

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 862**

51 Int. Cl.:

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 29/40 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

C10G 11/02 (2006.01)

C10G 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2007 E 07252799 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 1878491**

54 Título: **Aditivo para maximizar GLP y propileno adecuado para su uso en operaciones de baja gravedad de una unidad de craqueo catalítico fluido y su proceso de preparación**

30 Prioridad:

14.07.2006 BR PI0602678

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.02.2018

73 Titular/es:

**PETROLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS
(100.0%)
AVENIDA REPUBLICA DO CHILE 65
RIO DE JANEIRO RJ, BR**

72 Inventor/es:

**LAU, LAM YIU;
BASTIANI, RAQUEL y
BAPTISTA, CLAUDIA MARIA LACERDA
ALVARENGA**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 654 862 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aditivo para maximizar GLP y propileno adecuado para su uso en operaciones de baja gravedad de una unidad de craqueo catalítico fluido y su proceso de preparación

Antecedentes de la invención

5 1. Campo de la invención

La presente invención hace referencia a un proceso para la preparación y modificación de aditivos, basados en zeolita con una alta relación sílice-alúmina (SAR, por sus siglas en inglés), tal como la zeolita ZSM-5 (acrónimo del inglés Zeolite Socony Mobile In. 5) capaz de aumentar la producción de GLP y de propileno en operaciones de baja gravedad en unidades de craqueo catalítico fluido (FCC, por sus siglas en inglés), para maximizar la producción de fracciones de destilados medios con baja aromaticidad.

La presente invención proporciona un método para obtener aditivos modificados, que minimice el craqueo molecular en un rango de LCO (siglas en inglés para crudo ligero), y hace posible un incremento en el octanaje de la gasolina en operaciones de baja gravedad.

2. Descripción del arte relacionado

15 El craqueo catalítico fluido (FCC) se realiza por el contacto de hidrocarburos con un catalizador de partículas finas en una zona de reacción de la tubería o tubo ascendente. Las cargas que son sometidas al procesamiento de FCC son, habitualmente, corrientes de proceso de refinerías de petróleo que proceden de torres de vacío segmentadas longitudinalmente, que se denomina gasóleo pesado de vacío (VGO, por sus siglas en inglés), o cadenas que son más pesadas que antes que proceden de la parte inferior de torres atmosféricas, que se denominan Residuo atmosférico (RA), o incluso mezclas de estas dos corrientes. Habitualmente, estas corrientes, presentan una densidad en el rango de 8 a 28o API, y deben ser procesadas químicamente utilizando un proceso tal como el proceso de craqueo catalítico, lo que fundamentalmente altera su composición química, convirtiéndolas en corrientes de hidrocarburos más ligeras, y más valiosas.

25 Dese el momento de su concepción inicial, el proceso de FCC ha sido un proceso esencialmente dirigido a la producción de gasolina de alto octanaje, y es también responsable de la producción de GLP. Los destilados medios (LCO) producidos mediante este proceso representan entre el 15% y el 25% de la producción total y corresponden a un rango de destilación que habitualmente se encuentra entre 200° C y 340°C. Habitualmente, los LCO tienen una alta concentración de aromáticos, los cuales sobrepasan un 80% de la composición total, un hecho que dificulta su incorporación en el depósito de gasóleo. El escenario actual y futuro apunta a una disminución en el consumo de gasolina y a un aumento en el gasóleo. Con el aumento en la demanda de destilados medios de alta calidad, y el detrimento del mercado de la gasolina en mente, se ha discutido sobre cambios en el modo de operación de las unidades de FCC, para el propósito de aumentar la producción de los destilados medios en el procesamiento de FCC. No obstante, la alta concentración en LCO es responsable de su elevada densidad y su abismal calidad explosiva en motores diésel (índice de cetano bajo). El elevado nivel de aromáticos también dificulta el procesamiento de hidro-tratamiento para mejorar sus propiedades para este propósito.

