(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 682 257**

(51) Int. Cl.:

C10G 11/05	(2006.01)
C10G 11/18	(2006.01)
B01J 29/80	(2006.01)
B01J 29/18	(2006.01)
B01J 29/40	(2006.01)
B01J 29/65	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2012** **PCT/BR2012/000055**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013** **WO13126974**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2012** **E 12869805 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018** **EP 2821462**

(54) Título: **Aditivos para maximización de olefinas ligeras en unidades de craqueamiento catalítico fluido y proceso**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2018

(73) Titular/es:

PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS (100.0%)
Avenida Republica do Chile no 65 Centro
CEP 20035-900-Rio de Janeiro, BR

(72) Inventor/es:

BASTIANI, RAQUEL;
LAU, LAM YIU;
DE REZENDE PINHO, ANDREA;
WASSERMAN, ROSANA y
DO ESPIRITO SANTO, IVANILDA BARBOZA

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 682 257 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

Aditivos para maximización de olefinas ligeras en unidades de craqueamiento catalítico fluido y proceso

Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo de los aditivos para su uso en procedimientos de craqueo catalítico fluido (FCC) de hidrocarburos, específicamente un aditivo que contiene una mezcla de MFI y zeolitas ferrierita para su uso en unidades de FCC, que opera en condiciones de alta severidad con el fin de aumentar el rendimiento de olefinas ligeras, particularmente etileno y propileno.

Antecedentes de la invención

El procedimiento de craqueo catalítico fluido (FCC) es responsable de un tercio de todo el propileno producido hoy en el mundo. La aparición de Procedimientos petroquímicos FCC provocó un aumento significativo en la producción de propileno y también de etileno. Tales Procedimientos utilizan catalizadores basados clásicamente en zeolitas Y e MFI, variando la concentración de éstas de acuerdo con la carga y las características del procedimiento empleado.

Los procedimientos FCC enfocados en la producción de olefinas ligeras empleados actualmente, presentan un límite de producción de aproximadamente 20% m/m de etileno y 24% m/m de propileno, además de producir una cantidad significativa de compuestos aromáticos (alrededor de 18% m/m). Por lo tanto, es altamente aconsejable un nuevo sistema catalizador con el objetivo de conseguir una mayor producción de olefinas ligeras, y en paralelo reducir al mínimo la formación de compuestos aromáticos.

Recientes publicaciones proponen el uso de aditivos basados en energías renovables para aumentar la producción de olefinas ligeras (etileno y propileno) en unidades de FCC. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N°6.867.341 describe un procedimiento para el craqueo catalítico fluido de una materia prima de nafta que funciona a temperaturas entre 650 °C a 670° C. El procedimiento utiliza un aditivo en base a zeolita FER de alta relación Si / Al. Los ejemplos de dicho documento muestran que la zeolita FER tiene alta selectividad a etileno y propileno en relación a otras zeolitas examinadas, tales como: Beta, Omega, Mordenita, EU-1, SUZ-4, ZSM-22 y ZSM-23.

Del mismo modo, el documento WO 2006/098 712, describe un procedimiento de craqueo catalítico fluido de nafta para funcionar a temperaturas entre 600 ºC a 675 ºC, usando FER como aditivo puro. El uso de FER como aditivo promueve una alta selectividad a etileno y propileno con baja formación de compuestos aromáticos. En este documento, el uso de FER como aditivo en procedimientos de FCC es comparado con el uso de otras zeolitas como aditivos, tales como las zeolitas: Beta, Omega, Mordenita, EU-1, ZSM-22, ZSM-23, SUZ-4 y MFI.

Aunque la zeolita FER tiene alta selectividad a etileno y propileno con una producción reducida de compuestos aromáticos, presenta una actividad catalítica más baja que las zeolitas empleadas usualmente para la maximización de olefinas ligeras tales como zeolitas del tipo MFI, debido a que sus poros abiertos están compuestos de anillos de ocho y diez miembros, significativamente menor en comparación con los anillos de zeolitas MFI.

