



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

(21) **PI 1004598-8 A2**

(22) Data de Depósito: 11/11/2010
(43) Data da Publicação: 26/06/2012
(RPI 2164)



(51) *Int.Cl.:*
C08G 63/02
C08B 11/187
C08L 101/16
C08L 67/02

(54) Título: MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE POLÍMERO PET A PARTIR DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE BIOMASSA E POLÍMERO ASSIM OBTIDO

(73) Titular(es): Petroleo Brasileiro S. A. - PETROBRAS

(72) Inventor(es): Andrea de Rezende de Pinho, Bernardo Galvão Siqueira, Carlos René Klotz Rabello, Fabio Leal Mendes, Marlon Brando Bezerra da Almeida, Oscar Rene Chamberlain Pravia

(57) Resumo: MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE POLÍMERO PET A PARTIR DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE BIOMASSA E POLÍMERO ASSIM OBTIDO. O método para obter um polímero politereftalato de etila - PEI, especificado segundo denominação PET verde, envolve a reação de ácido tereftálico e etileno glicol obtidas a partir de correntes de nafta e de olefinas leves efluentes do craqueamento catalítico de uma carga contendo pelo menos 10% de biomassa vegetal em mistura com hidrocarbonetos do refino de petróleo.

MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE POLÍMERO PET A PARTIR DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE BIOMASSA E POLÍMERO ASSIM OBTIDO

CAMPO DA INVENÇÃO

5 O método tem aplicação na indústria petroquímica, mais especificamente na produção de politereftalato de etila, produto especificado como PET verde, contendo pelo menos 30% de carbono renovável proveniente de biomassa de origem vegetal, útil para a indústria de transformação de polímeros.

10 FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

 O uso de biomassa em substituição a hidrocarbonetos fósseis na produção de derivados petroquímicos vem crescendo rapidamente nos últimos anos, impulsionado pela demanda da sociedade por produtos ambientalmente responsáveis.

15 Um substituto natural para os hidrocarbonetos fósseis do petróleo é a biomassa de origem vegetal, fonte de carbono renovável.

 Antes da transformação em produtos químicos, os constituintes de uma biomassa vegetal são usualmente separados por processos físicos e químicos, quando se obtém os óleos vegetais constituídos essencialmente por triglicerídeos e o lenho que contém carbono renovável sob a forma de hemiceluloses, lignina e celulose.

20 Os triglicerídeos podem gerar hidrocarbonetos combustíveis em uma unidade de hidrorrefino de petróleo, sendo preferencialmente processados o óleo de canola, o óleo de soja e o óleo residual da produção de celulose a partir de pinheiros ou de qualquer planta resinosa.

25 As hemiceluloses podem ser convertidas em açúcares, que podem ser fermentados para obter álcoois, por um processo de hidrólise em condições suaves. As hemiceluloses também podem ser processadas para obter furfural como produto principal e pode também gerar resinas.

30 As ligninas podem ser transformadas em óleos com características

semelhantes às do petróleo por um processo de hidrogenólise. As ligninas podem ainda ser utilizadas com vantagem na produção de resinas fenol-formaldeído ou fornecer gás de síntese por gaseificação com o oxigênio.

5 A celulose, para sua transformação em insumos químicos, se converte em glicose por um processo de hidrólise. Esta glicose pode ser fermentada para obter etanol ou ainda butanol, isopropanol, 2,3-butadienol, glicerol, acetona, ácido acético e ácido butírico. A hidrólise da glicose com ácidos diluídos leva ainda ao hidroximetilfurfural, que pode ser clivado em ácido levulínico e ácido fórmico, sendo o ácido levulínico um
10 interessante insumo para poliésteres.

Na indústria petroquímica verifica-se um crescente interesse no processamento de biomassa para obtenção de olefinas, tal como evidenciam os documentos de patente: WO2010/086507, WO 2010/068748, WO 2008/020047 e WO 2008/041992.

15 Observa-se, assim, que muitos produtos petroquímicos comerciais podem ser obtidos a partir dos constituintes de uma biomassa vegetal bem como ter produtos similares obtidos diretamente da biomassa.

