



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0805207-7 A2**

(22) Data de Depósito: 25/11/2008
(43) Data da Publicação: 17/08/2010
(RPI 2067)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 29/00

(54) Título: **PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE UMA CORRENTE DE HIDROCARBONETOS PARA MAXIMIZAÇÃO DE OLEFINAS LEVES**

(73) Titular(es): **Petróleo Brasileiro S/A - PETROBRAS**

(72) Inventor(es): **Aline Barbosa Junqueira de Souza, Andrea de Rezende Pinho, Janaina Gorne, Lam Yiu Lau, Marcelo Maciel Pereira**

(57) **Resumo:** E descrito um processo para maximização de olefinas leves, preferencialmente o eteno, pelo craqueamento catalítico de cargas de hidrocarbonetos saturados, com tamanho molecular na faixa de 4 a 6 átomos de carbono. O processo utiliza um catalisador a base de uma zeólita do tipo ZSM-5 com baixo teor de sódio e modificada por níquel, com concentração em massa de níquel, expressa sob a forma de óxido, na faixa entre 0,1% a 20% em relação à massa de zeólita no catalisador, e condições de operação que envolvem temperatura entre 400°C e 650°C e pressão parcial de carga entre 0,1 a 1,0 MPa, de forma que o produto recuperado seja rico em olefinas leves, com razão eteno/propeno na faixa entre 0,25 a 2,00.



PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE UMA CORRENTE DE HIDROCARBONETOS PARA MAXIMIZAÇÃO DE OLEFINAS LEVES

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se insere no campo de processos de
5 craqueamento catalítico para a maximização da produção de olefinas
leves, preferencialmente eteno, utilizando como cargas hidrocarbonetos
saturados, predominantemente na faixa de C4 a C6. Mais
especificamente, o processo de craqueamento catalítico aumenta a
seletividade a olefinas leves pelo emprego de um catalisador de zeólita
10 modificada por níquel.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

O mercado mundial para olefinas leves vem mudando
drasticamente, tanto em relação à capacidade quanto a demanda. Estima-
se um crescimento da demanda para este mercado de 5% ao ano até
15 2010, o que exige um aumento da capacidade produtiva de 5,4% ao ano
no mesmo período.

Atualmente as duas principais rotas de produção de olefinas leves,
tais como eteno e propeno, são a pirólise (Steam Cracker) e o
craqueamento catalítico fluido (FCC), empregando as unidades
20 convencionais. Entretanto, tais processos não atendem à crescente
demanda atual, em grande parte devido aos baixos rendimentos obtidos.
Tipicamente, no FCC convencional, os rendimentos para eteno e propeno
obtidos são em torno de 0,8% e 5% em massa, respectivamente. Já no
processo de pirólise, o rendimento em eteno é altamente dependente da
25 carga utilizada, por exemplo, se a carga empregada for etano, o
rendimento esperado é de cerca de 70%, porém se a carga for nafta leve,
o rendimento baixa para algo em torno de 30% em massa.

Um dos recursos usualmente empregados para a melhoria da
seletividade a olefinas leves em processos de craqueamento catalítico, em
30 especial o FCC, é alterar a composição das cargas processadas. Sabe-se

que quanto maior o tamanho da cadeia carbônica de olefinas e parafinas, maior a reatividade das mesmas, e ainda, que olefinas apresentam maior reatividade do que parafinas.

As patentes **US 7,375,257** e **US 6,977,321** ensinam a produção de olefinas leves pelo craqueamento seletivo de uma carga compreendendo olefinas com quatro ou mais átomos de carbono utilizando zeólitas do tipo **MFI** como ingrediente ativo do catalisador.

Já na patente **US 5,043,522** é descrito um processo para craqueamento catalítico de duas correntes, uma principal rica em parafinas e outra adicional rica em olefinas, empregando alta temperatura (500°C a 700°C) e baixa pressão (1 a 30 psia) e um catalisador a base da zeólita **MFI**. A corrente adicional rica em olefinas é utilizada para compensar a menor reatividade da corrente principal rica em parafinas.

Outro recurso para se promover a melhoria da seletividade a olefinas leves é a modificação dos catalisadores utilizados em processos de craqueamento catalítico.

Na literatura específica encontram-se diversos exemplos de modificações de zeólitas seletivas a olefinas leves, tais como **ZSM-5**, para melhorar a atividade, seletividade e estabilidade em processos de **FCC**, tais como os documentos de patente citados a seguir.

