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

(11) **PI 0510432-7 B1**

(22) Data do Depósito: 19/04/2005

(45) Data de Concessão: 21/06/2016

(54) Título: CATALISADOR, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DO MESMO E PROCESSO PARA FAZER REAGIR QUIMICAMENTE E CATALITICAMENTE UMA ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

(51) Int.Cl.: B01J 29/40; B01J 21/04; B01J 37/00; C10G 11/05; B01J 29/06

(30) Prioridade Unionista: 29/03/2005 US 11/093,256, 29/04/2004 US 60/566,452

(73) Titular(es): ENGELHARD CORPORATION

(72) Inventor(es): GARY M. SMITH, BARRY K. SPERONELLO

CATALISADOR, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DO MESMO E PROCESSO PARA FAZER REAGIR QUIMICAMENTE E CATALITICAMENTE UMA ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

Campo da Invenção

Refere-se a presente invenção a microesferas que contêm ZSM-5 aperfeiçoadas, produzidas por secagem por pulverização de pastas fluidas de caulim que contêm ZSM-5 e calcinando o produto para formar microesferas resistentes ao atrito.

Antecedentes da Invenção

É amplamente conhecido que o caulim pode ser formado em partículas, individualmente ou com outros ingredientes, tais como partículas de crivo molecular zeolítico, para formar corpos coerentes tais como microesferas que, quando calcinadas, são ainda endurecidas. Por exemplo, microesferas essencialmente cataliticamente inertes adaptadas para serem usadas em um processo de vaporização seletivo ou para serem misturadas com partículas de zeólito ativo são produzidas mediante secagem por pulverização de uma pasta fluida de caulim hídrico (não calcinado), calcinando áridas as microesferas resultantes. Vide a patente U.S. N° 4.781.818, Reagan *et al*. Microesferas que consistem de caulim calcinado e impregnadas com metal precioso têm sido comercialmente usadas para promover combustão de CO em unidades de craqueamento catalítico fluido. Vide a patente U.S. N° 4.171.286, Dight, *et al*. Em alguns casos, as partículas promotoras são pré-misturadas com

partículas que contêm um componente catalisador de craqueamento ativo (usualmente zeólito Y). Em outras aplicações, as partículas promotoras são introduzidas a um nível adequado dentro do regenerador de uma unidade de FCC, separadamente das partículas de catalisador de craqueamento. Ainda um outro uso de microesferas compostas de caulim calcinado é como um reagente com solução de silicato cáustico ou de sódio para formar catalisador de craqueamento zeolítico pelas chamadas vias *in situ*. Vide, por exemplo, a patente U.S. N° 4.493.902, Brown, *et al*. Muitos catalisadores de craqueamento são preparados por meio da mistura de uma pasta fluida de cristais previamente formados de zeólito Y em uma forma permutadora de íons apropriada com sol de sílica ou sol de sílica alumina e caulim, seguida por secagem por pulverização. As microesferas de argila calcinada, secadas por pulverização, também podem ser usadas como um aditivo de fluidificação em unidades de FCC.

Na realização de vários processos em que uma pasta fluida aquosa de caulim é secada por pulverização, é convencional dispersar o caulim na pasta fluida antes da secagem por pulverização para permitir a formação de pastas fluidas de altos teores de sólidos que são suficientemente fluidas para serem secadas por pulverização. Altos teores de sólidos são preferidos por razões econômicas. Também, altos teores de sólidos conduzem à formação de partículas mais fortemente aglu-

tinadas. Para se dispersar caulim em água, utilizam-se dispersantes de argila aniônicos convencionais tais como sais de fosfato condensado de sódio, silicatos de sódio, cinza de soda, poliacrilato de sódio e as suas misturas. Tipicamente, o pH das pastas fluidas de caulim dispersadas concentradas varia de suavemente alcalino ao neutro, por exemplo, 6,0 a 8,0, em que o pH 7 é ótimo.

Em muitos processos catalíticos, tais como os processos de FCC, as partículas devem ser resistentes ao atrito bem como suficientemente porosas. De uma maneira geral, uma destas qualidades é conseguida às custas da outra. Por exemplo, quando uma partícula de determinada composição química é formulada para ser altamente porosa, a dureza usualmente diminui.

A patente U.S. N° 5.190.902, Demmel, utiliza a adição de ácido fosfórico (ou outros compostos de fosfato) com caulim em um processo de secagem por pulverização para produzir microesferas secadas por pulverização as quais são então calcinadas. Em algumas formulações partículas de zeólito estão presentes na alimentação de secador por pulverização. O processo é realizado em uma de duas maneiras. Em uma, a pasta fluida de partículas de argila é levada a um baixo pH, por exemplo, 1,0 a 3,0 antes de ser misturada com uma fonte de fósforo, seguida por secagem por pulverização. Na outra, a pasta fluida é levada a um alto nível de pH (por exemplo, 14,0 a 10,0) antes de ser misturada com

composto que contém fosfato. De acordo com os ensinamentos desta patente, o uso destas faixas de pH é necessário para a produção de partículas com resistência ao atrito superior. Um problema significativo com estas abordagens da técnica anterior para produzir microesferas de argila calcinada é que nenhuma faixa de pH é a faixa de pH suavemente alcalino a neutro sob a qual as pastas fluidas de caulim concentradas são fluidas e tratáveis para a secagem por pulverização comercial utilizando-se pastas fluidas sólidas. Desta maneira, a concessionária da patente de invenção diluiu a pasta fluida de 70% de sólidos original para 40% antes da ajustagem do pH aparentemente porque a viscosidade aumenta, o que indica a formação do aglutinante de fosfato de alumínio.

