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

(21) **PI0610750-8 A2**

BRPI0610750A2

(22) Data de Depósito: 18/04/2006
(43) Data da Publicação: 09/11/2010
(RPI 2079)

(51) Int.Cl.:
C10G 51/00
C10G 53/00
C10G 55/00
C07C 4/06

(54) Título: **PROCESSO PARA A CONVERSÃO DE UMA CARGA DE ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETO**

(30) Prioridade Unionista: 19/05/2005 US 11/133,050

(73) Titular(es): UOP LLC

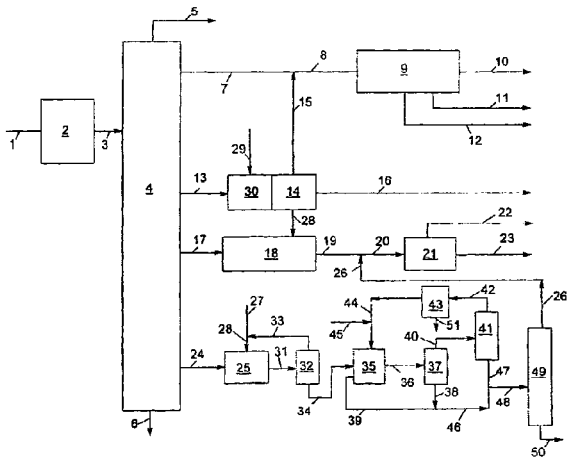
(72) Inventor(es): CHRISTOPHER DAVID GOSLING

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2006014442 de 18/04/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/124175de 23/11/2006

(57) Resumo: PROCESSO PARA A CONVERSÃO DE UMA CARGA DE ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETO Um processo para a conversão de uma carga de alimentação de hidrocarboneto (a) para produzir olefinas, compostos aromáticos e um teor de enxofre ultra baixo, em que a carga de alimentação de hidrocarboneto é reagida em uma zona de craqueamento catalítico fluida (FCC) (2) de modo a produzir olefinas e óleo de ciclo leve. O efluente a partir da FCC (2) é, de modo preferido, separado (4) de modo a produzir uma corrente, que compreende etileno e propileno (7), uma corrente compreendendo olefinas de ponto de ebulição mais alto (13) e óleo de ciclo leve (24). A corrente contendo as olefinas de ponto de ebulição mais alto (13) é craqueada (14) demodo a prover etileno e propileno adicional (15). O óleo de ciclo leve (24) é hidrocraqueado, de modo seletivo (35), para produzir os compostosaromáticos (26) e diesel com teor de enxofre ultra baixo (50).



"PROCESSO PARA A CONVERSÃO DE UMA CARGA DE ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETO"

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo de craqueamento catalítico fluido integrado (FCC) para a conversão de uma carga de alimentação de hidrocarboneto, de modo a produzir olefinas de baixo peso molecular, compostos aromáticos e diesel com teor de enxofre ultra baixo.

Olefinas leves ou de baixo peso molecular, tais que etileno e propileno, por exemplo, servem para alimentações para a produção de plásticos e para a produção de substâncias petroquímicas, que servem como alimentações para a produção de plásticos. A demanda quanto a olefinas leves tem crescido, de modo constante, e deverá continuar a aumentar de modo dramático. As olefinas leves tem sido tradicionalmente produzidas através do processo de craqueamento a vapor ou catalítico. A desidrogenação de parafina é uma fonte alternativa de olefinas leves. No entanto, a demanda quanto a olefinas leves está ultrapassando a capacidade de fontes tradicionais de olefinas leves.

Foi reconhecido que, devido a questões ambientais, e a regras e regulamentos recentemente estabelecidos, os produtos vedáveis precisam satisfazer a menos e a limites inferiores no que se refere a substâncias contaminantes, tais que enxofre e nitrogênio. Recentemente, novos regulamentos requerem, de modo essencial, a remoção completa de enxofre a partir de hidrocarbonetos líquidos, que são usados em combustíveis de transporte, tais que gasolina e diesel.

Compostos aromáticos, tais que benzeno, tolueno e xileno, são componentes petroquímicos valiosos. Os isômeros de xileno são produzidos em grande volumes a partir de petróleo como cargas de alimentação para uma variedade de importantes substâncias químicas industriais. O mais importante dos isômeros de xileno é paraxileno, a carga de alimentação principal para

poliéster, que continua a desfrutar de uma alta taxa de crescimento a partir de uma demanda de base ampla. O ortoxileno é usado para produzir o anidrido ftálico. Metaxileno é usado em produtos tais que plastificantes, corantes azo e conservantes de madeira. Nem os xilenos, nem benzeno são produzidos a partir de petróleo através da reforma de nafta em volume suficiente para satisfazer à demanda e à conversão de outros hidrocarbonetos é necessária, de modo a aumentar o rendimento de compostos aromáticos, que incluem xilenos e benzeno.

A US 4.127.471 expõe um processo para um material de carga de hidrocraqueamento, em condições de hidrocraqueamento brandas.

O propileno é produzido, de modo convencional, através de processos de FCC, processos de desidrogenação e, de modo predominante, a partir de processos de craqueamento a vapor. A demanda quanto a propileno é projetada para começar a exceder o suprimento. As unidades de FCC estão preenchendo alguma desta demanda de crescimento quanto a propileno. De modo típico, no entanto, as unidades de FCC produzem apenas 5 por cento, em peso, de propileno. Em conseqüência disto, são necessárias modificações em unidades de FCC, que possam aumentar a produção de propileno. Uma patente representativa, que descreve tais processos de FCC modificados é a US 6.538.169.

Etileno e propileno são olefinas particularmente desejáveis, mas foi verificado que os seus rendimentos são reduzidos através da produção de hidrocarbonetos de peso médio, tais que olefinas C_4 a C_8, assim como de componentes mais pesados. A US 5.914. 433 propõe o craqueamento de olefina de peso médio por meio de um catalisador, em fase de vapor, de modo a aumentar o rendimento total de olefinas leves.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção consiste em um processo para a conversão de uma carga de alimentação de hidrocarboneto para produzir

olefinas, compostos aromáticos e diesel com baixo teor de enxofre, em que a carga de alimentação de hidrocarboneto é reagida em uma zona de craqueamento catalítico fluido (FCC) de modo a produzir olefinas e óleo de ciclo leve. O efluente a partir de FCC é separado, de modo preferido, para produzir uma corrente, que compreende etileno e propileno, uma corrente que compreende olefinas de ponto de ebulição mais alto e óleo de ciclo leve (LCO). A corrente contendo as olefinas de ponto de ebulição mais alto é craqueada de modo a prover etileno e propileno adicionais. O LCO é hidrocraqueado, de modo seletivo, para produzir compostos aromáticos e diesel de teor de enxofre ultra baixo.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

O desenho consiste em um fluxograma de processo simplificado de uma modalidade preferida da presente invenção. O desenho acima descrito tem a intenção de ser esquematicamente ilustrativo da presente invenção e não constitui uma limitação da mesma.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

De acordo com a presente invenção, uma carga de alimentação de hidrocarboneto adequada pode ser selecionada a partir do grupo, que consiste de óleo de gás, gasóleo a vácuo e resíduo atmosférico. A carga de alimentação selecionada é introduzida em uma zona de craqueamento catalítico fluido e colocada em contato com um catalisador composto de catalisador em partículas finamente dividido. A reação da carga de alimentação na presença de catalisador é efetuada na presença de adição de hidrogênio ou do consumo líquido de hidrogênio. À medida em que a reação de craqueamento prossegue, quantidade substanciais de coque são depositadas sobre o catalisador. O catalisador é regenerado em altas temperaturas através da queima de coque do catalisador em uma zona de regeneração. O catalisador contendo coque, aqui referido como a "catalisador coqueificado" é transportado, de modo contínuo, a partir da zona de reação para a zona de

regeneração a ser regenerada e substituído pelo catalisador regenerado isento de coque a partir das zonas de regeneração. A fluidização das partículas de catalisador por várias correntes gasosas permite o transporte do catalisador entre a zona de reação e a zona de regeneração. Métodos para o craqueamento de hidrocarbonetos em uma corrente fluidizada e catalisador, transporte do catalisador entre as zonas de reação e de regeneração, e combustão do coque no regenerador são bem conhecidos por aqueles versados na arte de processos de FCC. Embora qualquer tipo de processo de FCC possa ser usado na presente invenção, uma modalidade preferida utiliza um processo de FCC, que é modificado de modo a produzir rendimentos maiores de olefinas leves; de modo particular, etileno, propileno e butileno, com menos produção de gás seco, isto é, hidrogênio, metano e etano em conversão relativamente elevada. Esta modalidade preferida compreende colocar em contato a corrente de alimentação de hidrocarboneto com uma composição de catalisador, que inclui pelo menos 1 por cento, em peso, de um zeólito, não tendo mais do que um tamanho de poro médio e pelo menos 0,1 por cento, em peso, de coque. O contato ocorre, de modo preferido, em um reator único, durante não mais do que 2 segundos, em uma pressão parcial de hidrocarboneto de não mais do que 172 kPa.

