

Momento Técnico

ARTIGO



FÁBRICA CARIOCA
DE CATALISADORES

DENALI: Nova plataforma de catalisadores para máxima conversão de fundos

Renato Necco Castro

Consultor Técnico
CENPES/PDIDMS/PRGN/GPF

Lilian Rodrigues Canabarro

Engenheira de Processamento
CENPES/PDIDMS/PRGN/GPF

Marlon Brando Bezerra de Almeida

Consultor Técnico Sênior
CENPES/PDIDMS/PRGN/GPF

Allan Silvestre Knapik

Engenheiro de Processamento
CENPES/PDIDMS/PRGN/GPF

Os catalisadores DENALI, produzidos pela nova tecnologia GRANITE™, representam a mais nova família de produtos desenvolvidos pela parceria tecnológica entre ALBEMARLE, FCC S.A. e PETROBRAS. A família de catalisadores DENALI foi o resultado de muitos anos de atividades em diferentes projetos de P&D para atingir o objetivo de mesma conversão de fundos dos produtos TOPAZ com vantagem em seletividade a coque.

Os catalisadores DENALI possuem duas características que os diferem dos catalisadores TOPAZ:

- a. **Nova matriz ligante;**
- b. **Nova tecnologia de zeólita Y ultraestabilizada.**

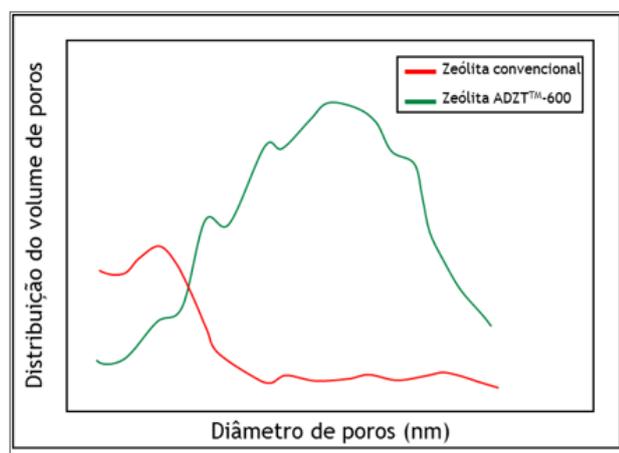
A nova matriz ligante ADM™-85 foi introduzida para otimizar a distribuição de poros no catalisador e melhorar a estabilidade dos sítios ácidos da zeólita Y quando o produto é submetido às condições típicas do regenerador da unidade de FCC. Além das características citadas acima, a nova matriz também fornece capacidade ligante adicional, garantindo maior resistência mecânica da partícula de catalisador, o que pode ser utilizado para aumentar o teor de ingredientes ativos e melhorar ainda mais o desempenho.

A nova tecnologia para ultraestabilização de zeólita Y foi desenvolvida para que este ingrediente modificasse o perfil de produtos do craqueamento com redução significativa do rendimento de coque.

JULHO
2023

A nova zeólita **ADZT™-600** desenvolvida por meio desta tecnologia é produzida em condições operacionais específicas para garantir aumento da estabilidade e retenção de microporos, que proporcionam um equilíbrio entre atividade e transferência de hidrogênio. Desta forma, os sítios ácidos deste tipo de zeólita são otimizados, o que favorece o menor rendimento de coque. Além disso, a nova zeólita apresenta diferenças relevantes de distribuição de poros em relação à zeólita convencional (**figura 1**), o que proporciona maior facilidade de acesso aos sítios ácidos.

Figura 1 – Distribuição de tamanho de poros de zeólita convencional e ADZT™-600.