Por exemplo, se verificam diversos estudos para a produção de substitutos similares ao politereftalato de etila, dentre os quais se
20 destacam os furanos, em especial o 2,5 diácido carboxílico furano - FDCA produzido por desidratação e posterior oxidação de hexoses, em especial a frutose. Neste caso, porém, a produção do intermediário do FDCA, o 5-hidroximetil furfural, denominado 5-HMF, constitui uma barreira técnica por ser um produto instável que, em meio aquoso, pode se reidratar gerando
25 subprodutos, ou se condensar gerando polímeros chamados de humins. Estas reações indesejadas reduzem consideravelmente o rendimento de 5-HMF, impactando negativamente na produção de FDCA. Por esta razão, diversas rotas vêm sendo estudadas de forma a melhorar o rendimento de 5-HMF, tais como a utilização de co-solventes e líquidos iônicos e a
30 utilização de catalisadores bifuncionais para conversão de glicose em 5-HMF

e para conversão direta de frutose em FDCA.

Daí que ainda são necessários estudos visando produzir politereftalato de etila, renovável, como alternativa à aplicação de furanos na obtenção de um polímero similar ao PET que não tem suas
5 propriedades especificadas para uso direto na indústria de transformação.

Portanto, em paralelo ao desenvolvimento de substitutos similares ao polímero PET, vêm sendo estudados outros métodos que possam incorporar carbono renovável ao polímero, sob a denominação de PET verde, tal como o método descrito e reivindicado a seguir.

10 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Em substituição ao polímero PET de origem essencialmente fóssil, pode ser obtido um produto sob a denominação PET verde, com elevado conteúdo de carbono renovável, mantendo o esquema de processos existentes no refino de petróleo e petroquímica.

15 Como opção, tem-se um método para obter PET verde a partir de correntes efluentes do craqueamento catalítico em leito circulante de uma carga contendo pelo menos 10% m/m de biomassa vegetal em estado líquido, em condições de processo para maximizar a obtenção de p-xileno e eteno.

20 O método envolve a reação de ácido tereftálico e etileno glicol, obtidos a partir de p-xileno e eteno separados, respectivamente, da corrente de nafta contendo aromáticos e da corrente de olefinas leves ($C_2^=$ a $C_4^=$) efluentes de um reator de craqueamento catalítico, operando com catalisador ácido, sólido, à temperatura de reação entre 550°C e 620°C e
25 razão catalisador-carga entre 12 e 50.

O método provê um polímero PET verde contendo pelo menos 30% de carbono renovável a partir do craqueamento catalítico de uma biomassa vegetal, uma vez obtidos tanto eteno quanto o p-xileno da biomassa.

30 O PET verde assim obtido tem as propriedades especificadas para

uso direto na indústria de transformação de PET.

Ainda vantajosamente para o refino de petróleo, ao mesmo tempo em que se produzem insumos para obtenção de PET verde, podem ser gerados diversos produtos comerciais que incorporam carbono renovável, tais como: refinado para gasolina, benzeno, tolueno, aromáticos pesados para solventes especiais, e gás combustível.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Descreve-se um método para a produção de politereftalato de etila – PET por reação de ácido tereftálico e etileno glicol, obtidos a partir de efluentes do craqueamento catalítico de uma carga contendo pelo menos 10% de biomassa vegetal, em estado líquido.

A biomassa vegetal é definida por conter carbono determinado por meio de teste isotópico de carbono (^{14}C), renovável, que, submetida ao método descrito a seguir, resulta em um polímero PET verde que contém pelo menos 30% de carbono renovável proveniente da biomassa.