Em uma modalidade mais preferida, a corrente de alimentação de hidrocarboneto é colocada em contato com uma mistura de catalisador coqueificado e regenerado, tendo uma composição, que inclui, pelo menos, 1 por cento, em peso, de um zeólito, e não tendo mais do que um tamanho de poro médio.

De acordo com a modalidade de FCC preferida, o catalisador compreende dois componentes, que podem ou não estar na mesma matriz. Os dois componentes são circulados através da totalidade do sistema. O primeiro componente pode incluir qualquer dos catalisadores bem conhecidos, que são usados na arte do craqueamento catalítico fluidizado, tal que como um

catalisador do tipo argila amorfo ativo e/ou uma peneira molecular cristalina, de alta atividade. Os catalisadores de peneira molecular cristalina são preferidos em relação a catalisadores amorfos devido à sua seletividade bastante aperfeiçoada para produtos desejados. Zeólitos são as peneiras moleculares mais comumente suadas em processos de FCC. De modo preferido, o primeiro componente do catalisador compreende um zeólito de tamanho de poro grande, tal que um zeólito tipo Y, um material de alumina ativo, um material aglutinante, que compreende ou sílica ou alumina e uma carga inerte, tal que caulim.

As peneiras moleculares zeolíticas apropriadas para o primeiro componente do catalisador devem ter um tamanho de poro médio grande. De modo típico, peneiras moleculares com um tamanho de poro grande possuem poros com aberturas de mais do que 0,7 nm em diâmetro efetivo definido por anéis de mais do que 10 e, de modo típico, 12 membros. Os índices de tamanho de poro de poros grandes estão acima de 31. Componentes de zeólito de tamanho de poro adequado incluem os zeólitos sintéticos, tais que os zeólitos do tipo X e do tipo Y, tais que mordenita e fausajita. Os zeólitos Y com baixo teor de terras raras são preferidos no primeiro componente do catalisador. O baixo teor de terras raras denota menos do que ou igual a 1, 0 %, em peso, de óxido de terras raras na porção de zeólito do catalisador. O catalisador Octacat™, produzido por W. R. Grace & Co., é um catalisador de zeólito Y com baixo teor de terras raras.

O segundo componente do catalisador compreende um catalisador contendo um catalisador de zeólito de poro médio ou menor, exemplificado por ZSM –5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM- 23, ZSM- 35, ZSM- 38, ZSM- 48, e outros materiais similares. A U.S. 3.702. 886 descreve o ZSM- 5. Outros zeólitos de poro médio ou menor adequados incluem ferrierita, erionita, e ST-5, desenvolvidos por Petroleos de Venezuela, S. A. O segundo componente do catalisador dispersa, de modo preferido, o zeólito de poro

médio ou menos em uma matriz, que compreende um material aglutinante, tal que sílica ou alumina e um material de carga inerte, tal que caulim. O segundo componente pode também compreender algum outro material ativo, tal que o zeólito Beta. Estas composições de catalisador possuem um teor de zeólito cristalino de 10 a 25%, em peso, ou mais e um teor de material de matriz de 75 a 90%, em peso. Catalisadores contendo 25%, em peso, de material de zeólito cristalino são preferidos. Catalisadores com um teor de zeólito cristalino maior podem ser usados, contanto que eles apresentem resistência ao atrito satisfatória. Zeólitos de poro médio ou menos são caracterizados pelo fato de possuir um diâmetro de abertura de poro efetivo d e menos do que ou igual a 0,7 m, anéis de 10 ou menos membros, e um Índice de Tamanho de Poro inferior a 31.

A composição de catalisador total deve conter de 1 a 10%, em peso, de zeólito com tamanho de poro de médio a pequeno, com mais do que ou igual a 1,75%, em peso, sendo preferidos. Quando o segundo componente do catalisador contém 25%, em peso, de zeólito cristalino, a composição do catalisador total contém de 4 a 40%, em peso, do segundo componente de catalisador com um teor preferido de mais do que, ou igual a 7%, em peso. Zeólitos do tipo ZSM –5 e ST-5 são particularmente preferidos, pois a sua alta resistividade a coque tenderá a preservar os sítios de craqueamento ativos à medida em que a composição de catalisador efetua passes múltiplos através do elevador, deste modo mantendo a atividade total. O primeiro componente do catalisador irá compreender o equilíbrio da composição de catalisador. As proporções relativas do primeiro e do segundo componentes na composição de catalisador não irão variar, de modo substancial, através de toda a unidade de FCC.

A alta concentração do zeólito de poro médio ou menor no segundo componente da composição de catalisador aperfeiçoa a seletividade para olefinas leves através do craqueamento adicional das moléculas na faixa

de nafta mais leve. Mas, ao mesmo tempo, a concentração menor resultante do primeiro componente do catalisador, exibe ainda atividade suficiente para manter a conversão das moléculas de alimentação mais pesadas em um níquel razoavelmente adequado.

Cargas de alimentação de FCC, adequadas para o processamento através do método desta invenção, incluem alimentações de FCC convencionais e alimentações de ponto de ebulição mais alto ou residuais. A mais comum das alimentações convencionais é um gasóleo a vácuo, que é, de modo típico, um material de hidrocarboneto tendo uma faixa de ebulição de a partir de 343°C a 552°C, e que é preparado através de fracionamento a vácuo do resíduo atmosférico. Alimentações pesadas ou residuais, isto é, apresentando um ponto de ebulição acima de 499°C, são também adequadas. O processo de FCC da presente invenção é mais adequado para cargas de alimentação, que são mais pesadas do que os hidrocarbonetos na faixa de nafta, apresentando um ponto de ebulição acima de 177°C.

Uma modalidade da presente invenção consiste em que o tempo de residência para a alimentação no contato com o catalisador em um elevador seja inferior ou igual a 2 segundos. Qualquer tempo de residência e menos do que ou igual a 2 segundos pode ser preferido, dependendo da distribuição de produto desejada. O período de tempo de residência mais curto assegura que os produtos desejados, olefinas leves em um caso, uma vez obtidos, não sejam convertidos a produtos indesejáveis. Deste modo, o diâmetro e a altura do elevador podem ser variados, de modo a que seja obtido o período de tempo de residência adequado.

O elevador opera, de modo típico, com condições de fase diluídas acima do ponto de injeção da alimentação, em que a densidade é, de modo usual, inferior a 320 kg/m^3 e, de modo mais típico, inferior a 160 kg/m^3. A alimentação é introduzida no interior do elevador e a expansão volumétrica

resultante da rápida vaporização da alimentação à medida em que ele é introduzida no elevador diminui ainda mais a densidade do catalisador no interior do elevador, de modo típico a menos do que 160 k/m³. Antes de contatar o catalisador, a alimentação deverá apresentar, de modo ordinário, uma temperatura nem uma faixa de a partir de 149°C a 316°C. Quantidade adicionais de alimentação podem ser adicionadas a jusante do ponto de alimentação inicial.

O catalisador misturado e os vapores de alimentação reagidos são então descarregados a partir do topo do elevador e separados em uma corrente de vapor do produto craqueada, incluindo olefinas e uma coleção de partículas de catalisador, cobertas com quantidades substancial de coque e, de modo geral, referidas como "catalisador coqueificado". Em um esforço para minimizar o período de tempo de contato da alimentação e do catalisador, o que pode promover a conversão adicional dos produtos desejáveis para outros produtos indesejáveis, esta modalidade pode utilizar qualquer arranjo de separadores, de modo a remover o catalisador coqueificado a partir da corrente do produto de modo rápido. Em particular, um arranjo de braço oscilante, provido no final do elevador, pode ainda aumentar a separação de hidrocarboneto craqueado e de catalisador inicial, através de que seja conferida uma velocidade tangencial ao catalisador que egressa e à mistura de corrente de vapor do produto craqueado. Tais arranjos de braço oscilante estão localizados na porão superior de uma câmara, e uma zona de extração está situada na porção inferior da câmara. O catalisador separado pelo arranjo do braço oscilante cai para baixo, ao interior de uma zona de extração. A corrente de vapor do produto craqueado, que compreende hidrocarbonetos craqueados incluindo olefinas leves, e algum catalisador deixa a câmara através de um conduto em comunicação com ciclones. Os ciclones removem as partículas de catalisador remanescentes a partir da corrente de vapor do produto, de modo a reduzir as concentrações de partícula a níveis muito

baixos. A corrente de vapor do produto deixa então o topo de um vaso de separação. O catalisador separado pelos ciclones retorna ao vaso de separação através de pernas de imersão ao interior de um leito denso, onde ele irá ser introduzido ao interior da zona de extração. A zona de extração remove então os hidrocarbonetos adsorvidos a partir da superfície do catalisador, através do contato em contracorrente com o vapor.

