
			36,24	40,54
		32,77	35,31	42,02
A	28,04	32,43		35,38
B	22,80			

Esse comportamento pode ser atribuído à combinação das cargas (gasóleo + óleo de soja) e conseqüente formação dos produtos pesados das reações de oligomerização envolvendo os compostos olefínicos e os compostos aromáticos, reduzindo a área superficial livre (recobrando os centros ativos), que pode ser justificada com a redução de produtos na faixa gasolina ($\text{C}_5\text{-C}_{12}$) e aumento dos produtos na faixa Diesel ($\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$) como ser observado na figura 20.

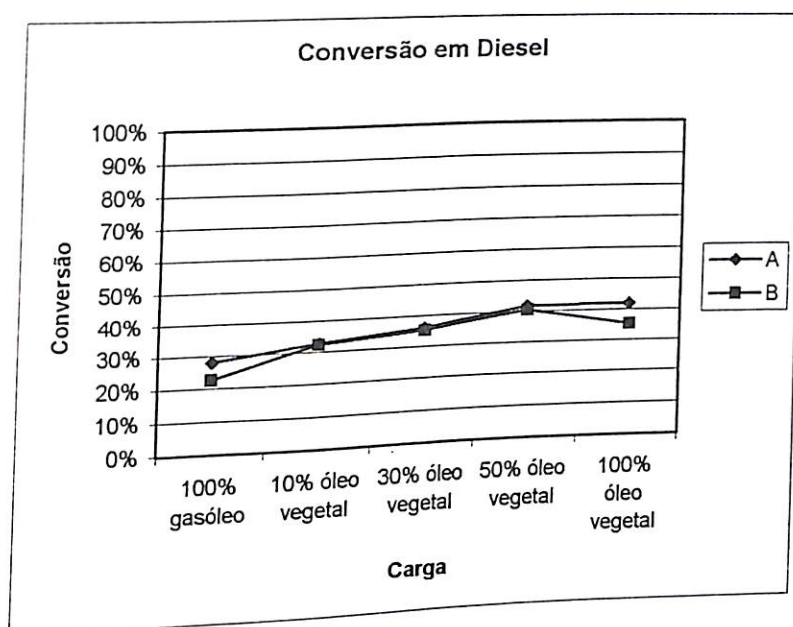


Figura 20 – Conversão em produtos da faixa C_{12} - C_{20} em função da carga

Os resultados obtidos para a formação de resíduos podem ser observados na tabela 13.

Tabela 13 – Formação de resíduo ($>C_{20}$) em função da carga

Amostra	Carga				
	100% gasóleo (%)	10% óleo vegetal (%)	30% óleo vegetal (%)	50% óleo vegetal (%)	100% óleo vegetal (%)
A	13,56	21,05	14,97	11,69	11,27
B	13,04	8,43	10,80	9,00	3,12

Com os resultados apresentados na tabela acima, e com o auxílio da figura 21, podemos observar que o catalisador de maior atividade apresentou uma menor conversão em resíduos com a adição de óleo vegetal, mantendo-se relativamente constante, independentemente da quantidade de óleo vegetal adicionada à carga, e apresentando uma menor formação de resíduo quando a carga é apenas óleo vegetal, o que pode ser justificado com o aumento da faixa C_5 - C_{12} .

Para o catalisador de menor atividade (A) a adição de frações pequenas de óleo vegetal (menor ou igual a 10%) mostrou-se prejudicial. Com o aumento da fração de

óleo vegetal na carga, o comportamento no craqueamento de ambas as amostras se aproximaram (figura 21), o que pode ser justificado pela formação de produtos pesados e deposição sobre a superfície das amostras, aproximando o seu desempenho.