A patente **US 4,976,847** ensina a utilização de Pt, Pd, Ni, Co, Fe, W, Mo e misturas desses ou silicatos de Ga, Fe, Sc, Rh e Cr depositados na zeólita **ZSM-5**, em processos de **FCC**, para maximizar o rendimento em olefinas leves.

Já a patente **US 6,153,089** descreve o uso de Pt, Pd, W, Mo, Re e suas misturas para modificar a zeólita **ZSM-5**, aplicado ao **FCC** de cargas de hidrocarbonetos, com o objetivo de produzir olefinas leves e hidrocarbonetos aromáticos.

Os documentos **WO2005094492**, **WO200669535** e **EP 0901688392**, descrevem o uso de metais de transição, tais como o Fe, Co, Ni para a

modificação da zeólita **ZSM-5**, para uso direto ou em conjunto com catalisadores convencionais de **FCC**, de modo que o sistema catalítico resultante aumente o rendimento em olefinas leves em processos de **FCC** para insumo petroquímico - **PFCC**. Estes documentos tratam, quase que exclusivamente, do uso ferro na modificação de zeólitas, bem como utilizam cargas muito mais reativas do que hidrocarbonetos saturados de baixo peso molecular. Além disso, as modificações efetuadas na zeólita **ZSM-5** não são capazes de alterar a relação eteno/propeno, em termos de seletividade.

10 O pedido de patente, **US 2006/0116544 A1** descreve o uso de Mn ou Zr em combinação com terras raras e fosfatos nas zeólitas tipo **ZSM-5**. Tal combinação promove a melhor retenção de sítios ativos em alta temperatura e em presença de vapor. A estabilidade deste sistema catalítico em processos de pirólise mostrou-se superior a dos processos já conhecidos. Entretanto, não há indicação quanto à seletividade em relação à obtenção de olefinas.

20 A patente **US 6,888,038** trata de um método para obtenção de olefinas pelo craqueamento catalítico de cargas de hidrocarbonetos **C4 - C5** utilizando uma zeólita como catalisador, mais especificamente uma zeólita tipo **MTT**, e ao co-processamento de uma corrente compreendendo um hidrocarboneto oxigenado.

25 Embora o uso de cargas mais reativas e a modificação dos catalisadores empregados em processos de craqueamento catalítico tenham conseguido proporcionar aumentos significativos na seletividade a olefinas leves, os processos atualmente utilizados ainda empregam condições severas de operação, especialmente no que tange às temperaturas aplicadas.

30 No caso, por exemplo, do craqueamento catalítico fluido petroquímico - **PFCC**, que utiliza um sistema catalítico à base de zeólitas do tipo **ZSM-5**, para maximização de propeno, são aplicadas temperaturas

na faixa entre 560°C e 590°C, e somente acima de 600°C inicia-se o craqueamento dos hidrocarbonetos leves gerados (olefinas de C4 - C5) com conseqüente aumento da produção de eteno.

Em uma publicação recente, Jianguyin Lu e colaboradores mostram
5 que uma pequena quantidade de cromo depositado em zeólita **ZSM-5**
melhora a conversão de iso-butano a eteno e propeno em processos de
craqueamento catalítico. Entretanto, as condições operacionais utilizadas
são severas, com o emprego de temperaturas superiores a 600°C
(Catalysis Letters, vol. 109 (2006) 65 - 70, "Cr-HZSM-5 zeolites – Highly
10 efficient catalytic cracking of iso-butane to produce light olefins").

Em resumo, ainda não é conhecido um processo de craqueamento
catalítico, que utilize um catalisador altamente ativo para reações de
craqueamento de hidrocarbonetos saturados de baixo peso molecular que
proporcione, ao mesmo tempo, maior seletividade à eteno, em condições
15 mais brandas de reação.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De um modo amplo, a presente invenção trata de um processo de
craqueamento catalítico, que emprega um catalisador à base de zeólita do
tipo **ZSM-5** modificada por níquel, de forma a maximizar a produção de
20 olefinas leves, principalmente eteno.

O catalisador empregado, uma zeólita **ZSM-5** modificada, apresenta
maior atividade que a correspondente, não modificada, e maior seletividade
a eteno, o que possibilita o uso de condições operacionais mais brandas do
que os processos de craqueamento catalítico convencionais.

25 O processo pode ser realizado por contato da carga com o catalisador
formatado na morfologia compatível com o tipo de processo, seja em leito
fixo ou em leito fluidizado.