Vantajosamente em relação à produção de polímeros substitutos de PET, o método possibilita utilizar as unidades de processo existentes em uma indústria de refino de petróleo e petroquímica para obter um polímero PET verde, incluindo as seguintes etapas:

- a) craqueamento catalítico de uma carga de hidrocarbonetos de petróleo em mistura com biomassa de origem vegetal, em estado líquido, para recuperar uma corrente de olefinas leves ($\text{C}_2^=$ a $\text{C}_4^=$) e uma corrente de nafta contendo aromáticos;
- b) separação do eteno da corrente de olefinas leves, seguida da reação de epoxidação e hidratação do eteno para gerar etilenoglicol;
- c) separação do p-xileno da corrente de nafta, seguida da reação de oxidação do p-xileno para gerar ácido tereftálico;
- d) reação de esterificação do etileno glicol com o ácido tereftálico, com geração do monômero, seguida da policondensação e pós-

condensação para recuperar o PET verde.

Segundo o método, na carga para o craqueamento catalítico se utiliza preferencialmente biomassa vegetal, em estado líquido, tal como: óleo vegetal, etanol e bio-óleo, ou a mistura destes, sem limitar a aplicação
5 de outras cargas.

Uma biomassa em estado líquido, por exemplo, etanol e óleos vegetais, pode ser diretamente introduzida no reator de craqueamento catalítico em leito circulante. Outras, sólidas e ricas em lignocelulose, devem ser previamente processadas, por exemplo, em unidades de
10 pirólise para gerar bio-óleo constituído por compostos oxigenados.

A biomassa ainda pode ser constituída por triglicerídeos de óleos de origem vegetal, como também por hidrocarbonetos parafínicos do refino de óleos vegetais, bem como por monoálcoois da fermentação de açúcares.

Do craqueamento catalítico de uma carga contendo biomassa
15 resultam efluentes em um perfil de rendimento diferente do que é obtido tradicionalmente com cargas fósseis. Porém, os mesmos produtos químicos podem ser gerados, maximizando a nafta contendo aromáticos e as olefinas leves ($C_2^=$ a $C_4^=$), de modo a separar p-xileno e eteno e gerar, respectivamente, ácido tereftálico e etileno glicol que reagem para produzir
20 o polímero PET verde.

Para maximizar a geração da nafta contendo aromáticos e das olefinas leves, preferencialmente, são utilizadas condições operacionais com catalisador ácido, sólido, em leito circulante, em um reator de craqueamento catalítico, sendo recuperadas as correntes efluentes do
25 reator. Neste caso, a relação entre a vazão mássica de catalisador e vazão mássica da carga que entra no reator, doravante denominada razão catalisador-carga, deve estar entre 12 e 50, isto é, alta o suficiente para favorecer a produção de p-xileno e eteno para a produção do PET verde. Esta razão catalisador-carga pode ser ajustada, por exemplo, pela utilização
30 de fluido para resfriamento rápido, quench, que provoca um aumento da

circulação de catalisador e eleva a razão catalisador-carga.

Opcionalmente, para aumentar os rendimentos em olefinas leves (C_2^- a C_4^-) e em nafta rica em aromáticos, também se pode aumentar a temperatura de reação para um valor que pode chegar a 620°C na saída do reator.

Portanto, apesar da existência de processos de craqueamento catalítico de biomassa ainda se buscam condições de processo aumentar o rendimento em produtos de maior valor agregado, tais como aromáticos e olefinas leves, gerando insumos petroquímicos de interesse para a obtenção de polímero PET verde.

Com este objetivo, um reator de craqueamento catalítico deve operar em modo petroquímico, segundo as seguintes condições:

- a) injeção de uma carga, constituída por uma corrente de hidrocarbonetos do refino de petróleo com ponto de ebulição inicial superior a 220°C em mistura com pelo menos 10% de biomassa vegetal, em estado líquido, em um ponto na base do reator para entrar em contato com o leito catalítico circulante, diluído em uma vazão mínima de vapor de arraste, a uma temperatura suficiente para vaporizar totalmente a carga e promover as reações de craqueamento à temperatura entre 550°C e 620°C;
- b) injeção de um fluido de *quench* na proporção entre 5% e 30% em massa da carga, em pelo menos um ponto acima do ponto de introdução da carga, entre $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ do reator, de modo a criar uma segunda seção de reação e ajustar a razão catalisador-carga na faixa entre 12 e 50; e
- c) recuperação de correntes efluentes do reator, sendo uma corrente de olefinas leves (C_2^- a C_4^-) e uma corrente de nafta contendo aromáticos.

