



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1005473-1 B1



(22) Data do Depósito: 22/12/2010

(45) Data de Concessão: 08/01/2019

(54) Título: ADITIVO PARA CATALISADORES DE PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO

(51) Int.Cl.: B01J 29/80; C10G 11/05; C07C 4/06; B01J 35/00.

(73) Titular(es): PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS.

(72) Inventor(es): LAM YIU LAU; LUCIANA REGO MONTEIRO DOS SANTOS; MARLON BRANDO BEZERRA DA ALMEIDA; RENATO NECCO CASTRO; LEANDRO CORREIA DA SILVA; PAULO CESAR PEIXOTO BUGUETA; IVANILDA BARBOZA DO ESPIRITO SANTO.

(57) Resumo: ADITIVO PARA CATALISADORES DE PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO A invenção diz respeito a uma composição de aditivo para aumentar o rendimento de olefinas leves em um processo de craqueamento catalítico fluido, que supera os limites usuais de rendimento para o propeno encontrados no estado da técnica. Dita composição contendo zeólitas ZSM-5 e zeólitas Beta é combinada em proporções adequadas com catalisadores típicos para uso em processos de craqueamento catalítico fluido, gerando maiores rendimentos para olefinas leves, especialmente o propeno.

ADITIVO PARA CATALISADORES DE PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção encontra seu campo de aplicação dentre os
5 aditivos para aumentar o rendimento de olefinas leves em um processo de
craqueamento catalítico fluido. Preferencialmente, trata de aditivos que,
combinados com os catalisadores próprios para processo de FCC, são
capazes de maximizar a produção de propeno.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

10 De uma forma geral, o processo de craqueamento catalítico fluido é
amplamente utilizado para a produção de gasolina, hidrocarbonetos leves
e, especialmente, olefinas de alto valor agregado. Em um cenário de
demanda crescente por matéria-prima visando produtos petroquímicos,
busca-se o ponto máximo de produção para as olefinas leves em
15 detrimento da produção de gasolina, de modo a tornar o processo
economicamente mais vantajoso para os refinadores de petróleo.

Assim, aditivos para catalisador de craqueamento contendo a zeólita
ZSM-5 têm sido utilizados para maximizar a produção das olefinas leves.

20 A zeólita ZSM-5 possui alta relação sílica/alumina e abertura de
poros (aproximadamente 0,55 nm), inferior à zeólita Y (Faujasita),
tradicionalmente utilizada nos catalisadores de craqueamento catalítico.

A zeólita ZSM-5 é apropriada para o processamento de moléculas
com tamanhos menores que o diâmetro de seus poros. Por outro lado, a
zeólita do tipo Faujasita catalisa reações de transferência de hidrogênio
25 formando compostos aromáticos que não podem ser revertidos em
hidrocarbonetos leves.

Além disso, a aplicação de grandes quantidades de aditivo contendo
unicamente a zeólita ZSM-5 pode provocar a queda na atividade do
sistema catalítico, efeito conhecido no estado da técnica como “diluição”.
30 Conseqüentemente, o uso de sistemas catalíticos contendo zeólitas

ZSM-5 e Y tende a apresentar um limite máximo de rendimento para olefinas leves, particularmente para o propeno.

Assim, tem sido objeto de estudo a obtenção de uma composição catalítica, que seja capaz de expandir os limites de rendimento para as olefinas leves, visando sua aplicação em processos de craqueamento catalítico.

TÉCNICA RELACIONADA

São conhecidos vários documentos de patente que reivindicam novos aditivos para aumentar o rendimento de olefinas leves em um processo de craqueamento catalítico fluido.

O uso da zeólita ZSM-5 como aditivo de catalisador, por exemplo, é bastante conhecido dos especialistas.

A patente brasileira PI 8503317 (Tai-Sheng Chou e colaboradores), aqui inserida como referência, reivindica o uso da referida zeólita como aditivo para a produção de gasolina com uma determinada octanagem.

A patente norte-americana US 5,380,690 (Shi Zhicheng e outros), aqui inserida como referência, revela um catalisador de craqueamento para a produção de olefinas leves contendo de 0% a 70% de argila, 5% a 99% de óxidos inorgânicos e 1% a 50% de uma mistura de zeólitas. A mistura de zeólitas contém de 0% a 25% de zeólita REY ou Y com alta proporção de sílica e 75% a 100% de zeólita contendo fósforo ou terras raras com alta proporção de sílica e uma estrutura de pentasil.

