

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 84 772

REQUERENTE: UOP INC., norte-americana, com sede em 25 East Algonquin Road, Des Plains, Illionois, Estados Unidos da América.

EPÍGRAFE: " PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CATALISADOR DE FRACCIONAMENTO POR HIDROGENAÇÃO E PROCESSO DE FRACCIONAMENTO CATALÍTICO PARA A OBTENÇÃO DE FRACÇÕES PETROLIFERAS MEDIAS".

INVENTORES: Karl Z. Steigleder

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

PATENTE Nº. 84772

"Processo de preparação de catalisador de fraccionamento por hidrogenação e processo de fraccionamento catalítico para a obtenção de fracções petrolíferas médias"

para que

UOP INC., pretende obter privilégio de invenção em Portugal.

R E S U M O

Processo de preparação de um catalisador de fraccionamento por hidrogenação compreendendo combinar uma quantidade cataliticamente eficaz de um componente de hidrogenação com um suporte contendo um primeiro componente de zeólito Y modificado, em mistura íntima com uma matriz de óxido inorgânico refractário, possuindo o referido componente de zeólito Y modificado uma dimensão de célula unitária compreendida entre 24,20 e 24,85 Angstroms caracterizado por se misturar intimamente um segundo componente do zeólito Y modificado com a matriz de óxido inorgânico refractário possuindo o referido segundo componente de zeólito Y modificado uma dimensão de célula unitária compreendida entre 24,20 e 24,35 Angstroms, sendo diferentes as dimensões de célula unitária dos referidos primeiro e segundo componentes de zeólito Y modificados, sendo a diferença entre as dimensões de célula unitária de pelo menos 0,1 Angstroms.

O invento refere-se ainda ao processo de fraccionamento por hidrogenação, de hidrocarbonetos de elevado ponto de ebulição para a produção de fracções petrolíferas (destilados médios).

-2-

MEMÓRIA DESCRITIVA

A presente invenção aplica-se no domínio da conversão catalítica dos hidrocarbonetos. O invento refere-se a um novo catalisador que se utiliza nos processos de fraccionamento por hidrogenação. Mais especificamente, diz respeito a um catalisador para fraccionamento por hidrogenação que apresenta uma actividade, uma selectividade e resistência inesperadas e excepcionais à desactivação, quando utilizado num processo de fraccionamento por hidrogenação para produzir destilados médios a partir de gasóleos pesados e análogos, nas condições de fraccionamento por hidrogenação.

Muitas refinarias produzem hoje em dia destilados médios, como os combustíveis para motores a jacto e combustível para motores Diesel, fazendo um fraccionamento por hidrogenação, de uma carga de gasóleo pesado. A carga tem, normalmente, um ponto de ebulição entre 343 e 566°C. Os produtos do fraccionamento por hidrogenação obtêm-se fazendo contactar o óleo pesado, a temperatura e pressão elevadas e na presença de hidrogénio, com um catalisador de fraccionamento por hidrogenação apropriado. A fracção de destilados médios que não é abrangida, tem um intervalo de ebulição entre 149 e 371°C. Hoje em dia uma das principais preocupações dos refinadores é aumentar a produção de destilados médios por meio de processos de fraccionamento por hidrogenação. Essa produção pode ser aumentada se se melhorarem as propriedades catalíticas do catalisador utilizado no processo de fraccionamento por hidrogenação.

As três principais propriedades catalíticas que permitem avaliar um catalisador de fraccionamento por hidrogenação são a actividade, a selectividade e a estabilidade. Usualmente, determina-se a actividade comparando a temperatura a que se podem utilizar vários catalisadores, mantendo constantes as outras condições do fraccionamento, usando as mesmas cargas e a mesma taxa de conversão de produtos com ponto de ebulição abaixo duma determinada temperatura. Quanto mais baixa for a temperatura de actividade dum determinado catali

-3-

sador, mais activo é esse catalisador para o processo especificado. A selectividade dos catalisadores de fraccionamento por hidrogenação é uma medida do rendimento dum determinado produto. A estabilidade é uma medida da capacidade que um catalisador tem para manter a sua actividade e selectividade, durante um determinado periodo de tempo, quando ^{se} trata uma de terminada carga de hidrocarbonetos. A estabilidade mede-se, geralmente, em termos de taxa de variação da temperatura necessária por dia para manter uma dada taxa de conversão.