O processo permite, ainda, o emprego de cargas de hidrocarbonetos
saturados **C4 - C6**, menos reativas do que as cargas ricas em olefinas,
30 utilizadas em processos conhecidos para a produção de olefinas leves.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a um processo para maximizar olefinas leves, propeno e principalmente eteno, pelo craqueamento catalítico, de cargas de hidrocarbonetos saturados, utilizando como catalisador uma zeólita do tipo **ZSM-5** modificada por níquel, sob condições operacionais mais brandas quando comparado a um processo convencional.

Conforme o processo, a carga de hidrocarbonetos saturados é colocada em contato com um catalisador, uma zeólita do tipo **ZSM-5** modificada por níquel, sob condições que envolvem pressão parcial da carga, entre 0,1 - 1,0 MPa, completado a pressão atmosférica por um gás inerte, tal como nitrogênio, tempo de contato com o catalisador entre 0,01 e 0,5 segundos, relação catalisador / carga inferior a 2, e temperaturas entre 400°C - 600°C, de preferência entre 450°C e 600°C, mais preferencialmente entre 500°C - 600°C, sendo recuperado um produto enriquecido em olefinas leves onde a razão eteno/propeno está compreendida em uma faixa entre 0,25 a 2,00. A carga não reagida pode ser reciclada ao reator, e assim continuar a produção dos produtos desejados.

O processo pode ser realizado passando a carga através de um leito de catalisadores fluidizado como no caso de **FCC** convencionais, ou através de um leito fixo.

As cargas úteis para o referido processo são hidrocarbonetos saturados, com tamanho molecular na faixa de 4 a 6 átomos de carbono.

Em unidades de **FCC** convencionais, o tempo de contato com o catalisador é de preferência entre 0,5 e 5 segundos para uma relação catalisador/óleo entre 0,5 e 15.

Neste processo, o tempo de contato catalisador /carga é de 0,01 a 0,5 segundos. Este menor tempo de contato minimiza as reações de craqueamento térmico. Reações secundárias indesejáveis, como a

transferência de hidrogênio, responsáveis pelo consumo de olefinas são praticamente eliminadas. Desta forma o rendimento final obtido em olefinas leves é aumentado.

Nos processos de craqueamento catalítico fluido, geralmente, há uma redução na conversão devido ao curto tempo de contato. Para compensar esta redução, os processos de FCC para insumo petroquímico – PFCC, usualmente operam numa alta relação catalisador/óleo, em torno de 15-25, o que parece favorecer o craqueamento catalítico em detrimento do craqueamento térmico. O uso de altas relações catalisador/óleo, porém, tem suas desvantagens, como a perda de catalisadores por atrito.

O catalisador empregado é uma zeólita do tipo **ZSM-5**, modificada por níquel, utilizado na sua forma ácida, ou seja, com teor de sódio, menor que 0,05% em massa.

Uma quantidade adequada de níquel depositado em uma zeólita **ZSM-5** resulta em um catalisador altamente ativo e seletivo para reações de craqueamento de hidrocarbonetos **C4 - C6** para obtenção de olefinas **C2 - C3**, conforme evidenciado pela comparação da zeólita modificada por níquel com a zeólita **ZSM-5** não modificada, tomada por referência para os exemplos apresentados na Tabela 1 do Exemplo 1. Nesta comparação, observa-se que houve um aumento da atividade da zeólita modificada por níquel e que a seletividade para eteno, representada pela relação eteno/propeno, foi significativamente maior do que aquela apresentada pela **ZSM-5** não modificada.

A maior seletividade a eteno da **ZSM-5** modificada pode ser explicada pela presença do níquel em sua forma elementar, que atuaria promovendo a formação de hidrocarbonetos insaturados, mais reativos, favorecendo a produção de olefinas leves.

Neste caso, o teor de níquel recomendado para depósito na zeólita **ZSM-5**, expresso sob a forma de óxido (NiO), deve estar compreendido entre 0,1% e 20%, preferencialmente entre 0,3% e 15%, e mais preferenci-

almente entre 0,5% e 7% em massa.

O controle do teor de níquel depositado na zeólita é efetuado de forma a garantir a máxima atividade sem que haja prejuízo da seletividade desejada $C_2^=/C_3^=$, o que é obtido empregando-se a faixa acima
5 recomendada, sendo observado:

- Diminuição da atividade catalítica, para teores de níquel próximos ao limite superior da faixa recomendada, possivelmente devido ao bloqueio dos sítios ácidos da zeólita pelo níquel;

- Aumento da seletividade a olefinas leves com o aumento do teor de
10 níquel, devido, provavelmente, ao maior número de sítios metálicos presentes no catalisador.

