



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

**(11) PI 0621984-5 B1**



\* B R P I 0 6 2 1 9 8 4 B 1 \*

**(22) Data do Depósito:** 28/09/2006

**(45) Data de Concessão:** 22/12/2015  
**(RPI 2346)**

**(54) Título:** CATALISADOR PARA CONVERSÃO DE HIDROCARBONETO

**(51) Int.Cl.:** B01J 29/80; B01J 29/072; B01J 29/076; B01J 29/40; C10G 11/05; C01B 39/02

**(30) Prioridade Unionista:** 31/08/2006 CN 2006 10112734.4

**(73) Titular(es):** CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION. RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING, SINOPEC

**(72) Inventor(es):** YUJIAN LIU, HUIPING TIAN, XINGTIAN SHU, LONG JUN, YIBIN LUO, CHAOGANG XIE, ZHENYU CHEN, LIUZHOU ZHAO, YUXIA ZHU, YOUBAO LU

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "CATALISADOR PARA CONVERSÃO DE HIDROCARBONETO".

Campo Técnico

A presente invenção refere-se a um catalisador para conversão de hidrocarboneto que contém zeólita. Mais especificamente, a presente invenção refere-se a uma zeólita - que contém catalisador de craqueamento capaz de craquear cataliticamente hidrocarbonetos para produzir C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinas.

Técnica Fundamental

10                   Olefinas leves (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinas) são estoques de alimentação importantes para a indústria petroquímica. Geralmente, as olefinas leves são preparadas partindo de hidrocarbonetos de petróleo por um processo de craqueamento térmico com vapor d'água em que são usados hidrocarbonetos gasosos, nafta, querosene, óleo diesel leve e resíduo de vácuo como 15 estoques de alimentação. Quando for usado o processo de craqueamento térmico convencional para a produção de gasolina e diesel leve, também são produzidas olefinas leves como subprodutos em um rendimento menor do que 15% em peso dos estoques de alimentação.

20                   O processo de craqueamento térmico para a obtenção de olefinas leves partindo de hidrocarbonetos de petróleo foi relatado em muitas patentes. São usados os catalisadores suportados em metal, em que os veículos são SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou outros óxidos e os componentes de metal são principalmente selecionados entre os elementos dos Grupos IIB, VB, VIIB e VIII, que apresentam uma atividade de hidrogenação ou de desidrogenação, que 25 exibe uma atividade de desidrogenação em condições de craqueamento de alta temperatura e baixa pressão e assim acelera a produção de olefinas leves (US 3541179, US 3647682, DD 225135 e SU 1214726). Quando forem usados estes catalisadores, devido à propriedade de desidrogenação dos metais suportados, a formação de coque devida à reação de polimerização é 30 consequentemente acelerada durante a reação de craqueamento e maior quantidade de coque é formada sobre o catalisador. Portanto, podem ser usados apenas estes estoques de alimentação de substâncias leves com

uma faixa de ebulação menor do que 220°C.

É usado um catalisador óxido compósito em algumas outras patentes. Para fins de exemplo destes catalisadores, será feita menção a um catalisador que compreende  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  como componentes principais,  $Al_2O_3$ , 5  $Cr_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  e óxidos de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso como um adjuvante (US 3725495, US 3839485) e um catalisador  $SiO_2 \cdot Al_2O_3$  que contenha pequenas quantidades de  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$  e  $K_2O$  (SU 550173, SU 559946).

Com a aplicação amplamente difundida de zeólita no processamento petroquímico de petróleo, surte a terceira classe de catalisadores, isto é, os catalisadores que comprehendem zeólitas. Nestes últimos anos, é adicionado um aditivo seletivo de formato a um catalisador para melhorar o número de octanas da gasolina catalítica. Por exemplo, a US 3758403 descreve um catalisador que usa zeólita ZSM - 5 e uma zeólita de poro grande (com 10 uma proporção de desde 1:10 até 3:1) como componentes ativos e também para melhorar o número de octanas da gasolina, este catalisador fornece um 15 maior rendimento de  $C_3$  e  $C_4$  olefinas, com um rendimento de  $C_3$  e  $C_4$  olefinas de em torno de 10% em peso.

Quando o catalisador contém uma mistura de uma zeólita com a 20 estrutura MFI (zeólita de anel com cinco elementos rica em silício) e for usada uma zeólita com um tamanho do poro maior do que 7 angstrom no craqueamento de hidrocarbonetos de petróleo para produzir olefinas leves, é usada uma zeólita de poro grande (principalmente zeólita do tipo Y) para craqueamento do estoque de alimentação para produzir gasolina e diesel, que são ainda craqueados a olefinas leves pela zeólita com a estrutura 25 MFI (US 3758403, CN 1043520A, US 500649 e CN 1026242C). para aumentar a seletividade a olefina dos catalisadores, a zeólita MFI é ainda modificada com, por exemplo, metais de transição (US 5236880), fósforo (CN 1205307A, US 6566293), terra rara (CN 1085825A), fósforo e terra rara 30 (CN 1093101A, US 5380690, CN 1114916A, CN 1117518A, CN 1143666A), fósforo e metais alcalino-terrosos (CN 1221015A, US 6342153, CN 1222558A, US 6211104) e fósforo e metais de transição (CN 1504540A).

A zeólita beta tem uma estrutura em anel de 12 elementos com canais porosos interceptados, em que o diâmetro do poro do anel de 12 elementos é de 0,75 - 0,57 nm para um canal poroso de uma dimensão paralelo à face (001) do cristal, ao passo que o diâmetro do poro do anel de 12 elementos é de 0,65 - 0,56 nm para o canal poroso de duas dimensões paralelo à face (100) do cristal. A zeólita beta é uma zeólita de poro grande rica em silício que em uma estrutura tridimensional que é a única descoberta até agora e tem tanto propriedade catalítica ácida como seletividade estrutural devido à sua particularidade estrutural e também tem termoestabilidade muito alta (a temperatura de ruptura da rede de cristal é mais alta do que 1200°C), estabilidade hidrotérmica e propriedade de resistência à abrasão. Devido à característica estrutural única, a zeólita beta tem boa estabilidade térmica e hidrotérmica, resistência a ácidos, propriedade anticoqueamento e atividade catalítica em uma série de reações catalíticas; isto, no entanto foi desenvolvido rapidamente em um novo tipo de materiais catalíticos nestes últimos anos. São relatados muitos usos da zeólita beta no craqueamento de hidrocarbonetos de petróleo para produzir olefinas leves.

A CN 1103105A descreve um catalisador para craqueamento que é capaz de fornecer um maior rendimento de isobutileno e isoamileno e o dito catalisador é um compósito que consiste em quatro componentes ativos e um veículo, em que os componentes ativos consistem em uma HZSM - 5 modificada e de uma HZSM - 5 rica em silício com diferentes proporções de sílica/alumina, USY e zeólita beta, o suporte consiste em uma argila natural e de um óxido inorgânico e os componentes e os teores do catalisador são os seguintes: (1) a HZSM - 5 modificada com uma proporção de sílica/alumina ratio de desde 20 até 100:5 - 25% em peso; (2) a HZSM - 5 rica em silício com uma proporção de sílica/alumina ratio de desde 250 até 450:1 - 5% em peso; (3) a zeólita USY: 5 - 20% em peso; (4) a zeólita beta: 1 - 5% em peso; (5) a argila natural: 30 - 60% em peso; (6) o óxido inorgânico: 15 - 30% em peso. O catalisador tem a característica de ser capaz de fornecer um maior rendimento de isobutileno e isoamileno, enquanto que pode coproduzir uma gasolina com um alto número de octanas.

A CN 1057408A descreve um catalisador para craqueamento que contém uma zeólita rica em silício, em que o dito catalisador consiste em 10 - 30% em peso de zeólita rica em silício modificada e 70 - 90% em peso de suporte, a dita zeólita rica em silício modificada compreende, baseado no peso da zeólita, 0,01 - 3,0% em peso de fósforo, 0,01 - 1,0% em peso de ferro ou 0,01 - 10% em peso de alumínio (o alumínio na estrutura da zeólita sendo excluído) e é selecionado entre mordenita, zeólita beta ou zeólita ZSM com uma proporção de sílica/alumina mais alta do que 15 e o dito suporte é um óxido inorgânico ou uma mistura de um óxido inorgânico e cau-  
lim. O catalisador é usado para produzir olefinas leves durante o processo de craqueamento térmico de hidrocarbonetos e co - produzir gasolina e die-  
sel.

A CN 1099788A descreve um catalisador para craqueamento que é capaz de fornecer um maior rendimento de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> olefinas, em que o dito catalisador consiste em 10 - 50% em peso de zeólita do tipo Y com um tamanho de célula unitária de 2,450 nm ou menor, 2 - 40% em peso da zeólita selecionada entre zeólita ZSM - 5 ou zeólita beta modificada com P, RE, Ca, Mg, H, Al etc. e mistura dos mesmos, 20 - 80% em peso de suporte semi-sintético que consiste em caulim e aglutinante de alumina. O uso do dito catalisador não apenas pode melhorar o rendimento de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> olefinas em que o rendimento de iC<sub>4</sub><sup>+</sup>iC<sub>5</sub><sup>+</sup> é de até 10 - 13% em peso, mas também pode manter o rendimento de gasolina em torno de 35 - 42% em peso.

