

Resumo

A deposição de coque constitui um dos principais mecanismos de desactivação dos catalisadores usados na conversão de hidrocarbonetos. Em catalisadores ácidos, o coque resulta da desidrogenação de compostos aromáticos policíclicos formados a partir de uma sequência de reacções de "cracking", oligomerização, ciclização e transferência de hidrogénio, podendo todas as reacções ser catalisadas pelos centros ácidos do catalisador.

No presente trabalho estudou-se a desactivação de um catalisador industrial de FCC ("Fluid Catalytic Cracking") por deposição de coque a partir da decomposição de propeno numa gama de temperaturas de 50 °C a 500 °C. Para a determinação da cinética da reacção de formação de coque bem como para o estudo da reactividade dos depósitos de coque formados usaram-se sobretudo técnicas termoanalíticas - termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Investigou-se a influência de condições operatórias, tais como a temperatura de reacção e a concentração de propeno sobre a velocidade inicial (velocidade máxima) da reacção de formação de coque.

Estudou-se também a regeneração do catalisador coqueficado, determinando-se a cinética da reacção de gasificação do coque com dióxido de carbono e, fundamentalmente, com ar. Realizaram-se ainda alguns ciclos de coqueificação - regeneração, depositando coque diversas vezes sobre a mesma amostra de catalisador, com gasificações intermédias com ar, observando-se a desactivação contínua do catalisador.

O ar foi, também, o meio oxidante usado para a determinação da reactividade dos depósitos de coque formados sobre o catalisador por reacção de propeno a diferentes temperaturas. Observou-se, igualmente, o comportamento dos depósitos de coque quando aquecidos em atmosfera de azoto, com especial atenção para os depósitos obtidos a baixas temperaturas (entre 50 °C e 200 °C).

Concluiu-se a caracterização do coque depositado a temperaturas entre 100°C e 500°C com a determinação da sua composição elementar (teor em carbono e hidrogénio) confirmando-se o aumento do seu carácter aromático face a temperaturas de reacção crescentes.

A partir de ensaios de microactividade obtiveram-se informações sobre a composição da fase gasosa efluente, após a decomposição do propeno em presença do catalisador de FCC, bem como sobre o tipo de reacções envolvidas e sua evolução ao longo da reacção. Determinou-se ainda a variação da actividade total do catalisador durante a reacção.

Como a formação de coque está intimamente relacionada com o número, a força e o tipo dos centros activos ácidos, de Brønsted e de Lewis, existentes sobre a superfície do catalisador, determinou-se a acidez do catalisador de FCC por adsorção de duas aminas (n-butilamina ou 2,6-dimetilpiridina) com posterior desorção, em atmosfera de azoto e com subida gradual da temperatura.

Efectuou-se ainda a determinação da acidez do catalisador após deposição de coque por reacção de propeno a diversas temperaturas, bem como a determinação da actividade residual do catalisador

após envenenamento selectivo com qualquer uma das aminas mencionadas, procurando associar a formação de coque com o tipo e a força dos centros activos ácidos existentes.

Este estudo foi complementado com a observação de amostras de catalisador virgem e coqueificado no microscópio electrónico, bem como com a realização de alguns ensaios, análogos aos mencionados, sobre amostras do mesmo catalisador de FCC exausto ou regenerado provenientes de uma refinaria.

Abstract

Coke deposition is one of the main mechanisms of deactivation of the catalysts used in the hydrocarbon processing industries. On acid catalysts, coke results from dehydrogenation of polycyclic aromatic compounds, formed through a sequence of cracking, oligomerization, cyclization and hydrogen transfer reactions; all these reactions can be catalyzed by the acid sites of the catalyst.

In this work deactivation of an FCC (Fluid Catalytic Cracking) industrial catalyst was studied by coke deposition, formed by decomposition of propene in the temperature range from 50°C to 500°C. Thermoanalytical methods - thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) - were used to determine the kinetics of coke formation as well as the reactivity of the coke deposits.

The influence of the operating conditions, such as reaction temperature and propene concentration on the initial (maximum) rates of coke deposition was investigated.

Coke gasification was studied and its kinetics determined by reaction with carbon dioxide and with air. Coking / decoking cycles where several coke deposition reactions on the same catalyst sample were followed by intermediate air gasifications, resulted in progressive catalyst deactivation.

Air was also used as oxidant in the study of the reactivity of coke deposited at different temperatures. The behaviour of coke deposits upon heating in nitrogen atmosphere was also observed, special attention being given to deposits obtained at low reaction temperatures (from 50°C to 200°C).

The characterization of coke deposits obtained from propene reaction at temperatures from 100 °C to 500 °C was additionally based on the determination of elemental composition (hydrogen and carbon contents) confirming the increase in aromatic character with increasing reaction temperature.

Information on the effluent gas phase subsequent to propene decomposition in the FCC catalyst, as well as the kind of reactions involved and their evolution during reaction was obtained by microactivity tests.

As coke formation is intimately related to the number, force and type of acid sites (Brønsted and Lewis sites) the acidity of the catalyst was determined by adsorption of two amines (n-butylamine and 2,6-dimethylpyridine) followed by temperature programmed desorption under nitrogen flow.

The remaining catalyst acidity upon coke deposition at various temperatures, as well as the residual activity after selective poisoning with both amines, were additionally investigated in order to correlate coke formation with the nature and strength of the acid sites.

The study was complemented with examination of fresh and coked catalyst samples in the scanning electronic microscope.