A presente modalidade recicla uma primeira porção do catalisador coqueificado ao interior do elevador, sem que se proceda a nenhuma regeneração. Uma segunda porção do catalisador coqueificado é regenerada em um regenerador, antes que ela seja fornecida ao elevador. A primeira e a segunda porções do catalisador podem ser misturadas em um vaso de mistura, antes da introdução no elevador. A porção de catalisador reciclada pode ser retirada a partir da zona de extração para a transferência ao vaso de mistura. O conduto de reciclo transfere a primeira porção de catalisador coqueificada extraída dos vapores de hidrocarboneto que saem da zona de extração de volta ao vaso de mistura, como a porção de catalisador reciclada, em uma taxa regulada através de uma válvula de controle. A segunda porção do catalisador coqueificada, extraída, é transportada ao interior da zona de regeneração através de um conduto de catalisador coqueificado, em uma taxa regulada através de uma válvula de controle para a remoção do coque.

Sobre o lado de regeneração do processo, o catalisador coqueificado, transferido ao regenerador, é submetido à combustão típica do coque, a partir da superfície das partículas de catalisador, através do contato com um gás contendo oxigênio. O gás contendo oxigênio é introduzido no fundo do regenerador através de uma entrada e passa através de um leito de fluidização denso de catalisador. O gás de combustão, que consiste primariamente de CO_2, e talvez contendo CO, passa para cima a partir do leito denso, ao interior de uma fase diluída do regenerador. Um separador, tal que

ciclones ou outros meios, remove as partículas de catalisador arrastadas a partir do gás de combustão ascendente, antes que o gás de combustão deixe o vaso através de uma saída. A combustão de coque a partir das partículas de catalisador eleva as temperaturas do catalisador, que é retirado através de uma tubulação associada ao regenerador.

A tubulação associada ao regenerador passa o catalisador regenerado a partir do regenerador ao interior do vaso de mistura, em uma taxa regulada por uma válvula de controle, onde ela é misturada com o catalisador reciclado a partir do vaso de separação, através de um conduto de reciclo. O gás de fluidização passado ao interior do vaso de mistura entra em contato com o catalisador e mantém o catalisador em um estado fluidizado, de modo a misturar o catalisador reciclado e o catalisador regenerado.

O catalisador regenerado, que está relativamente quente, é resfriado pelo catalisador coqueificado, não-regenerado, que está relativamente frio, de modo a reduzir a temperatura do catalisador regenerado em de 28° a 83°C, dependendo da temperatura do regenerador e da taxa de reciclo do catalisador coqueificado. A redução do contato alimentação- a - catalisador resulta em um rendimento de olefina leve e em um rendimento de gás seco diminuído.

A quantidade de catalisador misturado, que é colocada em contato com a alimentação, irá variar, dependendo da temperatura do catalisador regenerado e da razão de catalisador reciclado para regenerado, compreendendo a mistura de catalisador. O termo "catalisador misturado "refere-se à quantidade total de sólidos, que são colocados em contato com a alimentação, e que incluem tanto o catalisador regenerado a partir do regenerador, como a porção de catalisador reciclada a partir do lado do reator do processo. De modo geral, o catalisador misturado a ser alimentado deverá estar em uma razão de 10 para 50. De modo preferido, o catalisador misturado à alimentação deverá estar em uma razão de 10 para 30 e, de modo mais

preferido, em uma razão de 15 para 25. A alta razão de catalisador- para- alimentação irá operar de modo a maximizar a conversão, o que tende a favorecer a produção de olefina leve.

Embora tenha sido bem estabelecido dentro da arte de FCC que o aumento das razões de catalisador- para- alimentação aumente a conversão, as razões de catalisador- para- alimentação não podem ser facilmente aumentadas, pois esta razão não é uma variável independente em unidades de FCC convencionais. De modo preferido, a razão de catalisador para alimentação depende das limitações de equilíbrio térmico da unidade. Em conseqüência disto, apenas são observadas, de modo típico, razões de catalisador relativamente baixas, de 4 para 10. Um meio de aumentar a razão de catalisador para alimentação dentro do elevador é reciclar o catalisador coqueificado, junto com o catalisador regenerado de volta ao elevador, porque isto evita as limitações de equilíbrio térmico. Um tal meio de aumentar as razões de catalisador- para - alimentação, no entanto, não é esperado que possa manter altas atividades de catalisador, devido à desativação de coque do catalisador. Foi descoberto que misturas de catalisador coqueificado e regenerado possuem atividade comparável àquela do catalisador regenerado. Em conseqüência disto, o reciclo do catalisador coqueificado pode ser utilizado, de modo efetivo, para aumentar as razões de catalisador- para- alimentação no elevador, deste modo permitindo a operação em períodos de tempo de catalisador- para - alimentação muito curtos, com o catalisador que foi pesadamente diluído com o catalisador contendo zeólito de poro médio a pequeno, ao mesmo tempo em que são mantidas altas conversões. A maximização da conversão é particularmente importante, de modo a maximizar os rendimentos de olefinas leve chaves. A composição de catalisador com uma concentração relativamente baixa do primeiro componente de catalisador e uma concentração relativamente alta do segundo componente de catalisador e exibe ainda conversão aperfeiçoada e

seletividade para olefinas leves, mesmo quando uma porção da composição de catalisador é coqueificada e quando o tempo de residência no elevador é muito curto.

De modo ordinário, a razão de catalisador reciclado para catalisador regenerado, que é introduzido na zona de mistura, estará em uma ampla faixa de a partir de 0,1 a 5,0 e, de modo mais típico, em uma faixa de a partir de 0,3 a 3,0. De modo preferido, o catalisador misturado irá compreender uma razão de 1:1 de catalisador reciclado para catalisador regenerado. A quantidade de coque na porção de catalisador reciclada, que retorna ao vaso de mistura, irá variar dependendo do número de vezes que a partícula de catalisador foi reciclada através do elevador. Uma vez que a separação das partículas de catalisador fora do elevador é aleatória, o teor de coque das partículas que deixam o elevador será normalmente distribuído, variando entre o teor de coque de uma partícula que passa através do elevador apenas uma vez e o teor de coque de uma partícula que passou através do elevador muitas vezes. No entanto, a porção de catalisador coqueificada, que é introduzida na zona de regeneração, assim como da porção de catalisador reciclada, poderia estar em uma faixa a partir de uma concentração de coque média de entre 0,3 a 1,1 %, em peso. A faixa preferida de concentração de coque média é de 0,5 a 1,0%, em peso. Além disso, a composição de catalisador misturada irá conter, pelo menos, 0,1 %, em peso, de coque, antes de ser colocada em contato com a alimentação. Quando é usado o vaso de mistura, a mistura das porções de catalisador deve ocorrer durante um período de tempo suficiente para que seja alcançado, de modo substancial, o equilíbrio térmico. Outros detalhes concernentes às condições no vaso de mistura são fornecidas na US 5.597.537.

O catalisador regenerado a partir da tubulação associada ao regenerador deverá, de modo usual, ter uma temperatura em uma faixa de 677°C a 760°C e, de modo mais típico, em uma faixa de 600°C a 760°C. A

temperatura da porção de catalisador reciclada deverá estar, de modo usual, em uma faixa de 510°C a 621°C. As proporções relativas do catalisador reciclado e regenerado irão determinar a temperatura da mistura de catalisador misturado, que é introduzida no elevador. A mistura de catalisador misturada deverá estar, de modo usual, em uma faixa de 593°C a 704°C e, de modo mais preferido em 649°C.

A baixa pressão parcial de hidrocarboneto opera de modo a favorecer a produção de olefinas leves. Deste modo, a pressão do elevador é ajustada em de 72 a 241 kPa, com uma pressão parcial de hidrocarboneto de 35 a 172 kPa, com uma pressão parcial de hidrocarboneto preferida de 69 a 138 kPa. Esta pressão relativamente baixa para hidrocarboneto é alcançada através do uso de vapor como um diluente, na extensão em que o diluente constitui de 10 a 55%, em peso, da alimentação, e, de modo preferido, 15%, em peso, da alimentação. Outros diluentes, tais que gás seco, podem ser usados de modo a alcançar pressões parciais de hidrocarboneto equivalentes.