De uma forma assemelhada, a patente U.S. N° 5.231.064 e a patente U.S. N° 5.348.643, as duas concedidas a Absil, *et al.*, descrevem a formação de um catalisador de craqueamento pela secagem por pulverização de uma pasta fluida de zeólito com uma pasta fluida de argila tratada com uma fonte de fósforo sob um pH menor do que 3. Água suficiente é adicionada para levar as pastas fluidas combinadas a um baixo teor de sólidos de cerca de 25%.

O uso de fosfatos de alumínio como um agente aglutinante e de endurecimento é bastante conhecido na indústria de cerâmica (F. J. Gonzalez e J. W. Halloran, Ceram. Bull 59(7), 727 (1980)). Isto usual-

mente envolve a adição de alumina à mistura cerâmica, seguida por tratamento com ácido fosfórico, cura e queima. De forma assemelhada, o endurecimento de massas aluminosas tais como aquelas compostos de bauxita ou caulim pela incorporação de ácido fosfórico seguida por tratamento a quente também é conhecido. O produto deste tratamento é aparentemente um fosfato de alumínio que pode agir como um aglutinante. Um fosfato de alumínio formado pela interação de uma solução de ácido fosfórico com uma solução de sal de alumínio tem sido utilizada para aglutinar zeólito e argila em uma composição catalítica de craqueamento (patente U.S. N° 5.194.412).

A patente U.S. N° 5.521.133 cedida em comum expõe a formação de microesferas porosas aperfeiçoadas com base em caulim calcinado secado por pulverização. O ácido fosfórico e caulim são bombeados em correntes separadas para um misturador estático que fica disposto adjacente ao atomizador de um secador por pulverização. O ácido fosfórico é injetado em uma pasta fluida de caulim de alto teor de sólidos dispersados e a pasta fluida é virtualmente atomizada instantaneamente em gotículas em um secador por pulverização. O termo "virtualmente instantaneamente" conforme utilizado neste contexto refere-se a um tempo menor do que cerca de 20 segundos, preferentemente menor do que cerca de 10 segundos. Esta técnica de secagem por pulverização elimina a indesejável floculação e aglomeração de cau-

lim antes da secagem por pulverização.

A floculação e aglomeração de caulim antes da secagem por pulverização resultariam em agregados de partículas de argila relativamente grandes na alimentação da secagem por pulverização. A presença destes aglomerados grandes provoca um acondicionamento deficiente e desuniforme das partículas de caulim nas microesferas resultantes do processo de secagem por pulverização. Acondicionamento deficiente e desuniforme das partículas de caulim em microesferas conduzem a aglutinação interpartículas insuficiente das partículas dentro das microesferas. Isto resulta em propriedades físicas deficientes, incluindo resistência ao atrito deficiente.

Em contraste, o processo da U.S. 5.521.133 proporciona microesferas que são dotadas de boa aglutinação interpartículas de caulim e excelentes propriedades físicas e químicas. Por exemplo, as microesferas produzidas pelo processo patenteado são dotadas de alta resistência ao atrito. Além disso, as microesferas retêm porosidade mais alta do que as microesferas provenientes do mesmo caulim que são secagem por pulverização sem aglutinante de ácido fosfórico e são calcinadas para a mesma temperatura. Este aumento de porosidade conjugado com resistência ao atrito mais alta é surpreendente uma vez que, de uma maneira geral, um aumento na porosidade conduz a uma diminuição na resistência ao atrito. A porosidade suficiente também é importante

porque as propriedades físicas das microesferas deverão ser compatíveis com aquelas das microesferas que contêm o componente catalítico zeolítico ativo, isto é, densidades muito baixas ou muito altas são indesejáveis.

As microesferas preparadas pela utilização dos princípios da U.S. 5.521.133 têm várias aplicações em FCC incluindo: componente de craqueamento ativo (pela adição de zeólito à pasta fluida de argila); microesferas (com ou sem componentes adicionados, tais como MgO) que preferencialmente reagem com vanádio contaminante; microesferas para crescimento de zeólito *in situ* (vide, por exemplo, a patente U.S. N° 4.493.902, Brown *et al.*); fluidificação de suporte aditivo e catalítico para um aditivo de combustão de monóxido de carbono.

Um aditivo de FCC que contém caulim e 10-25%, em peso, de ZSM-5 foi utilizado para aperfeiçoar a octanagem de gasolina e para intensificar o rendimento de LPG. Para aumentar ainda mais o LPG enquanto se reduz ao mínimo a perda de atividade unitária devido a diluição, são requeridos aditivos com níveis de ZSM-5 maiores do que 25%. Infelizmente, em aditivos de microesferas que contêm níveis de ZSM-5 maiores do que 25%, a resistência ao atrito das microesferas torna-se um ponto controverso. Um objetivo da presente invenção é o de produzir um aditivo de FCC que contém pelo menos 40%, em peso, de ZSM-5 com a resistência ao atrito e com uma atividade similar ou melhor, em comparação com o ZSM-5 por unidade, do que o aditivo que contém 25% de

ZSM-5 ou menos.