Com intuito de completar o ciclo de desenvolvimento da nova tecnologia de catalisadores **DENALI**, uma amostra comercial do produto foi submetida a testes de desempenho no **CENPES** com carga nacional em escalas de laboratório e piloto em comparação direta contra os principais catalisadores **TOPAZ** consumidos nas refinarias da **PETROBRAS**. Os catalisadores **TOPAZ** têm sido empregados com sucesso para maximizar a conversão por meio da redução do rendimento do produto de fundo. No entanto, se observou uma oportunidade de melhoria de sistemas catalíticos de alta acessibilidade com melhor seletividade a coque, permitindo atingir o potencial máximo de rentabilidade.

Na tabela I são mostradas as propriedades texturais dos catalisadores virgens e após as etapas de impregnação com metais e desativação em unidade de leito fluidizado. O catalisador **DENALI** apresentou vantagem na retenção de volume de microporos (**MiPV**) em relação aos catalisadores **TOPAZ**, representados nesta comparação pelos catalisadores **UPGRADER**, **ZIRCON** e **OPAL SC LRT**. Esta propriedade está diretamente relacionada com a área de zeólita do catalisador, o que indicou que a nova matriz **ADM™-85**, associada à zeólita **ADZT™-600**, confere maior proteção aos sítios ativos da zeólita, principal componente do catalisador.

Tabela I – Propriedades texturais antes e após desativação na presença de metais contaminantes

AMOSTRA		DENALI	UPGRADER	ZIRCON	OPAL SC LRT
VIRGEM	BET A.E. (m ² /g)	246	277	299	285
	MiPV (cm ³ /g)	0.046	0.060	0.070	0.066
	MSA (m ² /g)	146	150	150	145
IMPREGNAÇÃO	Ni (ppm)	909	899	871	1009
	V (ppm)	1135	1071	1033	1092
DESATIVAÇÃO	BET A.E. (m ² /g)	140	145	149	146
	MiPV (cm ³ /g)	0.019	0.014	0.019	1.016
	MSA (m ² /g)	99	115	108	111
RETENÇÃO	BET A. E. (Ret%)	57	52	50	51
	MiPV (Ret%)	40	23	27	25
	MSA (Ret%)	68	77	72	76

Onde:

BET A.E = Área específica determinada pelo método BET

MiPV = Volume microporos

MSA = Área externa ou área de mesoporos

As **figuras 2 e 3** ilustram os resultados de rendimento de coque e óleo clarificado (**OCLA**), sendo este o produto de fundo de unidade de craqueamento comercial (**UFCC**), nos testes realizados em unidade de craqueamento de laboratório (**ACE**), enquanto as **figuras 4 e 5** mostram os rendimentos dos produtos obtidos nos testes em unidade de craqueamento em escala piloto (**DCR**). Os resultados de avaliação de desempenho, tanto em escala de laboratório como em piloto, foram amplamente favoráveis ao catalisador **DENALI**, mostrando a melhoria esperada em seletividade a coque em relação a todos os produtos com tecnologia **TOPAZ** testados, com conversão de fundos (representada pelo rendimento de **OCLA**) pelo menos similar, o que resultou em maior conversão de fundos à rendimento de coque constante (**figura 6**). Outra vantagem do catalisador **DENALI** observada no teste em escala piloto foi a maior octanagem da Nafta craqueada (**figura 7**).

Figura 2 – Rendimento de coque a conversão constante em unidade ACE.

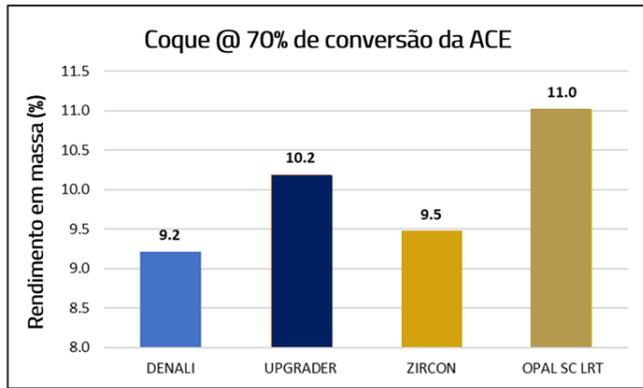


Figura 5 – Rendimento de óleo clarificado a conversão constante em unidade piloto.