O objectivo da catálise no fraccionamento por hidrogenação é fornecer um catalisador com actividade, selectividade e estabilidade o mais elevadas possível. Os catalisadores usados nos processos de fraccionamento por hidrogenação incluem, normalmente, um componente metálico do grupo VIII (por exemplo seleccionado do grupo ^{do} cobalto e dos metais do grupo da platina), em combinação com um componente metálico do grupo VIB (p.e. crómio, molibdénio e tungsténio), ambos em mistura íntima com um material de suporte. A actividade, selectividade e estabilidade dos catalisadores variam muito quando se utilizam suportes diferentes. Os materiais de suporte conhecidos na arte do fraccionamento por hidrogenação incluem materiais de óxidos inorgânicos refractários porosos, como por exemplo sílica-alumina amorfa, alumina e outros materiais semelhantes, assim como zeólitos de alumina-silicato cristalinos, como por exemplo zeólitos Y. Os materiais de suporte constituídos essencialmente por óxidos refractários têm, geralmente, uma actividade relativamente fraca, mas têm uma selectividade elevada, enquanto que materiais de suporte constituídos por zeólitos proporcionam uma actividade elevada, mas uma baixa selectividade.

O objectivo principal da presente invenção é, portanto, fornecer um catalisador de fraccionamento por hidrogenação que tenha óptimas propriedades catalíticas para fraccionamento por hidrogenação de hidrocarbonetos.

Mais especificamente, é um objectivo da presente invenção fornecer um catalisador com uma actividade, selectividade e estabilidade superiores para fraccionamento por hidro

-4-

genação em comparação com os catalisadores da arte anterior. Além disso, é um objectivo desta invenção proporcionar um catalisador tendo propriedades catalíticas óptimas para converter gasóleos pesados em destilados médios. Adicionalmente, é um objectivo desta invenção proporcionar um material de suporte ou de transporte que possa ser útil num processo de fraccionamento por hidrogenação. É também objectivo da presente invenção proporcionar um processo de fraccionamento por hidrogenação melhor para a conversão de gasóleos pesados em destilados médios. Estes e outros objectivos e vantagens da presente invenção tornar-se-ão mais evidentes pela descrição da invenção.

Antecedentes da Invenção

Numerosas patentes descrevem catalisadores de fraccionamento constituídos por uma mistura de zeólitos dispersa numa matriz de óxido inorgânico.

A patente norte-americana Nº. 4 419 271 descreve um catalisador de fraccionamento por hidrogenação para utilização na produção de óleos destilados médios, constituídos por um ou mais componentes de hidrogenação suportados por uma base contendo um zeólito de alumino-silicato cristalino e uma dispersão de sílica-alumina numa matriz de alumina. O titular da patente refere que a mistura de um ou mais alumino-silicatos cristalinos, com actividade fraccionadora, podem estar dispersos numa matriz dupla. O titular da patente não descreve, contudo, qualquer mistura específica de zeólitos.

A patente norte-americana Nº. 4 287 048 descreve um catalisador de fraccionamento por hidrogenação constituído por um zeólitos do tipo Y ultra-estável e um zeólito cristalino de pequenos poros, tal como a mordenite, numa matriz de óxido inorgânico.

A patente norte-americana Nº. 4 137 152 descreve um processo de fraccionamento utilizando uma mistura de faujasite e mordenite.

A patente norte-americana nº. 3 894 934 descreve o

-5-

fraccionamento catalítico de hidrocarbonetos utilizando um zeólito de poros grandes e um zeólito de poros pequenos, como o zeólito ZSM-5 disperso numa matriz vulgar.

A patente norte-americana Nº. 3 702 886 descreve a utilização do zeólito ZSM-5 sózinho ou um combinação com outros materiais tais como zeólitos ou materiais inertes, para o fraccionamento catalítico de hidrocarbonetos.

A patente norte-americana nº 3 804 747 descreve um processo de conversão de hidrocarbonetos utilizando uma mistura de zeólitos X e Y.

A patente norte-americana nº. 3 758 403 descreve um compósito para fraccionamento catalítico, constituído por um zeólito de poros grandes, como o zeólito Y e um zeólito de poros pequenos, como o ZSM-5, numa matriz siliciosa. A matriz pode ser activa ou inactiva, como a sílica-alumina ou a alumina. O uso de um zeólito do tipo ZSM-5 resulta na obtenção dum combustível de número de octanas mais elevado.

A patente norte-americana nº. 3 769 202 descreve um catalisador de combinação constituído por uma mistura de dois zeólitos diferentes, tendo um deles uma dimensão de poros superior a 8 Angstroms e o outro uma dimensão dos poros inferior a 7 Angstroms. Misturam-se os zeólitos com uma matriz de óxido inorgânico, como a sílica-alumina. O catalisador é apropriado para fraccionamento e fraccionamento por hidrogenação de hidrocarbonetos.

A patente norte-americana nº. 3 925 195 descreve um processo de fraccionamento utilizando um catalisador constituído por uma mistura de um zeólito de hidrogénio e terras raras, do tipo Y, e mordenite modificada com metal de transição ou hidrogénio, zeólito do tipo A modificado com cálcio ou erionite modificada com hidrogénio e uma matriz amorfa.

