



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DA FRAÇÃO C5+ DO GÁS NATURAL VISANDO A MAXIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE PROPENO

Débora P. B. Peixoto¹, Claudio J. A. Mota¹
José Luiz F. Monteiro², Antônio. C. G. Menezes², Thiago L. Alves²
E. Falabella Souza-Aguiar³

¹INSTITUTO DE QUÍMICA / UFRJ -CT /Bloco A, Cidade Universitária

CEP: 21949-900- RJ- debprado@iq.ufrj.br

²NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ - Centro de Tecnologia, sala G-115, Cidade Universitária

CEP:21945-970-RJ

³Centro de Pesquisa Leopoldo A. Miguez de Mello – Cidade Universitária

CEP: 21949-900- CENPES/ PETROBRÁS

Resumo – A fração C5+ do gás natural é rica em hidrocarbonetos saturados da família dos pentanos, hexanos e heptanos e possui valor comercial limitado. Em paralelo, novas rotas de produção de olefinas, como o propeno, a partir de matéria-prima abundante e barata, se mostram promissoras. Este trabalho se propôs a estudar a reação de craqueamento catalítico de isopentano e n-pentano, principais constituintes da fração C5+ do gás natural, visando a maximização da produção de propeno. Uma zeólita ZSM-5 comercial (ZSM-5C), com uma razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 80, foi utilizada em testes catalíticos com isoconversão de aproximadamente 14% a 450, 500 e 530 oC. Foi observado que o aumento da temperatura favoreceu a seletividade mássica a propeno, atingindo valores em torno de 32% a 530 oC. A reação de craqueamento térmico a 530 oC, realizada na ausência de catalisador apresentou conversões desprezíveis. Foi observado um considerável aumento da seletividade a propeno em baixas conversões. Porém, a seletividade diminuiu conforme as conversões aumentaram em ambas as reações de craqueamento. A zeólita ZSM-5C se mostrou seletiva para a formação de propeno tanto no craqueamento de n-pentano como isopentano, tendo apresentado um desempenho um pouco melhor na reação de craqueamento do isopentano.

Palavras-Chave: propeno, craqueamento catalítico, gás natural; zeólita ZSM-5

Abstract – The C5+ fraction of natural gas is rich in saturated hydrocarbons like pentanes, hexanes and heptanes and has a low commercial interest. On the other hand, new routes for olefin production, especially propene, from abundant and cheap raw material, are promising. This work studied the catalytic cracking of isopentane and n-pentane, which are the main components of the C5+ fraction of natural gas, with the aim of improving the propene production. A commercial ZSM-5 zeolite (ZSM-5C) with SiO₂/Al₂O₃ ratio of 80, has been used in catalytic tests with conversion of approximately 14% at 450, 500 and 530 oC. It was observed increment of propene selectivity, around of 32 %, at 530 oC. The thermal cracking at this temperature is negligible. It was observed a considerable increase of propene selectivity at low conversions. However, the selectivity decreased as the conversion increased for both cracking reactions. The ZSM-5C zeolite was selective to propene in the cracking of isopentane and n-pentane. Its performance was slightly better in the former case.

Keywords: propene, catalytic cracking, natural gas, ZSM-5 zeolite

1. Introdução

A fração C5⁺ do gás natural é rica em hidrocarbonetos saturados da família dos pentanos, hexanos e heptanos e possui valor comercial limitado. Esta fração é obtida por processos de compressão ou absorção nas Unidades de Processamento do Gás Natural (UPGN) (Souza et al, 2002) e atualmente é incorporada ao petróleo para refino. Por outro lado, o consumo de olefinas leves, como o eteno e o propeno, deverá sofrer um grande crescimento nos próximos anos, sobretudo para fins petroquímicos. Assim, novas rotas de produção destes insumos, que possuem maior valor comercial, a partir de uma matéria-prima abundante e barata, mostram-se bastante atrativas comercialmente. As zeólitas são muito utilizadas na indústria de petróleo agindo como catalisadores em uma grande quantidade de processos de separação, petroquímicos e de refino (Mota, 1995). As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, com estrutura tridimensional contendo cavidades ocupadas por cátions e moléculas de água, com liberdade de movimento permitindo troca iônica e desidratação reversível (Smith, 1984; Breck, 1974). As zeólitas ZSM-5 são amplamente estudadas por apresentarem altas seletividades a olefinas, com baixa taxa de desativação por coque. A figura 1 mostra a sua estrutura zeolítica. Este trabalho se propôs a estudar o craqueamento de n-pentano e de isopentano, principais constituintes da fração pesada C5⁺ do gás natural, visando a maximização da produção de propeno sobre catalisadores do tipo H-ZSM-5.