35 Para el propósito de aumentar la producción de destilados medios y al mismo tiempo reducir el nivel de aromáticos, diversos trabajos tratan sobre modificaciones en el sistema catalítico y las fluctuaciones operacionales para lograr una reducción en la gravedad del proceso. Entre las condiciones operacionales se incluyen una reducción en la temperatura de reacción y una reducción en la relación catalizador a alimento (CTO, por sus siglas en inglés). La forma de operación más comúnmente utilizada para maximizar los destilados medios en el proceso de FCC utiliza una temperatura de reacción reducida a cantidades extremadamente bajas (entre 450°C y 500°C), catalizador de baja actividad, y minimiza la circulación del catalizador. Todas estas mediciones logran un aumento en la producción y mejoran la calidad (mediante una reducción de aromáticos) de los LCO producidos. Por otro lado, reducen la conversión con una posterior reducción en la producción de GLP y de propileno, lo que a su vez reduce el octanaje de la gasolina. Algunas referencias importantes en este tema se detallan a continuación: 1) Distillate yield from the FCC: process and catalyst changes for maximization of LCO: Catalysts Courier, R. W. Peterman; 2) Hydrocarbon Publishing Company: Advanced hydrotreating and hydrocarbon technology to produce ultra2-clean diesel fuel, 2004; 3) Studies on maximizing diesel oil production from FCC: Fifth international symposium on the advances in fluid catalytic cracking, (218th National meeting, American Chemical society, 1999); 4) New development boosts production of middle distillate from FCC: Oil and Gas Journal (August, 1970).

La aplicación industrial de aditivos, basados en zeolita con una alta relación sílice-alúmina (SAR), tal como la zeolita ZSM-5 (denominada Zeolite Socony Mobile), comenzó en 1983. Desde entonces, la ZSM-5 ha sido utilizada con gran éxito en el procesamiento de FCC como un componente activo de los aditivos, para incrementar la producción

de hidrocarburos ligeros, tales como el gas de petróleo licuado (GLP) y olefinas ligeras de un alto valor agregado, tal como propileno e isobuteno.

5 También se ha observado que el uso de este aditivo promueve un incremento del octanaje en la gasolina, acompañado de una reducción en la producción de esa fracción. La literatura en relación a este tema puede ser verificada en las publicaciones: 1) F. Degnan, G.K. Chitnis, P.H. Schipper, History of ZSM-5 fluid cracking additive development at Mobil, Microporous and Mesoporous Materials, 35-36 (2000) 245-252; 2) S.P. Donnelly, S. Mizzahi, P.T. Sparrel, A. Huss, Jr., P.H. Schipper y J.A. Herbst, How ZSM-5 works in FCC, Division of Petroleum Chemistry, ACS Meeting, August 30 - September 4, New Orleans, 1987; 3) A. S. Kishna, C.R. Hsieh, A.R. English, T.A. Picoraro, C.W. Kuehler, Additives improve CFC process, Hydrocarbon Processing, Nov (1991) 59-66. Sin embargo, 10 utiliza una temperatura de reacción en el orden de 540°C para maximizar la gasolina. Bajo estas condiciones, no se observa prácticamente ningún cambio en la producción o la calidad de los LCO.

15 Los estudios realizados en el centro de Investigación de Petrobras han demostrado que el uso de aditivos de ZSM-5 en el procesamiento de craqueo catalítico que operan a baja gravedad reduciendo la reacción de temperatura, promueven la reducción en la producción de LCO y un aumento en los aromáticos. Por tanto, la presencia de este aditivo comercial en operaciones de FCC para maximizar los destilados medios se vuelve perjudicial, ya que los efectos son contrarios al principal objetivo de la operación.