A temperatura da corrente craqueada na saída do elevador deverá ser de 510°C a 621°C. No entanto, temperaturas de saída do elevador acima de 566°C produzem mais gás seco e um pouco mais de olefinas. Por outro lado, temperaturas de saída do elevador abaixo de 566°C produzem menos etileno e propileno. Deste modo, uma temperatura em torno de 566°C parece ser ótima e preferida.

A corrente vaporosa resultante a partir da zona de reação de FCC é separada através de fracionamento convencional e de sistemas de concentração de gás, de modo a produzir uma corrente de gás combustível contendo hidrogênio e metanol, uma corrente de hidrocarboneto leve contendo etileno e propileno, uma corrente de hidrocarboneto média ou intermediária contendo olefinas C_4-C_7, uma corrente de nafta e uma corrente de óleo de reciclo leve. A corrente de hidrocarboneto leve contendo etileno e propileno é, de modo preferido, separada a partir de alcanos em uma unidade

de separação convencional, de modo a produzir uma corrente de produto de etileno e uma corrente de produto de propileno.

De modo a maximizar a produção de etileno e propileno, a corrente de hidrocarboneto média contendo olefinas C_4-C_7 é reagida em uma zona de craqueamento de olefina, de modo a produzir olefinas leves C_2-C_3. Catalisadores adequados para o craqueamento de olefina compreendem um silicato cristalino da família MFI, que pode ser um zeólito, um silicato ou qualquer outro silicato naquela família ou na família MEL, que pode ser um zeólito ou qualquer outro silicato naquela família. Exemplos de silicatos de MFI são ZSM-5 e Silicalita. Um exemplo de um zeólito MEL é ZSM- 11, que é conhecido na arte. Outros exemplos são Boralite D e silicalita- 2, conforme descrito pela International Zeolite Association (ATLAS OF ZEOLITE STRUCTURE TYPES, 1987, Butterworths). Os silicatos cristalinos preferidos possuem poros ou canais definidos por dez anéis de oxigênio e uma alta razão atômica de silício/alumínio.

O catalisador de silicato cristalino possui propriedades estruturais e químicas e é empregado sob condições de reação particulares, em que o craqueamento catalítico das olefinas C_4-C_7 ocorre de modo imediato. Diferentes vias de reação podem ocorrer no catalisador. Condições de processo de craqueamento de olefina adequadas incluem uma temperatura de entrada de a partir de 400°C a 600°C, de modo preferido de 520°C a 600°C, e de modo mais preferido de 540°C a 580°C, e uma pressão parcial de olefina de 10 a 202 kPa, de modo preferido de 50 a 152 kPa. O craqueamento catalítico olefínico pode ser entendido com compreendendo um processo que fornecer moléculas mais curtas através de ruptura de ligação e é, de modo mais preferido, conduzido na fase de vapor.

Um catalisador de silicato cristalino, que possui uma alta razão de silício/alumínio, pode alcançar uma conversão de olefina estável, com um alto rendimento de propileno, em uma base de olefina de a partir de 20 a 50%,

em peso, com cargas de alimentação olefínicas. O catalisador MFI tendo uma alta razão atômica de silício/alumínio para o uso no processo de craqueamento de olefina catalítico pode ser manufaturado através da remoção de alumínio a partir de um silicato cristalino comercialmente disponível. Silicalita comercialmente disponível típico possui uma razão atômica de silício/alumínio de cerca de 120. O silicato cristalino MFI comercialmente disponível pode ser modificado através de um processo de vaporização, que reduz o alumínio tetraédrico na estrutura do silicato cristalino e converte os átomos de alumínio no alumínio octaédrico, sob a forma de alumina amorfa. Embora, no estágio de formação de vapor, os átomos de alumínio sejam quimicamente removidos a partir da estrutura do silicato cristalino para formar partículas de alumina, aquelas partículas causam a obstrução parcial dos poros ou canais na treliça. Isto inibe o processo de craqueamento de olefina. Deste modo, seguindo-se ao estágio de formação de vapor, o silicato cristalino é submetido a um estágio de extração, em que a alumina amorfa é removida a partir dos poros e o volume do microporo é, de modo pelo menos parcial, recuperado. A remoção física, através de um estágio de lixiviação, da alumina amorfa a partir dos poros através da formação de um complexo de alumínio solúvel em água, proporciona o efeito total de desaluminação do silicato cristalino MFI. Deste modo, através da remoção do alumínio e partir da estrutura do silicato cristalino MFI e então remoção da alumina forma a partir dos mesmos a partir dos poros, o processo objetiva alcançar uma desaluminação substancialmente homogênea através das superfícies do poro total do catalisador. Isto reduz a acidez do catalisador, e reduz, deste modo, a ocorrência de reações de transferência de hidrogênio no processo de craqueamento. A redução da acidez ocorre, de modo ideal, de forma substancialmente homogênea através de todos os poros definidos na estrutura de silicato cristalino. Isto se deve ao fato de que, no processo de craqueamento de olefina, as espécies podem penetrar profundamente ao

interior dos poros. Deste modo, a redução da acidez e, deste modo, a redução nas reações de transferência de hidrogênio, iria reduzir a estabilidade do catalisador MFI são procedidas através de toda a estrutura de poro na estrutura. A razão de silício//alumínio da estrutura pode ser aumentada através deste processo a um valor de pelo menos 180, de modo preferido de 180 a 1000, de modo mais preferido de pelo menos 200, de modo ainda mais preferido de pelo menos 300, e, de modo mais preferido, de cerca de 480.

O catalisador de silicato cristalino MEL ou MFI pode ser misturado com um aglutinante, de modo preferido um aglutinante inorgânico, e configurado a uma forma desejada, por exemplo, de pelotas extrusadas. O aglutinante é selecionado de modo a que seja resistente à temperatura e a outras condições empregadas no processo de manufatura de catalisador e no processo de craqueamento catalítico subseqüente para as olefinas. O aglutinante é um material inorgânico, selecionado a partir de argilas, sílica, óxidos metálicos, tais que ZrO_2 e/ou metais, ou géis, incluindo misturas de sílica e de óxidos metálicos. O aglutinante é, de modo preferido, isento de alumina, embora o alumínio em certos compostos químicos, tais que em $AlPO_4$ possa ser usado como o último, sendo inerte e não possuindo natureza ácida. Se o aglutinante, que é usado em conjunção com o silicato cristalino for, em si mesmo, cataliticamente ativo, este pode alterar a conversão e/ou seletividade do catalisador. Materiais inativos para o aglutinante podem, de modo adequado, servir como diluentes, de modo a controlar a quantidade de conversão, de tal modo que possam ser obtidos produtos de forma econômica e ordeira, sem que sejam empregados outros meios para o controle da taxa de reação. É desejável prover um catalisador tendo uma boa resistência ao amassamento, de modo a evitar a ruptura do catalisador sob a forma de materiais pulverizados durante o uso. Tais aglutinantes de óxido ou argila têm sido normalmente empregados para o propósito de aperfeiçoar a resistência ao esmagamento do catalisador. Um aglutinante particularmente preferido para o

catalisador da presente invenção compreende sílica ou $AlPO_4$.

As proporções relativas do material de silicato cristalino finamente dividido e da matriz de óxido inorgânico do aglutinante podem variar amplamente. De modo típico, o teor de aglutinante está em uma faixa de 5 a 95%, em peso, de modo mais típico de 20 a 50%, em peso, com base no peso do catalisador compósito. Uma tal mistura de silicato cristalino e de aglutinante de óxido inorgânico é referida como a um silicato cristalino formulado.

Quando da mistura do catalisador com um aglutinante, o catalisador pode ser formulado sob a forma de pelotas, esferas, extrusado sob outras formas, ou moldado como um pó secado por pulverização. No processo de craqueamento catalítico, são selecionadas condições de processo, de modo a prover uma alta seletividade em relação a propileno ou etileno, conforme desejado, uma conversão de olefina estável ao longo do tempo, e uma distribuição do produto olefínico estável no efluente. Tais objetivos são favorecidos através do uso de uma baixa densidade de ácido no catalisador (isto é, uma elevada razão de Si/Al), em conjunção com uma baixa pressão, uma elevada temperatura de entrada, e um curto período de tempo de contato, todos os quais parâmetros do processo estão interrelacionados, e proporcionam um efeito cumulativo geral.