A patente européia EP 0600686 (Eberly, Paul Earl, Jr, e outro), aqui inserida como referência, revela um processo de craqueamento catalítico fluido em que uma carga com baixo teor de nitrogênio e alto teor de hidrogênio é posta em contato com um catalisador contendo uma mistura das zeólitas ZSM-5 e Y. É reivindicada uma ampla faixa de concentração para as referidas zeólitas.

O pedido de patente brasileira PI 0605670-9 (Andréa de Rezende Pinho e colaboradores), aqui inserido como referência, descreve um

aditivo, para maximização de olefinas leves em um processo de craqueamento catalítico fluido, composto por zeólitas modificadas por troca iônica com cátions de metais alcalino-terrosos.

Da mesma forma, o pedido de patente brasileira PI 0705179-4 (Alexandre de Figueiredo Costa e colaboradores), aqui inserido como referênci

5 (Alexandre de Figueiredo Costa e colaboradores), aqui inserido como referênci
referência, revela um aditivo contendo uma zeólita modificada com metal alcalino-terroso, para maximizar a produção de GLP, propeno e isobuteno.
O pedido de patente brasileira PI 0704422-4 (Raquel Bastiani), aqui inserido como referênci
10 inserido como referênci, revela um aditivo contendo zeólitas de poros pequenos, tais como a ferrierita, para maximização de GLP e propeno em um processo de craqueamento catalítico fluido.

As composições descritas nos documentos supramencionados apresentam algumas limitações, principalmente no que concerne ao rendimento para as olefinas leves.

15 É importante salientar que as invenções analisadas não revelam uma nova composição catalítica capaz de superar os limites de rendimento usuais para o propeno, impostos pelo efeito de diluição causado pelo excesso de zeólita ZSM-5, e pelo fato de a zeólita do tipo Faujasita catalisar reações de transferência de hidrogênio formando compostos aromáticos que não podem ser revertidos em hidrocarbonetos leves.
20 aromáticos que não podem ser revertidos em hidrocarbonetos leves.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção trata de uma composição de aditivo, para aumentar o rendimento de olefinas leves em um processo de craqueamento catalítico fluido, a qual visa superar os limites de rendimento usuais para o propeno, impostos pelo efeito de diluição causado pelo excesso de zeólita ZSM-5 e de reações de transferência de hidrogênio catalisadas por zeólitas do tipo Faujasita.
25 impostos pelo efeito de diluição causado pelo excesso de zeólita ZSM-5 e de reações de transferência de hidrogênio catalisadas por zeólitas do tipo Faujasita.

Desta forma, foi desenvolvida uma composição contendo zeólitas ZSM-5 e zeólitas Beta que, combinada com catalisadores típicos para uso em um processo de craqueamento catalítico fluido, geram rendimentos
30 em um processo de craqueamento catalítico fluido, geram rendimentos

maiores para olefinas leves, especialmente o propeno.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A descrição detalhada do aditivo para aumentar o rendimento de olefinas leves em um processo de craqueamento catalítico fluido, objeto da presente invenção, será feita com base nos exemplos que se seguem.

De uma forma geral, o uso de maiores quantidades de zeólita ZSM-5 acaba por ocasionar uma limitação de rendimento de olefinas leves. Isto se dá, principalmente, pela ausência de precursores de olefinas leves para ação do ZSM-5, efeito conhecido no estado da técnica como diluição. Além disso, ocorrem reações secundárias, em que as olefinas leves produzidas geram oligômeros, compostos cíclicos e aromáticos.

Assim, aditivos contendo zeólitas Beta podem atuar de forma eficaz no que concerne ao fornecimento de precursores para a ação da zeólita ZSM-5, sem catalisar de forma significativa reações secundárias indesejáveis.

A zeólita Beta contém um sistema tridimensional de canais de poros grandes, circunscrito por anéis de 12 tetraedros e pode ser sintetizada diretamente com uma relação Si/Al consideravelmente alta. Possui como características elevada acidez, estabilidade térmica e facilidade de difusão de moléculas grandes.

As zeólitas Beta e ZSM-5 podem ser incorporadas na forma de micro-esferas, adequadas para o processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), em partículas separadas ou em uma mesma partícula. Essas partículas são misturadas fisicamente com um catalisador típico de FCC nas proporções desejadas para compor os sistemas catalíticos.

Existem diversos exemplos de preparação de aditivos contendo ZSM-5 na literatura técnica especializada. A descrição a seguir somente ilustra um dos métodos aplicáveis de preparação de aditivo para a presente invenção. Outros sistemas catalíticos podem também ser obtidos por intermédio de misturas de catalisadores de FCC com aditivos

preparados através de outros métodos conhecidos.

