



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e Comércio Exterior  
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) BR 10 2012 031529-7 A2



(22) Data de Depósito: 11/12/2012  
(43) Data da Publicação: 09/09/2014  
(RPI 2279)

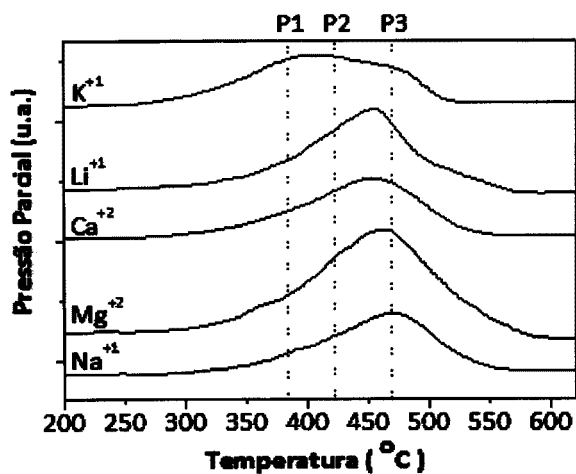
(51) Int.Cl.:  
B01J 23/02  
B01J 37/04  
B01J 37/02

(54) **Título:** PROCESSO PARA ATIVAÇÃO DE CO<sub>2</sub> NA ETAPA DE REGENERAÇÃO DE CATALISADORES DE FCC DESATIVADOS

(73) **Titular(es):** Petróleo Brasileiro S/A - PETROBRAS, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

(72) **Inventor(es):** Fabiana Maia Santos, Lam Yiu Lau, Leonardo Fialho de Mello, Luciana Tavares dos Santos, Marcelo Maciel Pereira

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA ATIVAÇÃO DE CO<sub>2</sub> NA ETAPA DE REGENERAÇÃO DE CATALISADORES DE FCC DESATIVADOS. A presente invenção se refere a um processo que emprega um aditivo mais eficiente do que os encontrados no estado da técnica, para ativação de CO<sub>2</sub> na etapa de regeneração de catalisadores de FCC gastos, sendo dito aditivo obtido a partir de um catalisador, que compreende um suporte de alumina, caulim, sílica ligante e aluminossilicato, por meio de modificação com metais de modificação com metais dos grupos I e II da tabela periódica dos elementos químicos como Li, Na, K, Cs, Mg, e Ca.



## **PROCESSO PARA ATIVAÇÃO DE CO<sub>2</sub> NA ETAPA DE REGENERAÇÃO DE CATALISADORES DE FCC DESATIVADOS**

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção se insere no campo do refino do petróleo, mais especificamente, no processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), e se refere a um catalisador aditivo para ativação de CO<sub>2</sub>.

### **FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO**

O craqueamento catalítico fluido (FCC), tradicionalmente executado na principal unidade de processamento da refinaria, é uma fonte de emissão enorme de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) para a atmosfera. O projeto e a operação dessas unidades vêm sendo continuamente aprimorados no sentido de reduzir ao máximo o impacto ambiental, visto que este gás é considerado um dos maiores responsáveis pelo efeito estufa e aquecimento global. As emissões de CO<sub>2</sub> nas unidades de FCC ocorrem durante a fase de combustão da camada de coque, depositado sobre a superfície e nos poros do catalisador, um subproduto indesejável das reações de craqueamento. Essa remoção se faz necessária porque a presença da camada de coque desativa gradualmente o catalisador. Na maioria das unidades de FCC, tal remoção é feita em regeneradores, que operam em regime de combustão parcial ou total. A queima do coque gera efluentes gasosos, compostos por nitrogênio e CO<sub>2</sub> numa porcentagem aproximada de 79% a 81% e 12% a 21% em volume, respectivamente, que podem ou não ser lançados na atmosfera.