As condições do processo são selecionadas de modo a desfavorecer as reações de transferência de hidrogênio, que conduzem à formação de parafinas, substâncias aromáticas e precursores de coque. As condições operacionais do processo empregam, deste modo, uma alta velocidade especial, uma baixa pressão e uma elevada temperatura de reação. A LHSV está na faixa de 5 a 30 h^{-1}, de modo preferido de 10 a 30 h^{-1}. A pressão parcial de olefina está na faixa de 10 a 202 kPa absolutos, de modo preferido de 50 a 152 kPa absolutos. Uma pressão parcial de olefina particularmente preferida é a pressão atmosférica. As cargas de alimentação

de hidrocarboneto são alimentadas, de modo preferido, em uma pressão de entrada total suficiente para transportar as cargas de alimentação através do reator. As cargas de alimentação de hidrocarboneto podem ser alimentadas de forma diluída ou não- diluída em um gás inerte, por exemplo, nitrogênio ou vapor. A pressão absoluta total no reator está na faixa de 30 a 1013 kPa e é, de modo preferido, atmosférica. O uso de uma baixa pressão parcial de olefina, por exemplo pressão atmosférica, tende a reduzir a incidência de reações de transferência de hidrogênio no processo de craqueamento, o que, por sua vez, reduz o potencial para a formação de coque, o que tende a reduzir a estabilidade do catalisador. O craqueamento das olefinas é executado, de modo preferido, em uma temperatura de entrada da carga de alimentação de 400°C a 650°C, mais preferivelmente de 450°C a 600°C, e ainda mais preferivelmente de 540°C a 590°C, de modo típico em torno de 560°C a 585°C.

De modo a maximizar a quantidade de etileno e de propileno e para minimizar a produção de metano produzido a partir da corrente de hidrocarboneto média, é desejado minimizar a presença de diolefinas e acetilenos na alimentação de hidrocarboneto média. A conversão de diolefina para hidrocarbonetos de monoolefina pode ser executada com um catalisador de hidrogenação seletivo convencional, que compreende um material de suporte de alumina, de modo preferido tendo uma área superficial total superior a 150 m^2/g, a maior parte do volume de poro total do catalisador sendo provido através de poros com diâmetros médios de mais do que 600 angstroms, e contendo depósitos superficiais de 1,0 a 25,0 %, em peso, de níquel, e de 0,1 a 1,0 %, em peso, de enxofre, tal como exposto na US 4.695.560. Esferas tendo um diâmetro de entre 0,4 e 6,4 mm podem ser produzidas através de gotejamento em óleo de um sol de alumina transformado em gel. O sol de alumina pode ser formado através da digestão de metal de alumínio com uma solução aquosa de aproximadamente 12 %, em

peso, de cloreto de hidrogênio de modo a produzir um sol de cloreto de alumínio. O componente de níquel pode ser adicionado ao catalisador durante a formação de esferas ou através de imersão de esferas de alumina calcinadas em uma solução aquosa de um composto de níquel, seguido por secagem, calcinação, purga e redução. As esferas de alumínio contendo níquel podem ser então sulfetadas.

A hidrogenação seletiva é normalmente executada sob condições de hidrogenação relativamente brandas. As condições irão resultar normalmente em que os hidrocarbonetos estejam presentes como materiais em fase líquida. Os reagentes serão normalmente mantidos sob a pressão mínima suficiente para manter os reagentes como hidrocarbonetos em fase líquida, o que permite com que o hidrogênio seja dissolvido na alimentação de hidrogenação hidrocarbonácea. Uma ampla faixa de pressões operacionais adequadas se estende, deste modo, de 376 a 5617 kPa, sendo preferido uma pressão de entre 445 e 2169 kPa. Uma temperatura relativamente moderada, de entre 25°C e 350°C deve ser empregada. De modo preferido, a temperatura da zona de hidrogenação é mantida entre 30°C e 200°C. A velocidade espacial horária líquida dos reagentes através do catalisador de hidrogenação seletivo deve estar acima de 1,0 h^{-1}. De modo preferido, ela está acima de 5,0 e de modo mais preferido está entre 5,0 a 35,0 h^{-1}. A razão de hidrogênio para hidrocarbonetos diolefínicos mantidos dentro da zona de hidrogenação é uma variável importante. A quantidade de hidrogênio requerida para que seja alcançada uma certa conversão, é tida como sendo dependente tanto da temperatura do reator como do peso molecular dos hidrocarbonetos da alimentação. De modo a evitar uma insaturação indesejável de uma quantidade significativa de hidrocarbonetos monoolefínicos, deve haver menos do que 2 vezes a quantidade de estequiométrica de hidrogênio requerida para a hidrogenação seletiva dos hidrocarbonetos diolefinicos, que estão presentes na corrente do processo de fase líquida para hidrocarbonetos

monoolefínicos. De modo preferido, a razão molar de hidrogênio para hidrocarbonetos diolefínicos no material que é introduzido no leito de catalisador de hidrogenação seletiva é mantida entre 1:1 e 1,8: 1. Em alguns casos, pode ser desejável operar com uma quantidade inferior à quantidade estequiometricamente requerida de hidrogênio, com razões molares abaixo de 0,75: 1 sendo aceitáveis. O ajuste ótimo de condições irá, naturalmente, variar, dependendo de fatores, tais que a composição da corrente de alimentação e o grau de saturação de hidrocarbonetos olefínicos, que são desejados.

O reator de hidrogenação seletivo é, de modo preferido, um leito fixo cilíndrico de catalisador, através do qual os reagentes se movem em uma direção vertical. É preferido que os reagentes possam fluir de modo ascendente através do reator, pois isto proporciona uma boa mistura. O catalisador de hidrogenação pode estar presente no interior do reator sob a forma de pelotas, esferas, extrusados, grânulos moldados de forma irregular, etc. De modo a empregar o catalisador de hidrogenação, os reagentes devem, de modo preferido, ser levados à temperatura de entrada desejada da zona de reação, misturados com hidrogênio, e então passados ao interior e através do reator. De modo alternativo, os reagentes podem ser misturados com a quantidade desejada de hidrogênio e então aquecidos à temperatura de entrada desejada. Em qualquer dos casos, o efluente do reator de hidrogenação pode ser passado ao interior de uma planta de recuperação de hidrogênio para a remoção do hidrogênio residual, antes que se proceda à continuação do processo. O hidrogênio pode ser removido através de cintilação da corrente de efluente de hidrogenação a uma pressão inferior ou através da passagem da corrente de afluente ao interior de uma coluna de extração. Por outro lado, pode não ser necessária a recuperação do hidrogênio residual se a concentração de hidrogênio residual no efluente de hidrogenação for aceitável. O efluente a partir do reator de hidrogenação seletivo deverá ter, de

modo preferido, menos do que 1000 ppm de diolefinas. O reator de hidrogenação seletiva pode ser omitido se a concentração de diolefinas já estiver abaixo de 100 ppm.

Uma porção de alimentação de craqueamento de olefina, quanto craqueada, será convertida a compostos parafínicos, tais que metano, etano, propano, e hidrocarbonetos mais pesados. A hidrogenação pode ter o mesmo efeito. A não ser que pelo menos uma porção destes compostos parafínicos seja removida, eles irão se acumular no sistema. Portanto, uma corrente de dragagem, que compreende C_4 e hidrocarbonetos mais pesados, é removida a partir do processo e usada para combustível da planta ou misturada em outros produtos de hidrocarboneto, tais que gasolina para motor. Em uma modalidade preferida, a corrente de dragagem, que compreende C_4 e hidrocarbonetos mais pesados, é introduzida ao interior de uma zona de hidrotratamento de nafta convencional. Uma corrente contendo etileno e propileno é removida a partir da zona de craqueamento de olefina e, de modo preferido, passada à zona de separação de olefina leve aqui acima descrita, de modo a produzir uma corrente de etileno e uma corrente de propileno.

A corrente de nafta contendo hidrocarbonetos na faixa de ebulição de gasolina, incluindo compostos aromáticos, que incluem benzeno, tolueno e xilenos, é hidrotratada em uma zona de hidrotratamento de nafta convencional, de modo a remover o enxofre e o nitrogênio e a saturar os hidrocarbonetos olefínicos pesados. O efluente hidrotratado resultante a partir da zona e hidrotratamento é introduzido em uma zona de extração de solvente aromático, de modo a recuperar os compostos aromáticos, que incluem benzeno, tolueno e xilenos, e de modo a produzir uma corrente de hidrocarboneto na faixa de ebulição de nafta, tendo uma concentração reduzida de compostos aromáticos, cuja corrente é adequada para a mistura de gasolina.

