



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

(11) PI 0804120-2 B1

(22) Data do Depósito: 09/09/2008

(45) Data de Concessão: 22/08/2017



(54) Título: MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE ETENO E GÁS DE SÍNTESE EM LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE

(51) Int.Cl.: C10G 11/18; C10J 3/06; C01B 3/44; C07C 4/06

(73) Titular(es): PETRÓLEO BRASILEIRO S/A - PETROBRAS

(72) Inventor(es): ANDREA DE REZENDE PINHO; FABIO LEAL MENDES; MAURO SILVA; KEIJI MAESHIRO; ANTONIO WAHIB BOGOSSIAN KHALIL; JULIO AMILCAR RAMOS CABRAL; LUIS FERNANDO SOARES DE AZEVEDO; DANIEL SANTOS DE ALBUQUERQUE

MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE ETENO E GÁS DE SÍNTESE EM LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção pertence ao campo dos processos de
5 craqueamento catalítico em presença de vapor d'água. Mais precisamente,
a invenção refere-se a um método para a produção de eteno e gás de
síntese num reator com leito fluidizado circulante. A invenção ensina que
cargas de hidrocarbonetos com pelo menos 11 átomos de carbono ou de
matérias-primas com alto conteúdo de oxigênio, sofrem um pré-
10 craqueamento ao entrarem em contato com um catalisador na presença
de vapor d'água e ausência de oxigênio. A queima do coque depositado
sobre o catalisador em outro leito reacional permite que seja gerada a
energia necessária para as reações endotérmicas.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

15 O hidrogênio possui ampla utilização em refinarias, particularmente
na hidrogenação de correntes de óleo diesel e gasolina ou no
hidrocraqueamento de correntes residuais, para retirada de compostos de
enxofre ou nitrogênio (DeSO_x e DeNO_x) e para produção de derivados
mais nobres e de melhor qualidade.

20 Através da reforma catalítica, produz-se hidrogênio pelo
craqueamento de moléculas com vapor d'água em presença de
catalisadores. Inicialmente produz-se o chamado "gás de síntese" (1).



Em presença de excesso de vapor d'água, produz-se CO₂ e,
adicionalmente, hidrogênio (2).



25 O reator utilizado é um conversor de reforma típico, que consiste de
um forno multi-tubular, alimentado pela carga misturada ao vapor d'água e

no qual se insere um catalisador estruturado, à base de $\text{NiO-K}_2\text{O}$. Na reforma ocorrem reações endotérmicas, ao redor de 800°C , que consomem uma grande quantidade de energia. O calor necessário às reações é fornecido através de maçaricos laterais, queimando-se gás combustível.

A deposição de coque sobre o catalisador é mais acelerada no processamento de cargas mais pesadas. Conseqüentemente, a desativação precoce do leito catalítico provoca uma diminuição drástica da produção de gás de síntese. As cargas suscetíveis a esse processo limitam-se as correntes de hidrocarbonetos leves. As mais convencionais são o gás natural, o gás combustível, o gás liquefeito (GLP) e a nafta.

Quando se utilizam cargas na reforma catalítica com alto conteúdo de oxigênio, como por exemplo, os óleos vegetais, a velocidade de coqueamento é ainda mais rápida. Até mesmo matérias-primas relativamente leves, como o etanol, são inviáveis economicamente. A literatura que trata da deposição contínua de coque sobre o catalisador é bastante ampla.

A publicação "Santos, R. K. S., *Caracterização e aplicação de catalisadores de cobalto suportados em gama- Al_2O_3 e SiO_2 para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa de etanol*, Instituto de Química de São Carlos, IQSC, Dissertação de Mestrado, São Carlos, 2006" mostra que o uso de etanol como carga leva a uma deposição de coque entre $2,7 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ e $12,7 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ por grama de catalisador.

A publicação "Haryanto et al., *Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review*, Energy & Fuels, 2005, 19, 1098-2106" mostra, entre outros resultados relevantes, que catalisadores a base de níquel suportado em Al_2O_3 desativam após poucos minutos.

A publicação "Cavallaro et al., *Performance of Rh/ Al_2O_3 Catalyst in the Steam Reforming of Ethanol: H_2 Production for MC*, Applied Catalysis,

2003, 249, 1, 119-128” relata a formação de 0,27 mg.h⁻¹ por grama de catalisador em catalisadores com ródio suportado em Al₂O₃.

