

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 321**

51 Int. Cl.:

C10G 11/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2009 PCT/GB2009/002740**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2010 WO10061179**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2009 E 09759974 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2364342**

54 Título: **Proceso de craqueo catalítico de una corriente de hidrocarburos para aumentar al máximo las olefinas ligeras**

30 Prioridad:

25.11.2008 BR PI0805207

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

14.03.2018

73 Titular/es:

**PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS
(100.0%)**

**Avenida República do Chile 65
Rio de Janeiro, RJ, BR**

72 Inventor/es:

**JUNQUEIRA DE SOUZA, ALINE, BARBOSA;
PEREIRA, MARCELO, MACIEL;
LAU, LAM, YIU;
GORNE, JANAINA y
DE REZENDE PINHO, ANDREA**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 659 321 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

Proceso de craqueo catalítico de una corriente de hidrocarburos para aumentar al máximo las olefinas ligeras

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de los procesos de craqueo catalítico para el aumento al máximo de la producción de olefinas ligeras, preferentemente etileno, usando hidrocarburos saturados, principalmente en el intervalo de C4 a C6, como suministros. Más concretamente, el proceso de craqueo catalítico aumenta la selectividad hacia las olefinas ligeras mediante el uso de un catalizador de zeolita modificado con níquel.

Antecedentes de la invención

El mercado mundial de las olefinas ligeras está cambiando de manera drástica, tanto con respecto a la capacidad como con respecto a la demanda. Se estima que la demanda en este mercado aumentará un 5 % al año hasta 2010, lo que requiere un aumento de la capacidad de producción anual del 5,4 % en el mismo período.

En la actualidad, las dos rutas principales de producción de olefinas ligeras, tales como etileno y propileno, son la pirólisis (craqueo de vapor) y el craqueo catalítico fluido (FCC), usando unidades convencionales. Sin embargo, estos procesos no satisfacen el aumento actual de la demanda, en gran parte debido a los bajos rendimientos obtenidos. Por lo general, en el FCC convencional, los rendimientos para el etileno y el propileno obtenidos son aproximadamente del 0,8 % y 5 % en peso, respectivamente. Ahora, en el proceso de pirólisis, el rendimiento de etileno depende en gran medida del suministro usado, por ejemplo, si el suministro usado es etano, el rendimiento esperado es aproximadamente del 70 %, pero si el suministro es nafta ligera, el rendimiento cae en torno al 30 % en peso.

Uno de los medios empleados habitualmente para mejorar la selectividad de las olefinas ligeras en los procesos de craqueo catalítico, en especial, el FCC, es cambiar la composición de los suministros procesados. Se sabe que, con el aumento del tamaño de la cadena de átomos de carbono de las olefinas y las parafinas, también aumenta su reactividad y, además, se sabe que las olefinas son más reactivas que las parafinas.

Las patentes US 7.375.257 y US 6.977.321 describen la producción de olefinas ligeras mediante el craqueo selectivo de un suministro que comprende olefinas con cuatro o más átomos de carbono usando zeolitas de tipo MFI como principio activo del catalizador.

Un proceso de craqueo catalítico de dos corrientes, una corriente principal rica en parafinas y una corriente adicional rica en olefinas, que emplea alta temperatura (500 °C a 700 °C) y baja presión (6,89 a 206,84 kPa [1 a 30 psia]) y un catalizador basado en zeolita MFI, ya se ha descrito en la patente US 5.043.522. La corriente adicional rica en olefinas se usa para compensar la menor reactividad de la corriente principal rica en parafinas.

Otro medio de potenciación de la mejora en la selectividad hacia las olefinas ligeras es la modificación de los catalizadores usados en los procesos de craqueo catalítico.

La literatura especializada contiene diversos ejemplos de modificaciones de zeolitas que son selectivas hacia las olefinas ligeras, tales como ZSM-5, para mejorar la actividad, la selectividad y la estabilidad en procesos de FCC, tales como los documentos de patentes citados a continuación.

La patente US 4.976.847 enseña el uso de Pt, Pd, Ni, Co, Fe, W, Mo y mezclas de los mismos o silicatos de Ga, Fe, Sc, Rh y Cr depositados sobre zeolita ZSM-5, en procesos de FCC, para aumentar al máximo el rendimiento de las olefinas ligeras.