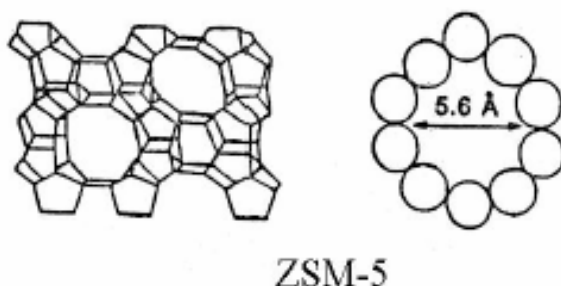


Figura 1- Estrutura da zeólita ZSM-5

2. Parte Experimental

Foi utilizada uma amostra de zeólita comercial ZSM-5 (H-ZSM-5C) de razão molar SiO₂/Al₂O₃ da rede (SAR) igual a 82. Os parâmetros de conversão e seletividade foram avaliados em testes catalíticos realizados em uma unidade de laboratório com leito fixo de catalisador. As zeólitas foram previamente peneiradas e obtidas numa granulometria de 115 mesh. Estas sofreram um pré-tratamento a 500 oC por 2 horas com taxa de aquecimento de 5 oC/min sob fluxo contínuo de 40 ml/min de nitrogênio.

As reações de craqueamento de isopentano e n-pentano foram conduzidas sob um fluxo contínuo de nitrogênio e numa razão de N₂/isopentano igual a 1,7 e de N₂/n-pentano igual a 2,9, respectivamente. As temperaturas de reação utilizadas foram de 450, 500 e 530 oC. Os testes catalíticos tiveram velocidades espaciais variando entre 3 e 70 h⁻¹ e a reação conduzida a pressão atmosférica. As análises dos produtos foram feitas por um cromatógrafo HP modelo 6850 acoplado em linha, equipado uma coluna Plot com fase Al₂O₃ /Na₂SO₄ de 50 m e utilizando um detector de ionização de chama.

3- Resultados e Discussão

A figura 2 mostra a seletividade a produtos dos testes catalíticos de isopentano obtidos nas temperaturas de 450, 500 e 530 oC numa conversão aproximada de 14% com a zeólita ZSM-5C. Foi observado que o aumento da temperatura favoreceu a formação de propeno. Nota-se que a seletividade a propeno foi de cerca de 32% a 530^o C, enquanto que os dados a 500 oC mostraram um valor em torno de 28%.

Cabe salientar ainda que a seletividade a eteno, outro insumo petroquímico importante, é bastante satisfatória a 500 e 530 oC e que as seletividades de metano e etano ficam em níveis inferiores a 10% nestas temperaturas.

Altas temperaturas, em geral, tendem a favorecer o craqueamento térmico. Para verificarmos a extensão deste tipo de reação a 530 oC, foi realizado um teste na ausência de catalisador utilizando-se o isopentano. Os níveis de conversão térmica foram desprezíveis, inferiores a 1% sendo mais seletiva a fração C4. A figura 3 mostra o perfil da seletividade mássica dos produtos obtidos a 530 oC e com WHSV de 41,4 h⁻¹ com a zeólita ZSM-5C ao longo do tempo de corrida numa conversão de 14%. A seletividade mássica de propeno foi favorecida nesta temperatura e, para estas condições, a relação olefinas/parafinas foi de 2,9. Já para o eteno a seletividade foi em torno de 18%, que somada ao propeno atingiu-se cerca de um total de 50 %.