20 La presente invención propone la alternativa de utilizar zeolita ZSM-5 en craqueo catalítico fluido suave (MFCC), en otras palabras, en operaciones de craqueo catalítico fluido de baja gravedad. Utilizando este método innovador este aditivo se modifica depositando tierras raras, para promover un bloqueo parcial de los poros de zeolita, dificultando el craqueo molecular dentro del rango de LCO y, a su vez, manteniendo los sitios restantes activos o con actividad suficiente para realizar el craqueo de moléculas pequeñas, dentro del rango de la gasolina, garantizando un aumento general en las olefinas ligeras.

25 En la literatura especializada, el uso de zeolita ZSM-5 se cita ampliamente utilizándose en conjunto con tierras raras en diversas aplicaciones, tales como en la producción de olefinas ligeras, el aprovechamiento de CO₂/CH₄ para obtener gas de síntesis, la deshidrogenación y craqueo de n-butano, reducción catalítica de NO_x empleando propileno y aromatización de flujos de olefina-C6 a BTX (benceno, tolueno, y xilenos). El uso de zeolita Y (REUSY) ultraestable intercambiada con tierras raras también se cita en el FCC para promover una mayor tolerancia catalítica al vanadio y para incrementar la producción de gasolina en detrimento de la producción de gas. El uso de zeolita Y (REUSY) ultraestable intercambiada con tierras raras en los catalizadores de FCC tiene el objeto de mejorar la 30 estabilidad de los catalizadores de FCC cuando se encuentran en presencia de vanadio, y de aumentar la producción de gasolina en detrimento de la producción de gas. Un incremento en el nivel de zeolita Y intercambiada con tierras raras promueve reacciones de transferencia de hidrógeno en el proceso de FCC, lo que da como resultado un incremento en la formación de compuestos aromáticos a través de reacciones de deshidrogenación de compuestos nafténicos. Sin embargo, este efecto es contrario al efecto deseado para estas aplicaciones de esta 35 invención. La literatura relacionada con el uso de tierras raras intercambiadas en ZSM-5, puede verificarse en las publicaciones escritas descritas a continuación: 1) Zhicheng, S. et al. Patente de EE.UU. N° 5,380,690; 2) Zhang, W.D., et al. Preparation of La₂NiO₄/ZSM-5 catalyst and catalytic performance m CO₂/CH₄ reforming to Syngas. Applied Catalysis A: General, v. 223, p. 85-102, 2002; 3) Wakui, K. et al. Dehydrogenative cracking of n-butane using double-stage reaction. Applied Catalysis A: General, v. 230, p. 195-202, 2002; 4) Yokoyama, C. y Misono, M. Selective reduction of nitrogen monoxide by propene over cerium-doped zeolites. Catalysis Today, v. 22, n. 1, p. 59-72, 1994. 40

La China Petro-Chemicals Corporation posee una patente que cita la fórmula para un catalizador de zeolita de tipo Pentasil, modificado con fósforo y tierras raras, para la producción de olefinas ligeras.

45 El catalizador consiste en una mezcla de zeolita (1-50% p/p), caolin (0-70%) y óxidos inorgánicos (5-99% p/p). La mezcla de zeolita consiste en zeolita Y intercambiada con tierras raras (REY), cuya concentración se encuentra en un rango entre 0 y 25% p/p, y entre 75 y 100% p/p de una zeolita de tipo Pentasil que contiene fósforo y tierras raras. Sin embargo, esta patente busca mejorar la actividad del catalizador en las condiciones de procesamiento de FCC habituales y, por lo tanto, no tiene en cuenta la cantidad ni la calidad de la fracción de LCO.

50 En Wakui et al. se estudió el craqueo puro de ZSM-5 de n-butano para conversiones altas. Los autores observaron que con zeolitas ZSM-5 intercambiadas con tierras raras se formaba más eteno en detrimento de la formación de compuestos aromáticos. Se discute el hecho de que las tierras raras en la zeolita ZSM-5 favorecen las reacciones de craqueo monomolecular en detrimento de las reacciones bimoleculares tales como, por ejemplo, la transferencia de hidrógeno. Por tanto, este tipo de aplicación busca craquear compuestos con un peso molecular bajo, en condiciones que son mucho más drásticas que las condiciones que se aplican a la presente invención.