Para mitigar as emissões de CO<sub>2</sub>, as unidades de FCC frequentemente utilizam oxigênio puro em lugar de ar, para realizar a oxicomustão do coque. Uma parte do CO<sub>2</sub> é capturada, resfriada, tratada e reciclada para diluir o oxigênio, com o objetivo de evitar disparos de temperatura no regenerador e problemas de fluidização do catalisador. A operação de combustão parcial com baixo ou nenhum excesso de oxigênio produz um efluente que contém cerca de 5% a 10%

em volume de monóxido de carbono (CO). O aumento do teor de CO é promovido pela reação do CO<sub>2</sub> com o coque, conforme a reação química abaixo:



5 Cabe ressaltar que o valor apresentado para variação de entalpia é genérico no sentido que o coque tem uma natureza genérica, portanto cada tipo de coque vai apresentar parâmetros termodinâmicos distintos. Este CO é, normalmente, queimado em uma caldeira, para a recuperação de energia através da geração de vapor, porém, pode ser  
10 utilizado alternativamente para outros fins, entre eles como matéria prima na produção de hidrogênio, metanol, ácido fórmico e outros insumos.

Com máxima geração de CO, o calor de queima do coque é consideravelmente menor. A menor geração de calor proporciona maior circulação de catalisador, que, por sua vez, aumenta a conversão de  
15 hidrocarbonetos (carga) em produtos. Obtém-se esta vantagem em função das diferenças na entalpia de combustão, conforme demonstrado abaixo:



20 Em vista disto, a presente invenção provê um catalisador aditivo, altamente efetivo para a ativação de CO<sub>2</sub> e sua reação com o coque proveniente das reações de craqueamento de hidrocarbonetos, de biomassa ou de outras fontes de carbono, para a produção de monóxido de carbono (CO). Portanto, este catalisador aditivo é útil na etapa de  
25 regeneração do catalisador de FCC, melhorando a eficiência das reações de oxidação, facilitando a queima do coque e tornando mais brandas as condições de regeneração.

### **ESTADO DA TÉCNICA**

Usualmente, as unidades de FCC empregam oxigênio puro em  
30 lugar de ar na regeneração do catalisador gasto, com o objetivo de gerar

uma corrente efluente gasosa mais rica em CO. Assim, a captura do CO<sub>2</sub> é facilitada e torna-se mais econômica, evitando a emissão do mesmo para a atmosfera. A literatura especializada ensina diversas técnicas para diminuir as emissões de CO<sub>2</sub> baseadas principalmente na termodinâmica das reações de combustão. Contudo, nenhum dos documentos do estado da técnica descreve um sistema catalítico com efetividade significativa para a ativação do CO<sub>2</sub> na reação com o coque depositado e aumento do rendimento em CO.

O documento de patente US 4,542,114 descreve a operação de um vaso regenerador em uma unidade de FCC, o qual utiliza uma corrente de O<sub>2</sub> puro com o objetivo de gerar uma corrente de efluentes, mais rica em CO, para captura de CO<sub>2</sub> e armazenamento. O documento ensina que este modo de operação pode ser aplicado a unidades que operam o vaso regenerador em modo de combustão total ou parcial.

O documento de patente US 5,565,089 relata um processo de regeneração de catalisador de FCC em que a injeção do gás oxidante no vaso regenerador se inicia com o emprego do ar e, na medida em que o CO<sub>2</sub> é recuperado, este é reciclado e gradativamente incorporado à corrente do gás oxidante, até que este venha a se tornar apenas O<sub>2</sub> puro diluído em CO<sub>2</sub>.

O documento de patente US 2008/0153689 se refere a um método de operar o vaso regenerador de uma unidade de FCC em condições de gaseificação, em que a queima do coque é feita por uma mistura que pode conter O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, vapor, H<sub>2</sub> e até mesmo CO, gerado em uma câmara de combustão, a partir de gases em alta pressão. A mistura é injetada no vaso regenerador a temperaturas que favorecem a formação de monóxido de carbono e contribuem para diminuir a emissão de CO<sub>2</sub> proveniente da unidade de FCC.

O documento de patente US 7,045,056 B2 faz referência a uma composição de catalisadores para reduzir a emissão de CO e NO<sub>x</sub> no

regenerador, o qual utiliza um suporte ácido, óxido de cério, lantânio, óxidos de metais do grupo I B e II B da tabela periódica como cobre, prata e zinco e metais Pd e Pt.

5 O sistema proposto na presente invenção é altamente efetivo e possibilita transformar a unidade de craqueamento catalítico em fonte geradora de CO, para posterior utilização como insumo na refinaria. Além disso, este aditivo também aperfeiçoa o processo de regeneração em atmosfera contendo oxigênio, facilitando a queima do coque.