La patente US 6.153.089 ya describe el uso de Pt, Pd, W, Mo, Re y mezclas de los mismos para modificar zeolita ZSM-5, aplicada al FCC de suministros de hidrocarburos, con el objetivo de producir olefinas ligeras e hidrocarburos aromáticos.

Los documentos WO2005094492, WO200669535 y EP 0901688392, describen el uso de metales de transición tales como Fe, Co, Ni para la modificación de zeolita ZSM-5, para un uso directo o junto con catalizadores de FCC convencionales, de modo que el sistema catalítico resultante aumente el rendimiento de las olefinas ligeras en los procesos de FCC para materias primas petroquímicas - PFCC. Estos documentos tratan casi exclusivamente del uso del hierro en la modificación de las zeolitas, así como el uso de suministros que son mucho más reactivos que los hidrocarburos saturados de bajo peso molecular. Además, las modificaciones llevadas a cabo en la zeolita ZSM-5 no son capaces de alterar la proporción de etileno/propileno, en términos de selectividad.

La solicitud de patente US 2006/0116544 A1 describe el uso de Mn o Zr en combinación con tierras raras y fosfatos en zeolitas de tipo ZSM-5. Esta combinación potencia una mejor retención de los sitios activos a alta temperatura y en presencia de vapor. La estabilidad de este sistema catalítico en los procesos de pirólisis demostró ser superior a

la de los procesos ya conocidos. Sin embargo, no hay indicaciones relativas a la selectividad con respecto a la producción de olefinas.

5 La patente US 6.888.038 se refiere a un método de obtención de olefinas mediante el craqueo catalítico de suministros de hidrocarburos C4-C5 usando una zeolita como catalizador, más específicamente una zeolita de tipo MTT, y al procesamiento conjunto de una corriente que comprende un hidrocarburo oxigenado.

10 Aunque el uso de suministros que son más reactivos y la modificación de los catalizadores empleados en procesos de craqueo catalítico han sido capaces de proporcionar un aumento significativo en la selectividad hacia las olefinas ligeras, los procesos usados en la actualidad todavía emplean condiciones operativas severas, en especial, con respecto a las temperaturas aplicadas.

15 Por ejemplo, en el caso del craqueo catalítico fluido petroquímicos (PFCC), que usa un sistema catalítico basado en zeolitas de tipo ZSM-5, para aumentar al máximo el propileno, se aplican temperaturas en el intervalo de 560 °C a 590 °C, y el craqueo de los hidrocarburos ligeros generados (olefinas C4-C5) solo comienza por encima de 600 °C, con el consiguiente aumento en la producción de etileno.

20 En una publicación reciente, Jiangyin Lu *et al.* muestran que una pequeña cantidad de cromo depositada en zeolita ZSM-5 mejora la conversión del isobutano en etileno y propileno en los procesos de craqueo catalítico. Sin embargo, las condiciones operativas usadas son severas, empleando temperaturas superiores a 600 °C (*Catalysis Letters*, Vol. 109 (2006) 65-70, "Cr-HZSM- 5 zeolites - Highly efficient catalytic cracking of iso-butane to produce light olefins").

25 Todos los documentos EP 1935 865, GB 1469 345, EP 0903 178, EP 1867 388 y WO 01/04237 desvelan procesos de craqueo catalítico de hidrocarburos, procesos que comprenden el uso de un catalizador a base de zeolita.

En resumen, todavía se desconoce un proceso de craqueo catalítico que use un catalizador altamente activo para las reacciones de craqueo de hidrocarburos saturados de bajo peso molecular y proporcione, al mismo tiempo, una mayor selectividad hacia el etileno, en condiciones de reacción más suaves.

30 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso de craqueo catalítico según lo desvelado en la reivindicación 1, que emplea un catalizador basado en zeolita de tipo ZSM-5 modificado con níquel, para aumentar al máximo la producción de olefinas ligeras, principalmente de etileno.

35 El catalizador empleado, una zeolita ZSM-5 modificada, muestra una actividad superior a la correspondiente zeolita no modificada, y una mayor selectividad para el etileno, lo que hace posible usar condiciones operativas más suaves que los procesos convencionales de craqueo catalítico.