A CN 1145396A descreve um catalisador para craqueamento que é capaz de fornecer um maior rendimento de isobutileno e isoamileno e o dito catalisador consiste em três componentes de zeólita ativa e um suporte, baseado no peso do catalisador: 6 - 30% em peso de zeólita em anel de cinco elementos rica em silício que contém fósforo e terra rara, 5 - 25% em peso de zeólita USY, 1 - 5% em peso de zeólita beta, 30 - 60% em peso de argila e 15 - 30% em peso de óxido inorgânico. O catalisador tem a característica de ser capaz de fornecer um maior rendimento de isobutileno e isoamileno, ao passo que pode co-produzir uma gasolina com um alto número de octanas.

CN 1354224A descreve um catalisador para craqueamento catalítico para a produção de uma gasolina rica em alcano, alcane, propileno e isobutano isoméricos, em que o dito catalisador consiste em, baseado no peso do catalisador, 0 - 70% em peso de argila, 5 - 90% em peso de óxido inorgânico e 1 - 50% em peso de uma zeólita. A zeólita é uma mistura, baseada no peso da zeólita, de (1) 20 - 75% em peso de zeólita rica em silício do tipo Y com uma proporção de sílica/alumina de 5 - 15 e teor de  $\text{Re}_2\text{O}_3$  de 8 - 20% em peso, (2) 20 - 75% em peso de zeólita rica em silício do tipo Y com uma proporção de sílica/alumina de 16 - 50 e teor de  $\text{Re}_2\text{O}_3$  de 2 - 7% em peso e (3) 1 - 50% em peso de zeólita beta ou mordenita ou zeólita ZRP. O catalisador pode aumentar o teor do alcano isomérico na gasolina e simultaneamente aumentar o rendimento de propileno e isobutano, porém o rendimento de propileno é somente ligeiramente melhorado.

A CN 1504541A descreve um catalisador para catalisar o craqueamento de hidrocarbonetos para produzir olefinas leves e co-produzir aromáticos, que compreende uma peneira molecular com um tamanho do poro de 0,45 - 0,7 nm, um óxido amorfo e pelo menos dois componentes modificadores selecionados entre fósforo, metais alcalino-terrosos, lítio e terra rara. A dita peneira molecular é uma peneira molecular de sílica - alumina ou de sílica - fósforo - alumina, em que a dita peneira molecular de sílica - alumina é ZSM - 5, ZSM - 11, mordenita ou zeólita beta e a dita peneira molecular de sílica - fósforo - alumina é SAPO - 5, SAPO - 11 ou SAPO - 34. O centro ativo do catalisador pode ser modulado de acordo com as necessidades práticas de produtos, para preparar as olefinas leves como produtos principais ou para co-produzir os aromáticos durante uma produção de olefinas.

A CN 1566275A descreve um catalisador para craqueamento de hidrocarbonetos que contém uma peneira molecular e preparação do mesmo, o dito catalisador contém uma peneira molecular que é uma mistura de uma primeira zeólita e uma segunda zeólita, um óxido inorgânico termotolerante e um componente de metal com ou sem argila, a primeira zeólita é uma do tipo Y, a segunda zeólita é uma com uma proporção molar de sílica

para alumina de mais do que 20, o teor da primeira zeólita é de 1 - 50% em peso, o teor da segunda zeólita é de 1 - 60% em peso, o teor do óxido inorgânico termotolerante é de 2 - 80% em peso, o teor da argila é de 0 - 80% em peso, o teor do componente de metal é de 0,1 - 30% em peso e os ditos componentes de metal existem substancialmente como um estado de redução de valência. O catalisador não pode apenas fornecer um alto rendimento de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> olefinas, mas também ter uma mais alta atividade de dessulfuração e ter ainda uma maior atividade de craqueamento. A dita segunda zeólita é uma ou mais selecionada entre zeólita com estrutura MFI que contém fósforo, terra rara e/ou metal alcalino-terroso ou não, zeólita beta que contém fósforo, terra rara e/ou metal alcalino-terroso ou não, mordenita que contém fósforo, terra rara e/ou metal alcalino-terroso ou não.

A US 5006497 e a US 5055176 divulgam um catalisador multi-componente e o processo de craqueamento térmico do mesmo. O dito catalisador compreende uma matriz, uma peneira molecular com grande tamanho do poro, uma peneira molecular para craqueamento/isomerização de parafina e uma peneira molecular para aromatização, em que a dita peneira molecular com grande tamanho do poro é selecionada do grupo que consiste em zeólita Y, DeAlY, USY, UHPY, VPI - 5, argila colunar, SAPO - 37, zeólita beta e misturas das mesmas; a dita peneira molecular para craqueamento/isomerização de parafina é selecionada do grupo que consiste em hidrogênio - tipo ZSM - 5, ZSM - 11, ZSM - 22, ZSM - 35 e ZSM - 57 e a dita peneira molecular para aromatização é a GaZSM - 5.

A US 20050070422 descreve uma composição para catalisador usada para aumentar o rendimento de propileno para craqueamento catalítico, em que o dito catalisador compreende uma primeira peneira molecular que tem um tamanho de poro intermediário, uma segunda peneira molecular que tem pelo menos um tamanho de poro do canal que é menor do que aquele da primeira peneira molecular e opcionalmente uma terceira peneira molecular de tamanho grande do poro, em que a dita primeira peneira molecular é selecionada do grupo que consiste em ZSM - 5, ZSM - 11, ZSM - 12, ZSM - 57, ITQ - 13 e MCM - 22; a segunda peneira molecular é selecionada

do grupo que consiste em ECR - 42, ZSM - 22, ZSM - 35, ZSM - 23, MCM - 22, MCM - 49, SAPO - 11, SAPO - 34 e SAPO - 41 e a terceira peneira molecular é selecionada do grupo que consiste em faujasite, zeólita L, VPI - 5, SAPO - 37, zeólita X, zeólita beta, ZSM - 3, ZSM - 4, ZSM - 18, ZSM - 20, 5 MCM - 9, MCM - 41, MCM - 41S, MCM - 48, zeólita do tipo Y, USY, REY, REUSY etc. O dito catalisador é adequadamente usado para a produção de propileno por craqueamento de estoques de alimentação de nafta e de hidrocarboneto pesado.

Com a demanda crescente de olefinas leves, deseja-se que seja 10 desenvolvido um catalisador para conversão de hidrocarboneto, em que o dito catalisador precisasse exibir uma maior capacidade de converter hidrocarbonetos de petróleo em maior rendimento de olefinas leves, especialmente de propileno.

#### Sumário da Invenção

15 A presente invenção é proposta em vista do estado de desenvolvimento citado antes da técnica anterior, que visa fornecer um catalisador para conversão de hidrocarboneto para converter cataliticamente hidrocarbonetos de petróleo para produzir olefinas leves.

Depois de intensivos estudos, o inventor descobre que, quando 20 um catalisador para conversão de hidrocarboneto compreender uma zeólita beta modificada específica como o componente catalisador, a seletividade das C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> olefinas pode ser melhorada consideravelmente, para desse modo ser vantajosa para a produção de olefinas leves (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinas) por um craqueamento adicional. Dessa maneira, as ditas olefinas leves podem ser 25 produzidas partindo de hidrocarbonetos de petróleo com um maior rendimento.

Para atingir a dita finalidade, a presente invenção fornece um catalisador para conversão de hidrocarboneto, que compreende, baseado no peso total do catalisador, 1 - 60% em peso de uma mistura de zeólitas, 5 - 30 99% em peso de um óxido inorgânico termotolerante e 0 - 70% em peso de argila, em que a dita mistura zeólita compreende, baseada no peso total da dita mistura de zeólitas, 1 - 75% em peso de uma zeólita beta modificada

com fósforo e um metal de transição M, 25 - 99% em peso de uma zeólita que tem uma estrutura MFI e 0 - 74% em peso de uma zeólita de poro grande,

em que a fórmula química anidra da zeólita beta modificada com 5 fósforo e o metal de transição M é representado na percentagem em massa dos óxidos como (0 - 0,3)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot (0,5 - 10) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,3 - 10) \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0,7 - 15) \text{M}_x\text{O}_y \cdot (64 - 97) \text{SiO}_2$ ,

em que o metal de transição M é um ou mais selecionado do grupo que consiste em Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn e Sn; x representa o número 10 atômico do metal de transição M e y representa um número necessário para satisfazer o estado de oxidação do metal de transição M.

Especificamente, a presente invenção refere-se a:

1. Um catalisador para conversão de hidrocarboneto, que comprende, baseado no peso total do catalisador, 1 - 60% em peso de uma mistura de zeólitas, 5 - 99% em peso de um óxido inorgânico termotolerante e 0 - 70% em peso de argila, em que dita mistura de zeólitas comprende, baseado no peso total da dita mistura de zeólitas, 1 - 75% em peso de uma zeólita beta modificada com fósforo e um metal de transição M, 25 - 99% em peso de uma zeólita que tem uma estrutura MFI e 0 - 74% em peso de uma 20 zeólita de poro grande,

em que a fórmula química anidra da zeólita beta modificada com fósforo e o metal de transição M é representado na percentagem em massa dos óxidos como (0 - 0,3)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot (0,5 - 10) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,3 - 10) \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0,7 - 15) \text{M}_x\text{O}_y \cdot (64 - 97) \text{SiO}_2$ ,

em que o metal de transição M é um ou mais selecionados do grupo que consiste em Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn e Sn; x representa o número atômico do metal de transição M e y representa um número necessário para satisfazer o estado de oxidação do metal de transição M.

2. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com 30 o Aspecto 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador comprende, baseado no peso total do catalisador, 10 - 50% em peso da mistura de zeólitas, 10 - 70% em peso do óxido inorgânico termotolerante e 0 - 60% em peso da

argila.

3. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com o Aspecto 1, caracterizado pelo fato de que a fórmula química anidra da zeólita beta modificada com fósforo e o metal de transição M é representado como  $(0 - 0,2) \text{Na}_2\text{O} \cdot (1 - 9) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,5 - 7) \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0,9 - 10) \text{M}_x\text{O}_y \cdot (75 - 95) \text{SiO}_2$ .
4. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com o Aspecto 3, caracterizado pelo fato de que a fórmula química anidra da zeólita beta modificada com fósforo e o metal de transição M é representado como:  $(0 - 0,2) \text{Na}_2\text{O} \cdot (1 - 9) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2 - 5) \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (1 - 3) \text{M}_x\text{O}_y \cdot (82 - 95) \text{SiO}_2$ .
5. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com o Aspecto 1, caracterizado pelo fato de que o dito metal de transição M é um ou mais selecionados do grupo que consiste em Fe, Co, Ni e Cu.
6. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com o Aspecto 5, caracterizado pelo fato de que o dito metal de transição M é selecionado do grupo que consiste em Fe e/ou Cu.
7. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com o Aspecto 1, caracterizado pelo fato de que a zeólita que tem uma estrutura MFI é uma ou mais selecionadas do grupo que consiste em Zeólitas ZSM - 5 e zeólitas ZRP.
8. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com o Aspecto 7, caracterizado pelo fato de que a zeólita que tem uma estrutura MFI é uma ou mais selecionadas do grupo que consiste em zeólitas ZRP que contêm terra rara, zeólitas ZRP que contêm fósforo, zeólitas ZRP que contêm fósforo e terra rara, zeólitas ZRP que contêm fósforo e metal alcalino-terroso e zeólitas ZRP que contêm fósforo e a metal de transição.
9. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com o Aspecto 1, caracterizado pelo fato de que a zeólita de poro grande é uma ou mais selecionadas do grupo que consiste em faujasita, zeólita L, zeólita beta, zeólita  $\Omega$ , mordenita e zeólita ZSM - 18.
10. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com o Aspecto 9, caracterizado pelo fato de que a zeólita de poro grande é

uma ou mais selecionadas do grupo que consiste em zeólita do tipo Y, zeólita do tipo Y que contém fósforo e/ou terra rara, ultra estável zeólita do tipo Y e ultra estável zeólita do tipo Y que contêm fósforo e/ou terra rara.

11. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo  
5 com o Aspecto 1, caracterizado pelo fato de que a argila é uma ou mais se-  
lecionadas do grupo que consiste em caulim, haloisita, montmorilonita, dia-  
tomita, endelita, saponita, rectorita, sepiolita, atapulgita, hidrotalcita e bento-  
nita.

12. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo  
10 com o Aspecto 1, caracterizado pelo fato de que a argila é uma ou mais se-  
lecionadas do grupo que consiste em caulim, haloisita e montmorilonita.

No Catalisador para conversão de hidrocarboneto da presente invenção, uma mistura de zeólitas de uma zeólita beta modificada com fósforo e o metal de transição M e uma zeólita que tem uma estrutura MFI ou  
15 uma mistura de zeólitas de uma zeólita beta modificada com fósforo e o me-  
tal de transição M, a zeólita que tem uma estrutura MFI e a zeólita de poro  
grande são usados como o componente ativo. Como a dita zeólita beta é  
modificada com fósforo e o metal de transição M simultaneamente, esta não  
apenas melhora a estabilidade hidrotérmica da dita zeólita beta como facilita  
20 o craqueamento de óleo diesel e de óleo pesado, mas também aumenta  
consideravelmente a seletividade a C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> olefina quando aplicada no pro-  
cesso para o craqueamento catalítico de hidrocarbonetos. Além disso, as  
C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> olefinas ali são apenas os precursores eficazes para a produção de  
C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinas, de modo a ser vantajoso para a produção de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinas  
25 por craqueamento adicional com a zeólita que tem uma estrutura MFI. Dessa  
maneira, os catalisadores fornecidos na presente invenção têm maior capa-  
cidade de converter hidrocarbonetos de petróleo e rendimentos mais altos  
para olefinas leves, particularmente para propileno.

As modalidades preferidas da Invenção

30 Para produzir olefinas leves partindo de hidrocarbonetos com  
uma maior seletividade, a presente invenção fornece um catalisador para  
conversão de hidrocarboneto, que comprende, baseado no peso total do

- catalisador, 1 - 60% em peso de uma mistura de zeólitas, 5 - 99% em peso de um óxido inorgânico termotolerante e 0 - 70% em peso de argila, em que dita mistura de zeólitas compreende, baseado no peso total da dita mistura de zeólitas, 1 - 75% em peso de uma zeólita beta modificada com fósforo e um metal de transição M, 25 - 99% em peso de uma zeólita que tem uma estrutura MFI e 0 - 74% em peso de uma zeólita de poro grande,
- 5 em que a fórmula química anidra da zeólita beta modificada com fósforo e o metal de transição M são representados na percentagem em massa dos óxidos como (0 - 0,3) Na<sub>2</sub>O·(0,5 - 10) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(1,3 - 10) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·(0,7 - 10) M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>·(64 - 97) SiO<sub>2</sub>,
- 10 em que o metal de transição M é um ou mais selecionados do grupo que consiste em Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn e Sn; x representa o número atômico do metal de transição M e y representa um número necessário para satisfazer o estado de oxidação do metal de transição M.
- 15 No contexto da presente invenção, o dito termo "olefinas leves" representa C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinas e o dito termo "hidrocarboneto" representa hidrocarbonetos de petróleo, a não ser se for especificado de outra maneira.
- O dito hidrocarboneto é um ou mais selecionados entre destilados de petróleo tais como C<sub>4</sub> hidrocarbonetos, gasolina, diesel, resíduo hidrogenado e similares ou os destilados mistos dos ditos destilados de petróleo. Além disso, petróleo bruto e petróleo residual ou uma de ou uma mistura de dois ou mais selecionados do grupo que consiste em gasóleo a vácuo, petróleo bruto e petróleo residual podem ser usados diretamente como hidrocarbonetos.
- 20
- 25 Em uma modalidade preferida, o catalisador para conversão de hidrocarboneto compreende, baseado no peso total do catalisador, 10 - 50% em peso da dita mistura de zeólitas, 10 - 70% em peso do dito óxido inorgânico termotolerante e 0 - 60% em peso da dita argila.
- A dita zeólita beta modificada como um dos componentes essenciais de catalisador para conversão de hidrocarboneto da presente invenção é iluminada em primeiro lugar como a seguir.
- 30 Quando a fórmula química anidra da zeólita beta modificada

com fósforo e o metal de transição M forem representados na percentagem em massa dos óxidos, a faixa preferida é: (0 - 0,2) Na<sub>2</sub>O·(1 - 9) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(1,5 - 7) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·(0,9 - 10) M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>·(75 - 95) SiO<sub>2</sub>, mais preferivelmente (0 - 0,2) Na<sub>2</sub>O·(1 - 9) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(2 - 5) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·(1 - 3) M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>·(82 - 95) SiO<sub>2</sub>.

5 Em uma modalidade preferida, o dito metal de transição M é um ou mais selecionados do grupo que consiste em Fe, Co, Ni e Cu, mais preferivelmente Fe e/ou Cu.

No catalisador para conversão de hidrocarboneto fornecido na presente invenção, a dita zeólita que tem uma estrutura MFI representa uma 10 zeólita rica em sílica que tem uma estrutura pentasil e é uma ou mais selecionadas do grupo que consiste em Zeólitas ZSM - 5 e zeólitas ZRP, particularmente uma ou mais selecionadas do grupo que consiste em zeólitas ZRP que contêm terra rara (ver CN 1052290A, CN 1058382A e US 5232675), zeólitas ZRP que contêm fósforo (ver CN 1194181A, US 5951963), zeólitas 15 ZRP que contêm fósforo e terra rara (ver CN 1147420A), zeólitas ZRP que contêm fósforo e metal alcalino-terroso (ver CN 1211469A, CN 1211470A e US 6080698) e zeólitas ZRP que contêm fósforo e a metal de transição (ver CN 1465527A e CN 1611299A).

A dita zeólita de poro grande é daquelas que têm uma estrutura 20 porosa que tem uma abertura de anel de pelo menos pelo menos 0,7 nm. A dita zeólita é, por exemplo, uma ou mais selecionadas do grupo que consiste em zeólita do tipo Y, zeólita L, zeólita beta, zeólita Ω, mordenita e Zeólita ZSM - 18, particularmente uma ou mais selecionadas do grupo que consiste em zeólita do tipo Y, zeólita do tipo Y que contêm fósforo e/ou terra rara, zeólita ultra estável do tipo Y e zeólita ultra estável do tipo Y que contêm fósforo e/ou terra rara.

Além disso, a dita zeólita que tem uma estrutura MFI e a dita 30 zeólita de poro grande podem ser aquelas comercialmente disponíveis ou podem também ser preparadas utilizando-se vários processos conhecidos na técnica, que não estão descritos aqui em detalhes.