### SUMÁRIO

10 O catalisador aditivo da presente invenção compreende alumina, caulim, sílica ligante e materiais aluminossilicatos, como zeólitas USY e ZSM-5, modificados com óxidos dos metais dos grupos I e II da tabela periódica de elementos químicos, particularmente o potássio.

15 Em uma modalidade específica desta invenção, o catalisador aditivo compreende uma alumina como suporte, em fase alfa, gama ou cristalizada parcialmente, na qual se depositam sais dos metais dos grupos I e II da tabela periódica, particularmente sais de Li, Na, K, Cs, Mg e Ca. Opcionalmente, calcina-se esse material, para transformar os sais de metais depositados em seus respectivos óxidos.

### 20 BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 é uma representação gráfica da formação de CO a partir da reação de oxidação, em catalisadores de alumina, com 5% O<sub>2</sub>/He.

A Figura 2 é uma representação gráfica da formação de CO<sub>2</sub> a partir da reação de oxidação, em catalisadores de alumina, com 5% O<sub>2</sub>/He.

25 A Figura 3 é uma representação gráfica da oxidação de um catalisador típico de FCC, com <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, à temperatura constante de 800°C.

A Figura 4 é uma representação gráfica da oxidação do catalisador K<sup>+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, à temperatura constante de 800°C.

30 A Figura 5 é uma representação do logaritmo natural da razão entre as quantidades de CO e CO<sub>2</sub> marcados, Ln (<sup>13</sup>CO/<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>), que se formam,

respectivamente, em presença dos catalisadores alumina/potássio ( $K^+/Al_2O_3$ ), alumina ( $Al_2O_3$ ) e catalisador de FCC tradicional.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

5 A presente invenção ensina uma composição catalítica altamente efetiva para a ativação de  $CO_2$  e formação de CO nas reações de oxidação de coque, durante a regeneração de catalisadores de FCC gastos, isto é, catalisadores desativados pela excessiva deposição de coque em sua superfície e em seus poros.

10 Obtêm-se os catalisadores aditivos da presente invenção por meio de carregamento de um ou mais metais dos grupos I e II da tabela periódica dos elementos químicos sobre catalisadores de FCC, preferencialmente, por meio de mistura física, impregnação a seco ou impregnação úmida, três métodos já bem conhecidos e descritos na literatura especializada. O catalisador de FCC é impregnado misturando-se a ele um ou mais metais dos grupos I e II da tabela periódica, particularmente Li, Na, K, Cs, Mg e Ca. Utilizam-se, como precursores, os respectivos sais cloretos ou nitratos destes metais. A quantidade de sal é  
15 proporcional ao teor final de metal no catalisador impregnado, teor este que se situa na faixa compreendida entre 0,1% p/p e 10% p/p, preferencialmente, entre 0,5% p/p e 5% p/p.  
20

Deve-se compreender que, embora se apresentem como métodos de obtenção preferidos, a invenção não é limitada por eles. Diversas modificações, mudanças, variações, substituições e equivalências podem eventualmente ocorrer, mas sem prejuízo ao escopo da presente  
25 invenção.

#### **Exemplos da Invenção**

Nos exemplos a seguir, provocou-se a deposição de coque sobre aluminas, modificadas pelo procedimento descrito anteriormente, em uma unidade de avaliação catalítica, específica para a simulação de  
30 reações de craqueamento em leito fluidizado (FCC). Para tal fim, utilizou-

se uma carga de resíduo atmosférico puro, semelhante as utilizadas em unidades industriais. Após a reação, retificou-se o catalisador com nitrogênio, à temperatura de 535°C, por 6 minutos, para a remoção de hidrocarbonetos adsorvidos. Os catalisadores apresentaram teores de coque na faixa compreendida entre 1% p/p e 15% p/p. Avaliou-se a atividade dos aditivos na regeneração dos catalisadores por meio dos procedimentos descritos a seguir:

### Procedimento 1

O catalisador foi seco em estufa à temperatura de 120°C durante 12 horas. Após a secagem, o catalisador foi colocado em um reator e o mesmo foi aquecido a uma taxa constante de 10°C/min, da temperatura ambiente até 1.000°C, sob fluxo de 60 mL/min de três diferentes atmosferas: hélio puro, 5% O<sub>2</sub>/He v/v e 10% CO<sub>2</sub>/He v/v. O reator permaneceu nesta temperatura até o fim a liberação dos gases da combustão, que foi acompanhado pela avaliação do perfil representado no espectrômetro de massas.