A patente norte-americana nº. 3 764 520 descreve um catalisador constituído por uma mistura de dois zeólitos diferentes, tendo um deles uma dimensão de poros variando entre 6 e 15 Angstroms e o outro tendo uma dimensão de poros inferior a 6 Angstroms, em combinação com um suporte de um óxi

-6-

do inorgânico. O catalisador é útil nos processos de conversão de hidrocarbonetos para aumentar a selectividade.

A patente norte-americana nº. 4 477 336 descreve uma composição catalisadora de fraccionamento, constituída por uma mistura de um zeólito Y não desaluminado, com uma dimensão de célula unitária da ordem de $24,6 \pm 0,1$ Angstroms, com um zeólito Y desaluminado, com uma dimensão de célula unitária inferior a 24,4 Angstroms.

Sumário da Invenção

De acordo com a presente invenção, proporciona-se uma composição catalisadora constituída em combinação, por um primeiro componente zeólito de tipo Y de alumino-silicato cristalino, e um segundo componente zeólito do tipo Y de alumino-silicato cristalino, em mistura íntima com uma matriz de óxido inorgânico refractário, no qual o referido primeiro e segundo zeólitos têm uma dimensão média de célula unitária compreendida entre cerca de 24,20 e cerca de 24,35 Angstroms e em que a diferença entre a dimensão média de célula unitária do primeiro e segundo zeólitos é de, pelo menos, 0,1 Angstroms.

Noutra concretização, a presente invenção proporciona uma composição catalisadora de fraccionamento por hidrogenação constituída em combinação, por um componente de hidrogenação, pelo menos um primeiro componente de alumino-silicato cristalino do tipo Y e um segundo componente de alumino-silicato cristalino, do tipo Y, numa mistura íntima com uma matriz de óxido inorgânico refractário, em que os referidos primeiro e segundo zeólitos têm uma dimensão média de célula unitária compreendida entre cerca de 24,20 e cerca de 24,35 Angstroms e em que a diferença entre a dimensão média de célula unitária do primeiro e segundo zeólitos é de, pelo menos 0,1 Angstroms.

Para além disso, a presente invenção proporciona um processo catalítico de fraccionamento por hidrogenação que permite a produção de óleos destilados médios, com ponto de ebulição inferior a 371°C, utilizando qualquer uma das com-

-7-

posições catalisadoras descritas antes.

Descrição Detalhada da Invenção

A composição catalisadora objecto da presente invenção, inclui, pelo menos, dois componentes zeólitos do tipo Y, em combinação com uma matriz inorgânica.

A arte anterior afirmava que os catalisadores zeolíticos podem ser formados por zeólitos quer naturais quer sintéticos e podem ser usados para a conversão de hidrocarbonetos. Os zeólitos conhecidos incluem os zeólitos naturais: faujasite, mordenite, erionite e chabazite e os zeólitos sintéticos A, L, S, T, X e Y. Em geral, os zeólitos são alumino-silicatos metálicos com uma estrutura cristalina tal que, dentro de cada cristal, há uma área de adsorção relativamente grande. Os zeólitos consistem, basicamente, em estruturas tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e de AlO_4 , sendo os tetraedros ligados por partilha dos átomos de oxigénio. A electrovalência dos tetraedros contendo alumínio é equilibrada pela inclusão de cатиões no cristal, por exemplo iões metálicos, iões de amónio, complexos de amins e iões de hidrogénio. Os espaços dos poros podem ser ocupados por água ou outras moléculas adsorvidas. Normalmente os zeólitos cristalinos ocorrem ou são preparados sob a forma de metais alcalinos, que são geralmente inactivos para o fraccionamento catalítico de hidrocarbonetos.

A presente invenção contempla componentes zeólitos que têm actividade no fraccionamento. Para produzir um zeólito com actividade no fraccionamento, os metais alcalinos são normalmente substituídos por cатиões contendo metais multivalentes, iões de hidrogénio ou precursores de iões de hidrogénio (por exemplo ião amónio). Esta substituição de cатиões faz-se geralmente por permuta iónica, um método bem conhecido na arte, em que se faz contactar o zeólito na forma com sódio ou com outro metal alcalino, com uma solução aquosa contendo iões hidrogénio, iões amónio, iões de terras raras ou outros cатиões apropriados. Mesmo substituindo uma parte dos iões sódio, produz-se ^{um} zeólito com alguma actividade

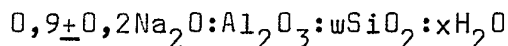


-8-

de fraccionamento, mas reduzindo o teor em metal alcalino pa
ra menos de 5% em peso, de preferênciã para menos de 1% em
peso e ainda mais favoravelmente para menos de cerca de 0,5%
em peso (calculado sob a forma de óxidos de metal alcalino),
obté-m-se um material com actividade no fraccionamento subs-
tancial.