40 El proceso puede llevarse a cabo mediante el contacto del suministro con el catalizador de un formato con una morfología compatible con el tipo de proceso en un lecho fluidizado.

45 El proceso permite, además, el uso de suministros de hidrocarburos saturados C4-C6, menos reactivos que los suministros ricos en olefinas, usados en procesos conocidos para la producción de olefinas ligeras.

45 **Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para aumentar al máximo las olefinas ligeras, el propileno y principalmente el etileno, mediante el craqueo catalítico de suministros que comprenden hidrocarburos saturados, usando como catalizador una zeolita de tipo ZSM-5 modificada con níquel, en condiciones operativas más suaves en comparación con un proceso convencional.

50 De acuerdo con el proceso, el suministro que comprende hidrocarburos saturados se pone en contacto con un catalizador, una zeolita de tipo ZSM-5 modificada con níquel, en condiciones que implican una presión parcial del suministro de entre 0,1 y 1,0 MPa, suplementado a presión atmosférica con un gas inerte, tal como nitrógeno, tiempo de contacto con el catalizador de entre 0,01 y 0,5 segundos, proporción de catalizador/suministro inferior a 2, y temperaturas de entre 400 °C y 600 °C, preferentemente de entre 450 °C y 600 °C, más preferentemente de entre 500 °C y 600 °C, recuperando un producto enriquecido en olefinas ligeras en el que la proporción de etileno/propileno está en el intervalo de 0,25 a 2,00. El suministro sin reaccionar se puede reciclar al reactor, pudiendo así continuar la producción de los productos deseados.

60 El proceso se lleva a cabo haciendo pasar el suministro a través de un lecho fluidizado de catalizadores como en el caso de un FCC convencional.

65 Los suministros que se pueden usar para dicho FCC convencional o a través de un proceso de lecho fijo comprenden hidrocarburos saturados, con un tamaño molecular en el intervalo de 4 a 6 átomos de carbono.

En las unidades de FCC convencionales, el tiempo de contacto con el catalizador está preferentemente entre 0,5 y 5 segundos para una proporción de catalizador/aceite de entre 0,5 y 15.

5 En este proceso, el tiempo de contacto del catalizador/suministro es de 0,01 a 0,5 segundos. Este tiempo de contacto más corto reduce al mínimo las reacciones de craqueo térmico. Prácticamente se eliminan las reacciones secundarias no deseadas tales como la transferencia de hidrógeno, que son responsables del consumo de olefinas. De esta forma, se aumenta el rendimiento final de las olefinas ligeras obtenidas.

10 En general, en los procesos de craqueo catalítico fluido hay una reducción de la conversión debido al corto tiempo de contacto. Para compensar esta reducción, los procesos de FCC para materias primas petroquímicas (PFCC) normalmente funcionan a una alta proporción de catalizador/aceite, de aproximadamente 15-25, lo que parece favorecer el craqueo catalítico en detrimento del craqueo térmico. Sin embargo, el uso de altas proporciones de catalizador/aceite tiene sus desventajas, tales como la pérdida de catalizador por atrición.

15 El catalizador empleado es una zeolita de tipo ZSM-5, modificada con níquel, usada en su forma ácida, es decir, con un contenido de sodio inferior al 0,05 % en peso.

20 Una cantidad adecuada de níquel depositada en una zeolita ZSM-5 da lugar a un catalizador que es altamente activo y selectivo hacia las reacciones de craqueo de hidrocarburos C4-C6 para la obtención de olefinas C2-C3, como se demuestra comparando la zeolita modificada con níquel con la zeolita no modificada ZSM-5, tomada como referencia para los ejemplos presentados en la Tabla 1 del Ejemplo 1. En esta comparación, se puede observar que hubo un aumento en la actividad de la zeolita modificada con níquel y que la selectividad hacia el etileno, representada por la proporción de etileno/propileno, fue significativamente superior a la presentada por la ZSM-5 no modificada.

25 La mayor selectividad hacia el etileno de la ZSM-5 modificada puede explicarse por la presencia de níquel en forma elemental, cuya acción sería potenciar la formación de hidrocarburos insaturados más reactivos, favoreciendo la producción de olefinas ligeras.

30 En este caso, el contenido de níquel recomendado para deposición en la zeolita ZSM-5, expresado en forma de óxido (NiO), debe estar entre el 0,1 % y el 20 %, preferentemente entre el 0,3 % y el 15 %, y más preferentemente entre el 0,5 % y 7 % en peso.