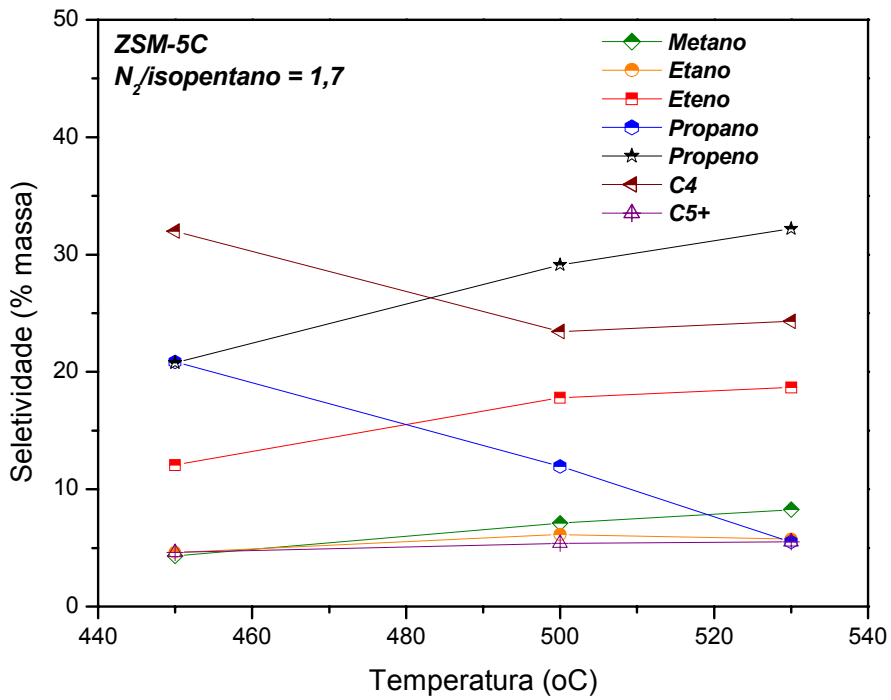


Figura 2- Influência da temperatura na seletividade a propeno em testes catalíticos a 450, 500 e 530 °C para o craqueamento de isopentano.

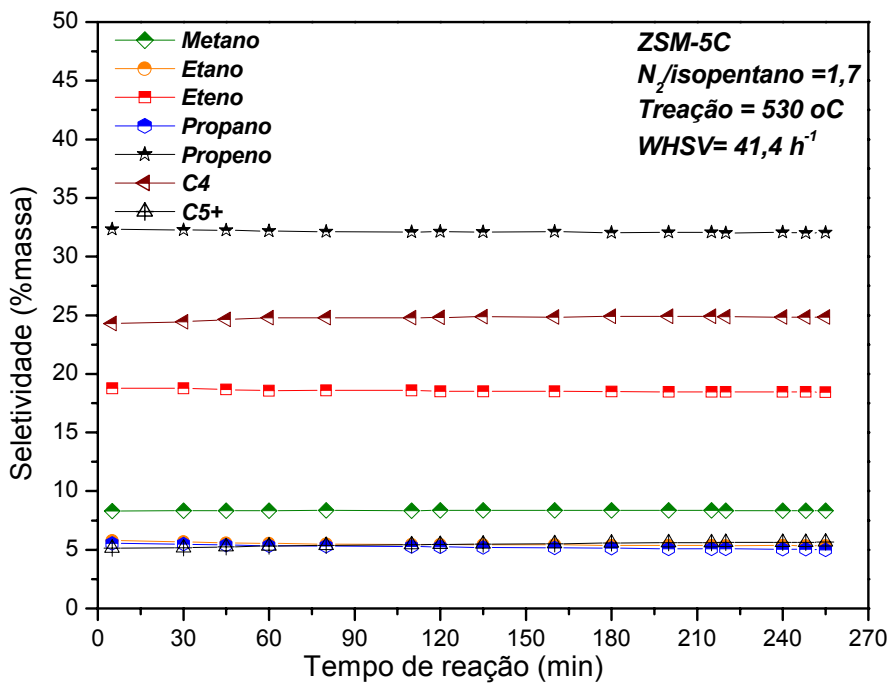


Figura 3- Perfil das seletividades de produtos da reação de craqueamento de isopentano a 530 °C e WHSV= 41,4 h⁻¹.