A dita zeólita beta modificada com fósforo e o metal de transição M podem ser preparados pela utilização de vários processos. Por exemplo, o

fósforo e o dito metal de transição M podem ser introduzidos (1) durante a síntese de uma zeólita beta ou (2) pelas etapas em que são trocados com amônio, sendo modificado com fósforo, sendo modificado com o dito metal de transição M, sendo calcinado e similares depois da síntese da zeólita beta.

5

Por exemplo, a dita zeólita beta modificada com fósforo e o metal de transição M podem ser preparados de acordo com o processo a seguir. Isto é, uma zeólita beta do tipo sódio obtida por uma cristalização convencional é trocada em uma proporção em peso de uma zeólita beta: sal de amônio:  $H_2O=1:(0,1 - 1):(5 - 10)$  a uma temperatura de desde a temperatura ambiente até 100 °C durante 0,5 - 2 hora e filtrada. Uma tal etapa de troca é conduzida durante 1 - 4 vezes, de modo a tornar o teor de  $Na_2O$  na zeólita beta menor do que 0,2% em peso. Então, por impregnação ou troca iônica, o fósforo e um ou mais metais de transição selecionados do grupo que consiste em Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn e Sn são introduzidos na dita zeólita beta trocada para modificar uma zeólita beta, então seca e calcinada a 400 - 800°C durante 0,5 - 8 horas, em que a dita calcinação pode ser conduzida em uma atmosfera de vapor d'água, de modo a obter uma zeólita beta modificada com fósforo e o metal de transição M.

20

No processo para a preparação da zeólita beta modificada da presente invenção, o processo de modificação por introdução de fósforo e do metal de transição M na dita zeólita pode ser realizado, por exemplo, através de um método de impregnação ou de troca iônica que é convencional na técnica.

25

A impregnação pode ser efetuada, por exemplo, através de uma das três maneiras:

30

a. Uma torta de filtro de zeólita beta trocada com amônio é misturada uniformemente com uma quantidade predeterminada de uma solução aquosa de um composto de fósforo a uma temperatura de desde a temperatura ambiente até 95°C, então seca e calcinada a 400 - 800°C, o sólido resultante é misturado uniformemente com uma quantidade predeterminada de uma solução aquosa de um composto que contém um ou mais metais de

transição M selecionados entre Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn e Sn a uma temperatura de desde a temperatura ambiente até 95°C, então seca;

- b. Uma torta de filtro de zeólita beta trocada com amônio é misturada uniformemente com uma quantidade predeterminada de uma solução aquosa de um composto de fósforo a uma temperatura de desde a temperatura ambiente até 95°C, então seca, o sólido resultante é misturado uniformemente com uma quantidade predeterminada de uma solução aquosa de um composto que contém um ou mais metais de transição M selecionados entre Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn e Sn a uma temperatura de desde a temperatura ambiente até 95°C, então seca, em que a sequência de impregnação de duas soluções aquosas mencionadas acima podem ser revertidas e
- c. Uma torta de filtro de zeólita beta trocada com amônio é misturada uniformemente com uma quantidade predeterminada de uma solução aquosa que contém um composto de fósforo e um composto que contém um ou mais metais de transição M selecionados entre Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn e Sn a uma temperatura de desde a temperatura ambiente até 95°C, então seca.

A dita troca iônica pode ser fornecida, por exemplo, como o método a seguir.

- 20 A torta de filtro de zeólita beta trocada com amônio é misturada uniformemente com uma quantidade predeterminada de uma solução aquosa de um composto de fósforo a uma temperatura de desde a temperatura ambiente até 95°C, então seca e calcinada a 400 - 800°C, o sólido resultante é misturado uniformemente com uma quantidade predeterminada de uma solução aquosa que contém um ou mais metais de transição M selecionados entre Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn e Sn em uma proporção de sólido/líquido de 1:(5 - 20), agitada a 80 - 95°C durante 2 - 3 horas, então filtrada, a etapa de troca pode ser repetida muitas vezes, a amostra assim obtida depois da troca é lavada com água muitas vezes, então seca.

- 30 No processo para a preparação da zeólita beta modificada da presente invenção, o dito sal de amônio é um sal inorgânico comumente usado no tratamento de troca com amônio na técnica, tal como um seleciona-

do entre cloreto de amônio, sulfato de amônio e nitrato de amônio ou mistura dos mesmos.

No processo para a preparação da zeólita beta modificada da presente invenção, o dito fósforo composto é um selecionado entre ácido 5 fosfórico, bifosfato de diamônio, dihidrogênio fosfato de amônio e fosfato de amônio ou mistura dos mesmos.

No processo para a preparação da zeólita beta modificada da presente invenção, o dito composto que contém um ou mais metais de transição M selecionados entre Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn e Sn é selecionado de 10 seus sais solúveis em água correspondentes tais como sulfatos, nitratos e cloretos dos mesmos.

No processo para a preparação da zeólita beta modificada da presente invenção, a dita secagem pode ser conduzida pelas maneiras convencionais e a temperatura de secagem pode ser de desde a temperatura 15 ambiente até 350°C, de preferência de 100 - 200°C. Além disso, a dita temperatura de calcinação é uma temperatura convencional, geralmente de 400 - 800°C, de preferência de 450 - 700°C.

Na preparação da dita zeólita beta modificada, a zeólita beta de partida não é particularmente definida. A zeólita beta de partida pode ser 20 daquelas comumente usadas na técnica ou comercialmente disponíveis ou pode ser preparada de acordo com os processos conhecidos na técnica. Na modalidade preferida, a dita zeólita beta de partida é a zeólita beta do tipo de sódio. Se a dita zeólita beta do tipo de sódio contém um agente de matriz orgânica, a operação citada acima devia ser conduzida depois da remoção 25 do dito agente de matriz orgânica. Além disso, o teor de sódio na dita zeólita beta do tipo de sódio devia satisfazer o requisito a respeito do teor de sódio na fórmula química anidra da zeólita beta que compreende fósforo e o dito metal de transição M. Se o teor de sódio não satisfizer os requisitos, o método de troca com amônio pode ser usado para remover o sódio na dita zeólita 30 beta do tipo de sódio de partida. Sob este aspecto, a dita etapa de troca com amônio não é essencial na preparação de uma dita zeólita beta modificada.

No processo para a preparação da dita zeólita beta modificada

da presente invenção, os dispositivos e os métodos de regulagem da condição ali usados não são particularmente definidos e eles podem ser dispositivos e os métodos de regulagem da condição na técnica.

O texto a seguir esclarece um outro componente essencial, o óxido inorgânico termotolerante, no catalisador para conversão de hidrocarboneto da presente invenção.

O dito óxido inorgânico termotolerante não está particularmente definido, porém é de preferência selecionado entre um ou mais de óxidos inorgânicos termotolerantes usados como matriz e componente aglutinante do catalisador para craqueamento, por exemplo, alumina, sílica e sílica amorfá - alumina. O dito óxido inorgânico termotolerante e os processos de preparação dos mesmos são conhecidos dos versados na técnica. Além disso, o dito óxido inorgânico termotolerante pode ser comercialmente disponível ou pode ser preparado partindo dos precursores dos mesmos pelos processos conhecidos na técnica.

Adicionalmente, os precursores do dito óxido inorgânico termotolerante podem ser usados diretamente para substituir o dito óxido inorgânico termotolerante na preparação do catalisador para conversão de hidrocarboneto da presente invenção. O termo "óxido inorgânico termotolerante", dessa maneira, abrange um óxido inorgânico termotolerante por si e/ou precursores dos mesmos.

Os precursores do dito óxido inorgânico termotolerante neste caso representam as substâncias capazes de formar o dito óxido inorgânico termotolerante na preparação do catalisador para conversão de hidrocarboneto da presente invenção. Especificamente, por exemplo, o precursor da dita alumina pode ser selecionado do grupo que consiste em alumina hidratada e/ou sol de alumina, em que a dita alumina hidratada pode, por exemplo, ser uma ou mais selecionadas do grupo que consiste em boehmita, pseudoboehmita, trihidrato de alumínio e hidróxido de alumínio amorfó. Os precursores da dita sílica podem, por exemplo, ser um ou mais selecionados do grupo que consiste em sílica sol, sílica-gel e metassilicato de sódio. Além disso, os precursores da dita sílica - alumina amorfá podem ser um ou mais

selecionados do grupo que consiste em sílica - alumina sol, mistura de sílica sol e alumina sol e sílica - alumina gel. Além disso, os precursores do dito óxido inorgânico termotolerante e os processos de preparação dos mesmos também são conhecidos dos versados na técnica.

5                   O catalisador para conversão de hidrocarboneto da presente invenção pode compreender argila como um componente opcional. A dita argila não é particularmente definida, porém é de preferência uma ou mais selecionadas do grupo que consiste em argilas habitualmente como os componentes ativos do catalisador para craqueamento. Por exemplo, a argila é  
10                  uma ou mais selecionadas do grupo que consiste em caulim, haloisita, montmorilonita, diatomita, endelita, saponita, rectorita, sepiolita, atapulgita, hidrotalcita e bentonita, de preferência uma ou mais selecionadas do grupo que consiste em caulim, haloisita, e montmorilonita. As ditas argilas e os processos de preparação das mesmas são comumente conhecidas dos versados na técnica ou comercialmente disponíveis.  
15

Os processos a seguir são ilustrados como o processo para a preparação do catalisador para conversão de hidrocarboneto da presente invenção, porém a presente invenção não é limitada dentro do âmbito dos ditos processos.