55 Los catalizadores de ZSM-5 modificados con tierras raras se describen también en las patentes US 4,309,279, EP 1 430 949, US 4,973,399, EP 0 697 247, EP 1 179 581, EP0107385 y US 2006/0116544.

Resumen de la invención

El objeto de la invención es obtener un aditivo apropiado para la maximización de destilados medios depositando tierras raras en aditivos precursores que contienen zeolitas de tipo ZSM-5. El nuevo aditivo obtenido de este modo favorece una concentración de destilados saturados en el rango de LCO.

5 La presente invención permite una operación de FCC de baja gravedad, destinada a producir destilados medios, mientras se mantiene la producción de GLP y propileno en una operación de FCC convencional que normalmente tiene como objetivo una producción máxima de gasolina. El uso de aditivos de zeolita de tipo ZSM-5 es fundamental para la producción de destilados medios (LCO). Los aditivos de ZSM-5 mejoran el octanaje de la gasolina a la vez que mantienen la producción de GLP y propileno, que se reduciría sustancialmente en ausencia de estos aditivos en
10 operaciones de baja gravedad.

Cuando se utilizan aditivos convencionales en operaciones de FCC de baja severidad, el craqueo de compuestos ligeros a temperaturas de reacción bajas reduce la producción y la calidad de LCO. El uso del aditivo preparado mediante el método de la presente invención, minimiza la reducción de la producción y la calidad de LCO.

15 Ninguna publicación dentro de las publicaciones abiertas describe o sugiere un proceso para modificar la zeolita ZSM-5, basado en la precipitación de tierras raras con la finalidad de reducir el craqueo catalítico de moléculas en el rango de LCO, a temperaturas de reacción bajas, a la vez de mantener el compromiso de aumentar la producción de GLP y propileno.

Además, en ninguna publicación o patente presentada se ha referenciado ningún proceso para la preparación o modificación de aditivos que contienen zeolita ZSM-5, con la finalidad de adaptarla a una unidad de FCC de baja gravedad. La presente invención ofrece un método para mejorar la actividad de aditivos ZSM-5, de manera que favorecerá la producción de GLP y propileno en operaciones con temperaturas de reacción bajas, minimizando el craqueo de hidrocarburos en el rango de LCO. Para lograr este objetivo se describe una metodología para la precipitación de tierras raras en zeolita ZSM-5.

La presente invención se expone en las reivindicaciones 1-5.

25 Descripción detallada de la invención

La presente invención explica un proceso para la producción de un nuevo aditivo para catalizadores de FCC que consiste en un método para modificar zeolita ZSM-5. El proceso innovador incluye la precipitación de tierras raras (TR) en sitios activos en la zeolita, con la finalidad de bloquear parcialmente sus poros y, de esta manera, dificultar el craqueo de moléculas en el rango de los destilados medios, lo que tiene lugar preferiblemente a bajas
30 temperaturas de reacción. Pero, a pesar de esto, el resto de sitios continúan siendo bastante activos, lo suficiente para poder craquear moléculas más pequeñas, en el rango de la gasolina, garantizando un incremento global en las olefinas ligeras, lo que permite el uso del aditivo en el procesamiento de FCC, en operaciones industriales que buscan maximizar la producción de destilados medios.

De forma alternativa, el nuevo aditivo puede obtenerse modificando cualquier aditivo de zeolita ZSM-5 comercial. En este caso, para precipitar las tierras raras, es necesario realizar un tratamiento previo para evitar la interacción entre el fosfato presente en estos aditivos y las tierras raras. Dicho nuevo aditivo se prepara a partir de un aditivo precursor, en forma de microesferas. A continuación, el aditivo precursor se modifica para adquirir las características deseadas.