Desta forma, o processo de preparação de aditivos compreende as seguintes etapas:

- 5 - Preparação de uma suspensão contendo os teores de zeólita Beta e ZSM-5 desejados;
- Preparação de um sol de óxido inorgânico, tipicamente de sílica, alumina ou sílica-alumina, em pH controlado, que constitui a matriz do compósito;
- 10 - Mistura do sol de óxido inorgânico com a suspensão de zeólitas e, opcionalmente, de outros componentes como compostos de fósforo e material inerte, tais como caulim, que também são acrescentados simultaneamente ou sequencialmente nesta mistura, seguida de maturação dessa suspensão em condições que promovam a interação entre os componentes na suspensão; e
- 15 - Secagem da suspensão por secador-atomizador "*spray dryer*".

Opcionalmente, pós-tratamentos como lavagens e calcinações podem ser utilizados. Alternativamente, a primeira suspensão pode conter somente um tipo de zeólita, seja Beta ou ZSM-5, sendo que o segundo tipo de zeólita pode ser acrescentado na suspensão na forma de pó ou em suspensão em etapa posterior.

Assim, o aditivo para aumentar o rendimento de olefinas leves em um processo de craqueamento catalítico fluido, objeto da presente invenção, é formado pelas zeólita Beta, em uma faixa de concentração compreendida entre 5% e 40% p/p e pela zeólita ZSM-5, em uma faixa de concentração compreendida entre 1% e 55% p/p.

Para que a invenção possa ser mais bem compreendida e avaliada será ilustrada a seguir pelos seguintes exemplos não limitativos.

EXEMPLOS

Os exemplos a seguir ilustram as propriedades da composição de aditivo para aumentar o rendimento de olefinas leves em um processo de

craqueamento catalítico fluido, utilizado em variadas proporções.

Com o fito de se avaliar o rendimento dos aditivos para catalisadores de FCC, foram preparados os aditivos da Tabela 1, de acordo com o processo de preparação já descrito anteriormente. A indicação “n.a.”

5 significa não analisado.

TABELA 1						
Nome do aditivo	Z1	Z2	A1	A2	A3	B
Teor das zeólitas nos aditivos (%)						
Beta	0	0	5	10	15	40
ZSM-5	40	55	40	40	40	0
Análise Química por FRX (% p/p)						
SiO ₂	62,0	68,6	64,3	68,2	68,7	63,5
Al ₂ O ₃	24,5	17,2	22,0	19,6	17,8	22,9
P ₂ O ₅	11,64	16,8	12,02	10,82	12,41	11,93
Na ₂ O	0,27	0,00	0,27	0,27	0,27	0,20
Fe ₂ O ₃	0,93	0,47	0,80	0,66	0,51	0,87
TiO ₂	0,60	0,35	0,53	0,45	0,35	0,60
Propriedades físicas						
Densidade aparente (g/ml)	0,75	0,67	0,74	0,71	0,71	0,59
Volume de microporos (mL/g)	0,038	0,047	0,043	0,053	0,057	0,052
Área mesoporosa (m ² /g)	35	28	38	44	57	84
Área Total (m ² /g)	117	125	129	158	179	197
Tamanho médio de partículas (µm)	86	n.a.	69	81	87	95

10 Antes do teste catalítico, os aditivos foram tratados com 100% de vapor a 788°C durante 5 horas para simular o processo de desativação que ocorre em uma unidade de FCC comercial. Além disso, cada aditivo submetido ao tratamento com vapor foi misturado como um catalisador de equilíbrio E1, obtido de uma unidade comercial. As propriedades de E1 são mostradas na Tabela 2.

<u>TABELA 2</u>	
SiO ₂ (%p/p)	55,3
Al ₂ O ₃ (%p/p)	40,1
Na ₂ O (%p/p)	0,53
Re ₂ O ₃ (%p/p)	2,48
P ₂ O ₅ (%p/p)	0,60
Ni (ppm)	3579
V (ppm)	3074
Área superficial (m ² /g)	142
Área mesoporosa (m ² /g)	30
Volume de microporos (ml/g)	0,052

EXEMPLO 1

Este exemplo visa fazer uma análise do rendimento para olefinas leves de acordo com o estado da técnica. Os aditivos contendo unicamente ZSM-5 (Z1 da Tabela 1) ou ZSM-5 e Beta (A1, A2 e A3 da Tabela 1) formam sistemas catalíticos com concentração de ZSM-5 inferior a 5% p/p do catalisador final. Para o teste, foram utilizados o catalisador E1 e uma carga cujas propriedades estão descritas na Tabela 3.