El documento de EE.UU. 2010/0105974 describe un procedimiento de craqueo catalítico fluido de una materia prima de nafta que opera a temperaturas de reacción superiores a 650 °C. El documento reivindica el uso de una mezcla de catalizadores como aditivo al catalizador base de un procedimiento de FCC. Esta mezcla comprende un primer catalizador en base a una zeolita con poros pequeños con una abertura de poros de 3 a 5 A, pudiendo ser rho, chabazita, ZK-5, ITQ-3, ZK-4, erionita, ferrierita, clhinoptilolita, ZSM-22 y mezclas de los mismos, y un segundo catalizador a base de una zeolita de poros intermedios de apertura de poro entre 5 y 5,5 A, siendo esta zeolita del tipo MFI y denominada por los autores como la nano-silicelita. La zeolita debe tener una proporción de sílice-alúmina superior a 200.

El uso de un sistema catalizador que emplea la mezcla de zeolitas FER y nano-silicelita como aditivo, sin embargo, no produce un mayor rendimiento de olefinas ligeras en comparación con el uso de nano-silicelita pura. Por lo tanto, el documento reivindica el uso de la mezcla con el único propósito de cambiar la relación de etileno/propileno, maximizando la producción de etileno, a expensas de la producción de propileno.

El documento EP 2055760 desvela un proceso de craqueo catalítico fluido que utiliza un sistema catalizador que pueden contener ferrierita o zeolita de tipo ZSM-5.

El documento US 2005/100493 desvela una composición catalítica de craqueo fluido que comprende un componente de craqueo y un componente de reducción de NOx. La composición puede comprender además una zeolita.

Por lo tanto, la técnica aún requiere aditivos para su uso en procedimientos de FCC que maximicen la producción de olefinas ligeras, especialmente la suma etileno más propileno, y que muestren actividades altas como se describe en detalle a continuación.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona aditivos para su uso en procedimientos de craqueo catalítico fluido (FCC) que operen en condiciones de alta severidad con el fin de proporcionar una alta selectividad a olefinas ligeras, particularmente a la suma etileno más propileno.

Tales aditivos consisten en la mezcla de zeolita ferrierita (FER) y MFI a una relación en peso FER / MFI de por lo menos 0,5:1, y presentan alta actividad, sin pérdida de selectividad con respecto al propileno, en comparación con aditivos convencionales, tales como, por ejemplo, el aditivo que comprende solo zeolitas del tipo MFI (ZSM-5).

Descripción detallada de la invención

En una forma amplia, la invención es aplicable a los aditivos para la maximización de unidades de olefinas ligeras en el procedimiento de craqueo catalítico fluido - FCC.

Tales aditivos consisten en una mezcla de zeolitas MFI y zeolita FER, donde la relación de peso FER / MFI es al menos 0,5:1, siendo los aditivos añadidos al inventario del catalizador de base de un procedimiento de FCC de manera que la concentración final de los aditivos en relación al inventario del catalizador base sea mayor que 2% m / m y hasta 4% m / m.

En la presente invención se utiliza una concentración final de zeolita MFI, que puede ser elegido a partir de una zeolita ZSM-5, superior a 1% m/m y hasta 2% m/m en relación al inventario del catalizador de base de una unidad de FCC.

En la mezcla de zeolitas MFI y zeolitas FER, hay un efecto sinérgico entre ellas, ya que la zeolita FER reduce la contribución de las reacciones de transferencia de hidrógeno, promovidas por zeolitas MFI y responsables de la generación de propano, mejorando así la selectividad con respecto a las olefinas ligeras, especialmente una selectividad de la suma etileno más propileno, como puede verse en los resultados descritos en el Ejemplo 3 a continuación.

Otro aspecto de la invención es un procedimiento de FCC de cargas de hidrocarburos para maximizar olefinas ligeras, particularmente la suma etileno más propileno, en el que el rendimiento de olefinas ligeras es controlada por el efecto de una mezcla de aditivos al inventario del catalizador base del procedimiento.