35 El contenido de níquel depositado en la zeolita se controla para garantizar la máxima actividad sin afectar adversamente a la selectividad deseada de C2=C3, que se obtiene empleando el intervalo recomendado anteriormente, habiéndose observado:

- La reducción de la actividad catalítica, para el contenido de níquel cerca del límite superior del intervalo recomendado, posiblemente debido al bloqueo de los sitios ácidos de la zeolita por el níquel.
- 40 - El aumento de la selectividad hacia las olefinas ligeras con el aumento del contenido de níquel, probablemente debido al mayor número de sitios metálicos presentes en el catalizador.

45 El níquel puede depositarse mediante cualquiera de los métodos conocidos, incluyendo los métodos de impregnación o de intercambio iónico. Normalmente, se deposita una sal de níquel sobre la zeolita, seguida de una calcinación para transformar la sal precursora en óxido de níquel.

50 Por consiguiente, las condiciones del proceso para el aumento al máximo de las olefinas, con una mayor selectividad hacia el etileno/propileno, son más suaves en comparación con las usadas en unidades de craqueo catalítico convencionales, como se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

55 Los experimentos a escala de laboratorio se realizaron en una unidad de evaluación catalítica de múltiples reactores tubulares, en un lecho fijo, usando catalizadores de zeolita ZSM-5 modificada con níquel con diferentes concentraciones de óxido de níquel preparadas mediante el método de intercambio de iones y mediante el método de impregnación.

60 Se secó el catalizador de antemano bajo una corriente de 30 ml/min de nitrógeno, a una temperatura de 500 °C, durante 1 hora, y se determinó la actividad tras 30 minutos de reacción de craqueo.

65 Los productos que se formaron en las reacciones de craqueo se analizaron en línea, mediante cromatografía de gases, determinando la selectividad de la reacción tras 30 minutos de contacto del suministro con el catalizador, siendo dicho tiempo suficiente para que la actividad alcanzara el estado estable. Las selectividades C2⁺ y C3⁺ se determinaron como la fracción de hidrocarburo convertida en etileno y en propileno, respectivamente.

EJEMPLO 1

El presente ejemplo ilustra el aumento al máximo con respecto a las olefinas y la selectividad de C₂=/C₃= de la zeolita ZSM-5, modificada y no modificada, usada en el craqueo catalítico de un suministro de i-C₄.

5 Se suministró una mezcla del 10 % de i-C₄ en nitrógeno al reactor a una temperatura de 550 °C y un caudal de 30 ml/min.

10 La Tabla 1 muestra los resultados de los ensayos correspondientes al rendimiento de la zeolita ZSM-5 no modificada, tomada como referencia (R), en comparación con la zeolita ZSM-5 modificada con níquel, preparada tanto mediante impregnación (B y D) como mediante intercambio iónico (A y C), que demuestra un aumento de la selectividad de C₂=/C₃= de la zeolita ZSM-5 modificada con níquel (A, B, C y D) con respecto a la referencia (R). Se calculó la selectividad para la conversión del 10 % del suministro de i-C₄.

TABLA 1					
Catalizador	% de Ni	Actividad	Selectividad		C₂=/C₃=
			C ₂ =	C ₃ =	
		μmol/g.min			
R	-	46	0,03	0,43	0,06
A	0,4	700	0,16	0,35	0,46
B	1,0	600	0,20	0,32	0,63
C	4,0	450	0,19	0,28	0,68
D	7,0	400	0,20	0,16	1,25

15 Los resultados demuestran las ventajas del proceso de craqueo catalítico usando la zeolita modificada con níquel, ya que aumenta al máximo el etileno, en condiciones operativas más suaves de lo normal, y aumenta la selectividad de C₂=/C₃=, independientemente del método usado para la deposición de níquel en la zeolita.

EJEMPLO 2

El presente ejemplo ilustra el aumento en la actividad de la zeolita de tipo ZSM-5 modificada con níquel para aumentar al máximo las olefinas y la selectividad de C₂=/C₃= para la reacción de craqueo catalítico de n-C₆.

25 Se suministró una mezcla del 17,7 % de n-hexano en nitrógeno al reactor a una temperatura de 500 °C y un caudal de 30 ml/min.