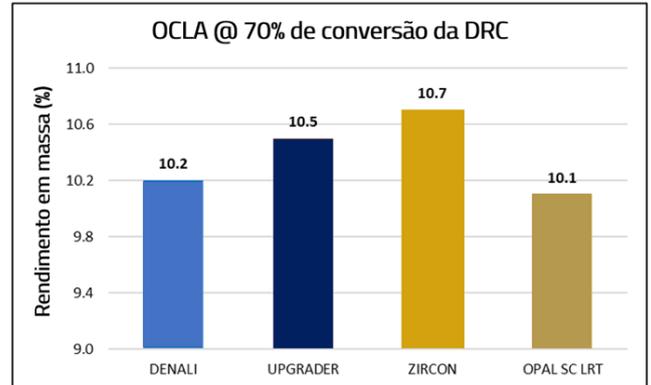


Figura 3 – Rendimento de óleo clarificado a conversão constante em unidade ACE.

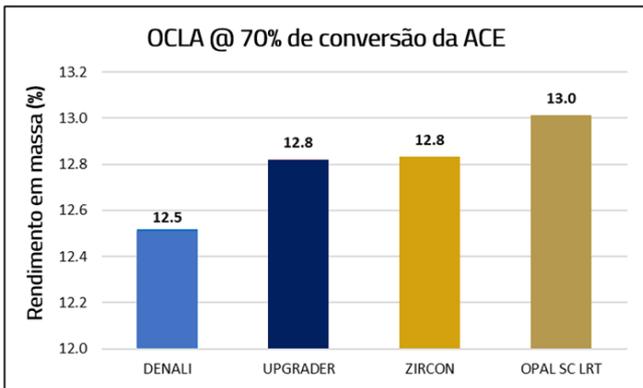


Figura 6 – Rendimento de óleo clarificado a coque constante em unidade piloto.

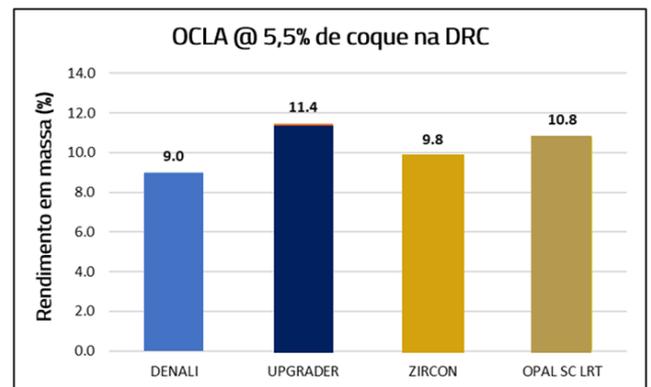


Figura 4 – Rendimento de coque a conversão constante em unidade piloto.

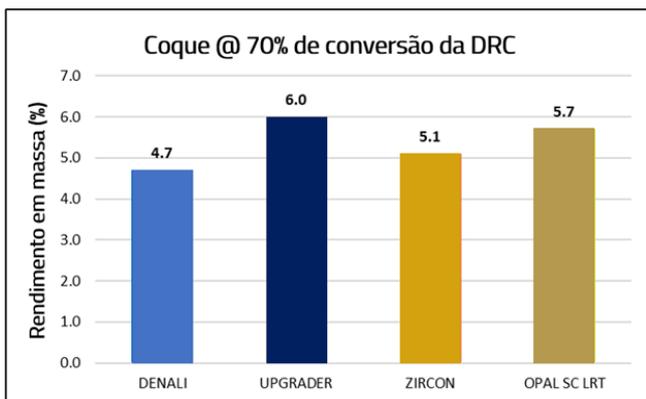
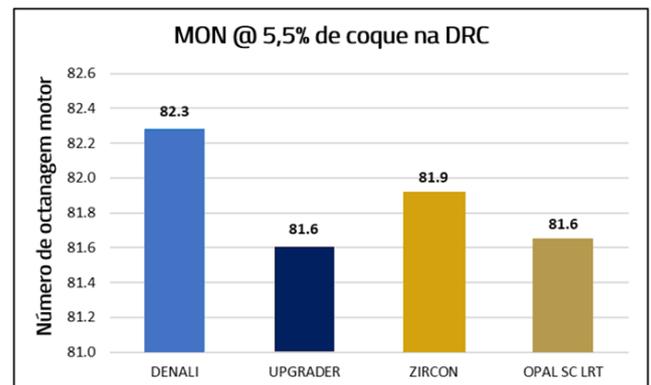