W.R. Grace tem um pedido de patente U.S. publicado, U.S. 2003/0047487, para produzir aditivos que contêm 40-80% de ZSM-5 com boa resistência ao atrito. Tal como descrito no mesmo, a quantidade de alumina adicionada na formulação de microesferas precisa ser menor do que 10% e a alumina total (adicionada mais alumina na argila e zeólito) é menor do que 30%. A alumina adicionada tem uma área de superfície BET maior do que 50 m^2/g, preferentemente maior do que 140 m^2/g. No seu processo, argila, zeólito, alumina, e aglutinantes, tais como ácido fosfórico e cloroidrol de alumínio são misturados entre si para formarem uma pasta fluida uniforme antes da secagem por pulverização.

Os inventores da presente invenção descobriram que quando pelo menos uma parte da microesfera contém partículas de espécies não reativas de baixa área de superfície, alta densidade, microesferas que contêm 30% ou mais de ZSM-5 possuem alta atividade por ZSM-5 unitária e resistência ao atrito superior, em comparação com as microesferas sem essas espécies não reativas de baixa área de superfície.

Sumário da Invenção

De acordo com esta invenção, um aditivo de FCC que contém pelo menos 30% de ZSM-5 e que é dotado de boa resistência ao atrito é proporcionado pelo aperfeiçoamento do processo tal como exposto na U.S. 5.521.133 cedida em comum. De acordo com o processo da

presente invenção, uma pasta fluida de caulim de alto teor de sólidos é misturada com uma pasta fluida que contém ZSM-5 e uma alumina de baixa área de superfície ou material inorgânico não reativo de alta densidade assemelhado. A pasta fluida e o ácido fosfórico misturados são bombeados em correntes separadas para uma mistura estática adjacente ao atomizador de um secador por pulverização. Desta maneira, o ácido fosfórico é injetado na pasta fluida de caulim misturado de alto teor de sólidos dispersados e a pasta fluida injetada com ácido é atomizada em gotículas em um secador por pulverização. O processo proporciona microesferas que são dotadas de boa aglutinação interpartículas de caulim e excelentes propriedades físicas e químicas. Além disso, as microesferas podem conter pelo menos 30%, em peso de ZSM-5 e, devido à adição da alumina não reativa ou outro material inorgânico não reativo de alta densidade, são dotadas de alta resistência ao atrito.

Concretizações Preferidas

Os catalisadores de FCC são muitas vezes misturas de microesferas que contêm um componente cataliticamente ativo (microesferas que contêm zeólito Y) e aditivos (microesferas compostas de caulim altamente calcinado com e sem zeólito de baixa área de superfície). Durante o processo de craqueamento de fluido, os componentes de catalisador atritam formando finos. Muito embora a formação de finos de uma maneira geral seja considerada indesejável, a formação de partículas

menores do que 2,6 micrômetros (microfinos) é considerada particularmente indesejável uma vez que estes podem conduzir a problemas operacionais em algumas unidades de FCC, enquanto os finos menores do que 2 micrômetros podem ser importantes agentes de contribuição para problemas de opacidade de chaminé.

As partículas de catalisador, tanto ativas quanto inativas, atritam entre si. Entretanto, a produção de microfinos proveniente de aditivos insuficientemente aglutinados pode ser significativamente mais séria (2 a 5 vezes) do que aquela proveniente dos componentes ativos.

A resistência ao atrito de um catalisador ou aditivo de FCC pode ser avaliada por um teste de laboratório (por vezes chamado de teste de atrito de Roller) descrito na U.S. 5.082.814, cujo inteiro teor fica incorporado neste contexto por referência. O valor preferido para um aditivo de catalisador de FCC é menor do que 15% de geração de finos.

Na prática desta invenção, os sólidos da pasta fluida de caulim deverão ser mantidos acima de 50% (peso) para assegurar que o processo seja econômico. Da mesma forma, secagem de baixo teor de sólidos resulta em um aumento na porosidade que pode prejudicar a resistência ao atrito do produto final. Qualquer dispersante poderá ser utilizado a partir do momento em que o caulim seja fluido (suscetível de ser bombeado). Misturas de cinza de soda e poliacrilato de sódio em

várias proporções, por exemplo, 20:80 até 80:20 (base em peso) são preferidas. Proporcionam-se teores de sólidos de caulim e peso de pasta fluida de forma a renderem um teor de caulim hidratado na microesfera formada variável entre cerca de 15 até cerca de 50%, em peso, mais tipicamente, 25 a 40%, em peso.