O zeólito de tipo Y está descrito, de uma forma geral,
na patente norte-americana nº. 3 130 007, que se inclui aqui
como referênciã. Os cristais do zeólito Y são, basicamente,
estruturas tri-dimensionais de tetraedros^{de} SiO₄ e AlO₄, liga-
dos por partilha dos átomos de oxigénio. A electrovalência
de cada tetraedro contendo alumínio é equilibrada pela pre-
sença, na estrutura do alumino-silicato, de um catião como
por exemplo um ião de metal alcalino. Os espaços vazios da
estrutura são ocupados por moléculas de água.

A fórmula química do zeólito Y, expressa em termos de
moles de óxidos, pode ser escrita da seguinte forma:



na qual o símbolo w tem um valor superior a 3 e até cerca de
6 e o símbolo x pode ter um valor até cerca de 9.

Os componentes zeólito tipo Y, utilizados na presente
invenção, podem ser modificados por qualquer uma das técni-
cas conhecidas. São preferíveis os zeólitos do tipo Y que
tenham sido tratados hidrotêrmicamente, a temperaturas supe-
riores a 500°C. O tratamento hidrotêrmico está descrito em
Dwyer, J., Zeolite Structure, Composition and Catalysis;
"Chemistry and Industry"; Nº, 7; 2 de Abril de 1984, inclui-
do aqui como referênciã.

Independentemente do componente zeólito do tipo Y uti-
lizado, a dimensã da célula unitária de cada um dos compo-
nentes zeólitos deve estar compreendida entre cerca de 24,20
e 24,35 Angstroms. Numa concretização preferida, a com-
posição incluirá um primeiro e um segundo componentes zeóli-
tos, tendo cada um deles uma dimensã de célula unitária com-
preendida entre 24,20 e 24,35 Angstroms. A diferença en-

-9-

tre a dimensão média da célula unitária dos dois componentes zeólitos é de, pelo menos, 0,1 Angstroms. A razão, em peso, do primeiro para o segundo componentes zeólitos, está compreendida entre cerca de 0:1 e 10:1 e, de preferência é de 1,0:1,0. O primeiro componente zeólito pode estar presente numa quantidade compreendida entre cerca de 1,0% e 20,0% em peso, e é de preferência 5,0% em peso. O segundo componente zeólito pode estar presente numa quantidade compreendida entre cerca de 1,0% e 20,0% em peso, e é de preferência 5,0% em peso.

A composição catalisadora inclui também uma matriz de óxido inorgânico refractário. O compósito compreende entre cerca de 2 e 98,5 em peso da matriz de óxido e de preferência entre 5 e 95% em peso. A matriz pode incluir qualquer um dos óxidos inorgânicos refractários conhecidos como a alumina, magnésia, sílica, titânia, zircónia e análogos e suas combinações.

Uma matriz preferida inclui sílica-alumina ou alumina. A matriz mais desejável inclui uma mistura de sílica-alumina e alumina, na qual a sílica-alumina representa 5 a 95% em peso da matriz e o teor total de sílica na matriz está compreendido entre cerca de 1 e 75% em peso.

A matriz de sílica-alumina é de preferência um compósito de alumina e sílica. Como exemplos específicos, um material satisfatório para matriz, deve incluir quantidades equimolares de alumina e sílica ou 63%, em peso, de sílica. Em geral, a matriz inclui de cerca de 10 a cerca de 90% em peso, de alumina. A matriz pode ser formada por qualquer uma das numerosas técnicas já bastante bem definidas na arte anterior. Essas técnicas incluem o tratamento com ácido de uma argila, areia ou terra naturais, co-precipitação ou precipitações sucessivas no seio de hidrossóis. Estas técnicas são associadas frequentemente com um ou mais tratamentos de activação incluindo envelhecimento com óleo quente, vaporização, secagem, oxidação, redução, calcinação, etc.. A estrutura dos poros da matriz ou do transportador, que se define, normalmente, em termos de área superficial, diâmetro do poro

-10-

e volume do poro, pode ser desenvolvida até limites específicos por qualquer meio apropriado como o envelhecimento do hidrossol e/ou hidrogel, sob condições ácidas ou básicas controladas, à temperatura ambiente ou a uma temperatura elevada, ou gelificando o transportador, a um pH crítico, ou tratando o transportador com vários reagentes orgânicos ou inorgânicos. Uma matriz adaptada à utilização nos processos da presente invenção, deverá ter uma área superficial de cerca de 200 a 400 metros quadrados por grama, um diâmetro do poro compreendido entre cerca de 20 e cerca de 300 Angstroms, um volume de poro compreendido entre cerca de 0,10 e cerca de 0,80 mililitros por grama e uma densidade aparente compreendida entre 0,5 e 0,90 gramas/cm³.