A patente **US 6,207,078** ensina que a reforma autotérmica é uma alternativa, ainda que tênue, para diminuir o efeito de coqueamento e
5 diminuir o total de energia consumida pelo processo.

O emprego de zeólitas da família pentasil, como a **ZSM-5**, ou do tipo faujasita permite a quebra prévia das moléculas da carga, facilitando as reações posteriores e retardando da deposição de coque. As reações de reforma são conduzidas na presença de metais suportados, como níquel,
10 cobre ferro, zinco, cobalto, cério, manganês e magnésio, óxidos metálicos ou óxidos metálicos suportados, como óxidos de zinco e cobalto suportados em alumina, óxido de ródio suportado em alumina, óxido de níquel suportado em gama- ou alfa-alumina ou em sílica.

A presente invenção ensina um método para produção de eteno e
15 gás de síntese a partir de matérias-primas que contém hidrocarbonetos pesados, como querosene, gasóleo e óleo combustível, ou de matérias-primas com alto conteúdo de oxigênio como alcoóis, óleos vegetais e materiais ligno-celulósicos, como o bagaço e a palha de cana e raspas de madeira, essas particularmente importantes por serem oriundas de
20 matérias-primas renováveis.

Da mesma forma que ocorre em unidades de craqueamento, os catalisadores promovem a quebra de cadeias longas e a formação de gasolina e olefinas leves. Regenera-se continuamente o catalisador de reforma coqueado utilizando-se leitos fluidizados circulantes (ou **CFB –**
25 *Circulating Fluidized Bed*) interconectados, para evitar desativação por coque do leito catalítico. Esses conversores possuem dois ambientes reacionais distintos isolados por selos de catalisador entre os ambientes reacionais. Realiza-se o craqueamento catalítico com vapor d’água através de reações endotérmicas em um dos ambientes em ausência de oxigênio,
30 enquanto que, ao mesmo tempo no segundo ambiente, regenera-se o

catalisador continuamente pela combustão do coque com ar. Assim, a queima do coque aquece o catalisador em uma seção independente e, através da circulação deste catalisador aquecido permite o transporte, da segunda seção para a primeira seção, de energia adequada às reações endotérmicas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a um método para produção de eteno, CO e hidrogênio em leitos fluidizados circulantes interconectados, a partir de cargas que contêm hidrocarbonetos com pelo menos 11 átomos de carbono ou a partir de cargas que compreendem alto conteúdo de oxigênio, utilizando um catalisador sob a forma particulada.

Mais precisamente, a invenção refere-se à geração de eteno e gás de síntese em reatores com leitos fluidizados circulantes interconectados, onde matérias-primas que compreendem hidrocarbonetos com pelo menos 11 átomos de carbono ou matérias-primas com alto conteúdo de oxigênio entram em contato com um catalisador, na presença de vapor d'água e ausência de oxigênio.

O rendimento total de eteno do processo da presente invenção é de cerca de 20% em peso em relação à carga.

20 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção provê um método para produção de eteno e gás de síntese, em reator com duas seções independentes e leito fluidizado circulante, que compreende as seguintes etapas:

- 25 1) prover uma carga de hidrocarbonetos ou de matéria-prima com alto teor de oxigênio;
- 2) promover o contato entre dita carga e um catalisador, de tal forma, que na primeira seção do reator se estabeleçam reações de craqueamento com vapor d'água;
- 3) separar os produtos formados;
- 30 4) regenerar dito catalisador continuamente na segunda seção do

reator, pela queima com ar do coque depositado;

5) reconduzir dito catalisador regenerado à primeira seção do reator, para reiniciar o processo.

A composição da carga de hidrocarbonetos deve conter moléculas com pelo menos 11 átomos de carbono e a da matéria-prima renovável deve conter um alto grau de oxigênio.

O craqueamento catalítico com vapor d'água dessas cargas envolve altas concentrações de sólidos no leito fluidizado. Portanto, a densidade do leito deve estar entre 150 kg/m³ e 1800 kg/m³.

10 Reações endotérmicas ocorrem na primeira seção do reator, na ausência de oxigênio, em presença de vapor d'água, a temperaturas entre 500°C e 850°C, pressões entre 0,10 MPa e 0,45 MPa e relação carga/vapor entre 2/1 e 10/1.