<u>TABELA 3</u>	
°API	19,2
Densidade	0,935
Ponto de Anilina (°C)	83,3
Enxofre Total (%p/p)	0,57
Nitrogênio Total (ppm)	2835
Nitrogênio Básico (ppm)	854
RCR (%)	0,55

Os resultados de comparação de desempenho catalítico dos sistemas testados à conversão constante de 65% (p/p) e na temperatura de 535°C estão consolidados na Tabela 4.

TABELA 4					
COMPOSIÇÃO	92% E1 + 8% Z1	92% E1 + 8% A1	92% E1 + 8% A2	92% E1 + 8% A3	100% E1
Aditivo	Z1	A1	A2	A3	-
% ZSM-5 no sistema	3,2	3,2	3,2	3,2	0
% Beta no sistema	0	0,4	0,8	1,2	0
Catalisador/Óleo (%p/p)	6,45	6,12	6,17	6,19	6,51
Rendimento (%p/p)					
Coque	6,94	6,70	6,83	7,03	7,31
Gás combustível	3,18	3,40	3,24	2,80	2,43
Eteno	1,31	1,34	1,20	1,14	0,69
GLP	20,2	20,4	20,4	21,4	12,9
Propeno	7,94	8,02	7,79	7,83	3,74
Butenos	5,87	5,97	6,27	7,13	4,27
Gasolina	34,7	34,5	34,6	33,8	42,4
Destilados Médios	16,7	16,72	16,6	16,5	17,0
Fundos	18,3	18,3	18,3	18,5	18,0

A Tabela acima evidencia que propeno e buteno são componentes do GLP e que o eteno é um componente do gás combustível.

A comparação entre as misturas contendo aditivos A1, A2 e A3 e a mistura contendo Z1, mostrou que houve rendimento similar de propeno. O rendimento de butenos aumentou e o de eteno diminuiu. Além disso, houve pouca mudança na atividade catalítica do catalisador. Assim, o efeito dos aditivos com mistura de zeólitas no rendimento para as olefinas leves não foi significativo.

EXEMPLO 2

Este exemplo se propõe a fazer uma análise do rendimento das olefinas em sistemas catalíticos com alto teor de ZSM-5.

Assim, foram utilizadas a mesma carga e o mesmo catalisador (E1) do exemplo anterior. Contudo, os sistemas catalíticos contêm pelo menos 20% do aditivo Z1, ou 8% de cristais de ZSM-5.

Os resultados de comparação de desempenho catalítico dos sistemas testados à conversão constante de 60% (p/p) e na temperatura de 535°C estão consolidados na Tabela 5.

TABELA 5				
COMPOSIÇÃO	80% E1 + 20% Z1	70% E1 + 30% Z1	60% E1 + 40% Z1	60% E1 + 30% Z1 + 10% B
Aditivo	Z1	Z1	Z1	Z1 e B
% ZSM-5 no sistema	8	12	16	12
% Beta no sistema	0	0	0	4
Catalisador/Óleo (%p/p)	4,90	5,75	7,43	6,70
Rendimento (% p/p)				
Coque	4,25	4,28	4,64	4,57
Gás combustível	4,62	5,20	5,66	5,45
Eteno	2,59	3,30	3,78	3,61
GLP	22,23	22,69	22,84	23,40
Propeno	9,33	9,59	9,58	9,88
Butenos	6,66	6,46	6,09	6,49
Gasolina	28,89	27,83	26,86	26,59
Destilados Médios	17,33	16,78	16,12	15,77
Fundos	22,67	23,22	23,88	24,23

10 Pode-se observar nitidamente na tabela, que o aumento de Z1 dentro da mistura causou uma queda na conversão, refletido no aumento da relação catalisador/Óleo para manter a mesma conversão. Assim,

demonstrando o efeito da diluição. Entretanto, na mesma proporção de aditivo, a mistura contendo 60% de E1 com 30% Z1 e 10% B mostrou-se mais ativa do que a mistura contendo 40% Z1.

5 Outro fato muito importante, demonstrado na tabela, é que mesmo aumentando-se o teor de Z1, de 30% ate 40%, não foi possível aumentar o rendimento de propeno. Entretanto, pôde-se verificar que a adição de zeólita Beta, como na mistura de 10% B com 30% Z1, aumentou o rendimento de propeno, superando o patamar.

10 Em geral, a partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que a mistura contendo 60% de E1, 30% de Z1 e 10% de B possui o maior rendimento em propeno, bem como o maior rendimento em olefinas leves.

EXEMPLO 3

15 Este exemplo se propõe a fazer uma análise do rendimento das olefinas em sistemas catalíticos com alto teor de ZSM-5, com uma carga mais leve e com menor teor de aromáticos.