Figura 7 – Número de octanagem motor da Nafta craqueada.

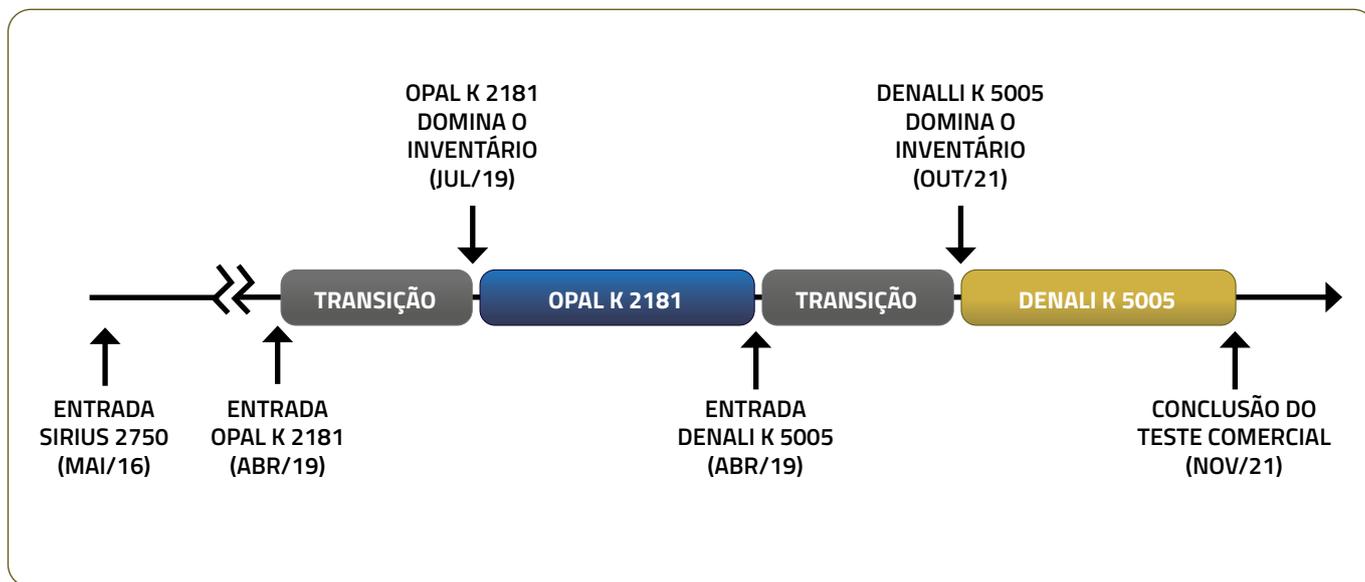


Com base nestes resultados foi aprovado um teste comercial com o catalisador de tecnologia **DENALI** (com a mesma formulação testada no CENPES) em unidade de craqueamento de gasóleo da PETROBRAS, uma vez que foi identificada uma importante oportunidade de melhoria de desempenho para esta unidade a partir do uso de um sistema catalítico de melhor seletividade a coque.