O zeólito catalítico ativo, tal como o ZSM-5, poderá ser incorporado na pasta fluida de caulim ao misturar-se com a mesma uma pasta fluida aquosa do catalisador de zeólito. Muito embora se dê preferência ao ZSM-5, conhecem-se outros zeólitos seletivos de forma conhecida os quais são de utilidade para FCC e são caracterizados por uma dimensão de poro intermediária (por exemplo, uma dimensão de poro de cerca de 4 até cerca de 7 angstroms). Além do ZSM-5, também pode ser usado o ZSM-11. Os métodos adequados para se prepararem catalisadores de zeólito ZSM de poro intermediário são amplamente conhecidos na técnica. O catalisador ZSM-5 é preferentemente preparado em uma pasta fluida aquosa que contém de 10-140%, em peso, de sólidos. ZSM-5 suficiente é proporcionado para produzir uma microesfera que contém pelo menos 30%, em peso, do componente ativo catalítico. São preferidas quantidades de pelo menos 40%, em peso.

Antes de se misturar a pasta fluida de ZSM-5 com a pasta fluida de caulim, prefere-se adicionar alumina ou outros componentes inorgânicos na pasta fluida catalítica. A alumina ou componentes orgânicos

assemelhados podem ser caracterizados como componentes inativos e têm uma área de superfície BET baixa e alta densidade. Tipicamente, a alumina ou componente inorgânico que é adicionado à pasta fluida catalítica será dotada de uma área de superfície BET menor do que 50 m^2/g e uma densidade maior do que 2,8g/cm^3. Preferentemente, o componente não reativo de alta densidade será dotado de uma área de superfície BET menor do que 25 m^2/g e uma densidade maior do que 3,0 g/cm^3. Com maior preferência, o componente não reativo de alta densidade será dotado de uma área de superfície BET menor do que 25 m^2/g e uma densidade maior do que 3,5 g/cm^3. Por densidade entende-se a densidade de sólido ou cristal do material sólido excluindo poros tendo um diâmetro maior do que 20 angstroms. Exemplos dos componentes inativos incluem alfa-alumina e óxidos ou silicatos inorgânicos, tais como zircônia, titânia, silicato de zircônio, mulita, carbonetos de metal, tais como carboneto de silício, nitritos de metais tais como nitrito de silício, e outros materiais inorgânicos que têm a baixa área de superfície e alta densidade desejada. Tipicamente, estes materiais podem ser adicionados na forma sólida à pasta fluida catalítica que contém ZSM-5. Os níveis de componente inativo são tais de forma a proporcionarem um nível final de alumina não-reativa ou outro componente não-reativo na microesfera em quantidades variáveis de 3-25%, em peso, mais tipicamente, de cerca de 4-10%, em peso.

Opcionalmente adicionadas às microesferas da presente invenção podem incluir-se as espécies de alumina reativa. Estas espécies de alumina reativa são tipicamente adicionadas à pasta fluida catalítica de ZSM-5 e são caracterizadas por terem uma área de superfície total (BET) maior do que 50 m^2/g. preferentemente, aluminas reativas de áreas de superfície mauito mais altas de cerca de 140 a 400 m^2/g podem ser utilizadas. Estas aluminas reativas podem incluir tipicamente boemita que inclui boemita capaz de ser dispersada (por vezes chamada de pseudoboemita), gibsita, e outras aluminas de transição. Particularmente útil é uma boemita capaz de ser dispersada que forma partículas finas em ácido tal como ácido fórmico. Desta maneira, a boemita capaz de ser dispersada pode ser primeiro dispersada em uma solução de ácido aquosa e então adicionada à pasta fluida catalítica de ZSM-5. Níveis da alumina de alta área reativa que podem ser adicionados incluem níveis que proporcionarão cerca de 2-20%, em peso, da alumina reativa na microesfera final. Quantidades típicas da alumina reativa serão variáveis de 4-8%, em peso. O peso de alumina total, seja ela ativa ou inativa, que pode ser adicionado e formar parte da microesfera desta invenção pode variar desde pelo menos 5%, em peso e, tipicamente, será variável de cerca de 8-25%, em peso. Um teor de alumina total, não incluindo a alumina do caulim ou do zeólito, em outras palavras a quantidade de alumina na forma de alumina não-

reativa e reativa adicionada, em quantidades maiores do que 10%, mostraram ser da maior utilidade, incluindo quantidades de cerca de 12-20%, em volume.

O ácido fosfórico é adicionado preferentemente como uma solução concentrada; assim, diluição mínima da pasta fluida de caulim dispersado ocorre quando ácido é injetado. Desta maneira, a concentração de ácido fosfórico poderá ser de 5 a 80%, em peso; dá-se preferência a concentrações de 50 a 80%. A quantidade de P adicionado poderá variar amplamente, na dependência da dimensão de partícula e da dureza que se deseja. Por razões de custo, prefere-se de uma maneira geral reduzir ao mínimo o teor de ácido fosfórico em harmonia com as propriedades físicas e químicas desejadas. Resultados satisfatórios têm sido alcançados utilizando-se ácido fosfórico suficiente para produzir produtos com análise de 3-15% de P_2O_5, expresso em uma base em peso livre volátil. São típicos os produtos de microesferas que contêm 7-15% de P_2O_5.

A calcinação pode ser realizada em um forno de alta temperatura de laboratório padrão. Alternativamente, a calcinação pode ser realizada em uma grande escala em um forno rotativo ou outro calcinador de escala comercial.