Assim, o exemplo utiliza uma carga mais próxima do que é utilizado para se obter o máximo de rendimento em olefinas leves para suprir os insumos necessários à indústria petroquímica. As propriedades da carga estão descritas na Tabela 6. Para compor os sistemas catalíticos foi
20 utilizado um catalisador comercial (E2) típico de FCC, cujas propriedades estão descritas na Tabela 7.

<u>TABELA 6</u>	
°API	30
Densidade	0,8721
Ponto de Anilina (°C)	110,5
Enxofre Total (%p/p)	1,41
Nitrogênio Básico (ppm)	2,69
RCR (%)	0,05

TABELA 7	
SiO ₂ (%p/p)	59,0
Al ₂ O ₃ (%p/p)	39,4
Na ₂ O (%p/p)	0,30
Re ₂ O ₃ (%p/p)	0,33
P ₂ O ₅ (%p/p)	0,00
Ni (ppm)	<100
V (ppm)	<100
Área superficial (m ² /g)	217
Área mesoporosa (m ² /g)	73
Volume de microporos (ml/g)	0,068

Antes do teste catalítico, a carga foi tratada com 100% de vapor a 788°C durante 5 horas para simular o processo de desativação que ocorre em uma unidade de FCC comercial. Os resultados de comparação de desempenho catalítico dos sistemas testados com relação catalisador/carga igual a 6 e na temperatura de 535°C estão consolidados na Tabela 8.

TABELA 8				
COMPOSIÇÃO	50% E2 + 50% Z1	50% E2 + 50% Z2	50% E2 + 50% A2	50% E2 + 50% A3
Aditivo	Z1	Z2	A2	A3
% ZSM-5 no sistema	20	27,5	20	20
% Beta no sistema	0	0	5	7,5
Conversão (%p/p)	80,8	80,8	83,2	83,2

Rendimento (% p/p)				
Coque	1,47	1,66	1,84	1,88
Gás combustível	4,52	5,69	5,99	4,52
Eteno	3,49	4,52	4,72	4,32
GLP	32,6	33,9	36,0	35,9
Propeno	12,2	12,3	12,5	13,2
Butenos	8,86	8,71	9,38	9,75
Gasolina	42,2	39,6	39,3	39,9
Destilados Médios	13,4	13,2	11,4	11,0
Fundos	5,84	5,98	5,43	5,74
Rendimento Total de Olefinas (C2, C3, C4)	24,6	25,5	26,6	27,3

Se utilizarmos a mistura contendo 50% de Z1 como referência, o aumento de teor de ZSM-5 no sistema mistura contendo Z2, não alterou de maneira significativa a conversão nem os rendimentos de propeno e olefinas C4. Desta forma, pode-se concluir que essas misturas atingiram seus limites de rendimento.

Porém, quando aditivos contendo zeólita Beta foram utilizados (misturas com 50% de A2 ou A3), houve um aumento na conversão como também um aumento nos rendimentos de propeno, butenos e olefinas leves totais, em relação à referência.

A descrição que se fez até aqui do aditivo para aumentar o rendimento de olefinas leves em um processo de craqueamento catalítico fluido, objeto da presente invenção, deve ser considerada apenas como

uma possível, ou possíveis concretizações, e quaisquer características particulares nelas introduzidas devem ser entendidas apenas como algo que foi descrito para facilitar a compreensão. Desta forma, não podem de forma alguma ser consideradas como limitantes da invenção, a qual está

5 limitada ao escopo das reivindicações que seguem.

REIVINDICAÇÕES

- 1- ADITIVO PARA CATALISADORES DE PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO**, contendo uma mistura de zeólitas com alta relação silício/alumínio, caracterizado por compreender em sua composição:
 - uma zeólita do tipo Beta, numa faixa de concentração entre 5% e 40% p/p da massa total de aditivo;
 - uma zeólita do tipo ZSM-5, numa faixa de concentração entre 30% e 55% p/p da massa total de aditivo;
- 2- ADITIVO PARA CATALISADORES DE PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ditas zeólitas Beta e ZSM-5 se apresentarem incorporadas ao sistema catalítico para FCC separadas ou combinadas na mesma partícula.
- 3- ADITIVO PARA CATALISADORES DE PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO**, de acordo com as reivindicações 1 e 4, caracterizado por ditas zeólitas Beta e ZSM-5 se apresentarem incorporadas em forma de micro-esferas ao sistema catalítico para FCC.
- 4- ADITIVO PARA CATALISADORES DE PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a relação mássica entre a zeólita beta e ZSM-5 e a zeólita Beta (Beta/ZSM-5) estar entre 0.25 a 0.50.