Após planejamento feito por CENPES e **FCC S.A.**, a produção industrial do catalisador **DENALI** para fornecimento à refinaria foi realizada em março de 2021. O produto **DENALI** atingiu todas as especificações determinadas e a avaliação de desempenho em escala de laboratório mostrou que o catalisador produzido na **FCC S.A.** apresentou desempenho similar aos obtidos na fase de testes.

O novo sistema catalítico com catalisador **DENALI** (**DENALI K 5005**) substituiu o sistema **OPAL K 2181**, conforme demonstrado abaixo:

Figura 8 – Reformulações recentes em UFCC da PETROBRAS.



O catalisador **DENALI** substituiu o catalisador **UPGRADER**, que representava aproximadamente 50% do inventário no sistema **OPAL K 2181**. Foram mantidas as proporções dos demais componentes em relação ao sistema catalítico anterior. O novo sistema **DENALI K 5005** foi enviado para a refinaria em 19 de maio de 2021, entrou efetivamente na unidade de **FCC** em junho e passou a dominar o inventário da unidade em 04 de outubro de 2021 (75% de troca).

Diferentes técnicas estatísticas como análises de Clusters e modelamento por Redes Neurais foram utilizadas para realizar a avaliação de desempenho do novo sistema catalítico. Além disso, foi realizado um teste com condições operacionais pré-estabelecidas para permitir comparação direta com período de domínio do sistema catalítico anterior.

Na avaliação estatística por meio de formação de agrupamentos, foram utilizados os dados da unidade para formação de dois Clusters. Ambos os Clusters apresentaram alguma variável independente com diferença superior ao estabelecido no padrão de avaliação comercial de catalisadores da **PETROBRAS**. As principais diferenças foram vazão

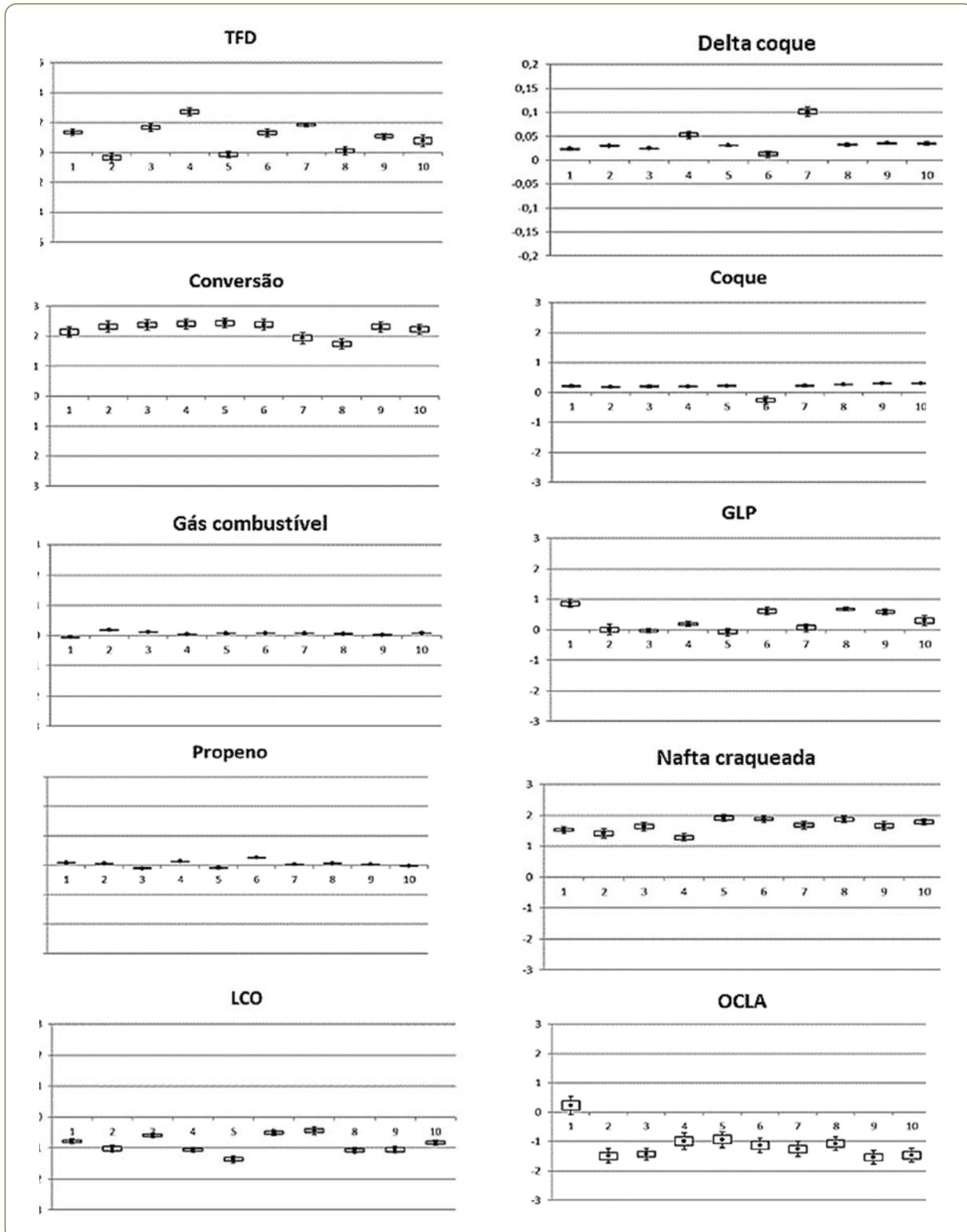
de carga total, vazão de gasóleo pesado de coque (**GOPK**) e teor de Vanádio nos catalisadores de equilíbrio (ecats). De maneira geral, ambos os Clusters mostraram resultados similares na comparação do sistema catalítico contendo catalisador **DENALI** com o sistema catalítico anterior: redução da temperatura de fase densa do regenerador (**TFD**); aumento de conversão de fundos direcionada para aumento de rendimento de **GLP** (principalmente) e Nafta craqueada.