A temperatura à qual o material é calcinado depende dos níveis de resistência ao atrito e porosidade desejados os quais, por sua vez, dependerão do uso final pretendido, da dimensão de partícula do cau-

lim e da % de aglutinante de fosfato empregado. Por exemplo, se o caulim for uma argila fina (95% <2 micrômetros) e o nível de aglutinante for cerca de 7% (como P_2O_2), é requerida uma temperatura de calcinação de pelo menos cerca de 982°C (1800°F). Para uma argila mais grossa (80% < 2 micrômetros) e o mesmo nível de aglutinante, será requerida uma temperatura de cerca de 1149°C (2100°F) para se conseguir o mesmo nível de resistência ao atrito. No global, uma faixa de temperatura de cerca de 649°-1204°C (1200°-2200°F) ´pe apropriada, com uma faixa de 815,5°-1149°C (1500°-2100°F) sendo preferida. Tempo sob temperatura é importante somente quando um tempo suficiente deve ser proporcionado para a totalidade da massa ser calcinada para alcançar a temperatura de calcinação desejada. Desta maneira, aquecimento adequado pode ser conseguido em tempos relativamente curtos desde que as amostras sejam pequenas. Inversamente, se a temperatura selecionada for demasiadamente baixa, prolongar o tempo de calcinação não tem efeito benéfico.

A distribuição de dimensão de partícula de caulim é uma consideração importante na preparação de microesferas adequadas. Se a dimensão de partícula de caulim for excessivamente grande em comparação com o diâmetro de microesfera, então o acondicionamento de partícula dentro da microesfera será desuniforme e a aglutinação interpartículas entre partículas de caulim será insuficiente para se conseguirem as propriedades

físicas desejadas, tais como resistência ao atrito. A utilização de um caulim que consiste predominantemente de partículas finas proporcionará acondicionamento mais uniforme das partículas dentro da microesfera e melhor oportunidade para aglutinação interpartículas. Os tipos de caulim usado nos exemplos estão listados adiante juntamente com uma medida de finura convencional, a %, em peso, <2 micrômetros.

Nome Comercial	% peso <2 micrômetros
ASP ® 600	80
ASP ® 400	35
ASP ® 200	90
ASP ® 072	98

® Marca de Comércio Registrada da Engelhard Corp. Iselin, NJ.

O aditivo desta invenção é adequado para qualquer reação química que envolva uma alimentação de hidrocarboneto que requer catalisador para facilitar a reação. Essas reações incluem processos de conversão de hidrocarbonetos que envolvem redução de peso molecular de um hidrocarboneto, por exemplo, craqueamento. A invenção também pode ser empregada em isomerização, dimerização, polimerização, hidratação e aromatização. As condições desses processos são conhecidas na técnica. Vide a patente U.S. N° 4.418.235, incorporada neste contexto por referência. Outros processos que são aplicáveis incluem melhorias graduais de reformados, transalquilação de hidrocarbonetos aromáticos, alquila-

ção de aromáticos e redução no ponto de escoamento de óleos combustíveis. Para os propósitos desta invenção, "material de alimentação de hidrocarboneto" inclui não apenas compostos orgânicos que contêm carbono e átomos de hidrogênio, mas também inclui hidrocarbonetos que compreendem heteroátomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre. Os materiais de alimentação podem ser aqueles que são dotados de uma ampla gama de temperaturas de ebulição, por exemplo, nafta, destilado, óleo diesel a vácuo, e óleo residual. Esses materiais de alimentação também incluem aqueles para preparar compostos heterocíclicos, tais como piridina.

A invenção é particularmente adequada para processos fluidificados, por exemplo, em que o atrito de catalisador constitui um fator. A invenção é especialmente adequada para craqueamento catalítico fluidificado de uma alimentação de hidrocarboneto a uma mistura de produtos que compreendem gasolina, alquilado, alquilado potencial e olefinas inferiores, na presença de catalisador de craqueamento convencional sob condições de craqueamento catalítico.

Hidrocarbonetos típicos, isto é, material de alimentação, para esses processos podem incluir no todo ou em parte, um óleo diesel (por exemplo, óleo diesel leve, médio, ou pesado) dotado de um ponto de ebulição inicial superior a 204°C, um ponto a 50% de pelo menos cerca de 260°C, e um ponto final de pelo menos cerca de 315°C. O material de alimentação também pode

incluir óleo diesel de corte profundo, óleo diesel a vácuo, óleo térmico, óleo residual, material de ciclo, bruto de topo integral, óleo de areia alcatroada, óleo de xisto betuminoso, combustível sintético, frações de hidrocarbonetos pesados derivadas da hidrogenação destrutiva de carvão, alcatrão, piche, asfalto, materiais de alimentação hidrotratados derivados de qualquer um dos precedentes, e assemelhados. Tal como será reconhecido, a destilação de frações de petróleo de ponto de ebulição mais alto acima de cerca de 400°C deverá ser realizada sob vácuo a fim de evitar craqueamento térmico. As temperaturas de ebulição utilizadas neste contexto são expressas em termos de conveniência do ponto de ebulição corrigido para a pressão atmosférica. Resíduos ou óleos diesel de corte mais profundo dotados de um ponto extremo de até cerca de 700°C, mesmo com teores de metais elevados, também podem ser craqueados utilizando-se a invenção.