O material da matriz de alumina pode ser qualquer um dos vários óxidos de alumínio hidratados ou geles de alumina como mono-hidrato de alfa-alumina da estrutura da boemite, tri-hidrato de alfa-alumina da estrutura da gibbsite, tri-hidrato de beta-alumina da estrutura de bayerite e análogos. Uma alumina particularmente preferida é a que é designada por alumina de Ziegler e que foi caracterizada nas patentes norte-americanas nºs. 3 852 190 e 4 012 313 como um sub-produto duma reacção de síntese de um álcool superior de Ziegler, tal como foi descrito na patente norte-americana nº. 2 892 858 de Ziegler. Existe hoje disponível uma alumina preferível, comercializada pela Conoco Chemical Division da Continental Oil Company, com a marca comercial "Catapal". O material é um mono-hidrato de alfa-alumina extremamente puro (boemite) que, após calcinação a temperatura elevada, produz uma gama-alumina de elevada pureza.

Compreender-se-à que as características físicas e/ou químicas precisas do catalisador da presente invenção não são consideradas como limitativas, do âmbito da presente invenção. O catalisador pode existir, por exemplo, sob a forma de pílulas, pastilhas, grânulos, fragmentos partidos, esferas ou outras formas especiais, dispostas como um leito fixo na zona de reacção e a carga pode ser passada através dela na fase líquida, de vapor ou mista e numa corrente ascen-

-11-

dente ou descendente. Alternativamente, o catalisador pode ser preparado numa forma apropriada para ser utilizado em zonas de reacção de leito móvel em que a carga de hidrocarbonetos e o catalisador são passados em contra-corrente ou em co-corrente ou em processos de sólido fluidizado em que a carga é elevada através de um leito turbulento de catalisador finamente dividido ou ainda num processo de suspensão em que o catalisador é empastado na carga e a mistura resultante é transportada para a zona de reacção. Os produtos de reacção de qualquer um dos processos anteriores são separados do catalisador, sendo descarregados à pressão atmosférica e fraccionados para se recuperar os seus vários componentes. O hidrogénio e os materiais que não se convertem são reciclados, se desejado.

As partículas do catalisador podem ser preparadas por qualquer método conhecido na arte, incluindo os bem conhecidos métodos da gota de óleo e extrusão. No caso do método da gota de óleo, as partículas do catalisador podem preparar-se fazendo primeiro uma suspensão de pós do zeólito seleccionado, num sol apropriado. Pode-se incorporar no sol componentes metálicos activos. A mistura em sol pode então ser passada, gota a gota, para um banho de óleo, que se mantém a uma temperatura elevada, e retida no banho de óleo até que as gotas de sol endureçam para dar esferas gelificadas. Pode-se então retirar as partículas esféricas do banho de óleo e envelhecê-las numa suspensão, a uma temperatura elevada, durante um período de tempo adequado. Pode-se então secar e calcinar as partículas esféricas. Se se pretender uma matriz de óxido de alumina ou de sílica-alumina, realiza-se o método da gota de óleo, de acordo com as patentes norte-americanas n.ºs. 2 620 314 ou 3 003 972, que se indicam aqui como referência.

Um segundo processo apropriado e preferível para preparar a composição catalisadora da presente invenção consiste em moer conjuntamente, os zeólitos seleccionados, com alumina e sílica-alumina amorfa. Antes da mistura, os componentes misturados são preferivelmente esmagados para os reduzir

-12-

a pó. Também se podem incorporar na mistura componentes metálicos activos. Após a trituração faz-se uma extrusão da mistura através de uma matriz com aberturas apropriadas, por exemplo aberturas circulares para produzir um material extrusado de forma cilíndrica. O material extrusado pode ser cortado com comprimentos compreendidos entre 0,64 cm e 1,27 cm e depois seco e calcinado, a temperaturas elevadas e nas condições conhecidas na arte.

Para além de se misturarem os componentes de hidrogenação antes ou durante os métodos de gota de óleo ou de extrusão, eles podem formar um compósito com o catalisador, por impregnação após se terem formado, seco e calcinado, os zeólitos seleccionados e os materiais de óxidos inorgânicos refractários. A impregnação do componente de hidrogenação pode ser feita por qualquer modo conhecido na arte, incluindo as técnicas de impregnação, evaporativa, por imersão e em vácuo. Em geral, faz-se contactar as partículas secas e calcinadas com uma ou mais soluções que contenham os componentes de hidrogenação desejados, dissolvidos. Após um tempo de contacto apropriado, secam-se e calcinam-se as partículas do compósito, para se obterem as partículas de catalisador acabado.