### Procedimento 2

O catalisador foi seco em estufa à temperatura de 120°C durante 12 horas. Após a secagem, o catalisador foi colocado em um reator e o mesmo foi aquecido a uma taxa constante de 10°C/min, da temperatura ambiente até 720°C, sob fluxo de 60 mL/min de hélio. O fluxo de gás hélio no reator foi interrompido e, a partir desse momento, injetou-se um fluxo contínuo de 60 mL/min de 5% O<sub>2</sub>/He v/v, mantendo-se a temperatura constante à 720°C, até término da reação de combustão. O mesmo procedimento foi realizado para as misturas: 5% O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> v/v e 10% CO<sub>2</sub>/He v/v.

### Procedimento 3

O catalisador foi seco em estufa à temperatura de 120°C durante 12 horas. Após a secagem, o catalisador foi colocado em um reator e o mesmo foi aquecido a uma taxa constante de 10°C/min, a partir da

temperatura ambiente até 720°C, sob fluxo de 60 mL/min de hélio. O fluxo de gás hélio no reator foi interrompido e, a partir desse momento, injetaram-se pulsos de 150µl das atmosferas 20% O<sub>2</sub>/He v/v e 20% O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> v/v. Foram realizados aproximadamente 30 pulsos.

5 Os resultados obtidos mostram o melhor desempenho dos catalisadores aditivos à base de alumina, ensinados na presente invenção, para a reação entre CO<sub>2</sub> e coque. A formação de CO e CO<sub>2</sub> sob atmosfera de 5%O<sub>2</sub>/He podem ser observadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Estes são exemplos típicos de queima de aluminas

10 modificadas por meio do procedimento 2. Todavia, a mesma interpretação se observa por meio dos procedimentos 1 e 3. Todos os catalisadores apresentaram contribuição de mais de um pico no perfil de formação de CO e CO<sub>2</sub>. Porém, observa-se uma alteração de perfil para o catalisador K<sup>+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para esta atmosfera de oxidação, a formação de

15 CO a partir da oxidação com 5%O<sub>2</sub>/He se dá em duas regiões de temperatura para todos os catalisadores, exceto o K<sup>+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como se pode observar na Figura 1, no perfil de formação de CO para o catalisador K<sup>+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a desconvolução do pico à maior temperatura em

20 três picos é mais adequada. Esse catalisador apresenta os mesmos dois picos anteriores, porém, apresenta o pico à temperatura mais alta com intensidade bem inferior a dos demais catalisadores e em região de queima bastante inferior a da alumina pura. Com isso, foram definidas três temperaturas para identificação desses picos: P1 a 380°C, P2 a 420°C e P3 a 470°C. A variação máxima dessas temperaturas é menor

25 do que 2%. A diferença mais significativa, entretanto, está relacionada à formação de CO, com intensidade alta e em temperatura 40°C inferior ao menor pico, aproximadamente 380°C, o que não ocorre com a mesma intensidade nos demais catalisadores, ou seja, o pico P1 só existe no caso do K<sup>+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

30 Na Figura 2, avaliando-se a formação de CO<sub>2</sub>, observa-se que



também existe uma grande diferença entre os catalisadores quando comparados ao catalisador  $K^{+1}/Al_2O_3$ . Também nesse caso, somente para esse catalisador há uma grande formação de  $CO_2$  na temperatura de  $380^{\circ}C$  (P1). Em relação ao pico a  $470^{\circ}C$  (P3), há um maior deslocamento para os catalisadores de  $Li^{+1}$ ,  $Ca^{+2}$  e  $Mg^{+2}$ , com desvio máximo de 5%. Os percentuais de queima do coque estão indicados na Tabela 1.