El aditivo precursor se prepara añadiendo una mezcla de los siguientes componentes: 1) una alúmina peptizada a través de su tratamiento con ácido nítrico; 2) una arcilla; 3) sílice coloidal comercial o sílice sintetizado; 4) una zeolita ZSM-5; 5) ácido fosfórico. Después de la fase de adición de la mezcla, tiene lugar el secado mediante una suspensión de los componentes en un secador por pulverización, de tal manera que el producto adquiera un tamaño de partícula adecuado y se encuentre en una forma de micro-esfera. A continuación, dicho nuevo aditivo se produce a partir del aditivo precursor o de un aditivo comercial a través de las siguientes etapas: 1) lavado o calcinación del
45 aditivo precursor o el aditivo comercial. Este tratamiento previo de lavado o térmico es de fundamental importancia para evitar la interacción entre el fosfato y las tierras raras que se introducirán después. Para el lavado, se deben mezclar 900g de agua caliente con cada 100g de aditivo ZSM-5. Esta mezcla se debe mantener a 100°C, durante una hora. Para la calcinación, se mantiene el aditivo precursor o el aditivo comercial a 600°C durante una hora; 2) dilución con agua de una cantidad calculada de una solución de tierra rara de cloruro ($RECl_3$), a una concentración del 22% (p/p en términos de RE_2O_3), hasta un volumen total de 50 ml y se añade esta solución a cada 100 g del aditivo ZSM-5 tratado previamente; 3) añadir concentrado de NH_4OH para ajustar el pH a un valor por encima de 7,0 y, preferiblemente dentro del rango de entre 8 y 10. El aumento del pH hace que las tierras raras precipiten iones, mientras que los sitios en la zeolita permanecen sin cambios; 4) lavar el producto dos veces utilizando 200g de agua

para cada 100g del aditivo ZSM-5 para lograr este lavado; 5) secar el nuevo aditivo a 120°C durante un mínimo de 10 horas.

Ejemplo

5 Se realizaron ensayos en una unidad (unidad de FCC a escala de laboratorio) para ensayo ACE (del inglés *Advanced Catalytic Experiment*) para realizar una comparación entre el aditivo comercial, K2000, específico para la maximización de olefinas, y el nuevo aditivo RE₂O₃ 6C, que contiene un 6% p/p de la tierra rara precipitada en zeolita (Tabla 1). Los resultados de los diferentes aditivos se compararon en términos de producción y aromaticidad de los productos. Se prepara un aditivo precursor de RE₂O₃ 6C siguiendo el método bien conocido en el arte, añadiendo la mezcla de: 1) una alúmina peptizada mediante tratamiento con ácido nítrico; 2) una arcilla; 3) sílice coloidal comercial o sílice sintetizado; 4) una zeolita ZSM-5; 5) ácido fosfórico. Después de la fase de adición de la mezcla, se seca con un secador por pulverización de tal manera que el aditivo adquiere el tamaño de partícula habitual y un formato de microesfera. Se trata el aditivo precursor según sea necesario para evitar la interacción entre el fosfato presente en el aditivo y las tierras raras. En este ejemplo, el tratamiento previo adoptado fue la calcinación de la muestra a 600°C durante una hora.

15 Para la precipitación de las tierras raras, se añade una cantidad apropiada de la solución de la tierra rara de cloruro diluida con agua desionizada al aditivo precursor, vertiendo la solución a gotas sobre el mismo. El pH de la pasta que se obtiene como resultado de la mezcla se corrige a un valor de 8,5 añadiendo hidróxido de sodio. Los aditivos que van a ser evaluados se desactivan hidrotérmicamente, en una unidad de lecho fijo de laboratorio, con vapor a 800°C, durante 5 horas. Después de la desactivación, los aditivos se mezclan en un catalizador de equilibrio que procede de las refinerías PETROBRAS en la proporción del 4% p/p del aditivo con respecto al 96% p/p del catalizador.

Los aditivos mezclados en el catalizador se someten a ensayo en una unidad de ACE, de acuerdo con el protocolo del patrón de ensayo de esta unidad.