Os componentes de hidrogenação contemplados são componentes activos, sob o ponto de vista catalítico, seleccionados dos metais dos grupos VIB e VIII e seus compostos. Geralmente, a quantidade de componentes activos, sob o ponto de vista catalítico presentes no catalisador final, é pequena comparada com a quantidade de outros componentes acima mencionados com eles combinados. O componente do grupo VIII representa, geralmente, cerca de 0,1 a cerca de 20% em peso, de preferência cerca de 1 a cerca de 15% em peso do compósito catalítico final, calculado numa base elementar. O componente do grupo VIB representa cerca de 0,05 a cerca de 15%, em peso, de preferência cerca de 0,5 a cerca de 12% em peso do compósito catalítico final, calculado numa base elementar. Os componentes de hidrogenação considerados contêm componentes metálicos do grupo do molibdénio, tungsténio, crómio,



-13-

ferro, cobalto, níquel, platina, paládio, irídio, ósmio, ró
dio, rudínio e as suas misturas.

Se se desejar, pode-se também incorporar no catalisa-
dor um componente fosforoso. A incorporação de fósforo pode
ser efectuada quer misturando os materiais de suporte com um
composto contendo fósforo, antes da formação das partículas,
quer incluindo ácido fosfórico na solução de impregnação.
Normalmente o fósforo está presente no catalisador numa quan-
tidade compreendida entre 1 e 50% em peso, de preferência en-
tre 3 e 25% em peso, calculado como P_2O_5 .

Para além disso, o boro pode também estar presente no
compósito catalítico. A sua incorporação no compósito pode-
-se fazer sob a forma elementar ou sob a forma de um compos-
to, e em qualquer uma das formas atrás referidas. Isto é,
pode ser incorporado durante a formação das partículas ou po-
de estar presente na solução de impregnação, sob a forma de
ácido bórico. Também se pode incorporar o boro na estrutura
de um ou dos dois zeólitos seleccionados. Neste último caso,
ocorre uma modificação do zeólito de tipo Y e forma-se um
zeólito de sílica-alumina-boro.

Os componentes de hidrogenação os quais, se presentes,
estão normalmente sob a forma de óxidos, após calcinação ao
ar podem converter-se na sua forma de sulfuretos, se contacta-
rem, a elevadas temperaturas, com uma atmosfera redutora com
portando sulfureto de hidrogénio. A presença de sulfuretos
no catalisador pode conseguir-se fazendo-o contactar, in situ,
com uma carga contendo enxofre ou fazendo uma exposição a
uma atmosfera redutora imediatamente antes da calcinação, an-
tes de o fazer contactar com qualquer carga.

Os catalisadores atrás descritos são especialmente
úteis para o fraccionamento por hidrogenação, para converter
uma carga de hidrocarbonetos em produtos mais valiosos com
ponto de ebulição médio mais baixo e peso molecular médio
mais baixo. Mais preferivelmente, os catalisadores atrás
descritos são particularmente úteis para a produção de frac-
ções de destilados médios com pontos de ebulição compreendi-
dos entre 149 e 371°C. Os catalisadores anteriores são ainda



úteis para reacções de hidrogenação como a hidrodensnitrificação e hidrodessulfuração de hidrocarbonetos. As cargas típicas que podem ser tratadas incluem todos os petróleos, minerais e sintéticos, e as suas fracções. Assim, essas cargas podem ser, por exemplo, gasóleo de destilação, gasóleo de vácuo, resíduo atmosférico, resíduo de vácuo desasfaltado, destilados da coquefacção e destilados do fraccionamento catalítico. As cargas mais apropriadas incluem gasóleos com 50% em peso ou mais dos seus componentes com pontos de ebulição superiores a 371°C.

As condições de reacção são as que se utilizam normalmente na arte para processos de fraccionamento por hidrogenação. As temperaturas de reacção estão compreendidas entre 93 e 816°C, de preferência entre 316 e 649°C. As pressões relativas da reacção variam entre 0 e 20685 kPa, de preferência entre 1379 e 20685 kPa. Os tempos de contacto correspondem, normalmente, às velocidades de deslocação horária do líquido (LHSV), que variam entre 0,1 h⁻¹ e 15 h⁻¹, de preferência entre cerca de 0,2 e 12 h⁻¹. As taxas de circulação do hidrogénio estão compreendidas entre 178 e 8900 m³ de H₂ por metro cúbico de carga, de preferência entre 356 e 5340 m³ de H₂ por m³ de carga.

Os exemplos que se seguem servem para ilustrar os objectivos e não são limitativos da finalidade da invenção, sendo os catalisadores apresentados os que se verificou possuírem propriedades catalíticas superiores no que respeita à actividade, selectividade e estabilidade na conversão de gasóleos em destilados médios, por fraccionamento por hidrogenação.