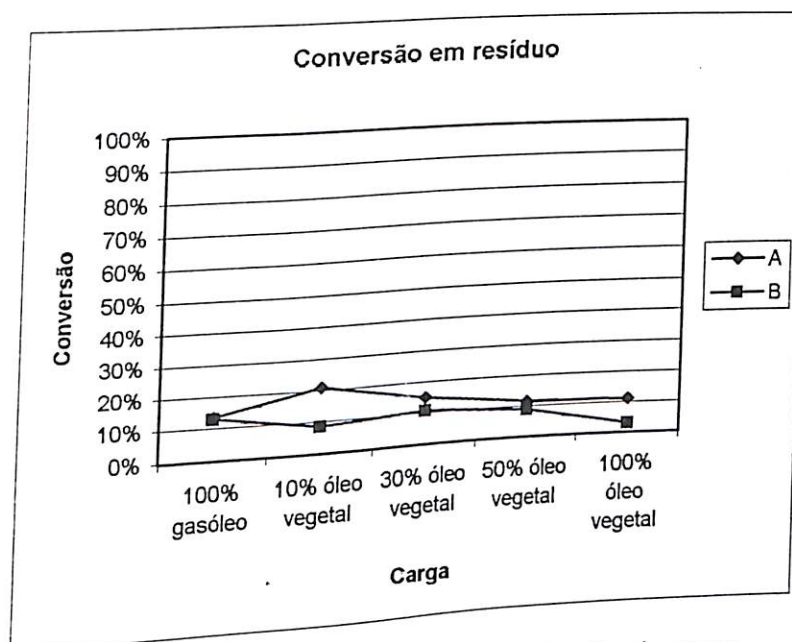


Figura 21 – Formação de resíduo em função da carga

6 - Conclusões

A unidade MAT montada para este trabalho mostrou-se eficiente para os testes catalíticos realizados e com boa reprodutibilidade.

A reprodutibilidade para as cargas de 100% gasóleo com a introdução de uma válvula manual de três vias foi à mesma para a válvula pneumática (4 vias) utilizada nas unidades existentes na FCC S.A. e no CENPES, reduzindo assim o custo da montagem de novas unidades.

A substituição dos banhos de gelo seco/acetona e gelo pelo sistema de refrigeração a uma temperatura constante (-10°C), com auxílio de banho termostatzado, mostrou-se eficiente frente às análises dos produtos obtidos nos efluentes líquidos e gasosos.

A adição de frações de óleo vegetal à carga de gasóleo contribuiu efetivamente para uma redução da viscosidade da mistura, o que em termos energéticos sugere uma economia nas operações de transporte e fluidização da carga.

A introdução de frações de óleo vegetal à carga de gasóleo sugere um craqueamento térmico mais efetivo do que o catalítico, em função do aumento dos produtos na faixa Diesel ($\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$), o que está de acordo com as reações esperadas para

cargas com elevado teor de olefinas, uma vez que o óleo vegetal é rico em insaturações, gerando compostos olefinicos no craqueamento primário.

A utilização do catalisador B (mais ativo) mostrou-se eficiente para a produção de frações leves e gasolina, tanto para a carga de gasóleo puro como para a de óleo vegetal puro. Sendo mais efetivo para a produção de Diesel quando se utiliza óleo vegetal puro.

Objetivando a produção de frações Diesel, tanto o catalisador A (menos ativo) como o catalisador B (mais ativo), apresentaram desempenhos próximos para cargas combinadas. Para a produção de frações gasolina, os resultados apresentados foram distintos, onde o catalisador mais ativo (B) apresentou melhor desempenho.

7 - Sugestões de trabalhos Futuros

- 1) Analisar de forma qualitativa os produtos do efluente líquido do craqueamento das frações de óleo vegetal/gasóleo para a determinação qualitativa da gasolina e Diesel obtidos, utilizando CG-EM.
- 2) Aplicar os testes catalíticos com a mistura de frações de óleo vegetal/gasóleo em uma unidade MAT de leito fluidizado, para avaliar o comportamento das frações de produtos obtidos.
- 3) Avaliar os resultados da adição de frações de óleo vegetal em uma planta de pequeno porte, com o objetivo de estudar a economia energética, com a redução de viscosidade das cargas e determinação de um ponto ótimo de mistura.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Apostila: *Iniciação ao craqueamento catalítico Fluido*, GEPRO – SECAT, Petrobrás, 1986.

ABADIE, E.: *Craqueamento Catalítico*. Apostila do curso de engenharia do processamento – CENPRO (documento interno), CENPES – DIVEN, Petrobrás, 1985.

BRECK, D.W.: *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley & Sons Inc., N.Y., 1974

CARDOSO, D.: *Introdução a catalise heterogênea*. DEQ – Universidade Federal de São Carlos, 1987.

CHANG, C.C. & WAN, S.W.: *China's motor fuels from tung oil*. *Ind. Eng. Chem.*, 39:1543-1548, 1942.

CSICSERY, S.M.: *Shape-selective Catalysis in Zeolites*. *Zeolites*, 4:202-213, 1984.