<b>TABELA 1</b>	
<b>Percentual de oxidação de coque após a reação com 5%<math>O_2</math>/He</b>	
<b>Aluminas modificadas e coqueadas</b>	<b>% de oxidação do coque</b>
$K^{+1}/Al_2O_3$	87%
$K^{+1}/Al_2O_3$	84%
$K^{+1}/Al_2O_3$	85%
$Na^{+1}/Al_2O_3$	77%
$Li^{+1}/Al_2O_3$	89%
$Ca^{+2}/Al_2O_3$	76%
$Ca^{+2}/Al_2O_3$	76%
$Mg^{+2}/Al_2O_3$	85%

Para demonstrar o melhor desempenho dos aditivos divulgados pela presente invenção em relação a atividade e seletividade em CO na reação de  $CO_2$  e coque realizaram-se reações seguindo os procedimentos 1, 2 e 3 descritos anteriormente e ainda utilizando o procedimento 4, descrito a seguir.

#### Procedimento 4

O catalisador foi previamente seco a  $120^{\circ}C$  por 12 horas em estufa. Após a secagem, o catalisador foi colocado em um reator e o

mesmo foi aquecido a uma taxa constante de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até as temperaturas de 760°C, 800°C, 860°C, 900°C e 940°C, sob fluxo de 60 mL/min de hélio. Ao se alcançar a temperatura final, iniciou-se a reação do  $^{13}\text{CO}_2$  com o coque do catalisador. A temperatura foi mantida constante durante a reação. Para a geração de uma corrente rica em  $^{13}\text{CO}_2$  utilizou-se  $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$ . Colocou-se uma camada de sílica no reator e, posteriormente, adicionou-se o carbonato até formar uma camada fina. O reator para decomposição do carbonato marcado foi acoplado à unidade e o forno aquecido até 1.000°C, a uma velocidade constante de 10°C/min, sob fluxo de 60 mL/min de hélio, de forma a promover a decomposição do carbonato. Um perfil típico da formação de CO marcado, para um catalisador de FCC, encontra-se na Figura 3. Nesta figura observa-se a formação simultânea de CO marcado ( $m/z=29$ ), CO não marcado ( $m/z=28$ ) e  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ). Além disso, existem perfis de formação destes últimos dois gases antes e após a reação com o  $^{13}\text{CO}_2$ . Os perfis  $m/z$  para o promotor potássio encontram-se na Figura 4 e, qualitativamente, mostram o mesmo comportamento observado para o catalisador não aditivado.

Os resultados alcançados indicam que o  $\text{CO}_2$  reage com o coque formando uma molécula de CO ( $m/z=29$ ) simultaneamente ao consumo de  $\text{CO}_2$  ( $m/z=45$ ). Parte da formação do CO ( $m/z=28$ ) ocorre junto com o consumo de  $\text{CO}_2$  marcado e parte posteriormente. Dessa forma, pode-se fazer uma estimativa da reação entre  $\text{CO}_2$  e coque suportado, pela relação entre os dois tipos de CO ( $m/z=29$ ) e  $\text{CO}_2$  ( $m/z=45$ ). O logaritmo natural desta razão foi determinada para uma ampla faixa de temperatura, entre 600°C e 960°C (com pelo menos três repetições) e estão apresentadas na figura 5 para três catalisadores, alumina pura, modificada com potássio e o catalisador de FCC de equilíbrio, uma vez que para toda a faixa de temperatura os maiores valores do logaritmo natural ocorrem com a presença de potássio, fica claro a superioridade

deste catalisador frente aos demais.

O desempenho para alumina modificada por diversos elementos e na temperatura de 800°C encontra-se na tabela 2, Para todos os catalisadores aditivados com metais dos grupos I e II, a razão  $^{13}\text{CO}/^{13}\text{CO}_2$  (percentual) foi maior do que as razões apresentadas pela alumina e pelo catalisador que não foram aditivados. Ressalta-se a promoção observada para o caso contendo potássio em alumina, o qual mostrou razão superior a todos os demais metais.

<b><u>TABELA 2</u></b>	
<b>Comparação entre a razão <math>^{13}\text{CO}/^{13}\text{CO}_2</math> em percentagem na temperatura de 800°C para aluminas modificadas com elementos do grupo I e II.</b>	
<b>CATALISADOR</b>	<b>%(<math>^{13}\text{CO}/^{13}\text{CO}_2</math>)</b>
Catalisador de FCC	7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13
$\text{K}^{+1}/\text{Al}_2\text{O}_3$	56
$\text{Na}^{+1}/\text{Al}_2\text{O}_3$	20
$\text{Ca}^{+2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	30
$\text{Mg}^{+2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	32