Assim, em um reator de craqueamento catalítico, se maximiza a

produção de eteno e p-xileno para integrar o método para produção de polímero PET verde, contendo pelo menos 30% de carbono renovável proveniente da biomassa vegetal da carga processada. Este elevado conteúdo de carbono renovável só é possível quando tanto o ácido tereftálico quanto o etileno glicol provêm de fontes renováveis.

Conforme ilustram os exemplos a seguir, a depender da carga, é definido o catalisador ácido, sólido, para o reator operando com leito circulante.

O catalisador tem por objetivo converter hidrocarbonetos de ponto de ebulição mais elevados em hidrocarbonetos aromáticos com pontos de ebulição na faixa de nafta e também olefinas leves (C_2^- a C_4^-), podendo ser utilizados catalisadores ácidos, sólidos, usuais do craqueamento catalítico de hidrocarbonetos fósseis, por exemplo, do tipo zeólita ZSM5 em mistura com zeólita Y.

Além do sistema catalítico adequado à carga, no reator deve ser injetado um fluido de resfriamento rápido, *quench*, para obter ganhos de seletividade e de conversão, ajustando a razão catalisador-carga.

A corrente de olefinas leves (C_2^- a C_4^-), efluente do reator de craqueamento catalítico, passa por uma unidade de separação para recuperar eteno C_2^- que é dirigido para uma unidade de processo para obter etileno glicol, onde o eteno é inicialmente epoxidado e, posteriormente, hidratado, dando origem ao etileno glicol que é submetido à reação de polimerização.

Da corrente de nafta contendo aromáticos, se concentra p-xileno que segue para a produção de ácido tereftálico, para o que a corrente de nafta é inicialmente separada em uma fração contendo basicamente C_6-C_7 e outra com C_8^+ . A fração C_8^+ deve ser dirigida para separação de xilenos em uma segunda coluna de destilação onde são recuperados no topo, xilenos e etil-benzeno, e no fundo os aromáticos mais pesados. A fração C_6-C_7 deve ser dirigida a uma unidade de extração por solvente, onde o

refinado pode compor uma gasolina contendo carbono renovável e, do extrato aromático contendo benzeno e tolueno, se separa o tolueno para ser convertido em xilenos. Da mistura de xilenos se separa o p-xileno que segue para uma unidade de oxidação para produzir o ácido tereftálico –

5 PTA que segue para a reação de polimerização.

Em uma unidade de polimerização, o PTA reage com o etileno glicol, gerando um monômero por esterificação e policondensação, produzindo-se assim o politereftalato de etila de baixo peso molecular, que, sofre então uma póscondensação, em estado sólido, recuperando-se o PET

10 verde, especificado para uso direto na indústria de transformação de polímeros.

A seguir são apresentados alguns resultados experimentais obtidos em uma unidade protótipo de craqueamento catalítico, com leito circulante, que dispõe de um reator de 18 m de comprimento com possibilidade de

15 injeção de fluidos em pontos localizados entre $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ do reator para obter o efeito de *quench* e ajustar a razão catalisador-carga.

A unidade opera adiabaticamente de forma que é possível reproduzir com precisão os efeitos térmicos de uma unidade industrial, sendo considerados relevantes para ilustrar o método: a temperatura da

20 reação no topo do reator; a razão catalisador-carga; e os rendimentos de gás combustível (metano, etano e hidrogênio), de olefinas leves (eteno e propeno) e de nafta em relação à carga, como também a concentração de aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos) em relação à nafta recuperada na saída do reator.

25

EXEMPLO 1

Este exemplo ilustra o craqueamento catalítico de uma carga de óleo de soja em um sistema catalítico constituído por uma mistura de 80% catalisador (40% ZSM-5) com 20% de catalisador de equilíbrio proveniente de uma unidade industrial.

30

Pelos resultados da Tabela 1 é possível verificar que o rendimento

- de eteno assim como o de aromáticos é diretamente proporcional à temperatura de reação. Porém também se verifica o aumento indesejável de gás combustível, daí ser indispensável o ajuste das condições do processo às características da biomassa submetida ao craqueamento catalítico, observando as elevadas razões catalisador-carga em relação aos processos do estado da técnica.