A corrente de óleo de ciclo leve (LCO) a partir da zona de separação do produto do processo de FCC é primeiramente introduzida em uma zona de reação de desnitrificação e dessulfurização e hidrogênio em condições de reação de hidrotratamento. As condições de reação de desnitrificação e dessulfurização preferidas ou as condições de reação de hidrotratamento incluem uma temperatura de a partir de 204°C a 482°C, uma pressão de 3,5 MPa a 17,3 MPa, uma velocidade espacial horária líquida da carga de alimentação hidrocarbonácea fresca de 0,1 h^{-1} a 10 h^{-1} com um catalisador de hidrotratamento ou uma combinação de catalisadores de hidrotratamento.

O termo "hidrotratamento", tal como aqui usado, refere-se a processos, em que um gás de tratamento contendo hidrogênio é usado na presença de catalisadores adequados, que são primariamente ativos para a remoção de heteroátomos, tais que enxofre e nitrogênio. Catalisadores de hidrotratamento adequados para o uso na presente invenção são quaisquer catalisadores de hidrotratamento convencionais e incluem aqueles, que compreendem pelo menos um metal do Grupo VIII, de modo preferido ferro, cobalto e níquel, de modo mais preferido cobalto e/ou níquel e pelo menos um metal do Grupo VI, de modo preferido molibdênio e tungstênio, sobre um material de suporte com alta área superficial, de modo preferido alumina. Outros catalisadores de hidrotratamento adequados incluem catalisadores zeolíticos, assim como catalisadores de metal nobre, em que o metal nobre é selecionado a partir de paládio e platina. Está dentro do escopo da presente invenção que mais do que um tipo de catalisador de hidrotratamento possa ser usado no mesmo vaso de reação. O metal do Grupo VIII está presente, de modo típico, em uma quantidade na faixa de 2 a 20 por cento, em peso, de modo preferido de 4 a 12 por cento, em peso. O metal do Grupo VI estará presente, de modo típico, em uma quantidade na faixa de 1 a 25 por cento, em peso, de modo preferido de 2 a 25 por cento, em peso. Temperaturas de

hidrotratamento típicas estão na faixa de 204°C a 482°C, com pressões na faixa de 3,5 MPa a 17,3 MPa, de modo preferido de 3,5 MPa a 13,9 MPa.

O efluente resultante a partir da zona de desnitrificação e dessulfurização é introduzido ao interior de uma zona de hidrocraqueamento. A zona de hidrocraqueamento pode conter um ou mais leitos do mesmo catalisador ou de catalisadores diferentes. Em uma modalidade, os catalisadores de hidrocraquemento preferidos utilizam bases amorfas ou bases com baixo nível de zeólito, combinadas com um ou mais componentes de hidrogenação de metal do Grupo VIII ou Grupo IX. Em uma outra modalidade, a zona de hidrocraqueamento contém um catalisador que compreende, de modo geral, qualquer base de craqueamento de zeólito cristalino, sobre a qual é depositada uma proporção menor de um componente de hidrogenação de metal do Grupo VIII. Os componentes de hidrogenação adicionais podem ser selecionados a partir do Grupo VIB para a incorporação com a base de zeólito. As bases de craqueamento de zeólito são, algumas vezes, referidas na arte como a peneiras moleculares e são, de modo usual, compostas de sílica alumina e de um ou mais cátions que podem ser trocados, tais que sódio, magnésio, cálcio, metais de terras raras, etc. Elas são, de modo adicional, caracterizadas por poros de cristal de diâmetro relativamente uniforme, de entre 4 a e 14 Angstroms. É preferido empregar zeólitos tendo uma razão molar de sílica/alumina de entre 3 e 12. Zeólitos adequados, encontrados na natureza incluem, por exemplo, mordenita, estilbita, heulandita, ferrierita, daquiardita, chabazita, erionita e faujasita. Zeólitos sintéticos adequados incluem, por exemplo, os tipos de cristal B, X, Y e L, por exemplo, fausajita sintética e mordenita. Os zeólitos preferidos são aqueles tendo diâmetros de poro de cristal de entre 8-12 Angstroms, em que a razão molar de sílica/alumina é de 4 a 6. Um primeiro exemplo de um zeólito, que recai dentro do grupo preferido, é a peneira molecular Y sintética.

Os zeólitos de ocorrência natural são normalmente

encontrados em uma forma de sódio, em forma de metal alcalino terroso, ou em formas misturas. Os zeólitos sintéticos são quase sempre preparados primeiramente sob a forma de sódio. Em qualquer caso, para o uso como uma base de craqueamento, é preferido que a maior parte ou todos os metais monovalentes zeolíticos originais sejam submetidos à troca iônica com um metal polivalente e/ou com um sal de amônio, seguido pelo aquecimento para decompor os íons de amônio associados com o zeólito, deixando em seu lugar íons de hidrogênio e/ou sítios de troca, que tenham sido efetivamente descationizados através da remoção adicional de água. Hidrogênio ou zeólitos Y "descationizados" desta natureza são descritos, de modo mais particular, na US 3.130.006.

Zeólitos de metal- hidrogênio polivalentes mistos podem ser preparados através de troca iônica, primeiramente com um sal de amônio, e então através de nova troca parcial com um sal de metal polivalente, e então calcinação. Em alguns casos, como no caso de mordenita sintética, as formas de hidrogênio podem ser preparadas através de tratamento ácido direto dos zeólitos de metal alcalino. As bases de craqueamento preferidas são aquelas que são pelo menos 10 por cento, e de modo preferido pelo menos 20 por cento, deficientes em metal- cátion, com base na capacidade de troca iônica inicial. Uma classe de zeólitos especificamente desejável e estável é aquela, em que pelo menos 20 por cento da capacidade de troca iônica é satisfeita através de íons de hidrogênio.

Os metais ativos empregados nos catalisadores de hidrocraqueamento preferidos da presente invenção como componentes de hidrogenação são aqueles do Grupo VIII, isto é, ferro, cobalto, níquel, rutênio, ródio, paládio, ósmio, irídio e platina. Em adição a estes metais, outros promotores podem ser também empregados em conjunção com os mesmos, incluindo os metais do grupo VIB, por exemplo molibdênio e tungstênio. A quantidade de metal de hidrogenação no catalisador pode variar dentro de

amplas faixas. Falando de modo genérico, qualquer quantidade entre 0,05 por cento e 30 por cento, em peso, pode ser usada. No caso dos metais nobres, é normalmente preferido usar de 0,05 a 2 por cento, em peso. O método preferido para a incorporação do metal de hidrogenação é colocar em contato o material de base de zeólito com uma solução aquosa de um composto adequado do metal desejado, em que o metal está presente em uma forma catiônica. Seguindo-se à adição do metal ou metais de hidrogenação selecionados, o pó do catalisador resultante é então filtrado, secado, transformado em pelotas com a adição de lubrificantes, aglutinantes ou os similares, se desejado, e calcinados em ar, em temperaturas de, por exemplo, 371°C- 648°C, de modo a ativar o catalisador e decompor os íons de amônio. De modo alternativo, o componente do zeólito pode ser primeiro transformado em pelotas, seguido pela adição do componente de hidrogenação, e ativação através de calcinação. Os catalisadores precedentes podem ser empregados em forma não- diluída, ou o catalisador de zeólito pulverizado pode ser misturado e transformado em pelotas, de um modo conjunto com outros catalisadores relativamente menos ativos, diluentes ou aglutinantes, tais que alumina, sílica gel, co- géis de sílica- alumina, argilas ativadas e os similares, em proporções na faixa de entre 5 e 90 por cento, em peso. Os diluentes podem ser empregados como tais ou eles podem conter uma proporção menor de metal de hidrogenação adicionada, tal que um metal do Grupo VIB e/ou um metal do Grupo VIII.

Catalisadores de hidrocraqueamento promovidos com metal adicional podem ser também utilizados no processo da presente invenção, que compreende, por exemplo, peneiras moleculares de aluminofosfato, cromossilicatos cristalinos e outros silicatos cristalinos. Os cromossilicatos cristalinos são descritos, de modo mais completo na US 4. 363. 718.

O hidrocraqueamento do LCO em contato com um catalisador de hidrocraqueamento é conduzido na presença de hidrogênio e, de modo

preferido, em condições do reator de hidrocraqueamento, que incluem uma temperatura de 232°C a 468°C, uma pressão de 3, 5 MPa a 20, 8 MPa, uma velocidade espacial horária líquida (LHSV) de 0,1 a 30 h^{-1}, e uma taxa de circulação de hidrogênio de 337 normal m^3/m^3 a 4200 m^3/m^3). As condições de hidrocraqueamento são selecionadas com base na carga de alimentação, com o objetivo da produção de compostos aromáticos e de diesel com teor de enxofre ultra baixo, de modo preferido contendo menos do que 10 ppm, em peso, de enxofre.