A avaliação estatística por Redes Neurais mostrou resultados consistentes para as variáveis dependentes estudadas. Esta análise estatística consiste em utilizar todos os dados validados da unidade para criação de modelos matemáticos (Redes Neurais) para cada uma das variáveis de interesse (**TFD**, conversão, rendimento de Nafta craqueada, etc.), discriminando os efeitos do catalisador utilizado das demais variáveis independentes do processo. As Redes Neurais foram construídas para calcular a diferença (Sistema catalítico com **DENALI** – Sistema catalítico Base) nas variáveis dependentes escolhidas. Na figura 9 são apresentados alguns resultados de cálculo de diferenças das variáveis estudadas por meio da técnica de Redes Neurais.

De acordo com o resultado das Redes, a troca do sistema catalítico levou à manutenção ou pequeno aumento na **TFD** e no delta coque, diferindo da avaliação por *Clusters*, mostrando que a equipe de operação da unidade explorou a folga térmica proporcionada pelo novo sistema catalítico para aumento de severidade e maior conversão de fundos. Ressalta-se o fato de que a unidade passou a operar com maior temperatura de reação e maior teor de **GOBK** na carga, contendo maior resíduo de car-

bono que a carga principal (gasóleo de destilação direta), sem alteração significativa na **TFD**, confirmando a previsão de melhor seletividade a coque do catalisador **DENALI** em relação ao **TOPAZ** indicado nas avaliações realizadas em escala de bancada e piloto. Como resumo dos resultados, pode-se afirmar que a avaliação por Redes Neurais indicou: aumento de conversão de fundos direcionada para aumento de rendimento de **GLP** e, principalmente, Nafta craqueada e redução do rendimento de **LCO**.