20                  Todo ou uma parte do dito óxido inorgânico termotolerante e/ou precursor do mesmo é misturada com água e suspensa. À suspensão resultante é opcionalmente adicionada a dita argila. Nesta ocasião, o resíduo do dito óxido inorgânico termotolerante e/ou precursor do mesmo pode ser também adicionado à mesma. A dita mistura de zeólitas é adicionada à suspensão, misturada, suspensa uniformemente e calcinada. Antes da adição da dita mistura de zeólitas, antes ou depois da adição da dita argila, é adicionado um ácido à suspensão resultante de modo a ajustar o pH da suspensão até 1 - 5. Depois que o pH cai dentro da faixa prescrita, a suspensão resultante é envelhecida a 30 - 90°C durante 0,1 - 10 horas. Depois da etapa de  
25                  envelhecimento, é/são adicionado (s)o resíduo do dito óxido inorgânico termotolerante e/ou precursor do mesmo.  
30

No processo para a preparação do catalisador para conversão

de hidrocarboneto da presente invenção, a dita argila pode ser adicionada antes ou depois da dita etapa de envelhecimento. A sequência de adição da dita argila não tem efeito sobre as propriedades de catalisador para conversão de hidrocarboneto da presente invenção.

5           Na preparação do catalisador para conversão de hidrocarboneto da presente invenção, todo ou uma parte do dito óxido inorgânico termotolerante e/ou precursor mesmos pode ser adicionada antes da dita etapa de envelhecimento. Para fornecer o dito catalisador com melhor capacidade de resistência ao atrito, uma parte do dito óxido inorgânico termotolerante e/ou 10 precursor do mesmo é/são adicionados de preferência antes da dita etapa de envelhecimento. Neste último caso, uma proporção em peso da parte adicionada em primeiro lugar à parte adicionada posteriormente é de 1:0,1 - 10, mais preferivelmente de 1:0,1 - 5.

15           No processo para a preparação do catalisador para conversão de hidrocarboneto da presente invenção, é adicionado um ácido para ajustar o pH da suspensão. O dito ácido é um ou mais selecionados do grupo que consiste em ácidos inorgânicos e ácidos orgânicos solúveis em água, de preferência um ou mais selecionados do grupo que consiste em ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico e ácido carboxílico que tenham 1 - 10 átomos de carbono, em uma quantidade suficiente para ajustar o pH da suspensão até 1 - 5, de preferência de 1,5 - 4.

20           No processo para a preparação do catalisador para conversão de hidrocarboneto da presente invenção, o dito envelhecimento é conduzido a 40 - 80°C durante 0,5 - 8 horas.

25           Os métodos para secagem da dita suspensão e as condições são conhecidos dos versados na técnica. Por exemplo, a dita secagem pode ser selecionada do grupo que consiste em secagem ao ar, cozimento, secagem com ar forçado e secagem por pulverização, de preferência secagem por pulverização. A temperatura de secagem pode ser desde a temperatura ambiente até 400°C, de preferência de 100 - 350°C. para ser conveniente para a secagem por pulverização, o teor de sólido da suspensão antes da secagem é de preferência de 10 - 50% em peso, mais preferivelmente de 30

20 - 50% em peso.

Depois da secagem da suspensão, as condições de calcinação também são conhecidas pelos versados na técnica. Geralmente, a calcinação é conduzida a 400 - 700°C, de preferência de 450 - 650°C durante pelo 5 menos 0,5 hora, de preferência de 0,5 - 100 horas, mais preferivelmente de 0,5 - 10 horas.

O catalisador da presente invenção tem maior capacidade de converter hidrocarbonetos de petróleo e altos rendimentos para olefinas leves, particularmente para propileno.

10

### Exemplos

Os exemplos a seguir são usados para ilustrar melhor a presente invenção, sem limitar a presente invenção.

Os Exemplos 1 - 10 são usados para esclarecer a zeólita beta modificada com fósforo e o metal de transição M e o processo de preparação da mesma. Os teores de Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CuO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> em cada amostra das zeólitas beta modificadas são medidos por método de fluorescência com raios X (Ver também Analytical Methods in Petrochemical Industry (RIPP Experiment Techniques), Ed. by Yang Cuiding et.al., Science Press, 1990).

20

Todos os reagentes usados como a seguir são reagentes quimicamente puros, do contrário será fornecida uma explicação especial.

#### Exemplo 1

100 g (na base seca) de uma zeólita beta (produzida por Qilu Catalyst Company, proporção de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=25) foi trocado e lavado com 25 uma solução de NH<sub>4</sub>Cl a um teor de Na<sub>2</sub>O menor do que 0,2% em peso, filtração, para obter uma torta de filtro, 6,8 g de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (concentração de 85%) e foram adicionados 3,2 g de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O e dissolvidos em 90 g de água, então misturados com a torta do filtro para efetuar impregnação, secos, calcinados a 550°C durante 2 horas, então foi obtida a zeólita beta modificada 30 B1 que contém fósforo e o metal de transição Cu. A sua composição química anidra era:

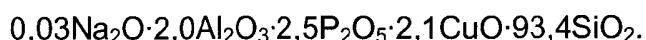


Exemplo 2

100 g (na base seca) de uma zeólita beta foram trocados e lavados com uma solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a um teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  menor do que 0,2% em peso, filtração, para obter uma torta de filtro, 12,5 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (concentração de 85%) e foram adicionados 6,3 g de  $\text{CuCl}_2$  e dissolvidos em 90 g de água, então misturados com a torta do filtro para efetuar impregnação, secos, calcinados a 550°C durante 2 horas, então foi obtida a zeólita beta B2 modificada que contém fósforo e o metal de transição Cu. A sua composição química anidra era:

Exemplo 3

100 g (na base seca) de uma zeólita beta foram trocados e lavados com uma solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a um teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  menor do que 0,2% em peso, filtração, para obter uma torta de filtro, 4,2 g de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  foram dissolvidos em 60 g de água, então misturados com a torta do filtro para efetuar impregnação, secos, calcinados a 550°C durante 2 horas, a amostra mencionada antes foi trocada com uma solução de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (concentração de 5%) em uma proporção de sólido: líquido de 1:5 a 80 - 90°C durante 2 horas, filtrada, a troca foi conduzida por diversas vezes até que fosse alcançada uma quantidade predeterminada, então calcinada a 550°C durante 2 horas, então foi obtida a zeólita beta B3 modificada que contém fósforo e o metal de transição Cu. A sua composição química anidra era:

Exemplo 4

25 100 g (na base seca) de uma zeólita beta foram trocados e lavados com uma solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a um teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  menor do que 0,2% em peso, filtração, para obter uma torta de filtro, 7,1 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (concentração de 85%) e 8,1 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot9\text{H}_2\text{O}$  foram adicionados e dissolvidos em 90 g de água, então misturados com a torta do filtro para efetuar impregnação, então secos; a amostra obtida foi calcinada a 550°C durante 2 horas, então foi obtida a zeólita beta B4 modificada que contém fósforo e o metal de transição Fe. A sua composição química anidra era:



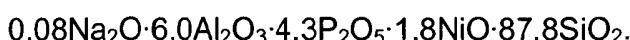
Exemplo 5

100 g (na base seca) de uma zeólita beta foram trocados e lavados com uma solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a um teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  menor do que 0,2% em peso, filtração, para obter uma torta de filtro, 10,3 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (concentração de 85%) e 39,6 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$  foram adicionados e dissolvidos em 90 g de água, então misturados com a torta do filtro para efetuar impregnação, então secos, calcinados a 550°C durante 2 horas, então foi obtida a zeólita beta B5 modificada que contém fósforo e o metal de transição Co. A sua composição química anidra era:



Exemplo 6

100 g (na base seca) de uma zeólita beta foram trocados e lavados com uma solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a um teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  menor do que 0,2% em peso, filtração, para obter uma torta de filtro, 7,5 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (concentração de 85%) e 6,7 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$  foram adicionados e dissolvidos em 90 g de água, então misturados com a torta do filtro para efetuar impregnação, então secos; a amostra obtida foi calcinada a 550°C durante 2 horas, então foi obtida a zeólita beta B6 modificada que contém fósforo e o metal de transição Ni. A sua composição química anidra era:



Exemplo 7

100 g (na base seca) de uma zeólita beta foram trocados e lavados com uma solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a um teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  menor do que 0,2% em peso, filtração, para obter uma torta de filtro, 6,9 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (concentração de 85%) e 16,1 g de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ . A sua composição química anidra era:



Exemplo 8

100 g (na base seca) de uma zeólita beta, como um produto cristalizado, foram trocados e lavados com uma solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a um teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  menor do que 0,2% em peso, filtração, para obter uma torta de filtro, 2,5 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (concentração de 85%) e 6,1 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$  foram

adicionados e dissolvidos em 90 g de água, então misturados com a torta do filtro para efetuar impregnação, então secos. A amostra obtida foi calcinada a 550°C durante 1 hora, então foi obtida a zeólita beta B8 modificada que contém fósforo e o metal de transição Zn. A sua composição química anidra era:



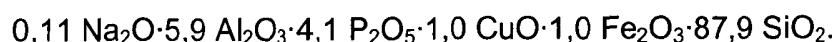
Exemplo 9

100 g (na base seca) de uma zeólita beta foram trocados e lavados com uma solução de NH<sub>4</sub>Cl a um teor de Na<sub>2</sub>O menor do que 0,2% em peso, filtração, para obter uma torta de filtro, 7,1 g de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (concentração de 85%) e 4,2 g de SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O foram adicionados e dissolvidos em 90 g de água, então misturados com a torta do filtro para efetuar impregnação, então secos; a amostra obtida foi calcinada a 550°C durante 2 horas, então foi obtida a zeólita beta B9 modificada que contém fósforo e o metal de transição Sn. A sua composição química anidra era:



Exemplo 10

100 g (na base seca) de uma zeólita beta foram trocados e lavados com uma solução de NH<sub>4</sub>Cl a um teor de Na<sub>2</sub>O menor do que 0,2% em peso, filtração, para obter uma torta de filtro, 7,1 g de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (concentração de 85%), 3,2 g de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O e 5,3 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O foram adicionados e dissolvidos em 90 g de água, então misturados com a torta do filtro para efetuar impregnação, então secos; a amostra obtida foi calcinada a 550°C durante 2 horas, então foi obtida a zeólita beta B10 modificada que contém fósforo e os metais de transição Cu e Fe. A sua composição química anidra era:



30            Os Exemplos 11 - 20 são usados para ilustrar o catalisador para conversão de hidrocarbonetos na presente invenção e o processo de preparação do mesmo. Os materiais de partida usados durante a preparação do dito catalisador são apresentados como a seguir.