Las cargas de corrientes de hidrocarburos se pueden seleccionar entre las cargas típicas de los procedimientos de FCC, tales como una corriente de nafta, queroseno, diésel o gasóleo, así como cualquier otro efluente procedente de la destilación del petróleo, o unidades de refinación, tales como unidades de coquización retardada, unidades de hidrocraqueo y unidades de hidrotratamiento.

También se pueden utilizar como carga, recicla de corrientes C4 y C5 de unidades de refinería, tales como unidades de craqueo catalítico fluido, unidades de coquización retardada, unidades de hidrocraqueo y unidades de hidrotratamiento.

Se prefiere para el procedimiento, las cargas de hidrocarburos del tipo GLP, nafta, queroseno, diésel o de gas, preferiblemente cargas que exhiben puntos de ebullición iniciales superiores a -11 ° C. Para una unidad de procedimiento de FCC, las condiciones de craqueo incluyen: relación catalizador/aceite entre 10 y 50, y temperaturas entre 550 ºC y 750 ºC.

Aún en relación al procedimiento de FCC, el catalizador base a utilizar, puede ser un catalizador base a zeolita Y, como matriz porosa que contiene alúmina, sílice-alúmina, argila o similar.

Por lo tanto, al inventario del catalizador de un procedimiento de FCC, se puede mezclar un aditivo de la presente invención con el fin de maximizar el rendimiento de olefinas ligeras. Esta mezcla debe mantenerse con una concentración final de aditivo superior a 2% m/m en relación con el inventario de catalizador base de la unidad, sin alterar significativamente la actividad del catalizador base de FCC.

Ejemplos

Los ejemplos de la invención descrita en el presente documento son puramente ilustrativos y están destinados a demostrar la capacidad intrínseca del aditivo que contiene ambas zeolitas FER y MFI, para lograr el rendimiento mencionado anteriormente, superior a los aditivos convencionales que contienen solo zeolitas MFI, sin limitar la gama de contenidos de MFI y FER a ser aplicada, así como la manera en que estas zeolitas se incorporan en partículas separadas o en combinación.

En todos los ejemplos siguientes, las zeolitas en la forma de protones se mezclan con el catalizador base (E-Cat) y se prueban en una unidad de craqueo catalítico que tiene un reactor de tipo lecho fijo. La temperatura de reacción

adoptada es 600 °C y se utiliza como carga un gasóleo brasileño típico. La masa del catalizador y la masa de carga son fijadas en 9 g y 1,8 g, respectivamente, y por lo tanto la relación catalizador / aceite se mantiene en 5. Se evalúa principalmente el efecto de estas zeolitas en el rendimiento de olefinas ligeras de interés petroquímico (etileno más propileno). Todos los catalizadores se evaluaron por duplicado.

El ensayo catalítico comienza con la inyección de carga en el lecho precalentado a la temperatura deseada. Los productos producidos se recogen en ampollas que se sumerge en un baño a -10 °C. Al final de la carga de inyección, un flujo continuo de nitrógeno se mantiene con el fin de eliminar cualquier producto contenido en el lecho catalítico. Después de la terminación de esta rectificación de lecho, el líquido se recoge desde la ampolla y se pesa. El producto líquido se analizó luego por cromatografía de gases utilizando el método de destilación simulada o DS (ASTM D 2877).

El DS permite identificar los siguientes productos: nafta (<216,4 ° C); The Light Cycle Oil o LCO (216,4 º C <LCO <344 º C); y el residuo (> 344 ° C). El producto gaseoso formado se determina por el volumen del mismo y mediante la cuantificación de gas a través de una cromatografía de gases. Al final de la prueba catalítica, el catalizador coqueado se retira del reactor. El coque formado en el catalizador se cuantifica a continuación, en el analizador de carbono LECO CS-244. En este equipo el coque se quema para ser completamente convertido a CO_2 y esto se analiza a través de un analizador de infrarrojos.