## REIVINDICAÇÕES

- 1- **PROCESSO PARA ATIVAÇÃO DE CO<sub>2</sub> E MAXIMIZAÇÃO DO RENDIMENTO DE CO-PRODUZIDO DURANTE A OXICOMBUSTÃO DE COQUE**, na etapa de regeneração de catalisadores desativados no processo de FCC, realizada por meio de uma corrente gasosa, que compreende oxigênio puro ou misturado a outros gases, em presença de um sistema catalítico aditivo, que compreende um suporte de alumina, caulim, sílica ligante e aluminossilicato, caracterizado por empregar-se dito sistema catalítico após modificação com metais dos grupos I e II da tabela periódica de elementos químicos.
- 2- **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por dito suporte de alumina do sistema catalítico modificado compreender uma alumina em fase alfa, gama ou cristalizada parcialmente.
- 3- **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por dito aluminossilicato do sistema catalítico modificado compreender as zeólitas USY, ZSM-5 ou mistura entre as duas.
- 4- **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ditos metais dos grupos I e II da tabela periódica, incorporados para a modificação do sistema catalítico, encontrarem-se sob a forma de sais, cloretos ou nitratos.
- 5- **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por dito teor de metal, adicionado para a modificação do sistema catalítico, estar compreendido em uma faixa entre 0,1% e 20%, preferencialmente entre 0,5% e 5%, em relação ao peso do suporte.
- 6- **CATALISADOR**, de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado por dito catalisador ser utilizado isoladamente ou como um aditivo, misturado a um catalisador de FCC.
- 7- **CATALISADOR**, de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizado por ditos sais de metais dos grupos I e II da tabela periódica serem depositados nos suportes por meio de mistura física dos

componentes seguida de calcinação térmica.

- 5 **8- CATALISADOR**, de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizado por ditos sais de metais dos grupos I e II da tabela periódica serem depositados nos suportes por meio de impregnação a seco ou a úmido do sal seguida de calcinação térmica.