Argila:

Haloisita-produtos industriais provenientes da Suzhou Porcelain

Clay Corporation, que têm um teor de sólidos de 71,6% em peso;

Caulim-produtos industriais provenientes da Suzhou Kaolin Corporation, que têm um teor de sólidos de 76% em peso;

Montmorilonita-produtos industriais provenientes da Zhejiang

5 Fenghong Clay Co., Ltd, que têm um teor de sólidos de 95% em peso.

Óxido inorgânico termotolerante ou o precursor do mesmo:

Pseudoboehmita-produtos industriais provenientes da Shandong Aluminium Factory, que têm um teor de sólidos de 62.0% em peso;

10 Alumina sol-produzido pela Qilu Catalyst Factory, que tem um teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - de 21,5% em peso e

Sílica sol-produzida pela Beijing Chemical Factory, que tem um teor de sílica - de 16,0% em peso.

Todas as zeólitas de poro grande são produzidas pela Qilu Catalyst Factory e as marcas registradas industriais são como a seguir:

15 DASY 2.0 tem os parâmetros físico-químicos de tamanho da célula unitária de 2,446 nm, teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  de 1,1% em peso, óxido de terra rara  $\text{Re}_2\text{O}_3$  teor de 2,0% em peso, em que o óxido de lantânio está em uma quantidade de 1,06% em peso; o óxido de cério está em uma quantidade de 0,26% em peso e outros óxidos de terra rara estão em uma quantidade de 20 0,68% em peso;

USY tem os parâmetros físico-químicos de tamanho da célula unitária de 2,445 nm e teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  0,36% em peso.

DASY 0,0 tem os parâmetros físico-químicos de tamanho da célula unitária de 2,443 nm e  $\text{Na}_2\text{O}$  content of 0,85% em peso.

25 DASY 6.0 tem os parâmetros físico-químicos de tamanho da célula unitária de 2,451 nm, teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  de 1,6% em peso, óxido de terra rara  $\text{Re}_2\text{O}_3$  teor de 6,2% em peso, em que o óxido de lantânio está em uma quantidade de 3,29% em peso; o óxido de cério está em uma quantidade de 0,81% em peso e outros óxidos de terra rara estão em uma quantidade de 30 2,10% em peso.

REHY tem os parâmetros físico-químicos de tamanho da célula unitária de 2,465 nm, teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  de 3,2% em peso, óxido de terra rara

$\text{Re}_2\text{O}_3$  de 7,0% em peso, em que o óxido de lantânio está em uma quantidade de 3,71% em peso; o óxido de cério está em uma quantidade de 0,91% em peso e outros óxidos de terra rara estão em uma quantidade de 2,38% em peso.

5 Todas as zeólitas que têm uma estrutura MFI são produzidas pela Qilu Catalyst Factory e as marcas registradas são as seguintes:

ZSP - 2, em que  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$ , comprendendo 0,03% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 4,9% em peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 2,1% em peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

ZRP - 1, em que  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ , comprendendo 0,17% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,4% de óxido de terra rara  $\text{Re}_2\text{O}_3$ , em que o óxido de lantânio está em uma quantidade de 0,84% em peso; o óxido de cério está em uma quantidade de 0,18% em peso; e outros óxidos de terra rara estão em uma quantidade de 0,38% em peso;

ZSP - 1, em que  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ , comprendendo 0,1% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2,0% em peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 0,9% em peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e

ZRP - 5, em que  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ , comprendendo 0,05% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  e 4,0% em peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

#### Exemplo 11

6,3 kg de haloisita foram adicionados a 25,0 kg de água descalcificada e suspensos. 4,0 kg de pseudoboehmita foram adicionados, ajustando-se o pH da mesma a 2 com ácido clorídrico, agitação uniforme e envelhecido em repouso a 70°C durante 1 hora. Então, 1,4 kg de alumina sol (a proporção em peso do óxido inorgânico termotolerante (ou precursor do mesmo) adicionado antes e depois do envelhecimento é de 1:0,12), depois

25 de agitação uniforme, 7,7 kg de suspensão obtida pela suspensão de uma mistura de 0,6 kg (em base seca) de zeólita beta modificada B1, 0,6 kg (em base seca) de zeólita - Y DASY 2.0 ultra estável e 1,5 kg (em base seca) de zeólita ZSP - 2 que tem uma estrutura MFI com água foram adicionados e agitados uniformemente para fornecer uma suspensão com um teor de sólido de 22,5% em peso. A suspensão resultante foi seca por pulverização e

30 moldada em partículas com diâmetro de 20 - 150  $\mu\text{m}$  a 250 °C. Então as partículas obtidas foram calcinadas a 550°C durante 2 horas, para fornecer o

catalisador C1. A composição de C1 é apresentada na Tabela 1.

Exemplo 12

O catalisador C2 foi preparado de acordo com o processo no Exemplo 11, exceto pela substituição de uma zeólita beta B1 pela zeólita beta modificada B2 na mesma quantidade. A composição de C2 é apresentada na Tabela 1.

Exemplo 13

Catalisador C3 foi preparado de acordo com o processo no Exemplo 11, exceto pela substituição de uma zeólita beta B1 pela zeólita beta modificada B4 na mesma quantidade. A composição de C3 é apresentada na Tabela 1.

Exemplo 14

Catalisador C4 foi preparado de acordo com o processo no Exemplo 11, exceto pela substituição de uma zeólita beta B1 pela zeólita beta modificada B10 na mesma quantidade. A composição de C4 é apresentada na Tabela 1.

Exemplo Comparativo 1

Este Exemplo Comparativo descreve os catalisadores de referência que contêm zeólita beta que não é modificada com fósforo e o metal de transição e o processo de preparação dos mesmos.

O catalisador de referência CB1 foi preparado de acordo com o processo no Exemplo 11, exceto pelo fato de que substitui uma zeólita beta B1 com uma zeólita beta (a mesma do Exemplo 1) que não é modificada com fósforo e o metal de transição. A composição de CB1 é apresentada na Tabela 1.

Exemplo Comparativo 2

Este Exemplo Comparativo descreve os catalisadores de referência que não contêm zeólita beta e o processo de preparação dos mesmos.

Foi preparado o catalisador de referência CB2 de acordo com o processo no Exemplo 11, exceto pelo fato de que não foi adicionada zeólita beta e a zeólita - Y DASY 2.0 ultra estável estava em uma quantidade de 1,2 kg (em base seca). A composição de CB2 é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1

Nº do Exemplo	Exemplo 11	Exemplo 12	Exemplo 13	Exemplo 14	Exemplo Comparativo 1	Exemplo Comparativo 2
Tipos de zeótila beta modificada	B1	B2	B4	B10	não modificada	-
Elementos modificadores e teores dos mesmos, % em peso	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 4,0 CuO, 1,0	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 6,9 CuO, 3,5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 4,1 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 4,1 CuO, 1,0 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,0	-	-
Catalisador	C1	C2	C3	C4	CB1	CB2
Composição do catalisador, % em peso						
Halosita	45	45	45	45	45	45
Óxido inorgânico termo-tolerante	28	28	28	28	28	28
DASY 2.0	6	6	6	6	6	12
ZSP - 2	15	15	15	15	15	15
Zeótila beta modificada	6	6	6	6	6	-

Exemplo 15

4,0 kg de pseudoboehmita foram adicionados a 12,5 kg de água descationizada, ajustando-se o pH da mesma até 2 com ácido nítrico, agitados uniformemente e envelhecidos a 50°C durante 5 horas para fornecer um

5 produto envelhecido.

2,3 kg de alumina sol (a proporção em peso do óxido inorgânico termotolerante (ou precursor do mesmo) adicionados antes e depois do envelhecimento é de 1:0,2) foram adicionados a 2,5 kg de água descationizada. Foram adicionados, 4,0 kg de caulim, suspensos e agitados uniformemente. Então, o produto envelhecido acima e 11,4 kg de suspensão obtida por suspensão de uma mistura de 0,5 kg (em base seca) de zeólita beta modificada B3, 2,5 kg (em base seca) de zeólita - Y USY ultra estável e 1,0 kg (em base seca) de uma zeólita ZRP - 1 que tem uma estrutura MFI com a água descationizada foram adicionados e agitados uniformemente para fornecer uma suspensão com um teor de sólidos de 27,2% em peso. A suspensão resultante foi seca em spray e moldada em partículas com diâmetro de 20 - 150  $\mu\text{m}$  a 220°C. Então as partículas obtidas foram calcinadas a 520°C durante 4 horas, para fornecer catalisador C5. A composição de C5 é apresentada na Tabela 2.