A figura 4 mostra o gráfico de seletividade mássica dos produtos da reação de craqueamento do isopentano com a zeólita ZSM-5C versus conversão. Para baixas conversões, o propeno atingiu valores maiores de seletividade, porém conforme a conversão aumentou a mesma diminuiu. Este perfil de resultados foi observado também para a reação de craqueamento de n-pentano. Isto significa que a seletividade mássica a propeno foi favorecida em condições de velocidades espaciais maiores

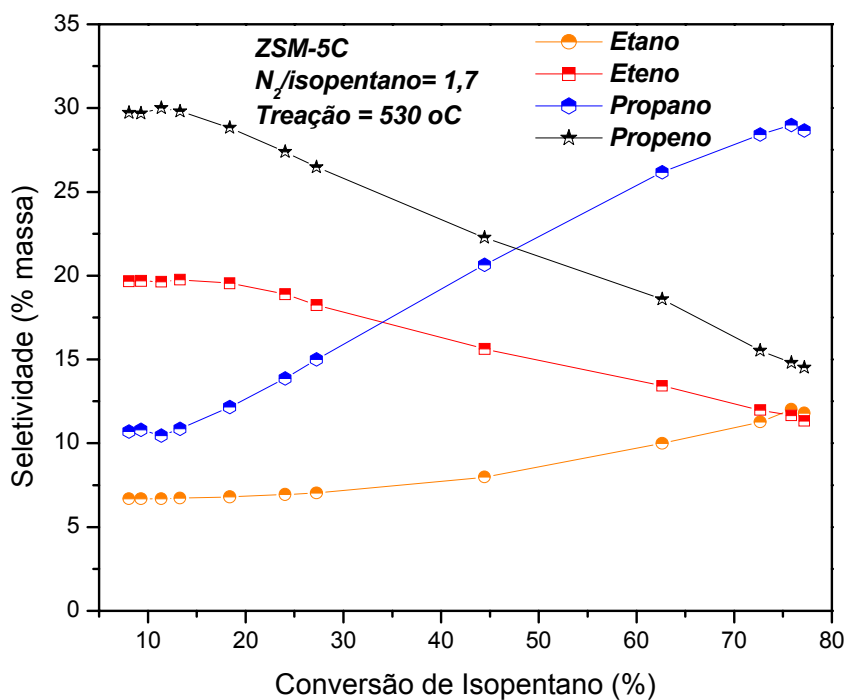


Figura 4 – Seletividade Mássica de Etano, Eteno, Propano e Propeno na Reação de Craqueamento de isopentano da Zeólita ZSM-5C ($T = 530 \text{ oC}$ e $N_2/\text{isopentano} = 1,7$).

Na figura 4, podemos observar que na faixa de 8 e 47% de conversão, o propeno é o produto majoritário, apresentando, em torno de 47%, seletividades mássicas equivalentes ao propano. Entre 47 e 78% de conversão o propano se tornou o produto majoritário.

O gráfico da figura 5 mostra a distribuição da seletividade dos principais produtos gerados da reação de craqueamento de n-pentano sobre a zeólita ZSM-5C. Similarmente à reação de craqueamento de isopentano, a reação com o n-pentano sobre a zeólita comercial ZSM-5C, apresentou uma seletividade a propano que somente excedeu a de propeno acima de aproximadamente 46% de conversão.