O níquel pode ser depositado por quaisquer dos métodos conhecidos, dentre eles o de impregnação ou o de troca iônica. Usualmente, deposita-se um sal de níquel na zeólita, que é posteriormente
15 calcinada para transformar o sal precursor em óxido de níquel.

Desta forma, as condições do processo para a maximização de olefinas, com maior seletividade a eteno/propeno são mais brandas quando comparadas àquelas utilizadas em unidades de craqueamento catalítico convencionais, conforme ilustram os exemplos a seguir.

20

EXEMPLOS

Os experimentos, em escala de laboratório, foram realizados em uma unidade de avaliação catalítica de multi-reatores tubulares, em leito fixo, sendo utilizados catalisadores de zeólita **ZSM-5** modificada por níquel com diferentes concentrações de óxido de níquel preparadas pelo método
25 de troca iônica e pelo método de impregnação.

O catalisador foi previamente seco sob um fluxo de 30mL/min de nitrogênio, à temperatura de 500°C, durante 1 hora, e a atividade foi determinada após 30 minutos de reação de craqueamento.

Os produtos gerados nas reações de craqueamento foram
30 analisados em linha, por cromatografia gasosa, sendo determinada a

seletividade da reação após 30 minutos de contato da carga com o catalisador, esse tempo sendo suficiente para a atividade atingir o estado estacionário. As seletividades $C2^=$ e $C3^=$ foram determinadas como a fração de hidrocarboneto convertido em eteno e em propeno respectivamente.

EXEMPLO 1

Este exemplo ilustra a maximização em olefinas e seletividade $C2/C3$ da zeólita **ZSM-5**, modificada e não modificada, empregada no craqueamento catalítico de uma carga de i-C4.

Uma mistura de 10% de i-C4 em nitrogênio foi introduzida no reator à temperatura de 550°C e vazão de 30mL/min.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados dos testes correspondentes ao desempenho da zeólita **ZSM-5** não modificada, tomada como referência (**R**), em comparação com a zeólita **ZSM-5** modificada por níquel, preparadas tanto pelo método de impregnação (**B** e **D**), quanto pelo de troca iônica (**A** e **C**), de modo que se evidencia um aumento da seletividade $C2^=/C3^=$ da zeólita **ZSM-5** modificada por níquel (**A**, **B**, **C** e **D**) em relação à referência (**R**). A seletividade foi calculada para conversão de 10% da carga i-C4.

<u>TABELA 1</u>					
Catalisador	% Ni	Atividade μmol/g.min	Seletividade		$C2^=/C3^=$
			$C2^=$	$C3^=$	
R	-	46	0,03	0,43	0,06
A	0,4	700	0,16	0,35	0,46
B	1,0	600	0,20	0,32	0,63
C	4,0	450	0,19	0,28	0,68
D	7,0	400	0,20	0,16	1,25

Os resultados evidenciam as vantagens do processo de craqueamento catalítico utilizando a zeólita modificada por níquel, uma vez

que maximiza eteno, sob condições operacionais mais brandas que as usuais, e também aumenta a seletividade $C_2^= / C_3^=$, independente do método utilizado para a deposição de níquel na zeólita.

EXEMPLO 2

- 5 Este exemplo ilustra o aumento da atividade da zeólita do tipo **ZSM-5** modificada por níquel para maximizar olefinas e a seletividade $C_2^= / C_3^=$ para a reação de craqueamento catalítico de n-C6.

Uma mistura de 17,7% de n-hexano em nitrogênio foi introduzida no reator à temperatura de 500°C e vazão de 30mL/min.

- 10 A Tabela 2 mostra o desempenho da amostra **(B)** de **ZSM-5** modificada por níquel pelo método de troca iônica, em relação à amostra referência **(R)** da zeólita **ZSM-5** não modificada.

<u>TABELA 2</u>					
Catalisador	% Ni	Atividade	Seletividade		$C_2^= / C_3^=$
			$C_2^=$	$C_3^=$	
R	0	2,65	0,11	0,28	0,38
A	0,4	2,80	0,16	0,28	0,55

- 15 Neste caso evidencia-se que a deposição de níquel na **ZSM-5** melhora a atividade do catalisador pelo aumento da concentração de olefinas, sendo observado o aumento da seletividade a $C_2^= / C_3^=$.

EXEMPLO 3

Este exemplo do processo utiliza i-C4 como carga, com aumento da conversão pela aplicação de maior quantidade de catalisador.