15 O catalisador consiste de partículas microesferoidais com tamanho médio de partículas entre 50 micrometros e 90 micrometros. A composição do catalisador compreende 0% a 60% p/p de sólido ácido, 0% a 50% p/p de alumina, 0% a 40% p/p de sílica e o restante caulim.

O sólido ácido compreende pelo menos uma zeólita, que pode ser da família pentasil, como a **ZSM-5**, ou do tipo faujasita.

20 O catalisador compreende ainda pelo menos um metal suportado, como níquel, cobre ferro, zinco, cobalto, cério, manganês e magnésio, pelo menos um óxido metálico ou óxido metálico suportado, como óxidos de zinco e cobalto suportados em alumina, óxido de ródio suportado em alumina e óxido de níquel suportado em gama- ou alfa-alumina ou em
25 sílica.

Em uma modalidade preferencial dessa invenção o catalisador, preferencialmente, consiste de partículas microesferoidais entre 65 micrometros e 75 micrometros e a composição compreende 0% a 20% p/p de sólido ácido, 5% a 40% p/p de alumina, 5% a 25% p/p de sílica
30 e o restante caulim.

EXEMPLOS

As Tabelas 1, 2 e 3 , respectivamente, apresentam algumas das características dos catalisadores e das cargas utilizados nos testes que ilustram a presente invenção.

5 EXEMPLO 1

Exemplo comparativo. Neste exemplo mostra-se o efeito da desativação do catalisador ao longo de mais de 4 horas ininterruptas de processamento de querosene, utilizando-se uma unidade piloto e um catalisador comercial de reforma. Utilizou-se uma temperatura de reação de 728°C e uma relação vapor/querosene em base mássica de 4,1.

A unidade operou na pressão de 101 kPa. Na Tabela 4 mostra-se a perda de rendimento em hidrogênio (% m/m) em base seca ao longo do tempo.

<u>TABELA 1</u>			
CATALISADORES UTILIZADOS NOS TESTES CATALÍTICOS			
CATALISADOR	A	B	C
Composição:			
Tipo de zeólita	Y + ZSM-5	ZSM-5	nenhuma
RE ₂ O ₃ (% m/m)	0,12	0,12	0,0
Ni (% m/m)	1,1	0,1444	15,1558
Propriedades físicas:			
Área superficial (m ² /g)	145,5	120,6	22,0
Área de mesoporos (m ² /g)	48,2	71,9	20,3
Densidade aparente (kg/m ³)	790	810	1160
Volume de microporos (cm ³ /g)	0,0440	0,0226	0,0007
Distribuição granulométrica:			
d10% (micrometros)	25	27	29
d50% (micrometros)	76	68	70

TABELA 2	
ETANOL UTILIZADO COMO CARGA NOS TESTES CATALÍTICOS	
CARGA	ETANOL HIDRATADO
Características:	
Dosagem (% volumétrica)	95,0
Densidade	0,810

TABELA 3	
QUEROSENE UTILIZADO COMO CARGA NOS TESTES CATALÍTICOS	
CARGA	QUEROSENE
Densidade	0,8170
Enxofre	0,118
Carbono	87,7
Hidrogênio	13,7
Nitrogênio	0,0
Destilação simulada: ASTM D 2887	
PIE, °C	113,2
10% m/m.	166,2
20% m/m.	182,6
30% m/m.	197,6
40% m/m.	206,2
50% m/m.	216,4
60% m/m.	224,6
70% m/m.	233,0

TABELA 4										
PERDA DO RENDIMENTO DE HIDROGÊNIO COM O TEMPO										
Tempo (min)	0	47	69	109	130	162	202	231	262	280
% H ₂	0	3,32	3,27	3,43	3,24	2,90	2,70	2,73	2,68	2,63

EXEMPLO 2

Exemplo comparativo. Neste exemplo empregou-se uma unidade piloto DCR (*Davison Circulating Riser*) com reator adiabático, em leito arrastado de fluxo ascendente (*riser*).

5 A unidade piloto operou com nitrogênio tanto na dispersão do catalisador quanto na etapa de retificação, isto é, não houve injeção de vapor d'água. Neste caso, toda a água do meio reacional é proveniente unicamente da reação de desidratação do etanol da carga do processo. Regulou-se a razão catalisador/hidrocarboneto (CTH) de acordo com a
10 variação da temperatura da carga. Realizou-se a destilação simulada ASTM D 2887, para análise dos hidrocarbonetos produzidos, determinando-se as correntes de gasolina e de hidrocarbonetos pesados definidas pelo ponto de corte a 220°C. Introduziu-se etanol no reator *riser*, que emprega um regime de fluidização densidade de catalisador em torno
15 de 45 kg/m³, para contato com o catalisador A.