As unidades de craqueamento catalítico são de uma maneira geral operadas a temperaturas de cerca de 400°C até cerca de 650°C, usualmente de cerca de 450°C até cerca de 600°C, e sob pressão reduzida, atmosférica ou superatmosférica, usualmente de aproximadamente atmosférica até cerca de 5 atmosferas.

Um catalisador de FCC (principal ou aditivo) é adicionado a um processo de FCC como um pó (20-200 micrômetros) e de uma maneira geral é colocado em suspensão na alimentação e propulsionado ascendentemen-

te em uma zona de reação. Um material de alimentação de hidrocarboneto relativamente pesado, por exemplo, um óleo diesel, é misturado com um catalisador para proporcionar uma suspensão fluidificada e craqueado em um reator alongado, ou alimentador, sob temperaturas elevadas para proporcionar uma mistura de produtos de hidrocarbonetos mais leve. Os produtos de reação gasosos e catalisador gasto são descarregados do alimentador em um separador, por exemplo, uma unidade de ciclone, localizado dentro da seção superior de um vaso de separação fechado, ou separador, com os produtos de reação sendo transportados para uma zona de recuperação de produto e o catalisador servido entrando em um leito de catalisador denso dentro da seção inferior do separador. Depois da separação dos hidrocarbonetos arrastados provenientes do catalisador servido, o catalisador é transportado para uma unidade regeneradora de catalisador. O catalisador fluidificado é levado a circular continuamente entre o alimentador e o regenerador e serve para transferir calor deste último para o primeiro, atendendo assim às necessidades térmicas da reação de craqueamento que é endotérmica.

O gás proveniente do receptor superior de coluna principal de FCC é comprimido e encaminhado para ulterior processamento e separação para gasolina e olefinas leves, com as olefinas de produto de C_3 e C_4 sendo dirigidas para a unidade petroquímica ou para uma unidade de alquilação para produzir uma gasolina de al-

ta octanagem pela reação de uma isoparafina (usualmente iso-butano) com uma ou mais das olefinas de baixo peso molecular (usualmente propileno e butileno). O etileno será recuperado de uma maneira semelhante e processado para unidades petroquímicas adicionais.

As condições de conversão de FCC incluem uma temperatura de topo de alimentador entre cerca de 500°C até cerca de 595°C, preferentemente entre cerca de 520°C até cerca de 565°C, e com maior preferência entre cerca de 530°C até cerca de 550°C; relação de catalisador/peso de óleo entre cerca de 3 até cerca de 12, de preferência entre cerca de 4 até cerca de 11, e com maior preferência entre cerca de 5 até cerca de 10; e tempo de permanência de catalisador de cerca de 0,5 até cerca de 15 segundos, de preferência entre cerca de 1 até cerca de 10 segundos.

O catalisador desta invenção é adequado como um catalisador unicamente, ou como um aditivo para processos de craqueamento que empregam componente de crivo molecular de poros grandes convencional. O mesmo se aplica a outros processos que não sejam processos de craqueamento. Quando usado como um aditivo, o catalisador desta invenção encontra-se tipicamente presente em uma quantidade entre cerca de 0,1%, em peso, e 30%, em peso, do inventário de catalisador total, e mais tipicamente em uma quantidade entre cerca de 1%, em peso, e 15%, em peso, do total. Catalisadores de craqueamento são materiais de poros grandes dotados de aberturas

de poros maiores do que cerca de 7 Angstroms de diâmetro efetivo. Crivo molecular de poros grandes convencionais incluem zeólito X (patente U.S. N° 2.882.442); REX; zeólito Y (patente U.S. N°3.130.007); Ultrastable Y (USY) (patente U.S. N° 3.449.070); Rare Earth exchanged Y (REY)(patente U.S. N° 4.415.438); Rare Earth exchanged USY (REUSY); Dealuminated Y (DeAl Y)(patentes U.S. N°s 3.442.792 e 4.331.694); Ultrahydrophobic Y (UHPY) (patente U.S. N° 4.401.556); e/ou zeólitos enriquecidos com silício desaluminado, por exemplo, LZ-210 (patente U.S. N° 4.678.765). Preferidas são as formas de zeólito Y de teor de sílica mais alto. ZSM-20 (patente U.S. N° 3.972.983); zeólito Beta (patente U.S. N° 3.308.069); zeólito L (patentes U.S. N°s 3.216.789 e 4.701.315); e zeólitos que se apresentam naturalmente, tais como faujasita, mordenita e outros assemelhados, também podem ser utilizados (com todas as patentes supra entre parênteses incorporadas neste contexto por referência). Estes materiais podem ser submetidos a tratamentos convencionais, tais como impregnação ou permuta iônica com terras raras para aumentar a estabilidade. Na prática comercial atual a maior parte dos catalisadores de craqueamento contêm estes crivos moleculares de poros grandes. O crivo molecular preferido daqueles listados anteriormente é um zeólito Y, com maior preferência um REY, USY ou REUSY. O catalisador NaphtaMax® proveniente da Engelhard Corp., é um catalisador de poro grande particularmente adequado. Os mé-

todos usados para produzir estes zeólitos são conhecidos na técnica.