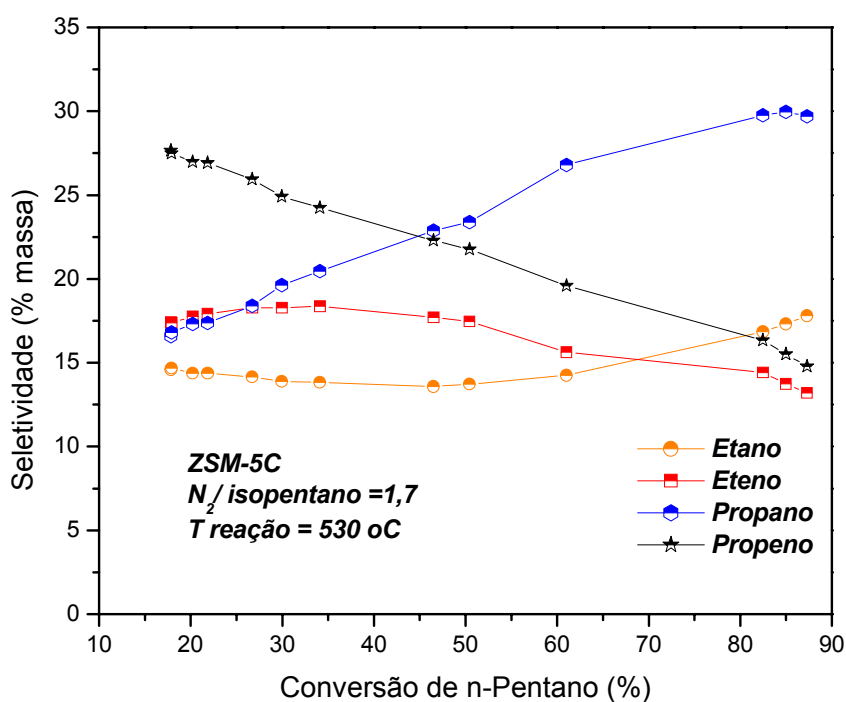


Figura 5 – Seletividade Mássica de Etano, Eteno, Propano e Propeno na Reação de Craqueamento de n-pentano da Zeólita ZSM-5C ($T = 530 \text{ oC}$ e $N_2/\text{n-pentano} = 2,9$).

Porém, foram registradas algumas diferenças entre as duas reações. As curvas dos produtos eteno e propano apresentaram inclinações menos acentuadas quando comparada a correspondente na reação de craqueamento de isopentano. O propano e o etano apresentaram seletividades mais altas em baixas conversões. Os valores mais elevados de seletividade obtidos para o propeno e eteno foram também um pouco menores. Nos dois testes catalíticos a produção de C5+ foi muito pequena, ao contrário de trabalho da literatura que utilizou velocidades espaciais muito menores com o objetivo da produção de aromáticos (Anunziata e Pierella, 1995).

6. Conclusões

Nos três testes catalíticos realizados a 450, 500 e 530 oC e numa conversão em torno de 14%, o aumento da temperatura de reação favoreceu a formação de propeno, tendo sido observado valores de seletividade mássica em torno de 32% a 530 oC. Em altas velocidades espaciais, a seletividade mássica do propeno atingiu valores maiores, quando comparada a conversões mais altas.

A zeólita ZSM-5C (SAR = 80) se mostrou seletiva para a formação de propeno para as reações de craqueamento de isopentano e n-pentano tendo um desempenho um pouco melhor na reação de craqueamento do isopentano.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem a FINEP/CTPETRO, Petrobrás e CNPq pelo suporte financeiro.

8. Referências

- ANUNZIATA, O. PIERELLA, L. B. Studies on the conversions of isopentane over shape selective zeolites, I. H-ZSM-5 and H-ZSM-11 zeolites, *React. Kinec. Catal. Lett.*, v. 55, no 2, 365-372, 1995.
- BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieve. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- MOTA, C. J., A., Chemistry and technology for development, applications and needs of petrobras in gasoline production, *Química Nova*, v 18, no 2, p. 202-209, mar-abri, 1995.
- SMITH, J. V. Definition of a zeolite. *Zeolites*, Woburn: Butterworth-Heinemann, v. 4, p. 309-310, 1984.
- SOUZA, M. J. B., SILVA, A. O. S., ARAUJO, A. S., FERNANDES JR, V. J., Beneficiamento da fração C5+ do Pólo de Guamaré a partir de reações de craqueamento catalítico sobre zeólitas ácidas, *Revista Técnica de Energia, Petróleo e Gás*, no 1, abr/mai/jun, p 74-78, 2002.