La Tabla 1 a continuación resume las condiciones de funcionamiento utilizadas en el ensayo catalítico.

TABLA 1	
CTO	5
Tasa de inyección	0,02 g/s
Masa de catalizador	9 g
Tiempo de inyección	90 s
Masa de carga inyectada	1,8 g
Temperatura de reacción	600ºC
Tiempo de separación del catalizador	360 s
Tiempo de separación del líquido	630 s
Flujo de N_2 en línea de carga (descendente)*	20 sccm
Flujo de N_2 en inyección (descendente) **	20 sccm***
Flujo auxiliar de N_2 en inyección (descendente)	60 sccm***

* Inyección de N_2 junto con la carga
** Inyección de N_2 auxiliar para no coquear el inyector de la carga.
*** sccm- centímetros cúbicos estándar por minuto.

El catalizador básico (E-cat) empleado en pruebas catalíticas es un catalizador comercial de equilibrio típico de una unidad de FCC, cuyas propiedades se presentan en la Tabla 2.

La Tabla 2 también contiene la descripción de las propiedades químicas y texturales de las zeolitas MFI y FER utilizadas en las pruebas catalíticas presentadas.

La carga utilizada era un combustible diésel (gasóleo) cuyas propiedades se muestran en la Tabla 3.

TABLA 2			
Catalizador/zeolitas	**E-cat (base)**	**MFI**	**FER**
Área BET (m^2/g)	148	375	330
Volumen de microporos (ml/g)	0,0457	0,128	0,135
Análisis químico			
Al_2O_3 (% m/m)	47,9	4,4	7,9
SiO_2 (% m/m)	47,6	95,1	91,5
RE_2O_3 (% m/m)	2,82	0,0	0,0
Na_2O (% m/m)	0,26	0,02	0,0
P_2O_5 (ppm)	6116	0,0	0,0
Ni (ppm)	1013	0,0	0,0
V (ppm)	1391	0,0	0,0
SAR * (mol/mol)	-	25,0	21,7
Actividad al craquea-miento del n-hexano** (mol n-hexano/g min.)	-	959	447

* SAR = relación de sílice / alúmina
** Condiciones de reacción: micro-reactor de lecho fijo de cuarzo; temperatura de 500 ° C; presión atmosférica; masa de catalizador 0,02 g; relación n-hexano/nitrógeno de 0,16; y flujo de 30 ml / min.

TABLA 3	
Densidad a 20/4°C	0,8406
°API	36,1
Azufre (ASTM D-5354) (ppm)	508
Destilación(ASTM D-2887)	
IBP (ºC)	97,0
T50% (ºC)	275
FBP (°C)	449,5
Cromatografía líquida	
Saturados	65,5
Olefinas	2,0
Monoaromáticos	26,7
Diaromáticos	3,9
Poliaromáticos	1,9
Aromáticos total	32,5
Hidrogeno NMR	13,27
RMN del C-13	
Carbono insaturado	15,5
Carbono saturado	84,5
Carbono alquilo-aromático	4,9
Carbono aromático	7,6
Factor de aromaticidad	0,155

Ejemplo 1

El ejemplo 1 ilustra la producción de olefinas ligeras de interés petroquímico (etileno más propileno), que alcanza su límite de rendimiento (20,3% m/m), utilizando solo el 1% m/m de MFI puro al E-Cat. Para niveles superiores a 1% de MFI, se observa en la mezcla una gran reducción en la producción de olefinas ligeras, acompañado de un aumento significativo en el rendimiento de propano.

La Tabla 4 a continuación muestra los resultados de las pruebas catalíticas utilizando una zeolita de tipo MFI como un aditivo para el catalizador base (E-Cat) de una unidad de FCC.