- 20 Uma mistura de 10% de i-C4 e nitrogênio foi introduzida no reator à temperatura de 550°C e vazão de 30mL/min. Em cada corrida, a mesma massa de 0,105g de catalisador foi utilizada, considerando a densidade de catalisador como 2g/mL e tempo de contato de aproximadamente 0,25 segundo.

As atividades e seletividades dos catalisadores se mantêm estáveis

a partir de 15 minutos até o mínimo de 42 minutos.

Foram testados os catalisadores **B** e **C**, já descritos no exemplo 1, e o catalisador **E**, com baixo teor de Ni (dez vezes menor do que **B**).

A Tabela 3 mostra os resultados dos testes. Podemos observar que:

5 - os catalisadores **B** e **C** são mais ativos (maior conversão em olefinas) do que o catalisador **E** com somente 0,1% Ni.

- todos exemplos mostram a relação de seletividade eteno/propeno maiores do que 0,5.

10 - o catalisador **B** atingiu 65% de conversão alto rendimento em eteno (15,4% p/p) e propeno (17,7% p/p).

TABELA 3			
CATALISADOR	E	C	B
% Ni	0,1	4	1
Conversão %	22	33	65
Rendimento, % p/p			
Metano	3,34	7,37	16,20
Etano	0	0	0,00
Eteno	3,53	9,84	15,40
Propano	1,78	1,62	0,98
Propeno	6,89	9,71	17,70
n-Butano	0,29	0,34	0,17
Butenos	3,55	3,81	6,28
C5+	0,92	0,4	8,22
Seletividade			
C2=	0,16	0,30	0,24
C3=	0,31	0,29	0,27
C2=/C3=	0,51	1,01	0,87

REIVINDICAÇÕES

- 1- **PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE UMA CORRENTE DE HIDROCARBONETOS PARA MAXIMIZAÇÃO DE OLEFINAS LEVES, caracterizado por** compreender o contato de uma
5 carga constituída por uma mistura de hidrocarbonetos saturados, com tamanho molecular na faixa de 4 a 6 átomos de carbono, e um catalisador à base de zeólitas do tipo ZSM-5 modificada por níquel, com concentração em massa de níquel, expressa sob a forma de óxido, entre 0,1% a 20% em relação a massa de zeólitas, em condições para
10 craqueamento sob temperatura entre 400°C e 600°C, pressão parcial de carga entre 0,1 e 1,0 MPa, e tempo de contato entre 0,01 e 0,5 segundos, relação catalisador / carga inferior a 2,0, sendo recuperado um produto enriquecido em olefinas leves com grau seletividade $C_2^= / C_3^=$ entre 0,25 a 2,00.
- 15 2- Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a concentração em massa de níquel, expresso sob a forma de óxido, em relação a massa de ZSM-5 estar na faixa entre 0,3% e 15%.
- 3- Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a concentração em massa de níquel, expresso sob a forma de óxido, em
20 relação a massa de zeólita estar na faixa entre 0,5% e 7%.
- 4- Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a zeólita conter sódio em teor inferior a 0,05% em massa.
- 5- Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a zeólita ser modificada por níquel por método de impregnação, seguido
25 de calcinação.
- 6- Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a zeólita ser modificada por níquel por método de troca iônica, seguido de calcinação.
- 7- Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a
30 temperatura ser selecionada entre 450°C e 600°C.

- 8- Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a temperatura ser selecionada entre 500°C e 600°C.
- 9- Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a pressão parcial de carga ser selecionada entre 0,1 e 0,6 MPa.
- 5 10- Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a pressão parcial de carga ser selecionada entre 0,1 e 0,3 MPa.

P10805207-7

RESUMO**PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE UMA CORRENTE DE HIDROCARBONETOS PARA MAXIMIZAÇÃO DE OLEFINAS LEVES**

É descrito um processo para maximização de olefinas leves, preferencialmente o eteno, pelo craqueamento catalítico de cargas de hidrocarbonetos saturados, com tamanho molecular na faixa de 4 a 6 átomos de carbono. O processo utiliza um catalisador à base de uma zeólita do tipo **ZSM-5** com baixo teor de sódio e modificada por níquel, com concentração em massa de níquel, expressa sob a forma de óxido, na faixa entre 0,1% a 20% em relação à massa de zeólita no catalisador, e condições de operação que envolvem temperatura entre 400°C e 650°C e pressão parcial de carga entre 0,1 a 1,0 MPa, de forma que o produto recuperado seja rico em olefinas leves, com razão eteno/propeno na faixa entre 0,25 a 2,00.