La Tabla 2 muestra el rendimiento de la muestra (B) de ZSM-5 modificada con níquel mediante el método de intercambio iónico, con respecto a la muestra de referencia (R) de la zeolita ZSM-5 no modificada.

30

TABLA 2					
Catalizador	% de Ni	Actividad	Selectividad		C₂=/C₃=
			C ₂ =	C ₃ =	
R	0	2,65	0,11	0,28	0,38
A	0,4	2,80	0,16	0,28	0,55

En este caso, se puede observar que la deposición de níquel en la ZSM-5 mejora la actividad del catalizador para aumentar la concentración de las olefinas, observándose un aumento de la selectividad de C₂=/C₃=.

EJEMPLO 3

El presente ejemplo del proceso usa i-C₄ como suministro, con un aumento en la conversión mediante la aplicación de una mayor cantidad de catalizador.

40 Se suministró una mezcla del 10 % de i-C₄ y nitrógeno al reactor a una temperatura de 550 °C y un caudal de 30 ml/min. En cada serie, se usó el mismo peso de 0,105 g de catalizador, tomando la densidad del catalizador como 2 g/ml y el tiempo de contacto de aproximadamente 0,25 s.

ES 2 659 321 T3

Las actividades y selectividades de los catalizadores permanecen estables desde los 15 minutos hasta un mínimo de 42 minutos.

5 Se ensayaron los catalizadores B y C, ya descritos en el Ejemplo 1, y el catalizador E, con bajo contenido de Ni (diez veces inferior al de B).

La Tabla 3 muestra los resultados de los ensayos. Puede observarse que:

- 10
- los catalizadores B y C son más activos (mayor conversión en olefinas) que el catalizador E, con solo un 0,1 % de Ni;
 - todos los ejemplos muestran una proporción de selectividad de etileno/propileno superior a 0,5;
 - el catalizador B alcanzó una conversión del 65 %, y un alto rendimiento de etileno (15,4 % p/p) y propileno (17,7 % p/p).

<u>TABLA 3</u>			
CATALIZADOR	E	C	B
% de Ni	0,1	4	1
% de conversión	22	33	65
Rendimiento, % p/p			
Metano	3,34	7,37	16,20
Etano	0	0	0,00
Etileno	3,53	9,84	15,40
Propano	1,78	1,62	0,98
Propileno	6,89	9,71	17,70
n-Butano	0,29	0,34	0,17
Butilenos	3,55	3,81	6,28
C5+	0,92	0,4	8,22
Selectividad			
C2=	0,16	0,30	0,24
C3=	0,31	0,29	0,27
C2=/C3=	0,51	1,01	0,87

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso de craqueo catalítico fluido de hidrocarburos para la producción de propileno y etileno, **caracterizado por que** comprende poner en contacto un suministro que comprende hidrocarburos saturados que tienen de 4 a 6 átomos de carbono, y un catalizador que comprende una zeolita de tipo ZSM-5 modificada con níquel, que tiene una concentración en peso de níquel, expresada en forma de óxido, del 0,1 % al 20 % con respecto al peso de las zeolitas, en condiciones de craqueo a una temperatura de 400 °C a 600 °C, presión parcial del suministro de 0,1 a 1,0 MPa y tiempo de contacto de 0,01 a 0,5 segundos, proporción de catalizador/suministro inferior a 2,0, recuperándose un producto enriquecido en propileno y etileno, con un grado de selectividad de $C_2=C_3$ de 0,25 a 2,00.
- 10 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la concentración en peso de níquel, expresada en forma de óxido, con respecto al peso de ZSM-5 está en el intervalo del 0,3 % al 15 %.
- 15 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** la concentración en peso de níquel, expresada en forma de óxido, con respecto al peso de la zeolita está en el intervalo del 0,5 % al 7 %.
- 20 4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, **caracterizado por que** la zeolita contiene sodio en un contenido inferior al 0,05 % en peso.
- 25 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la zeolita se modifica con níquel mediante impregnación, seguida de calcinación.
- 30 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la zeolita se modifica con níquel mediante intercambio iónico, seguido de calcinación.
7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la temperatura de craqueo es de 450 a 600 °C.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la temperatura de craqueo es de 500 a 600 °C.