Uma zona de hidrotratamento/hidrocraqueamento pode conter um ou mais vasos u leitos, cada qual contendo um ou mais tipos de catalisador de hidrotratamento ou catalisador de hidrocraqueamento. Quando uma corrente de hidrocarboneto líquida é reciclada à zona de hidrotratamento/hidrocraqueamento, a corrente de reciclo pode ser diretamente introduzida no interior de um catalisador de hidrocraqueamento, ou pode ser passada através de um leito de catalisador de hidrotratamento e então colocada em contato com o catalisador de hidrocraqueamento.

O efluente resultante a partir da zona de hidrocraqueamento pode ser introduzido em um separado sob alta pressão, quente, de modo preferido um extrator, de modo a produzir uma corrente vaporosa, que compreende hidrocarbonetos na faixa de ebulição de hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, amônia e nafta, que inclui hidrocarbonetos aromáticos C_{10}, e uma primeira corrente hidrocarbonácea líquida, que compreende hidrocarbonetos na faixa de ebulição de diesel com baixo teor de enxofre. O separador sob alta pressão, quente, é operado, de modo preferido, em uma temperatura de 149°C a 288°C, e sob uma pressão de 3, 5 MPa a 17,3 MPa.

A corrente vaporosa é parcialmente condensada de modo a produzir uma corrente de hidrocarboneto líquida, que compreende hidrocarbonetos que entram em ebulição na faixa de 38°C a 220 °C, incluindo hidrocarbonetos aromáticos C_{10}, e uma corrente de vapor, que compreende

hidrogênio, sulfeto de hidrogênio e amônia, cuja corrente de vapor é tratada de modo a remover o sulfeto de hidrogênio para prover um gás de reciclo rico em hidrogênio. Pelo menos uma porção da corrente de hidrocarboneto líquida condensada é extraída, de modo a remover os compostos de hidrocarboneto normalmente gasosos e qualquer sulfeto de hidrogênio e amônia dissolvidos. A corrente de hidrocarboneto na faixa de ebulição de nafta extraída resultante, que compreende benzeno, tolueno, xilenos e compostos aromáticos de faixa de ebulição mais alta é introduzida no interior da zona de extração por solvente aromático descrita, de modo a recuperar os compostos aromáticos, que incluem benzeno, tolueno e xilenos, de modo a produzir uma corrente de hidrocarboneto na faixa de ebulição de nafta.

Uma carga de alimentação hidrocarbonácea líquida, contendo óleo bruto reduzido, é introduzida ao interior do processo, através da linha 1, e reagida em uma zona de craqueamento catalítico fluido 2. Os produtos resultantes a partir da zona de craqueamento catalítico fluido 2 são transportados através da linha 3 e introduzidos no interior da zona de separação de produto 4. Uma corrente de gás seco leve contendo hidrogênio e metano é removida a partir da zona de separação de produto 4, através da linha 5, e recuperada. Uma corrente contendo etileno e propileno e produtos saturados C_2-C_3 é removida a partir da zona de separação de produto 4, através da linha 7, e introduzida ao interior da zona de separação de olefina leve 9, através da linha 10, e recuperada. A corrente de propileno é removida a partir da zona de separação de olefina leve 9, através da linha 11, e recuperada. Uma corrente contendo produtos saturados C_2-C_3 é removida a partir da zona de separação de olefina leve 9, através da linha 12, e recuperada. Uma corrente contendo hidrocarbonetos C_4-C_6, tendo tanto olefinas como hidrocarbonetos saturados, é removida a partir da zona de separação de produto 4, através da linha 13, e introduzida ao interior da zona de hidrogenação seletiva 30. Um gás de hidrogênio de compensação é provido à zona de hidrogenação seletiva 30, através da linha 29. Um efluente resultante a

partir da zona de hidrogenação seletiva 30 é introduzido ao interior da zona de craqueamento de olefina 14. Uma corrente contendo etileno e propileno é removida a partir da zona de craqueamento de olefina 14, através da linha 15, e introduzida ao interior da zona de separação de olefina leve 9, através das linhas 15 e 8. Uma corrente contendo produtos saturados C_4-C_6 é removida a partir da zona de craqueamento de olefina 14, através da linha 16, e recuperada. Uma corrente contendo hidrocarbonetos C_6^+ é removida a partir da zona de craqueamento de olefina 14, através da linha 28, e introduzida ao interior da zona de hidrotratamento de nafta 18. Uma corrente contendo hidrocarbonetos C_7-C_9 é removida a partir da zona de separação de produto 4, através da linha 17, e introduzida ao interior da zona de hidrotratamento de nafta 18, através da linha 19, e introduzida ao interior de uma zona de extração de aromáticos 21, através das linhas 19 e 20. Benzeno, tolueno e xilenos são removidos a partir da zona de extração de aromáticos 21, através da linha 22, e recuperados. Uma corrente contendo hidrocarbonetos que entram em ebulição na faixa de nafta, tendo uma concentração reduzida de compostos aromáticos, é removida a partir de uma zona de extração de aromáticos 21, através da linha 23, e recuperada. Uma corrente contendo óleo de ciclo leve é removida a partir da zona de separação de produto 4, através da linha 24, e introduzida ao interior da zona de hidrotratamento 25. Uma corrente de compensação de hidrogênio é transportada através das linhas 27 e 28 e introduzida ao interior da zona de hidrotratamento 25. Um efluente resultante a partir da zona de hidrotratamento 25 é transportado através da linha 31 e introduzido no interior de um separador sob alta pressão 32. Uma corrente gasosa, rica em hidrogênio, é removida a partir do separador sob alta pressão 32, através da linha 33, e reciclada à zona de hidrotratamento 25, através das linhas 33 e 28. Uma corrente de hidrocarbonetos líquida é removida a partir do separador sob alta pressão 32, através da linha 34, e introduzida ao interior da zona de hidrocraqueamento 35. Uma corrente de reciclo de hidrocarboneto líquida a seguir descrita é introduzida ao interior da zona de

hidrocraqueamento 35, através da linha 39. Uma corrente de hidrogênio de compensação é introduzida, a través das linhas 45 e 44, e introduzida ao interior da zona de hidrocraqueamento 35. Um efluente resultante é removido a partir da zona de hidrocraqueamento 35 e introduzido no separador por cintilação quente 37, através da linha 36. Uma corrente de líquido é removida a partir do separador por cintilação quente 37, através da linha 38, e uma porção é reciclada à zona de hidrocraqueamento 35 através das linhas 38 e 39. Outra porção é transportada através das linhas 38, 46 e 48, e introduzida ao interior da zona de fracionamento 49. Uma corrente hidrocarbonácea vaporosa é removida a partir do separador por cintilação quente 37, através da linha 40, e introduzida ao interior do separador sob alta pressão 41. Uma corrente gasosa, rica em hidrogênio, contendo sulfeto de hidrogênio, é removida a partir do separador sob alta pressão 41, através da linha 42, e é introduzida ao interior da zona de absorção 43, de modo a remover pelo menos uma porção do sulfeto de hidrogênio através da linha 51. Uma corrente gasosa, rica em hidrogênio, resultante, tendo uma concentração reduzida de sulfeto de hidrogênio, é removida a partir da zona de absorção 43, através da linha 44, e introduzida ao interior da zona de hidrocraqueamento 35. Uma corrente de líquido é removida a partir do separador sob alta pressão 41, através da linha 47, e introduzida ao interior da zona de fracionamento 49, através das linhas 47 e 48. Uma corrente contendo benzeno, tolueno e xilenos é removida a partir da zona de fracionamento 49, através da linha 26, e introduzida ao interior de uma zona de extração de aromáticos, através das linhas 26 e 20. Uma corrente de diesel com teor de enxofre ultra baixo é removida a partir da zona de fracionamento 49, através da linha 50, e recuperada. Uma corrente contendo óleo em suspensão clarificado é removida a partir da zona de separação de produto 4, a través da linha 6, e recuperada.

MODALIDADE ILUSTRATIVA

Na Corrida 1, uma carga de alimentação tendo as características apresentadas na Tabela 1, é introduzida em uma taxa de 3951

toneladas por ano, ao interior de uma unidade de FCC, projetada para maximizar produtos petroquímicos. Os rendimentos do produto da Corrida 1 são apresentados na Tabela 2.