DAVISON, G.: *Guide to fluid catalytic craking*. *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 1993

DEROUANE, E.G.: *Catalysis by Acid and Bases*. Elsevier Sc. Publisher, Amsterdam. 20:221 (1985)

DOS ANJOS, J.R., LAN, Y.L. & FRETU, R.: *Degradação catalítica de óleos vegetais*. Bol. Tec. Petrobrás, 24, 139-147, 1981.

DOS SANTOS, F.R.: *Estudo das influências das características físico-químicas de zeólitas no craqueamento do óleo de soja* (Tese). UFRRJ, RJ, 1995.

FORZATTI, P. & LIETTI, L.: *Catalyst deactivation*. *Catalysis Today*, 52:165-181, 1999.

GIANNETO, G.: *Zeólitas: Características, propiedades y Aplicaciones industriales*. EdIT, Caracas, 1990.

GREGG, S.J. & SING, K.S.W.: *Adsorption, surface area and porosity*. London, Academic Press, (1980).

GUINET, M. & MAGNOUX, P.: *Coking and deactivation of zeolites: influence the pore structure*. *Applied Catalysis*, 54:1-27, 1989.

GUINET, M. & GNEP, N.S.: *Zeolites: Science and Technology*. NATO ASI Series, (F.R. Ribeiro et al Eds.), Martinus Nijhoff, the Hague, 1984.

GUSMÃO, J., BRODZKI, D., DJÉGA-MARIADASSOU, G. & FRETU, R.: *Utilization of vegetable oils as an alternative source for Diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂*. *Catal. Today*, 5:533-544, 1989.

HENZ, H.F.: *Cargas para UFCC*. DIPEN/DIREP/SECRA, Petrobrás, 1986.

HO, T.C., KATRITZ, A.R. & GATO, S.J.: *Effect of nitrogen compounds on cracking catalysts*. *Ind. Eng. Chem Res*, 34:1589-1597, 1992.

JACOBS, P.A: *Carboniogenic Activity of zeolites*. Elsevier, Amsterdam, 1977

LEIBY, S.: *FCC catalyst technologies expand limits of process capability*. Oil & Gas J. 90:49-58, 1992.

MASSELLI, J. & PETERS, A.: *Preparation method for testing fluid cracking by microactivity test*. Catal. Rev. – Sci. Eng., 1984.

McDANIEL, C.V., MAHER, P.K. & Rabo, J.A.: *Zeolite Stability and Ultrastable Zeolites: Zeolite Chemistry and Catalysis*. Editor American Chemical Society, Washington, D.C., 1976

PASTURA, N.M.R.: *Degradação de óleos vegetais por catalisadores de Ni-MO* (Tese), IME, RJ, 1982.

PEROT, G. & GUINET, M.: *Advantages and disadvantages of zeolites as catalysts in organic chemistry*. J. Mol. Catal., 61:173-196, 1990.

ROCHA-FILHO, G.N., BENTES, M.H.S., BRODZKI, D. & DJÉGA-MARIADASSOU, G.: *Catalytic conversion of Hevea brasilienses and Virola sebifera oils to hydrocarbon fuels*. J.A.O.C.S., 69:265-271, 1992.

SRIVASTAVA, A. & PRASD, R.: *Triglycerides-based Diesel fuels*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4:111-133, 2000.

SZOSTAK, R.: *Molecular Sieves – Principles of Synthesis and Identification*. New York, van Nostrand Reinhold, 1st Edition, 1979.

SZOSTAK, R.: *Molecular Sieves – Principles of Synthesis and Identification*: New York, van Nostrand Reinhold, 1st Edition, 1979.

YANG, S., CHEN, Y. & LI, C.: *Metal resistant FCC catalysts: Effect of matrix*. Applied catalysis, 115:59-68, 1994.

YAUGAN, D.E.W.: *The Synthesis and Manufacture of Zeolites*. Chem. Eng. Progress, 25-31, february, 1988.