TABELA 1

Temperatura da reação, °C	380	600	620
Razão catalisador-carga	2,5	30,9	37,6
<u>Rendimento, %m/m</u>			
Gás combustível	1,5	5,8	7,8
Eteno	2,0	11,5	12,1
Propeno	5,4	18,2	16,7
Nafta	24,1	27,4	27,1
Aromáticos	50,0	90,1	92,2
Benzeno	2,1	12,5	15,4
Tolueno	8,3	31,9	34,6
Xilenos	12,1	23,8	22,8

EXEMPLO 2

- Este exemplo ilustra o craqueamento de uma carga, constituída basicamente por hidrocarbonetos saturados e lineares, efluente de uma unidade de hidrotratamento que processou um óleo de soja, com as mesmas características da carga do exemplo anterior.

- Os resultados apresentados na Tabela 2 evidenciam que, assim como no exemplo anterior, para um mesmo sistema catalítico, o rendimento em eteno é diretamente proporcional ao aumento da temperatura e da razão catalisador-carga. Entretanto, no que diz respeito à corrente de nafta contendo aromáticos, observa-se aumento do rendimento quando comparado com os dados do exemplo anterior, mas redução em xilenos para uma mesma condição de processo.

TABELA 2

Temperatura da reação, °C	540	600	620
Razão catalisador-carga	16,5	31,8	37,7
<u>Rendimento, %m/m</u>			
Gás combustível	2,6	6,4	10,3
Eteno	6,9	9,7	11,3
Propeno	13,7	17,1	15,7
Nafta	33,4	30,1	28,6
Aromáticos	61,0	73,3	79,5
Benzeno	4,2	6,3	7,8
Tolueno	12,4	17,5	20,3
Xilenos	14,9	18,7	20,2

EXEMPLO 3

Este exemplo, conforme resultados apresentados na Tabela 3, ilustra os rendimentos do craqueamento catalítico para uma carga A, constituída por uma mistura de 10% bio-óleo de pirólise e 90% gasóleo de petróleo, utilizando o mesmo sistema catalítico dos exemplos anteriores.

O bio-óleo foi produzido em planta de pirólise rápida de biomassa, em escala piloto de 100 kg/h, alimentada com lenho de cana de açúcar. Para fins de comparação, tem-se a carga B, constituída só pelo gasóleo, nas mesmas condições de processo.

Observa-se a redução do rendimento da corrente de aromáticos da carga A, contendo o bio-óleo, que se deve provavelmente às reações de condensação e transferência de hidrogênio, deslocando o perfil para produção de coque.

No que diz respeito à incorporação de carbono renovável nos produtos, análises isotópicas de carbono ^{14}C revelaram que os 6,8% adicionados na carga pelo bio-óleo geraram 13,6% nos produtos líquidos durante o craqueamento, ou seja, o carbono renovável se concentrando na corrente de nafta efluente do reator.

TABELA 3

Temperatura da reação, °C	550	550
Carga	A	B
Razão catalisador-carga	19,1	18,3
<u>Rendimento, %m/m</u>		
Gás combustível	3,5	3,3
Eteno	1,6	1,7
Propeno	10,5	11,7
Nafta	36,4	38,0
Aromáticos	72,5	75,3
Benzeno	1,3	0,9
Tolueno	10,2	10,6
Xilenos	20,3	19,9

- Portanto, o método para obtenção de PET verde, com elevado conteúdo de carbono renovável, é viável a partir do craqueamento catalítico de uma carga contendo biomassa, em condições para maximizar a produção de eteno e p-xileno e gerar etilenoglicol e ácido tereftálico, respectivamente, que reagem para produzir o polímero.