Na Corrida 2, a unidade de FCC da Corrida 1, operada nas mesmas condições e com a mesma carga de alimentação, foi integrada com uma unidade de craqueamento de olefina e com uma unidade de hidrocraqueamento de LCO, de acordo com a presente invenção. Os rendimentos do produto da Corrida 2 são também apresentados na Tabela 2. A diferença como um percentual entre a Corrida 1 e a Corrida 2 é apresentada na terceira coluna da Tabela 2.

Tabela 1 – Análise de Carga de Alimentação

Destilação °C	
5	375
10	413
30	476
50	513
Enxofre, percentual em peso	0.5
Níquel, ppm em peso	8
Vanádio, ppm em peso	10
Gravidade específica	0.93
Carbono Conradson, percentual em peso	4.9

Tabela 2 – Rendimentos do Produto

Componentes (toneladas/ano)	Corrida 1	Corrida 2	Delta, %
Carga de Alimentação	3951	3951	
Hidrogênio	4	29	
Gás Combustível	139	164	18
Etileno	270	335	24
Propileno	708	969	37
Produtos Saturados C_2/C_3	110	142	29
Fração C_4/C_5	868	393	(55)
Gasolina	107	291	173
Benzeno, tolueno, xilenos	327	594	81
Diesel com teor de enxofre ultra baixo	729	386	(47)
Óleo combustível	292	299	2
Coque	406	406	0

A partir da Tabela 2, pode ser observado que, de acordo com a presente invenção, o rendimento e de etileno e propileno aumentou em 24 por cento e 37 por cento, respectivamente comparados com a unidade de FCC

isoladamente. O óleo de ciclo leve está sendo hidrocraqueado para prover benzeno, tolueno e xileno.

A descrição precedente, o desenho e a modalidade ilustrativa ilustram claramente as vantagens abrangidas pelo processo da presente invenção e os benefícios a serem conferidos com o uso do mesmo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a conversão de uma carga de alimentação de hidrocarboneto (1) para produzir olefinas, compostos aromáticos e diesel com um teor de enxofre ultra baixo, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) reagir a carga de alimentação de hidrocarboneto(1) em uma zona de craqueamento catalítico fluido (2) de modo a produzir olefinas C_4-C_6 (13) e óleo de ciclo leve (LCO) (24);

(b) reagir as olefinas C_4-C_6 (13) em uma unidade de craqueamento de olefina (14), de modo a produzir etileno e propileno (15);

(c) reagir o óleo de ciclo leve (24) em uma zona de hidrocraqueamento (35) contendo um catalisador de hidrocraqueamento, de modo a produzir um efluente de zona de hidrocraqueamento, que compreende compostos aromáticos e diesel com teor de enxofre ultra baixo (36); e

(d) recuperar etileno (10), propileno (11), compostos aromáticos (26) e diesel com teor de enxofre ultra baixo (50).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a carga de alimentação de hidrocarboneto (1) é selecionada a partir do grupo, que consiste de óleo de gás, gasóleo a vácuo, e resíduo atmosférico.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato de que os compostos aromáticos (26) são selecionados a partir do grupo, que consiste de benzeno, tolueno e xileno.

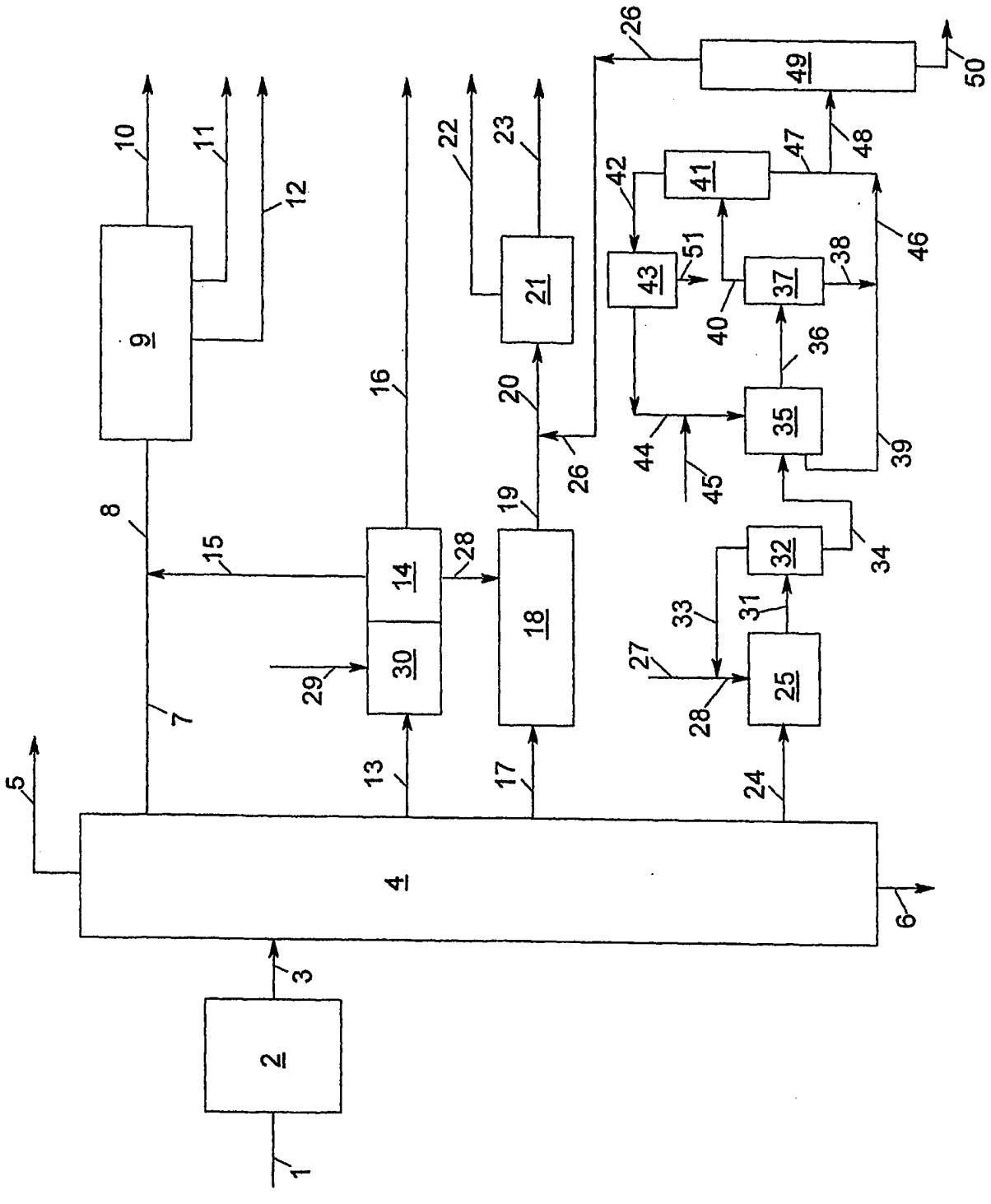
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a zona de hidrocraqueamento (35) é operada em condições, que incluem uma temperatura de 232 °C a 468°C, uma pressão de 3,5 MPa a 20,8 MPa, uma velocidade espacial horária líquida (LHSV) de 0,1 a 30 h^{-1} e uma taxa de circulação de hidrogênio de 337 mm^3/m^3 a 4200 mm^3/m^3.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 4, caracterizado pelo fato de que a unidade de craqueamento de olefina (14) é operada em condições, que incluem uma temperatura de 400°C a 600°C e uma pressão parcial de olefina de 10 a 202 kPa.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o combustível diesel com teor de enxofre ultra baixo contém menos do que 10 ppm, em peso, de enxofre.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que os compostos aromáticos são recuperados em uma zona de extração por solvente aromático.


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51

PI 0610750-8

RESUMO

"PROCESSO PARA A CONVERSÃO DE UMA CARGA DE ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETO"

Um processo para a conversão de uma carga de alimentação de hidrocarboneto (a) para produzir olefinas, compostos aromáticos e um teor de enxofre ultra baixo, em que a carga de alimentação de hidrocarboneto é reagida em uma zona de craqueamento catalítico fluida (FCC) (2) de modo a produzir olefinas e óleo de ciclo leve. O efluente a partir da FCC (2) é, de modo preferido, separado (4) de modo a produzir uma corrente, que compreende etileno e propileno (7), uma corrente compreendendo olefinas de ponto de ebulição mais alto (13) e óleo de ciclo leve (24). A corrente contendo as olefinas de ponto de ebulição mais alto (13) é craqueada (14) de modo a prover etileno e propileno adicional (15). O óleo de ciclo leve (24) é hidrocraqueado, de modo seletivo (35), para produzir os compostos aromáticos (26) e diesel com teor de enxofre ultra baixo (50).