Figura 9 – Resultados de deltas de rendimento DENALI – catalisador Base por Redes Neurais.





No teste em condições operacionais determinadas para uma comparação direta entre o novo sistema catalítico e o período do catalisador base, todas as condições estabelecidas para o teste foram atendidas pela equipe da refinaria, exceto a qualidade de carga (RCR e densidade) que, neste caso, podem ter oferecido alguma vantagem ao sistema com catalisador DENALI. Apesar da diferença de qualidade da carga, os resultados de comparação obtidos durante o teste foram coerentes com outras comparações conduzidas com os dados comerciais, em termos de perfis de rendimentos e de maior folga no balanço de energia da unidade. Adicionalmente, foi realizada simulação com o software FCC SimTM para a calibração e otimização econômica com base nos dados do teste. A simulação encontrou o ponto de maior rentabilidade por meio do aumento da reposição de catalisador virgem, explorando a folga térmica e avançando na conversão de fundos para aumento do rendimento de nafta craqueada e de GLP, exacerbando a redução do rendimento de LCO.

Além das metodologias descritas acima para obtenção de comparação de desempenho dos sistemas catalíticos estudados, foram coletadas amostras de catalisador de equilíbrio do caso base e do novo sistema catalítico com catalisador DENALI para realização de testes de desempenho no CENPES em escala de laboratório. As propriedades dos ecats avaliados podem ser vistas, em forma de delta em relação ao sistema catalítico base, na tabela 2. As principais vantagens do ecat com catalisador DENALI são a maior atividade MAT, maior acessibilidade (AAI) e menor teor de sódio. Quanto à contaminação por metais níquel e vanádio, o ecat com DENALI apresentou valores levemente menores, o que não foi considerado relevante para a avaliação de desempenho.

Na comparação de desempenho realizada em unidade de laboratório ACE o ecat do período com catalisador DENALI também apresentou vantagens em relação ao ecat do caso base, a saber: aumento de conversão de fundos direcionada para aumento de rendimento de GLP e, principalmente, nafta craqueada, com rendimento similar de LCO. De forma geral, foram resultados similares àqueles obtidos com as técnicas de avaliação por Clusters, Redes Neurais e teste de desempenho em condições similares ao sistema catalítico anterior.

Tabela 2 – Propriedades dos ecats coletados na refinaria

PROPRIEDADES	OPAL K 2181 6 DE ABRIL DE 2021	DENALI K 5005 25 DE OUTUBRO DE 2021
MAT (% massa)	Base	+ 2,0
BET A.E. (m ² /g)	Base	+ 3,0
MiPV (mL/g)	Base	+ 0,003
MSA (m ² /g)	Base	+ 1,0
AAI	Base	+ 1,8
RE ₂ O ₃ (wt%)	Base	0,0
Na (wt%)	Base	- 0,09
Ni (ppm)	Base	-155 (ou - 4,4%)
V (ppm)	Base	-159 (ou -11,1%)

A tabela 3 mostra a comparação dos deltas de rendimentos de produtos previstos antes do teste na refinaria e dos deltas obtidos com algumas das técnicas de avaliação de desempenho utilizadas. Com base nos resultados obtidos, pode-se afirmar que o catalisador produzido com a nova tecnologia DENALI apresentou a alteração esperada no perfil de rendimentos de produtos na maioria das avaliações realizadas, tendo como principal vantagem o aumento de conversão de fundos da unidade para aumento do rendimento de GLP e Nafta craqueada e pequena redução no rendimento de LCO. Conforme previsto, a introdução do catalisador DENALI, quando comparado em condições similares ao sistema catalítico anterior (teste em condições similares), ajudou na redução da temperatura da fase densa do regenerador, gerando uma folga térmica que foi aproveitada para aumento da conversão da unidade, como pôde ser verificada nos resultados das Redes Neurais.

Levando em conta todas as técnicas utilizadas, a avaliação por redes neurais foi considerada a mais fidedigna da comparação de desempenho devido à utilização de grande número de dados da unidade.