TABLA 4						
CATALISADOR	**E-cat**	**0,5%MFI**	**1%MFI**	**2%MFI**	**4%MFI**	**8%MFI**
Conversión (% m/m)	87,4	87,6	86,9	89,5	88,9	88,0
Etileno (% m/m)	2,7	5,8	7,0	8,4	9,3	8,3
Propileno (% m/m)	8,8	13,4	13,2	11,1	10,8	8,1
Etileno+propileno (% m/m)	11,5	19,2	20,3	19,5	20,1	16,4
Butenos (% m/m)	5,8	6,3	5,9	4,8	4,2	2,7
Propano (% m/m)	3,9	5,7	6,4	10,2	11,4	14,6
Relación parafina/olefina	1,1	0,8	0,9	1,2	1,2	1,6
Gas Combustible (% m/m)	8,5	11,3	12,5	16,0	17,3	19,3
GLP (% m/m)	28,7	36,1	36,4	37,5	36,0	31,8
Gasolina(% m/m)	44,8	34,4	32,4	28,8	29,6	31,4
LCO (% m/m)	10,3	9,6	9,9	8,7	8,7	9,5
Fondos (% m/m)	2,2	2,7	3,2	1,8	2,3	2,5
Coque (% m/m)	5,4	5,8	5,6	7,2	6,0	5,5

Ejemplo 2

Ejemplo 2 ilustra el uso único de FER mezclado con E-Cat, lo que no permite alcanzar el mismo nivel de rendimiento de olefinas ligeras obtenidas con un aditivo compuesto solamente de una zeolita MFI (que se muestra en el Ejemplo 1). Sin embargo, el uso de FER permite una reducción en las reacciones de transferencia de hidrógeno con una relación parafina/olefina reducida. Además, la adición de cualquier concentración de FER al E-Cat no permite el aumento de la producción de propano como se observa en la zeolita MFI (que se muestra en el Ejemplo 1).

La Tabla 5 a continuación muestra los resultados de las pruebas catalíticas utilizando solo zeolita FER como un aditivo a un catalizador de base (E-Cat) de una unidad de FCC.

TABLA 5					
CATALISADOR	**Ecat**	**2% FER**	**4% FER**	**6% FER**	**8% FER**
Conversión (% m/m)	87,4	86,8	86,9	87,4	87,7
Etileno (% m/m)	2,7	3,9	5,2	5,7	6,1

TABLA 5					
Propileno (% m/m)	8,8	10,2	12,3	12,1	12,2
Etileno+propileno(% m/m)	11,5	14,1	17,5	17,8	18,3
Butenos (% m/m)	5,8	5,7	6,1	5,4	5,2
Propano (% m/m)	3,9	4,2	4,3	4,2	4,2
Relación parafina/olefina	1,1	1,0	0,8	0,8	0,8
Gas Combustible (% m/m)	8,5	9,7	11,3	11,4	11,9
GLP (% m/m)	28,7	29,6	32,3	30,9	30,4
Gasolina (% m/m)	44,8	41,3	38,9	38,9	39,4
LCO (% m/m)	10,3	10,6	10,2	10,5	10,1
Fondos (% m/m)	2,2	2,5	2,9	2,1	2,2
Coque (% m/m)	5,4	6,3	4,5	6,1	5,9

Ejemplo 3

El ejemplo 3 ilustra el uso de una mezcla de zeolitas MFI y FER como un aditivo para E-Cat, que supera el límite de la producción de olefinas ligeras obtenidas previamente con el uso de zeolitas puras MFI y FER. Por lo tanto, el uso de la mezcla MFI y FER como aditivo en el procedimiento de craqueo catalítico permitió la producción de olefinas ligeras con conversiones entre 21,4% m/m y 22,2% m/m, mientras que el uso de zeolita MFI puro alcanza 20,3% m/m (que se muestra en el Ejemplo 1) y FER puro, 18,2% m/m (que se muestra en el Ejemplo 2).

Todos los ejemplos mencionados anteriormente describen ensayos catalíticos realizados en las mismas condiciones.