20 Exemplo 16

3,9 kg de caulim e 1,1 kg de montmorilonita foram adicionados a 18,0 kg de água cationizada e suspensos. 4,0 kg de pseudoboehmita (os precursores do óxido inorgânico termotolerante foram adicionados antes do envelhecimento) foram adicionados, ajustando o pH da mesma a 3 com ácido clorídrico, uniformemente agitados e envelhecidos em repouso a 60°C durante 2 horas. Então, 10,0 kg de suspensão obtidos por suspensão de uma mistura de 2,0 kg (em base seca) de zeólita beta modificada B5 que contém fósforo e o metal de transição Co, foi adicionado 0,5 kg (em base seca) de zeólita - Y REHY e 1,0 kg (em base seca) de uma zeólita ZRP - 1 que tem uma estrutura MFI com água e agitado uniformemente para fornecer uma suspensão com um teor de sólidos de 27,0% em peso. A suspensão resultante foi seca em spray e moldada em partículas com diâmetro de

20 - 150  $\mu\text{m}$  a 280°C. Então as partículas obtidas foram calcinadas a 580°C durante 2,5 horas, para fornecer o catalisador C6. A composição de C6 é apresentada na Tabela 2.

#### Exemplo 17

5           4,2 kg de haloisita foram adicionados a 17,8 kg de água descalcionizada e suspensos. Foram adicionados 4,0 kg de pseudoboehmita, ajustando o pH do mesmo até 3,5 com ácido clorídrico, agitados uniformemente e envelhecido em repouso a 75°C durante 0,5 hora. Foram adicionados 2,3 kg de alumina sol (a proporção em peso do óxido inorgânico termotolerante 10 (ou precursor do mesmo) adicionados antes e depois do envelhecimento de 1:0,2), uniformemente atitados. Então 11,4 kg de suspensão obtida por suspensão de uma mistura de 1,0 kg (em base seca) de zeólita beta modificada B6 que contém fósforo e o metal de transição Ni, 1,0 kg (em base seca) de zeólita - Y DASY 0,0 ultra estável e foram adicionados 2,0 kg (em base seca) 15 de uma zeólita ZSP - 1 que tem uma estrutura MFI com água e agitados uniformemente para fornecer uma suspensão com um teor de sólidos de 25,2% em peso. A suspensão resultante foi seca em spray e moldada em partículas com diâmetro de 20 - 150  $\mu\text{m}$  a 250°C. Então as partículas obtidas foram calcinadas a 600°C durante 1 hora, para fornecer o catalisador C7. A composição de C7 é apresentada na Tabela 2.

#### Exemplo 18

20,0 kg de haloisita foram adicionados a 20,0 kg de água descalcionizada e suspensos. Foram adicionados 4,0 kg de pseudoboehmita, ajustando o pH a 3,5 com ácido clorídrico, uniformemente agitados e envelhecidos em repouso a 75 °C durante 0,5 hora. Foram adicionados 2,3 kg de alumina sol (a proporção em peso do óxido inorgânico termotolerante (ou precursor do mesmo) adicionados antes e depois do envelhecimento é 1:0,2), 25 agitados uniformemente. Então 10,0 g de suspensão obtida por suspensão de uma mistura de 0,2 kg (na base seca) de zeólita beta B7 modificada que contém fósforo e o metal de transição Mn, 0,8 kg (na base seca) de zeólita ultra estável - Y DASY 2.0 e 2,5 kg (na base seca) da zeólita ZSP - 1 que 30 tem uma estrutura MFI com água foram adicionados uniformemente para

fornecer uma suspensão com um teor de sólidos de 24,3% em peso. A suspensão resultante foi seca em spray e moldada em partículas com diâmetro de 20 - 150  $\mu\text{m}$  a 250°C. Então as partículas obtidas foram calcinadas a 600°C durante 1 hora, para fornecer o catalisador C8. A composição de C8 é 5 apresentada na Tabela 2.

**Exemplo 19**

3,5 kg de haloisita foram adicionados a 15,6 kg de água descantionizada e suspensas. Foram adicionados 4,0 kg de pseudoböhmita, ajustando o pH do mesmo a 4 com ácido clorídrico, uniformemente agitado e 10 envelhecido em repouso a 60°C durante 1 hora. Foram adicionados uniformemente e agitados 4,7 kg de alumina sol (a proporção em peso do óxido inorgânico termotolerante (ou precursor do mesmo) adicionados antes e depois do envelhecimento é de 1:0,4). Então, foram adicionados uniformemente e agitados 11,4 kg de suspensão obtida por suspensão de uma mistura de 0,5 kg (em base seca) de zeólita beta modificada B8, 0,5 kg (em base seca) de zeólita - Y DASY 6,0 ultra estável e 3,0 kg (em base seca) da zeólita ZRP - 5 que tem uma estrutura MFI com água para fornecer uma suspensão com um teor de sólidos de 25,5% em peso. A suspensão resultante foi seca em spray e moldada em partículas com diâmetro de 20 - 150 15  $\mu\text{m}$  a 220°C. Então as partículas obtidas foram calcinadas a 550°C durante 2 horas, para fornecer o catalisador C9. A composição de C9 é apresentada na Tabela 2.

**Exemplo 20**

3,2 kg de haloisita foram adicionados a 12,0 kg de água descantionizada para ser suspensa. O pH da suspensão foi ajustado a 3 com ácido clorídrico, uniformemente agitada e envelhecida em repouso a 55°C durante 6 horas. Foram adicionados e uniformemente agitados, 21,9 kg de sílica sol e 2,3 kg de alumina sol (a proporção em peso do óxido inorgânico termotolerante (ou precursor do mesmo) adicionados antes e depois do 20 envelhecimento é de 1:2). Então, foram adicionados e uniformemente agitados, 11,4 kg da suspensão obtida por suspensão em uma mistura de 1,0 kg (em base seca) de zeólita beta modificada B9, 3,0 kg (em base seca) de

uma zeólita ZRP - 5 que tem uma estrutura MFI com água para fornecer uma suspensão com um teor de sólidos de 19,7% em peso. A suspensão resultante foi seca em spray e moldada em partículas com diâmetro de 20 - 150  $\mu\text{m}$  at 250°C. Então as partículas obtidas foram calcinadas a 550°C 5 durante 2 horas, para fornecer o catalisador C10. A composição de C10 é apresentada na Tabela 2.

**Tabela 2**

Nº do Exemplo	Exemplo 15	Exemplo 16	Exemplo 17	Exemplo 18	Exemplo 19	Exemplo 20
Catalisador	C5	C6	C7	C8	C9	C10
<b>Argila:</b>						
	caulim	caulim + mont- morillonita	halosita	halosita	halosita	-
Teor, % em peso	30	40	30	35	25	"
<b>Oxido inorgânico termotolerante:</b>						
	alumina	alumina	alumina	alumina	alumina	alumina + silício
Teor, % em peso	30	25	30	30	35	60
<b>Zéólita de poro grande:</b>						
	USY	REHY	DASY 0,0	DASY 2,0	DASY 6,0	-
Teor, % em peso	25	5	10	8	5	-
<b>Zéólita que tem uma estrutura MF:</b>						
	ZRP - 1	ZRP - 1	ZSP - 1	ZSP - 1	ZRP - 5	ZRP - 5
Teor, % em peso	10	10	20	25	30	30
<b>Zéólita beta:</b>						
	B3	B5	B6	B7	B8	B9
Teor, % em peso	5	20	10	2	5	10
Tipos de Elementos modificadores e teores dos mesmos, % em peso de	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 2,5 CuO, 2,1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 5,4 Ca <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 9,6	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 4,3 NiO, 1,8	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 3,8 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 6,4	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 1,5 ZnO, 1,6	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 4,1 SnO <sub>2</sub> , 1,7

### Exemplos 21 - 24

Os Exemplos 21 - 24 são usados para esclarecer o desempenho catalítico do catalisador para conversão de hidrocarboneto fornecido na presente invenção.

Os catalisadores de C1-C4 foram envelhecidos com 100% de vapor d'água a 800°C durante 14 horas. Foi usado 1 pequeno reator de leito fluidizado fixo e 180 g do catalisador foram alimentados para o reator. Os catalisadores envelhecidos são respectivamente avaliados por introdução da mistura de gasóleo a vácuo e vapor d'água (em que a quantidade de vapor d'água era de 25% em peso do gasóleo a vácuo) sob as condições da temperatura da reação de 560°C, uma proporção de catalisador para óleo de 10 e uma velocidade espacial horária em peso de 4 h<sup>-1</sup>. As propriedades do gasóleo a vácuo são apresentadas na Tabela 3, os resultados de avaliação são apresentados na Tabela 4.

### Exemplos Comparativos 3 - 4

Os Exemplos Comparativos 3 - 4 são usados para ilustrar o desempenho catalítico dos catalisadores de referência.