25 La temperatura de reacción adoptada fue de 500°C para estimular una operación de baja gravedad y se establecieron diferentes relaciones entre el catalizador y el alimento, ajustando el tiempo de inyección de la muestra.

La carga utilizada fue gasóleo pesado de vacío, cuyas propiedades se encuentran en la Tabla 2. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

30 Comparando el perfil de producción y el nivel de hidrocarburos saturados obtenidos mediante el catalizador sin aditivo, y la mezcla del 4% de aditivo comercial K2000 con un 96% del propio catalizador, el efecto del K2000 en la producción y la calidad de los LCO queda claramente verificado, es decir, se observa una reducción en la producción de los hidrocarburos LCO y saturados. Sin embargo, utilizando el aditivo modificado del método presentado por esta invención, se observa que el efecto queda mitigado y el craqueo de LCO se minimiza. Por otro lado, se logra el aumento deseado en la producción de GLP y propileno.

TABLA 1 – ADITIVOS DE ENSAYO

Aditivo	Tratamiento previo	RE ₂ O ₃ (% p/p)
K2000 BR	Ninguno	0
RE ₂ O ₃ 6C	Calcinado a 600°C, 1h	6

35

TABLA 2 – PROPIEDADES DE LA CARGA

Propiedades del gasóleo pesado			
Densidad (g/cm ³)	0,9377	HPLC/SFC saturado (% p)	50,3
RCR (% p/p) ASTM 524	0,43	HPLC/SFC Mono-aromático (% p)	18,8
Nitrógeno básico (ppm)	1204	HPLC/SFC Di-aromático (% p)	19,5
Azufre (%) ASTM 2622	0,68	HPLC/SFC Tri-aromático (% p)	7,8
Punto de anilina (°C) ASTM 6 11	76,2	HPLC/SFC policromático (% p)	3,5

TABLA 3 – RESULTADOS

CATALIZADOR	(ECAT) 100 % Catalizador A	4% K2000 BR 96% Catalizador A	4%RE ₂ O ₃ 6C 96% Catalizador A
Conversión (% p/p)	46	46	46
Kc	0,852	0,852	0,852
CTO (p/p)	4,756	4,609	4,894
Delta coque (% p/p)	1,521	1,617	1,453
Producción (% p/p)			
Coque	7,24	7,45	7,11
Gas combustible	1,57	1,38	1,67
Propileno	2,428	3,591	4,015
GLP	7,52	9,64	10,58
Gasolina	29,67	27,53	26,64
Aceite decantado	30,58	31,04	30,87
Hidrocarburos saturados	48,9	46	48,2

La ZSM-5 es una zeolita con un alto contenido en sílice y bajo contenido de alúmina.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de un aditivo de catalizador modificado para el craqueo catalítico fluido (FCC), proceso que comprende las siguientes etapas:
- 5 i) proporcionar un aditivo precursor, en donde el aditivo precursor se puede obtener mezclando ácido nítrico, alúmina peptizada, un sílice coloidal o un sílice sintético, una zeolita ZSM-5, ácido fosfórico y opcionalmente una arcilla;
- ii) modificar el aditivo, en donde la modificación comprende el lavado con agua caliente o el tratamiento térmico previo del aditivo; y
- iii) depositar una tierra rara en el aditivo modificado.
- 10 2. Proceso según la reivindicación 1, en donde el tratamiento térmico previo comprende la calcinación.
3. Proceso según la reivindicación 2, en donde la calcinación se realiza dentro del rango de 450 °C a 650 °C para un periodo de media hora hasta 5 horas.
4. Proceso según la reivindicación 1, en donde la etapa iii) comprende la adición de una solución de tierra rara de cloruro (RECl_3) al aditivo modificado, junto con una solución concentrada de hidróxido de amonio (NH_4OH) para mantener el pH por encima de 7,0.
- 15 5. Proceso según la reivindicación 4, en donde el pH se mantiene dentro del rango de 8,0 a 10.