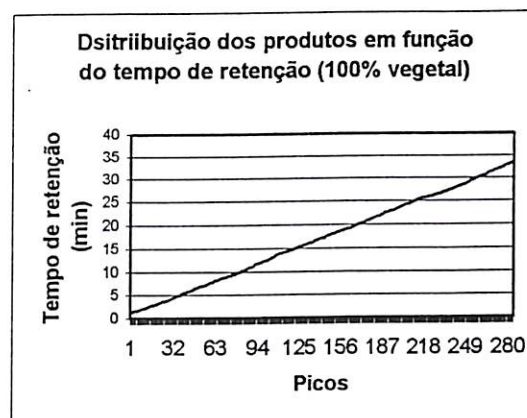
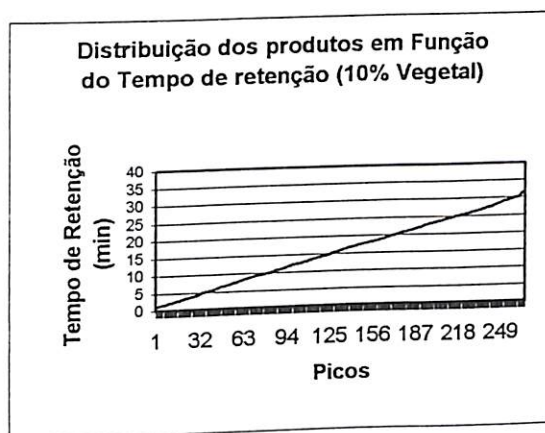
WALSH, D.E. & ROLLMANN, L.D.: *Deactivation of the zeolite*. J. of Catal. 49:24-32, 1977.

WEIZ, P.B., HAAG, W.O. & BENTES, M. H. S.: *Catalytic production of de high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis*. Science, 206:57-58, 1979

ANEXOS

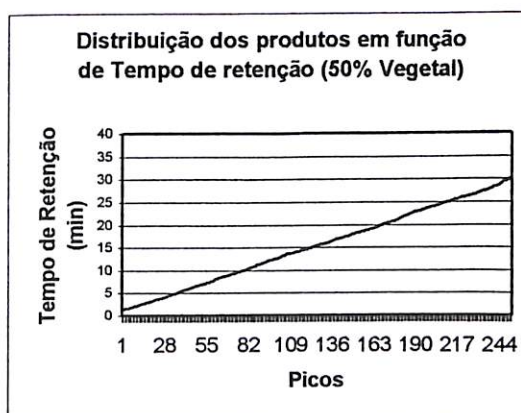
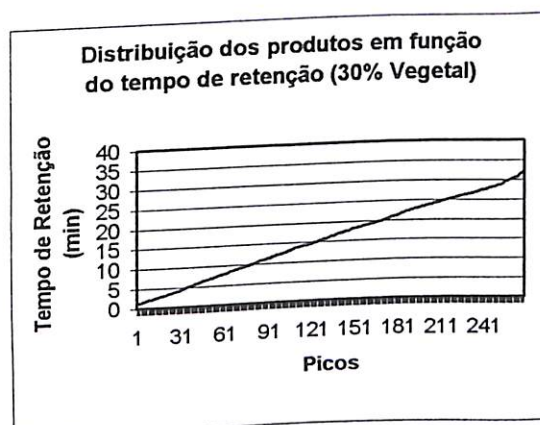
ANEXO A

Gráficos de distribuição dos picos em função do tempo de retenção para demais cargas



Anexo A.1 – Distribuição dos picos em função do tempo de retenção de uma corrida com carga de 10% em óleo vegetal

Anexo A.2 – Distribuição dos picos em função do tempo de retenção de uma corrida de carga de 100% óleo vegetal