Outros crivos moleculares cristalinos de poro grande incluem silicatos e/ou argilas esteados; aluminofosfatos, por exemplo, $ALPO_{4-5}$, $ALPO_{4-8}$, VPI-5; sílicoaluminofosfatos, por exemplo, SAPO-5, SAPO-37, SAPO-40, MCM-9; e outros aluminofosfatos de metal. Material cristalino mesoporoso para o uso como crivo molecular inclui MCM-41. Estes encontram-se descritos diferentemente nas patentes U.S. N°s 4.310.440; 4.440.871; 4.554.143; 4.567.029; 4.666.875; 4.742.033; 4.880.611; 4.859.314; 4.791.083; 5.102.643; e 5.098.684, cada uma das quais fica incorporada neste contexto por referência.

O componente de catalisador de crivo molecular de poros grandes também pode incluir fósforo ou um composto fosforoso para qualquer uma das funções de uma maneira geral atribuídas ao mesmo, tais como, por exemplo, resistência ao atrito, estabilidade, passivação de metais, e redução na geração de coque.

EXEMPLO 1

A preparação de um aditivo ZSM-5 de acordo com a presente invenção foi como exposta em seguida:

ZSM-5 tendo uma $SiO_2:Al_2O_3$ de 26 foi adicionado a água desionizada para se obter uma pasta fluida com 25% (em peso) de sólidos e moída para uma dimensão de partícula de 90% <3 micrômetros. O teor de sólidos da pasta fluida resultante depois da moagem por

meio de um Premier Mill foi de 17%.

Preparou-se uma outra pasta fluida pela adição de alumina do tipo boemita marca Sasol Catapal™ B a água desionizada para se obterem 20%, em peso, de sólidos. A alumina foi dispersada pela ajustagem da pasta fluida para pH 4,0 utilizando-se ácido nítrico enquanto se misturava. Novecentos e noventa e três (993) gramas da pasta fluida Catapal™ B resultante (20,6% de sólidos) foram adicionados a 5,63 kg de pasta fluida ZSM-5 a 17% e misturou-se.

À pasta fluida de ZSN-5/alumina resultante adicionaram-se 193 gramas de pó de alfa alumina Nabaltec Nabalox™ 313 enquanto se misturava.

Caulim ASP®-200 da Engelhard foi levado à forma de pasta fluida em água a 50% de sólidos e dispersou-se com TSPP. Uma parte (1743 gramas) da pasta fluida de caulim foi adicionada à pasta fluida de ZSM-5 e de alumina misturados, utilizando-se um misturador de alto cisalhamento.

A pasta fluida de ZSM-5/alumina/caulim foi secada por pulverização na forma de microesferas utilizando-se um secador de pulverização de bocal de pressão com a adição medida de solução de ácido ortofosfórico a 28% por meio de um misturador em linha sob uma relação de ácido/pasta fluida de 0,169 para o P_2O_5 a 12% visado no produto final.

O produto secado por pulverização foi calcinado em mufla a 677°C (1250°F) durante 30 minutos a

uma profundidade de leito de 3,8 a 5 cm (1,5 a 2 polegadas). A composição da microesfera encontra-se ilustrada na Tabela 1 mais adiante.

EXEMPLO COMPARATIVO 1

Preparação:

O ZSM-5 usado anteriormente no Exemplo 1 e tendo uma SiO_2:Al_2O_3 de 26 foi adicionado a água desionizada para se obter uma pasta fluida com 25% (em peso) de sólidos e moída para uma dimensão de partícula de 90% <3 micrômetros. O teor de sólidos da pasta fluida resultante depois da moagem por meio de um Premier Mill foi de 19,9%.

Preparou-se uma outra pasta fluida pela adição de alumina do tipo boemita marca Sasol Catapal™ B a água desionizada para se obterem 22%, em peso, de sólidos. A alumina foi dispersada pela ajustagem da pasta fluida para pH 4,0 utilizando-se ácido nítrico enquanto se misturava. Novecentos e vinte (920) gramas da pasta fluida Catapal™ B resultante (22,3% de sólidos) foram adicionados a 4,86 kg de pasta fluida ZSM-5 a 17% e misturou-se.

Caulim ASP®-200 da Engelhard foi levado à forma de pasta fluida em água a 54% de sólidos e dispersou-se com TSPP. Uma parte (2043 gramas) da pasta fluida de caulim foi adicionada à pasta fluida de ZSM-5 e de alumina misturados, utilizando-se um misturador de alto cisalhamento.

A pasta fluida de ZSM-5/alumina/caulim foi

secada por pulverização na forma de microesferas utilizando-se um secador de pulverização de bocal de pressão com a adição medida de solução de ácido ortofosfórico a 28% por meio de um misturador em linha sob uma relação de ácido/pasta fluida de 0,162 para o P_2O_5 a 12% visado no produto final.

O produto secado por pulverização foi calcinado em mufla a 677°C (1250°F) durante 30 minutos a uma profundidade de leito de 3,8 a 5 cm (1,5 a 2 polegadas). A composição da microesfera encontra-se ilustrada na Tabela 1 mais adiante.