Os catalisadores de referência CB1 e CB2 são avaliados usando-se o mesmo óleo de alimentação de acordo com o processo no Exemplo 21 e os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 3

Óleo de alimentação	Gasóleo a vácuo	Resíduo atmosférico
Densidade (20°C), g/cm <sup>3</sup>	0,8764	0,8906
Viscosidade (80°C), mm <sup>2</sup> /s	12,06	24,84
Asfalteno, % em peso	-	0,8
Resíduo de carbono de Conradson, % em peso	0,93	4,3
Faixa de destilação, °C		
IBP	246	282
10% em volume	430	370
30% em volume	482	482
50% em volume	519	553
70% em volume	573 (75,2% em volume)	-
90% em volume	-	-
FBP	-	-

Tabela 4

Exemplo Nº	Exemplo 21	Exemplo 22	Exemplo 23	Exemplo 24	Exemplo Comparativo 3	Exemplo Comparativo 4
Catalisador	C1	C2	C3	C4	CB1	CB2
Conversão	90,2	90,0	90,4	90,7	88,7	88,1
Distribuição do produto, % em peso						
Gás seco	10,0	10,5	10,1	10,1	9,1	8,6
LPG	45,4	44,6	45,8	46,1	44,0	43,6
Gasolina	22,4	22,3	22,2	21,7	23,9	24,7
Diesel	5,5	5,6	5,4	5,3	5,9	6,2
Óleo pesado	4,3	4,4	4,2	4,0	5,4	5,7
Coque	12,4	12,6	12,3	12,8	11,7	11,2
em que	Etileno	5,2	5,3	5,5	5,4	5,1
	Propeno	18,5	18,3	18,8	19,1	18,0
	Butileno	12,8	12,7	12,9	12,8	12,2
						11,9

Os resultados na Tabela 4 demonstraram que, comparado com o catalisador de referência CB1 envelhecido nas mesmas condições e tendo o mesmo teor de zeólita em que a zeólita beta não foi modificada, o catalisador para conversão de hidrocarboneto da presente invenção aumentava a 5 capacidade de craqueamento de óleos pesados, de 1,3 - 2%; o rendimento de LPG, de 0,6 - 2,1%; o rendimento das olefinas leves ( $C_2^= + C_3^= + C_4^=$ ) de 1 - 2%; comparado com o catalisador de referência CB2 que não contém zeólita beta, o catalisador para conversão de hidrocarboneto da presente 10 invenção aumentou a capacidade do craqueamento de óleos pesados de 1,9 - 2,6%; o rendimento de LPG de 1,0 - 2,5%; o rendimento das olefinas leves ( $C_2^= + C_3^= + C_4^=$ ) de 1,8 - 2,8%.

#### Exemplos 25 - 30

Os Exemplos 25 - 30 são usados para ilustrar o desempenho catalítico do catalisador para a conversão de hidrocarbonetos fornecida na 15 presente invenção sob diferentes condições da reação.

Os catalisadores de C5-C10 foram envelhecidos com 100% de vapor d'água a 800°C durante 17 horas. Foi usado um pequeno reator de leito fluidizado e 180 g do catalisador foram alimentados ao reator. Os catalisadores envelhecidos foram respectivamente avaliados por introdução do 20 resíduo atmosférico. As propriedades do resíduo atmosférico são apresentadas na Tabela 3 e as condições da reação e a distribuição do produto é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5

Nº do Exemplo	Exemplo 25	Exemplo 26	Exemplo 27	Exemplo 28	Exemplo 29	Exemplo 30
Catalisador	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Temperatura da reação, °C	520	520	560	580	620	620
Proporção em peso de catalisador/óleo	10	10	10	10	10	10
Velocidade espacial horária em peso, 4 h <sup>-1</sup>	10	10	15	15	20	20
Por cento em peso de vapor d'água no resíduo atmosférico, % em peso	12,5	12,5	25	25	37,5	37,5
Conversão	79,5	78,9	85,6	83,4	86,5	86,6
Distribuição do produto, % em peso						
Gás seco	5,6	5,5	10,3	9,8	12,7	12,6
LPG	21,9	21,8	39,8	40,7	43,2	42,5
Gasolina	43,4	43,1	23,3	22,4	18,3	18,1
Diesel	14,0	14,1	9,9	10,3	8,6	8,6
Óleo pesado	6,5	7,0	4,5	6,3	4,9	4,8
Coque	8,6	8,5	12,2	10,5	12,3	13,4
em que	Etileno	1,5	1,4	5,2	5,1	6,8
	Propileno	6,5	6,7	13,5	16,7	21,6
	Butileno	6,2	7,0	12,8	12,5	14,3
						14,6

## REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador para conversão de hidrocarboneto, que compreende, baseado no peso total do catalisador, 1-60% em peso de uma mistura de zeólitas, 5-99% em peso de um óxido inorgânico termotolerante e 0-70% em peso de argila, em que a dita mistura de zeólitas, compreende, baseada no peso total da dita mistura de zeólitas, 1-75% em peso de uma zeólita beta modificada com fósforo e um metal de transição M, 25-99% em peso de uma zeólita que tem uma estrutura MFI e 0-74% em peso de uma zeólita de poro grande,  
10 em que a fórmula química anidra da zeólita beta modificada com fósforo e o metal de transição M está representada na percentagem em massa dos óxidos como (0 - 0,3)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot (0,5-10) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,3-10) \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0,7-15) \text{M}_x\text{O}_y \cdot (64-97) \text{SiO}_2$ ,  
em que o metal de transição M é um ou mais selecionado do  
15 grupo que consiste em Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn e Sn; x representa o número atômico do metal de transição M e y representa um número necessário para satisfazer o estado de oxidação do metal de transição M.
2. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende, baseado no peso total do catalisador, 10-50% em peso da mistura de zeólitas, 10-70% em peso do óxido inorgânico termotolerante e 0-60% em peso da argila.
3. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fórmula química anidra da zeólita beta modificada com fósforo e o metal de transição M está representada na percentagem em massa dos óxidos como (0-0,2)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-9) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,5-7) \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0,9-10) \text{M}_x\text{O}_y \cdot (75-95) \text{SiO}_2$ .
4. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a fórmula química anidra da zeólita beta modificada com fósforo e o metal de transição M está representada como: (0-0,2)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-9) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-5) \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (1-3) \text{M}_x\text{O}_y \cdot (82-95) \text{SiO}_2$ .
5. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com

a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito metal de transição M é um ou mais selecionado do grupo que consiste em Fe, Co, Ni e Cu.

6. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o dito metal de transição M 5 é selecionado do grupo que consiste em Fe e/ou Cu.

7. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a zeólita que tem uma estrutura MFI é uma ou mais selecionada do grupo que consiste em zeólitas ZSM-5 e zeólitas ZRP.

10 8. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a zeólita que tem uma estrutura MFI é uma ou mais selecionada do grupo que consiste em zeólitas ZRP que contêm terra rara, zeólitas ZRP que contêm fósforo, zeólitas ZRP que contêm fósforo e terra rara, zeólitas ZRP que contêm fósforo e metal 15 alcalino-terroso e zeólitas ZRP que contêm fósforo e um metal de transição.

9. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a zeólita de poro é uma ou mais selecionada do grupo que consiste em faujasita, zeólita L, zeólita beta, zeólita  $\Omega$ , mordenita e zeólita ZSM-18.

20 10. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a zeólita de poro grande é uma ou mais selecionada do grupo que consiste em Zeólita do tipo Y, Zeólita do tipo Y que contêm fósforo e/ou terra rara, Zeólita do tipo Y ultra estável e Zeólita do tipo Y ultra estável que contêm fósforo e/ou terra rara.

25 11. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a argila é uma ou mais selecionada do grupo que consiste em caulim, haloisita, montmorilonita, diatomita, endelita, saponita, rectorita, sepiolita, atapulgita, hidrotalcita e bentonita.

30 12. Catalisador para conversão de hidrocarboneto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a argila é uma ou mais selecionada do grupo que consiste em caulim, haloisita e montmorilonita.

## RESUMO

Patente de Invenção: **"CATALISADOR PARA CONVERSÃO DE HIDROCARBONETO"**.

A presente invenção refere-se a um catalisador para conversão de hidrocarboneto, que compreende, baseado no peso total do catalisador, 5 1-60% em peso de uma mistura de zeólicas, 5-99% em peso de um óxido inorgânico termotolerante e 0-70% em peso de argila, em que a dita mistura de zeólicas, baseada no peso total da dita mistura de zeólicas, 1-75% em peso de uma zeólita beta modificada com fósforo e um metal de transição M, 10 25-99% em peso de uma zeólita que tem uma estrutura MFI e 0-74% em peso de uma zeólita de poro grande,

em que a fórmula química anidra da zeólita beta modificada com fósforo e o metal de transição M está representada na percentagem em massa dos óxidos como (0 - 0,3)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot (0,5-10) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,3-10) \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0,7-15)$  15  $\text{M}_x\text{O}_y \cdot (64-97) \text{SiO}_2$ ,

no qual o metal de transição M é um ou mais selecionado do grupo que consiste em Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Zn e Sn; x representa o número atômico do metal de transição M e y representa um número necessário para satisfazer o estado de oxidação do metal de transição M.

20 Os catalisadores fornecidos na presente invenção têm maior capacidade de converter hidrocarbonetos do petróleo e rendimentos mais altos para olefinas leves, particularmente para propileno. Os catalisadores podem ser usados para produzir seletivamente as olefinas leves.