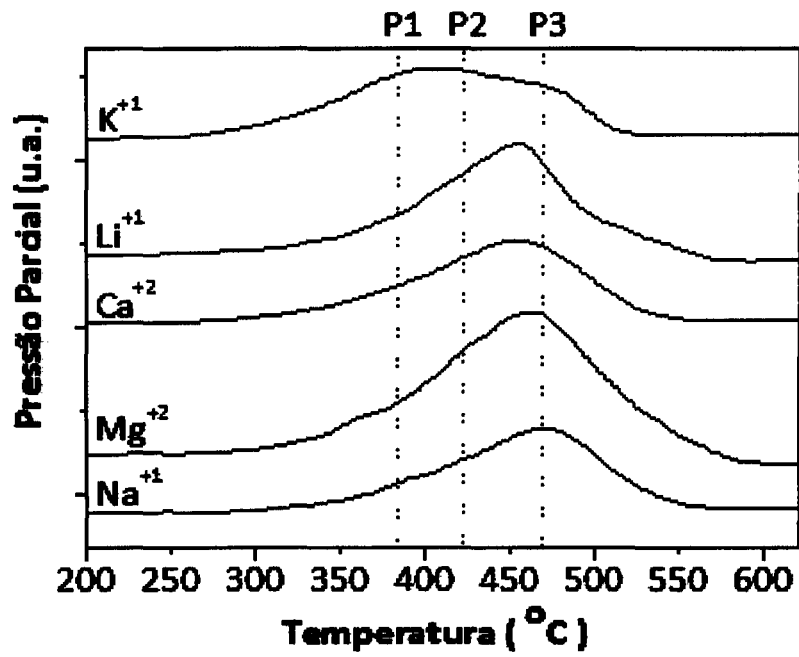


FIGURA 1

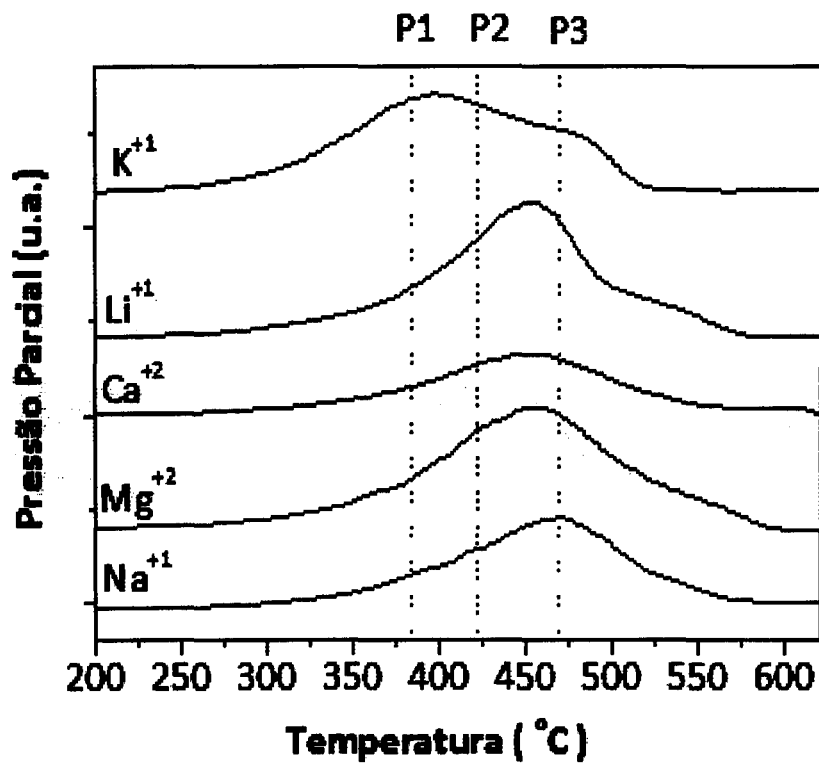


FIGURA 2

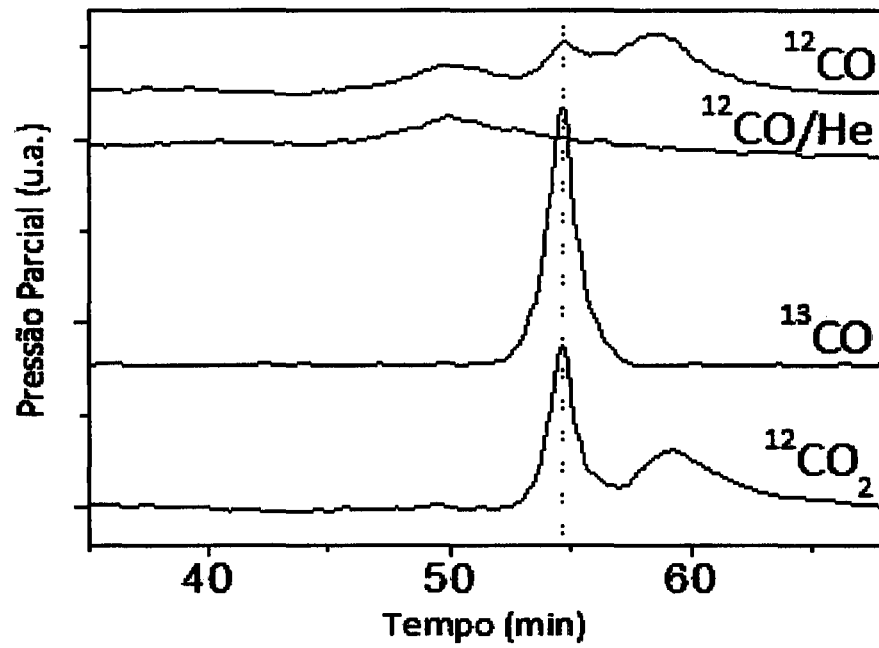


FIGURA 3

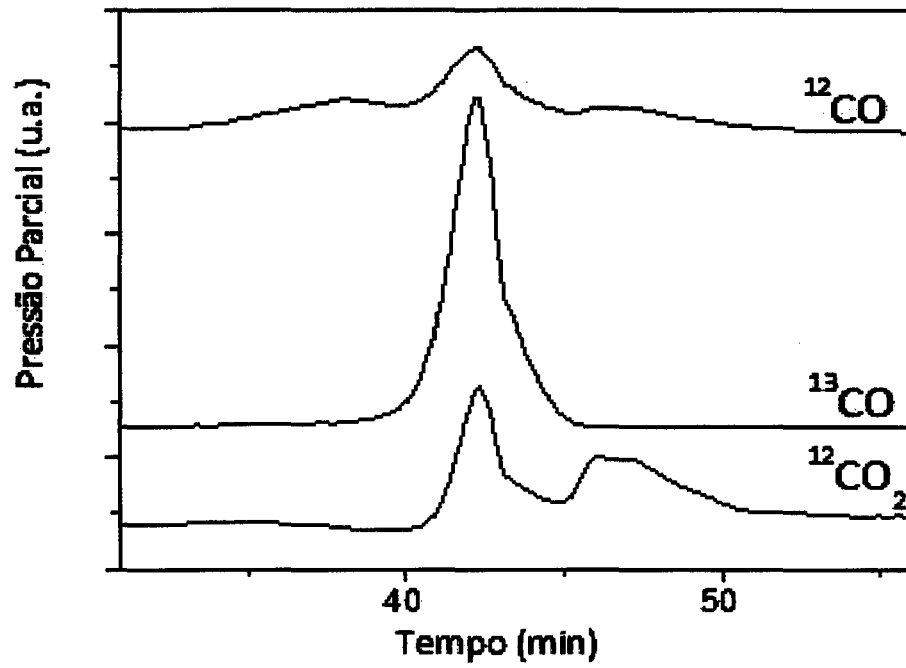


FIGURA 4

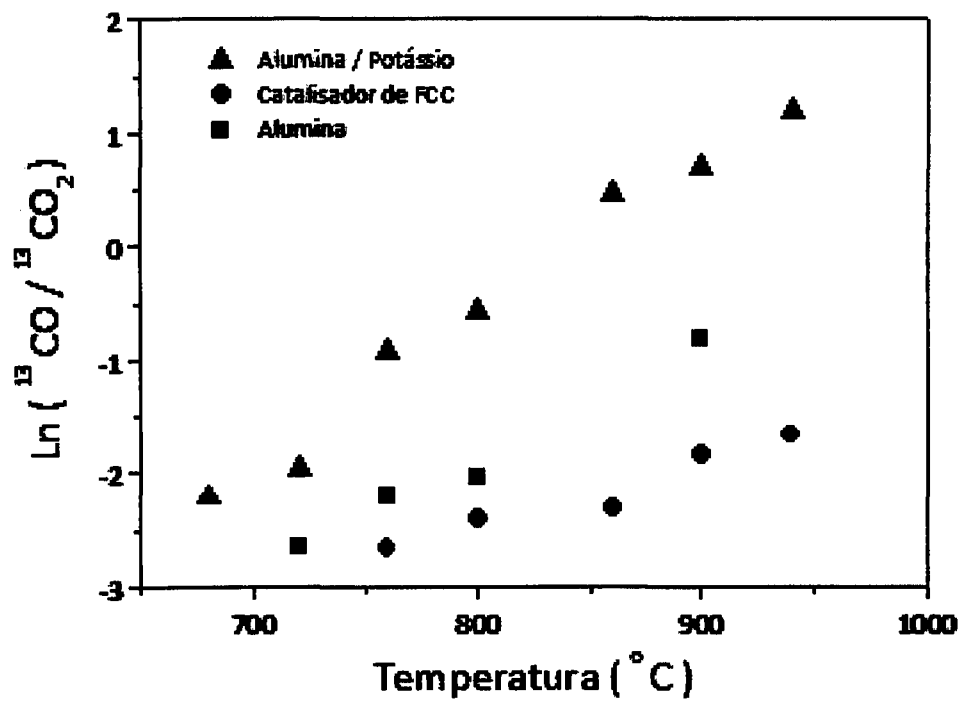


FIGURA 5



**RESUMO****PROCESSO PARA ATIVAÇÃO DE CO<sub>2</sub> NA ETAPA DE REGENERAÇÃO  
DE CATALISADORES DE FCC DESATIVADOS**

A presente invenção se refere a um processo que emprega um  
5 aditivo mais eficiente do que os encontrados no estado da técnica, para  
ativação de CO<sub>2</sub> na etapa de regeneração de catalisadores de FCC  
gastos, sendo dito aditivo obtido a partir de um catalisador, que  
compreende um suporte de alumina, caulim, sílica ligante e  
10 aluminossilicato, por meio de modificação com metais dos grupos I e II  
da tabela periódica dos elementos químicos como Li, Na, K, Cs, Mg e Ca.