EXEMPLO 1

Prepararam-se zeólitos de tipo Y modificados vaporizando um zeólito em pó, com uma dimensão de célula unitária de cerca de 24,56 Angstroms, a uma temperatura compreendida entre 538 e 816°C, à pressão atmosférica, por um período compreendido entre 0,5 e 24 horas. A dimensão da célula unitária do zeólito modificado pode ser controlada fazendo variar

-15-

as condições de vaporização. O quadro I mostra três zeólitos Y modificados com diferentes dimensões das células unitárias, que foram preparados da forma atrás referida, indicando também as respectivas condições de vaporização.

QUADRO I

<u>Zeólito</u>	<u>Dimensão da célula unitária</u>	<u>Condições de vaporização Tempo (h)</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>Pressão</u>
A	24,25	12	788	Atmosférica
B	24,30	2	788	"
C	24,35	2	732	"

EXEMPLO II

Preparou-se uma composição catalisadora misturando um zeólito Y modificado do exemplo I, com uma mistura de uma matriz de óxido refractário de sílica-alumina e alumina em quantidades que produzam um extrusado contendo 5% em peso de zeólito livre volátil e 95% em peso da matriz de óxido. Faz-se uma extrusão da mistura resultante, para se obter cilindros com comprimentos variando entre 0,16 cm e 1,27 cm. Seca-se o material extrusado e calcina-se ao ar a 650°C, durante 2 horas. As partículas calcinadas são então co-impregnadas, evaporativamente, com uma solução aquosa de metatungstato de amônia e nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) presentes em quantidades suficientes para produzir um catalisador acabado contendo 1,0% em peso de níquel elementar e 10,0% em peso de tungstênio elementar. Calcina-se então o catalisador impregnado durante 45 minutos a 343°C e depois durante 90 minutos a 593°C. Prepararam-se três composições catalisadoras da maneira atrás referida, cada uma delas contendo um dos três zeólitos Y modificados, preparados no Exemplo I. Prepararam-se os catalisadores nº. 1, 2 e 3 usando um suporte contendo 5% em peso dos zeólitos A, B e C do Exemplo I, respectivamente e 95% em peso da matriz de óxido. Preparou-se o catalisador nº. 4 usando um suporte contendo 10% em peso do



zeólito B do Exemplo I e 90% em peso da matriz de óxido. As propriedades pertinentes dos catalisadores nºs. 1 a 4 e dos seus suportes associados estão indicadas no Quadro II.

QUADRO II

Catalisador Nº.	1	2	3	4	5
<u>Composições de suporte % em peso</u>					
Zeólito	5	5	5	10	10
Matriz de óxido	95	95	95	90	90
<u>Composição do catalisador % em peso</u>					
Ni	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
W	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<u>Características do zeólito</u>					
Zeólito (do Exemplo I)	A	B	C	B	A,C
Dimensão da célula unitária, Å ⁰	24,25	24,30	24,35	24,30	24,30 (Média)

EXEMPLO III

Preparou-se uma composição catalisadora da presente invenção misturando, em primeiro lugar, porções de igual peso do zeólito A e do zeólito C do exemplo I. Mistura-se então a mistura de zeólitos com uma mistura de óxido refractário idêntica à do catalisador nº. 4, em quantidades seleccionadas de modo a produzir um suporte extrusado contendo 10% em peso do zeólito total e 90%, em peso, da matriz de óxido. Faz-se uma extrusão da mistura resultante, calcina-se e impregna-se, exactamente da mesma maneira descrita no Exemplo II. As propriedades pertinentes deste catalisador nº. 5 e do seu suporte associado, estão também indicadas no Quadro II. É importante notar que, embora se tenham misturado quantidades iguais do zeólito A (célula unitária de 24,25 Angstroms) e do zeólito

-17-

C (célula unitária 24,35 Angstroms), a dimensão média da célula unitária da mistura de zeólitos foi de 24,30 Angstroms.

EXEMPLO IV

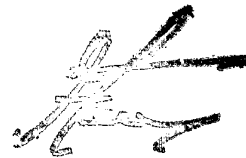
Cada um dos catalisadores anteriores foi testado sob o ponto de vista da actividade e selectividade para os destilados médios, de acordo com o seguinte método:

faz-se passar, uma única vez, um gasóleo de vácuo pré-aquecido, com as propriedades físicas e químicas indicadas no Quadro III, por um reactor isotérmico contendo 75 cm³ de partículas de catalisador misturadas com cerca de 29 cm³ de quartzo de 60 a 80 mesh (250 a 177 microns). As condições operatórias foram (13790 kPa relativo), LHSV de 1,0, um fluxo da corrente de reciclagem de hidrogénio de 1780 m³/m³, com uma pureza de 90-95% e uma duração de passagem de cerca de 4 dias. Ajusta-se a temperatura do reactor para que haja uma conversão da ordem de 70%, em peso, em produtos com pontos de ebulição de 371°C ou inferiores. A percentagem de conversão é calculada por uma análise do intervalo de ebulição do produto por cromatografia em fase líquida.