Tabela 3 - Deltas de rendimentos em base mássica de várias técnicas utilizadas na avaliação do catalisador DENALI em UFCC da PETROBRAS

DELTA	PREVISÃO (DCR)	TESTE EM CONDIÇÕES SIMILARES	REDES NEURAS	ECATS ACE
Delta K, %rel.	-6,92%	-12,1%	4,7%	-19,1%
TFD, °C	-10,2	-11,8	1,0	-
Rendimentos (%/m)				
GC	-0,05	0,09	0,06	-0,14
Hidrogênio	0,00	0,01	0,00	-0,06
GLP	1,12	0,60	0,27	0,60
Propeno	0,44	0,55	0,03	0,23
Nafta Craqueada	0,79	1,64	1,63	1,70
LCO	-0,74	-0,60	-0,92	0,00
OCLA	-1,12	-1,41	-1,19	-2,10
K	0,00	-0,33	0,15	0,00
Conversão	1,86	2,01	2,11	2,10



O resultado global do teste comercial do novo sistema catalítico com catalisador DENALI em UFCC da PETROBRAS foi bastante positivo, já que apresentou ganho de rentabilidade, principalmente devido à redução de produto de fundo (OCLA) e aumento no rendimento de nafta craqueada, além de melhoria na octanagem da nafta. Esta melhoria da qualidade da nafta craqueada é particularmente importante, uma vez que permite maior incorporação de nafta de destilação direta, de menor valor agregado, ao pool de gasolina e contribuiu para que a refinaria antecipasse o atendimento à nova especificação de octanagem RON, que entrou em vigor em janeiro de 2022.

Além dos aspectos operacionais e de rentabilidade, foi acompanhado o aspecto ambiental da utilização do novo catalisador DENALI em unidade comercial, no que se refere à emissão de material particulado. Durante o teste foram monitorados o acúmulo de material particulado no terceiro estágio de ciclones, a quantidade de material particulado (cinzas) presente no OCLA, o nível de catalisador no regenerador

e a distribuição granulométrica do catalisador na unidade. Após verificação durante o teste, constatou-se que a utilização do catalisador DENALI não causou nenhuma mudança observável nestas variáveis e a nova tecnologia também foi aprovada sob o aspecto ambiental.

Com relação à aplicabilidade da tecnologia DENALI, a confirmação dos bons resultados obtidos no teste comercial mostrou que o novo catalisador tem potencial para utilização em outras unidades de craqueamento da PETROBRAS, principalmente em 6 delas que podem se beneficiar, em diferentes graus de importância, da melhor seletividade a coque do catalisador DENALI.

A nova família de catalisadores DENALI com uma nova matriz e zeólita ultraestabilizada mostrou excelentes resultados em escala comercial em termos de seletividade a coque e conversão de fundos, passando a ser o novo benchmark para esta aplicação na PETROBRAS. Sendo assim, esta nova solução catalítica tem bom potencial para alavancar a rentabilidade de UFCCs.



SUA OPINIÃO É MUITO IMPORTANTE

[CLIQUE AQUI](#)

Avalie e comente esta publicação acessando o nosso site.

Sobre a Empresa

A Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. é uma empresa de tecnologia de ponta, com sede no Rio de Janeiro, formada pela associação das empresas Petrobras S.A. e Ketjen. Única fabricante de catalisadores de craqueamento catalítico e aditivos para o refino de petróleo no mercado sul-americano, tem como clientes consumidores as refinarias do Sistema Petrobras, bem como refinarias de petróleo de países da América do Sul.



FÁBRICA CARIOCA
DE CATALISADORES

Para maiores informações, entre em contato com a equipe de Serviços Técnicos da FCC S.A.

Rua Nelson da Silva, 663 - Distrito Industrial de Santa Cruz
CEP: 23565-160 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil
www.fccsa.com.br