Na Tabela 5, apresentam-se as condições de processo e os resultados dos rendimentos de produtos. Os resultados evidenciam o rendimento de eteno, causado pela desidratação do etanol, e a ausência de CO e CO₂, assim como valores extremamente baixos de hidrogênio
20 obtidos nestas condições.

EXEMPLO 3

A Tabela 6 ilustra resultados obtidos aplicando-se o método ensinado na presente invenção. Empregou-se uma unidade piloto com dois leitos fluidizados circulantes interconectados para a realização dos
25 testes. Destinou-se o primeiro leito às reações de reforma e o segundo leito para a realização das reações de combustão do coque com ar. Injetou-se no primeiro leito fluidizado uma corrente de etanol hidratado, cujas propriedades estão mostradas na Tabela 2, e outra de água utilizando-se os catalisadores da Tabela 1, uma densidade no leito
30 reacional entre 500 e 1800 kg/m³ e uma relação etanol/água entre 4,0 e

6,1. A temperatura de reação variou entre 618°C e 831°C. Os resultados mostram a geração de hidrogênio, CO e CO₂, além da geração de eteno de grande utilidade para a indústria petroquímica.

No Teste 3, com catalisador C, não houve geração de eteno, apenas 5 hidrogênio, CO e CO₂ foram gerados.

TABELA 5		
RESULTADOS DE TESTES CATALÍTICOS		
TESTES	1	2
Condições:		
Vazão de etanol (g/h)	350,3	357,3
Vazão adicional de água (g/h)	0,0	0,0
Temperatura do reator (°C)	380	580
Pressão do reator (kPa)	239	239
Densidade no leito reacional (kg/m ³)	45	45
CTH (% m/m)	6,2	35,8
Rendimentos do processo (% m/m):		
Eteno C ₂ ⁼	53,9	57,1
Etano C ₂	0,43	0,45
Metano	0,13	0,10
CO ₂	0,00	0,00
CO	0,00	0,00
Hidrogênio	0,03	0,03
Água	38,6	38,8
Leves (C ₃ – C ₄)	3,62	2,00
C ₅ ⁺	2,99	1,17
Coque	0,32	0,38

EXEMPLO 4

A Tabela 7 também ilustra resultados alcançados aplicando-se o método ensinado na presente invenção. Empregou-se uma unidade piloto

com dois leitos fluidizados circulantes para realização dos testes. Destinou-se o primeiro leito às reações de reforma e o segundo leito às reações de combustão do coque. Injetou-se uma corrente de querosene e outra de água no primeiro leito fluidizado, respectivamente, com os catalisadores da Tabela 1, proporcionando-se uma densidade entre 500 e 1800 kg/m³ no leito reacional e uma relação mássica entre querosene e água entre 6,2 e 6,8. A temperatura de reação variou entre 727°C e 823°C. Os resultados mostram a geração de hidrogênio, CO e CO₂, além da geração de eteno.

TABELA 6				
RESULTADOS DE TESTES CATALÍTICOS				
TESTE	1	2	3	4
Condições:				
Catalisador	C	B	C	B
Temperatura do reator (°C)	618	793	713	831
Vazão de etanol (g/h)	40,3	35,4	46,0	36,4
Vazão adicionada de água (g/h)	160,0	213,8	216,0	223,7
Relação mássica carga/água (g/g)	4,0	6,1	4,7	6,1
Pressão do reator (kPa)	101	101	101	101
Densidade no leito reacional (kg/m ³)	1724	542	1720	540
Rendimentos do processo (base seca) (% m/m):				
Hidrogênio	10,97	3,57	11,62	5,58
CO	12,74	22,26	4,79	38,21
CO ₂	70,56	5,46	82,84	6,45
Eteno	0,00	44,26	0,05	30,72
Etano	0,00	2,55	0,00	2,23
Metano	5,08	11,10	0,56	15,10
Propeno	0,06	0,49	0,00	0,36
Propano	0,00	0,00	0,00	0,00
Coque + C ₄ ⁺	0,59	10,30	0,14	1,36