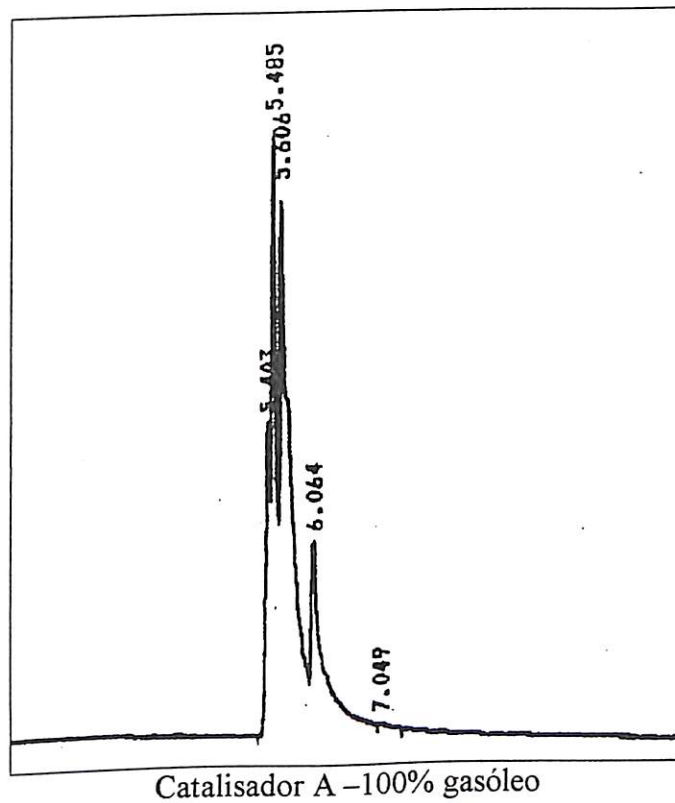


Anexo A.3 – Distribuição dos picos em função do tempo de retenção de uma corrida com carga de 30% em óleo vegetal

Anexo A.4 – distribuição dos picos em função do tempo de retenção de uma corrida com carga de 50% em óleo vegetal

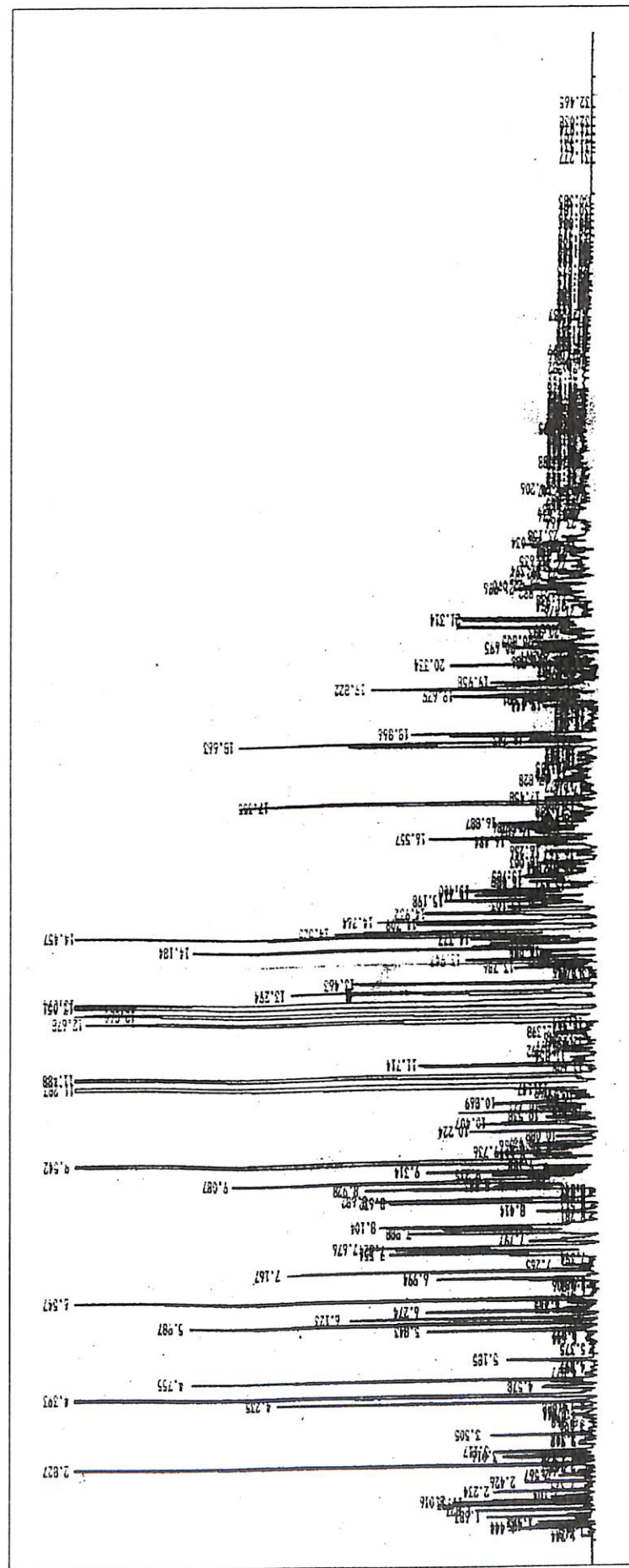
ANEXO B

Exemplo de cromatograma do um efluente gasoso de uma corrida com gasóleo puro.



ANEXO C

Exemplo de cromatograma de um efluente líquido de uma corrida com carga de 100% óleo vegetal.



Catalisador A – 100% óleo vegetal