La mezcla de zeolitas FER y MFI utilizó las mismas zeolitas evaluadas previamente en su forma pura. Por lo tanto, es posible demostrar que existe un efecto sinérgico sobre la producción de olefinas ligeras cuando se utiliza la mezcla MFI y FER como aditivo a un catalizador de base FCC. Ambas zeolitas, cuando son añadidas al sistema catalítico, contribuyen a la producción de olefinas ligeras, pero la presencia de zeolita FER reduce la producción de parafinas, principalmente propano, evitando el consumo de propileno por transferencia de hidrógeno, mejorando así el rendimiento de la mezcla de ZSM -5/FER respecto al uso de MFI pura.

La Tabla 6 a continuación presenta los resultados de las pruebas catalíticas utilizando aditivos, incluyendo zeolitas MFI y FER mezcladas en el catalizador de base (E-Cat) de una unidad FCC.

TABLA 6				
CATALISADOR	**Ecat**	**1%MFI+1%FER**	**1%MFI+2%FER**	**2%MFI+2%FER**
Conversión (% m/m)	87,4	88,7	88,2	89,2
Etileno (% m/m)	2,7	9,1	8,2	8,1
Propileno (% m/m)	8,8	13,1	13,3	13,5
Etileno+Propileno (% m/m)	11,5	22,2	21,4	21,6
Butenos(% m/m)	5,8	5,5	5,9	6,0
Propano (% m/m)	3,9	8,0	7,3	7,3
Razón parafina/olefina	1,1	0,9	0,9	0,9
Gas Combustible (% m/m)	8,5	16,3	14,6	14,1
GLP (% m/m)	28,7	38,0	37,2	37,8
Gasolina (% m/m)	44,8	28,8	30,1	31,2
LCO (% m/m)	10,3	8,8	9,1	8,5
Fondos (% m/m)	2,2	2,5	2,7	2,3
Coque (% m/m)	5,4	5,7	6,4	6,1

REIVINDICACIONES

1. Un inventario del catalizador base que comprende un aditivo para maximización de olefinas ligeras en unidad de FCC, cuyo aditivo consiste en una mezcla de zeolitas MFI y FER y tiene en relación en peso FER/MFI de por lo menos 0,5:1, en el que la concentración del aditivo en relación al inventario del catalizador base es mayor que un 2% m/m y hasta un 4% m/m y la concentración de la zeolita MFI en relación al inventario del catalizador base es mayor que 1% m/m y hasta 2% m/m.

2. Un inventario del catalizador base de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la zeolita MFI es una zeolita de tipo ZSM-5.

3. Un inventario del catalizador base de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el catalizador base es un catalizador a base de zeolita Y.

4. Un procedimiento de FCC para maximización de olefinas ligeras, cuyo procedimiento comprende una mezcla de un aditivo de acuerdo como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en un inventario del catalizador base del procedimiento, en el que la concentración final de aditivo es superior a 2% m/m y hasta 4% m/m en relación al inventario del catalizador base y en el que la concentración de la zeolita MFI en relación al inventario del catalizador base es mayor que 1% m/m y hasta 2 % m/m, bajo condiciones de craqueo de una carga de hidrocarburos.

5. Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el material de alimentación de hidrocarburo es una corriente de nafta, queroseno, diésel o gasóleo así como cualquier otro efluente de la destilación del petróleo o unidades de refinado, tales como unidades de coquización retardada, unidades de hidrocraqueo y unidades de hidrotratamiento.

6. Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que el material de alimentación de hidrocarburos comprende reciclos de corrientes C4 y C5 de unidades de refinería, como unidades de craqueo catalítico fluido, unidades de coquización retardada, unidades de hidrocraqueo y unidades de hidrotratamiento.

7. Un procedimiento, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que el material de alimentación de hidrocarburos presentan puntos de ebullición iniciales superiores a -11 ° C.

8. Un procedimiento, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que las condiciones de craqueo incluyen una relación en peso catalizador/aceite entre 10 y 50 y temperaturas entre 550°C y 750°C.