EXEMPLO COMPARATIVO 2

Proporcionou-se um aditivo de catalisador FCC Engelhard, disponível comercialmente, que continha 25%, em peso, de ZSM-5. A composição da microesfera comercial está ilustrada na Tabela 1 adiante.

TABELA 1

	Exemplo (1)	Exemplo Comparativo (1)	Exemplo Comparativo (2)
ZSM-5 %	40	40	25
P_2O_5	11	11	14,5
Al_2O_3 Reativo	6,5	6,5	10
Alfa Al_2O_3	8,5	0	0
Caulim Hidratado	34	42,5	50,5

EXEMPLO 2

As propriedades químicas dos aditivos de ZSM-5 secados por pulverização descritos anteriormente

e a sua atividade para formação de propileno estão ilustradas na Tabela 2.

TABELA 2

	Exemplo (1)	Exemplo Comparativo (1)	Exemplo Comparativo (2)
Al_2O_3 %	32	28,5	33,5
SiO_2 %	61	61	48,2
P_2O_5 %	11	9	15
Atrito de Rolete	15	25	15
Propileno Delta	2,1	2,0	1,4

Pode ser observado que a microesfera do Exemplo 1 que contém alfa-alumina teve um atrito de rolete aperfeiçoado sobre o Exemplo Comparativo 1 sem a alfa-alumina, e teve resistência ao atrito equivalente como o Exemplo Comparativo 2, muito embora fosse proporcionando um nível de ZSM-5 significativamente mais elevado.

O rendimento de propileno foi medido em uma unidade de craqueamento de hidrocarboneto de leito fluido ACE utilizando-se uma alimentação de óleo diesel. O catalisador utilizado compreendia catalisador de FCC 90% (contendo zeólito Y), 3% aditivo do Exemplo 1 e Exemplo Comparativo 1, ou 4,8% de aditivo do Exemplo Comparativo 2 (para conseguir igual teor de ZSM-5 na mistura em relação aos outros exemplos), e o equilíbrio com uma microesfera de caulim inerte. Todos os componentes e aditivos do catalisador foram tratados a

vapor a 815,5°C (1500°F) durante 4 horas /100% vapor, antes do teste. O rendimento de propileno (sem aditivo) de linha básica sob uma conversão de 75%, em peso, proporcionou um rendimento de propileno de 5,0%, em peso. O Propileno Delta foi calculado mediante subtração do rendimento de propileno de linha básica (5%) em relação aos rendimentos de propileno dos catalisadores dos exemplos.

REIVINDICAÇÕES

1 - Catalisador, **caracterizado** pelo fato de compreender (a) pelo menos 40%, em peso, de um zeólito de dimensão de poro intermediária, (b) 3-15%, em peso, de fósforo, medido como P_2O_5, (c) 15 a 45%, em peso, de caulim, (d) 3-25%, em peso, de um componente não reativo dotado de uma área de superfície BET menor do que 50 m^2/g e uma densidade maior do que 2,8 g/cm^3, em que o componente não reativo é alfa-alumina e (e) 2-20%, em peso, de uma alumina reativa.

2 - Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o dito zeólito (a) compreende ZSM-5.

3 - Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que as alfa-aluminas (d) e a alumina reativa (e) encontram-se presentes em uma quantidade maior do que 10%, em peso.

4 - Processo para preparação de um catalisador, conforme definido na reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que compreende (a) preparar uma pasta fluida aquosa que compreende um zeólito de poro intermediário, um componentes não reativo dotado de uma área de superfície BET menor do que 50 m^2/g e uma densidade maior do que 2,8 g/cm^3, onde o componente não reativo é alfa-alumina e uma alumina reativa, (b) misturar a dita pasta fluida (a) com uma pasta fluida aquosa de caulim hidratado que contém pelo menos 50%, em peso, de sólido, (c) injetar ácido fosfórico na pasta fluida misturada (b) adjacente ou em um secador por pulverização, e (d) secar por pulverização e calcinar a

pasta fluida resultante para produzir um particulado que contém pelo menos 40%, em peso, do dito zeólito.

5 - Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que o zeólito é ZSM-5.

6 - Processo, para fazer reagir quimicamente e cataliticamente uma alimentação de hidrocarbonetos, **caracterizado** pelo fato de que compreende: contatar a alimentação sob condições reativas catalíticas com um catalisador conforme definido na reivindicação 1.

7 - Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de que a alfa-alumina (d) e as aluminas reativas (e) estão presentes no referido catalisador em uma quantidade maior do que 10%, em peso.

8 - Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de compreender ainda a recuperação de etileno e/ou de propileno a partir do referido processo.

RESUMO

CATALISADOR, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DO MESMO E PROCESSO PARA FAZER REAGIR QUIMICAMENTE E CATALITICAMENTE UMA ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

Uma composição catalítica adequada para fazer reagir hidrocarbonetos, tal como em craqueamento catalítico fluidificado (FCC) compreende um particulado resistente ao atrito tendo pelo menos 30% de um zeólito de poro intermediário, caulim, um composto fosforoso, e um componente não reativo de alta densidade. Um exemplo de um componente não reativo é alfa-alumina. O catalisador também contém uma alumina reativa de alta área de superfície.