TABELA 7				
RESULTADOS DE TESTES CATALÍTICOS				
TESTE	1	2	3	4
Condições:				
Catalisador	B	B	C	C
Temperatura do reator (°C)	767	823	727	774
Vazão de querosene (g/h)	33,5	35,8	36,3	40,6
Vazão adicionada de água (g/h)	229,1	240,8	225,9	249,3
Relação Mássica Carga/Água (g/g)	6,8	6,7	6,2	6,2
Pressão do reator (kPa)	101	101	101	101
Densidade no leito reacional (kg/m ³)	542	541	1724	1690
Rendimentos do processo (base seca) (% m/m):				
Hidrogênio	4,40	7,37	4,67	6,80
CO	15,29	35,50	4,22	13,31
CO ₂	4,58	8,57	23,79	40,85
Eteno	19,33	0,00	29,72	19,77
Etano	1,90	1,02	2,43	1,84
Metano	21,14	22,22	18,63	12,30
Propeno	1,38	0,00	8,02	0,00
Propano	0,00	0,00	0,18	0,00
C ₄	0,52	0,09	4,40	2,26
Coque + C ₅ ⁺	31,46	25,23	3,94	2,89

REIVINDICAÇÕES

1.- MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE ETENO E GÁS DE SÍNTESE EM LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE, caracterizado por empregar um reator em leito fluidizado circulante com duas seções independentes interconectadas onde o leito catalítico possui densidade entre 150 kg/m^3 e 1800 kg/m^3 e um percentual entre 5% e 40% de partículas menores que 40 micrometros, dito método compreendendo as seguintes etapas:

- 1) prover uma carga de hidrocarbonetos ou de matéria-prima com alto teor de oxigênio;
 - 2) promover o contato entre dita carga e um catalisador, de tal forma, que na primeira seção do reator se estabeleçam reações de craqueamento com vapor d'água;
 - 3) separar os produtos formados;
 - 4) regenerar dito catalisador continuamente na segunda seção do reator, pela queima com ar do coque depositado;
 - 5) reconduzir dito catalisador regenerado à primeira seção do reator, para reiniciar o processo.
- 2.- Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que dita carga de matéria-prima com alto teor de oxigênio compreende um óleo, preferencialmente um óleo de origem renovável ou um óleo vegetal como óleo de mamona, óleo de soja, óleo de castanha de caju, óleo de algodão, óleo de amendoim ou qualquer outro óleo de origem vegetal.
- 3.- Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que dita carga de matéria-prima com alto teor de oxigênio compreende um álcool como o etanol, o óleo fúsel ou qualquer outro álcool.
- 4.- Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que dita carga de matéria-prima renovável com alto teor de oxigênio compreende um material ligno-celulósico como a palha de cana, o bagaço de cana, raspas de madeiras ou resíduos de serragem de madeiras.
- 5.- Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que dita carga de hidrocarbonetos compreende moléculas com pelo menos 11 átomos de carbono.

6.- Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que dita carga de hidrocarbonetos compreende cargas do tipo querosenes, gasóleos, gasóleo pesado de vácuo ou óleo combustível.

7.- Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que dita carga de hidrocarbonetos possui ponto inicial de ebulição maior que 210°C.

8.- Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que dito catalisador compreende 0% a 60% p/p de sólido ácido, 0% a 50% p/p de alumina, 0% a 40% p/p de sílica e o restante caulim.

9.- Método de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo** fato de que dito ácido sólido compreende pelo menos uma zeólita como as zeólitas da família pentasil ou as do tipo faujasita.

10.- Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que dito catalisador compreende pelo menos um óxido metálico.

11.- Método de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que dito óxido metálico compreende pelo menos um dos metais níquel, cobre ferro, zinco, cobalto, cério, ródio, manganês e magnésio.

12.- Método de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que dito óxido metálico está suportado em alumina, sílica ou magnésio.

13.- Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que dito catalisador compreende partículas microesferoidais com tamanho médio de partículas entre 50 micrometros e 90 micrometros.

14.- Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que ditas reações de craqueamento com vapor d'água ocorrem à temperatura entre 500°C e 850°C, pressão entre 0,10 MPa e 0,45 MPa, relação mássica carga/vapor d'água entre 2/1 e 10/1.

15.- Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que dito vapor d'água estar a uma temperatura entre 300°C e 1000°C, com o objetivo de manter aquecido o leito catalítico e auxiliar no equilíbrio térmico do conversor.