QUADRO III

Propriedades do gasóleo de vácuo

Densidade @ 16°C	0,9248	Destilação, °C	
Densidade °API @ 16°C	924 kg/m ³	IPB	280
Ponto de escoamento, °C	27°C	5/10%	340/372
Ponto de anilina, °C	75°C	20/30	398/419
Enxofre (LECO), % em peso	2,24	40/50	439/455
Azoto (Kjeldahl), ppm	1100	60/70	473/490
Carbono, % em peso	85,82	80/90	514/544
Hidrogénio, % em peso	11,64	EP	582
Bromo No.	5,0	% Rec.	99,0
Viscosidade, 99°C	6,954		
Carbono de Conradson, % em peso	0,42		



Os resultados do teste anterior estão compilados no Quadro IV. Os dados revelam que o catalisador nº. 5 (dimensão média da célula de 24,30 Å, 10% em peso de zeólito) tem um rendimento idêntico ao do catalisador nº. 2 (dimensão da célula de 24,30 Å, 5% em peso de zeólito), mas, inesperadamente, é 6,6 °C mais activo. Em comparação com o catalisador nº. 4 (dimensão da célula de 24,30 Å, 10% em peso de zeólito), o catalisador nº. 5 é, inesperadamente, 3,3°C mais activo e dá um aumento de 1,9% em peso, de selectividade, para os produtos destilados médios desejados, com ponto de ebulição compreendido entre 149 e 371°C.

QUADRO IV

Catalisador Nº.	1	2	3	4	5
Actividade, °C	423,3	416,6	412,5	413,3	410
149-371°C					
Rendimento (% em peso)	62,4	60,9	56,9	59,0	60,9
Dimensão da célula unitária Å	24,25	24,30	24,35	24,30	24,30 (Média)
Conversão, (% em peso)	70	70	70	70	70
% em peso do zeólito	5	5	5	10	10

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1 - Processo de preparação de um catalisador de fracçãoamento por hidrogenação compreendendo combinar uma quantidade cataliticamente eficaz de um componente de hidrogenação com um suporte contendo um primeiro componente de zeólito Y modificado, em mistura íntima com uma matriz de óxido inorgânico refractário, possuindo o referido componente de zeólito Y modificado uma dimensão de célula unitária compreendida entre 24,20 e 24,85 Angstroms caracterizado por se misturar intimamente um segundo componente do zeólito Y modificado com a matriz de óxido inorgânico refractário, possuindo o referido segundo componente de zeólito Y modificado uma dimensão de célula unitária compreendida entre 24,20 e 24,35



-19-

Angstroms, sendo diferentes as dimensões de célula unitária dos referidos primeiro e segundo componentes de zeólito Y modificados sendo a diferença entre as dimensões de célula unitária de pelo menos 0,1 Angstroms.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a relação, em peso, entre o primeiro zeólito Y modificado e o segundo, estar compreendido entre 0,1:1 e 10:1.

3 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o primeiro zeólito Y modificado ter uma dimensão média de célula unitária da ordem de 24,25 Angstroms e o segundo zeólito Y modificado ter uma dimensão média de célula unitária da ordem de 24,35 Angstroms.

4 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o primeiro zeólito Y modificado estar presente numa quantidade compreendida entre 1,0 e 20,0 (percentagem em peso) e o segundo zeólito Y modificado estar presente numa quantidade compreendida entre 1,0 e 20,0 (percentagem em peso).

5 - Processo de fraccionamento por hidrogenação caracterizado por se fazer contactar uma carga de alimentação constituída por hidrocarbonetos de elevado ponto de ebulição com um catalisador preparado de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, em condições de fraccionamento por hidrogenação seleccionadas para produzir, selectivamente, destilados médios de petróleo com pontos de ebulição compreendidos entre 149 e 371°C.

6 - Processo de fraccionamento por hidrogenação, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o fraccionamento se realizar a uma temperatura compreendida entre 93 e 815°C, a uma pressão compreendida entre a pressão atmosférica e cerca de 20 685 kPa e a uma velocidade espacial horária do líquido compreendida entre 0,1 e 15 h⁻¹.

66 106
Case 2096

-20-

Lisboa, 27. ABR. 1987

Por UOP INC.

Por - O AGENTE OFICIAL -

António Tissera Godde