REIVINDICAÇÕES

- 1- **MÉTODO DE OBTENÇÃO DE POLÍMERO POLITEREFTALATO DE ETILA – PET**, caracterizado por compreender a reação de polimerização do ácido tereftálico e etileno glicol obtidos a partir de correntes de nafta contendo aromáticos e de olefinas leves, efluentes do craqueamento catalítico de uma carga contendo pelo menos 10% m/m de biomassa vegetal, em estado líquido, em mistura com hidrocarbonetos do refino de petróleo, de modo a obter um polímero contendo pelo menos 30% de carbono renovável proveniente da biomassa submetida ao craqueamento em leito circulante de um catalisador ácido, sólido, à temperatura entre 550°C e 620°C e razão catalisador-carga entre 12 e 50.
- 2- **MÉTODO DE OBTENÇÃO DE POLÍMERO PET**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a biomassa ser constituída por triglicerídeos de óleos de origem vegetal.
- 3- **MÉTODO DE OBTENÇÃO DE POLÍMERO PET**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a biomassa ser constituída por hidrocarbonetos parafínicos do hidrotratamento de óleos de origem vegetal.
- 4- **MÉTODO DE OBTENÇÃO DE POLÍMERO PET**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a biomassa ser constituída por bio-óleo da pirólise de material sólido rico em lignocelulose.
- 5- **MÉTODO DE OBTENÇÃO DE POLÍMERO PET**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a biomassa ser constituída por pelo menos um monoálcool da fermentação de açúcares.
- 6- **MÉTODO DE OBTENÇÃO DE POLÍMERO PET**, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o monoálcool ser o etanol.
- 7- **MÉTODO DE OBTENÇÃO DE POLÍMERO PET**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender as seguintes etapas:
- a) craqueamento catalítico de uma carga de hidrocarbonetos do refino

de petróleo em mistura com biomassa de origem vegetal, em estado líquido, para recuperar uma corrente de olefinas leves (C_2^- a C_4^-) e uma corrente de nafta contendo aromáticos;

5 b) separação do eteno da corrente de olefinas leves, seguida da reação de epoxidação e hidratação do eteno para gerar etilenoglicol;

c) separação do p-xileno da corrente de nafta, seguida da reação de oxidação do p-xileno para gerar ácido tereftálico;

10 d) reação de esterificação do etileno glicol com o ácido tereftálico, com geração do monômero, seguida da policondensação e pós-condensação para recuperar o PET.

8- MÉTODO DE OBTENÇÃO DE POLÍMERO PET, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o craqueamento catalítico compreender as seguintes condições:

15 a) injeção de uma carga, constituída por uma corrente de hidrocarbonetos do refino de petróleo com ponto de ebulição inicial superior a 220°C em mistura com pelo menos 10% de biomassa de origem vegetal, em estado líquido, em um ponto na base do reator para entrar em contato com o leito catalítico circulante, diluído em uma vazão mínima de vapor de arraste, a
20 uma temperatura suficiente para vaporizar totalmente a carga e promover as reações de craqueamento à temperatura entre 550°C e 620°C;

25 b) injeção de um fluido de *quench* na proporção entre 5% e 30% em massa da carga, em pelo menos um ponto acima do ponto de introdução da carga, entre $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ do reator, de modo a criar uma segunda seção de reação e ajustar a razão catalisador-carga na faixa entre 12 e 50; e

30 c) recuperação dos efluentes do reator, sendo uma corrente de olefinas leves (C_2^- a C_4^-) e uma corrente de nafta contendo aromáticos.

9- POLÍMERO POLITEREFTALATO DE ETILA – PET, obtido de acordo com o método definido na reivindicação 1, caracterizado por constituir um produto especificado para a indústria de transformação de polímeros, sendo denominado PET verde.

RESUMO**MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE POLÍMERO PET A PARTIR DO
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE BIOMASSA E POLÍMERO ASSIM
OBTIDO**

- 5 O método para obter um polímero politereftalato de etila – PET, especificado segundo denominação PET verde, envolve a reação de ácido tereftálico e etileno glicol obtidos a partir de correntes de nafta e de olefinas leves efluentes do craqueamento catalítico de uma carga contendo pelo menos 10% de biomassa vegetal em mistura com
- 10 hidrocarbonetos do refino de petróleo.