



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

(11) PI 0605327-0 B1

(22) Data do Depósito: 20/12/2006

(45) Data de Concessão: 20/12/2016



(54) Título: PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM LEITO FLUIDIZADO DE CORRENTES DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO COM MAXIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES

(51) Int.Cl.: C10G 11/18

(73) Titular(es): PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS

(72) Inventor(es): WILLIAM RICHARD GILBERT; EMANUEL FREIRE SANDES; ANDREA DE REZENDE PINHO; CLAUDIA MARIA DE LACERDA ALVARENGA BAPTISTA

**PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM LEITO
FLUIDIZADO DE CORRENTES DE HIDROCARBONETOS DE
PETRÓLEO COM MAXIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE OLEFINAS
LEVES**

5 CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se insere no campo de processos para produção de olefinas leves em unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado, sendo aplicável a uma carga constituída por hidrocarbonetos com pontos de ebulição típicos de um óleo diesel ou de produtos mais pesados de uma unidade de destilação atmosférica de petróleo. O processo maximiza a obtenção de propeno e principalmente eteno, pela injeção de um fluido de resfriamento rápido em um ponto acima do ponto introdução da carga, de modo a criar duas seções de reação e um perfil de temperatura controlado no reator – “*riser*”.

15 Observam-se ganhos de conversão e de seletividade a olefinas leves, ao mesmo tempo em que são inibidas as reações de geração de subprodutos indesejáveis do craqueamento térmico, quando comparado ao processo sem a injeção do fluido de resfriamento rápido – “*quench*”.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

20 Em uma unidade de processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado – (UFCC), as reações de craqueamento de hidrocarbonetos ocorrem pelo contato de uma carga com um catalisador em regime de fluxo dinâmico, em um reator tubular – “*riser*”, convertendo a carga em correntes de hidrocarbonetos mais leves e de maior valor econômico.

25 Um processo de (FCC) convencional converte correntes de hidrocarbonetos do refino de petróleo com pontos de ebulição entre 350 e 550°C, em hidrocarbonetos mais leves, predominantemente constituintes de gasolina com faixa de destilação entre 35 e 220°C. O catalisador típico do processo tem como componente ativo principal uma zeólita “Y” e, as

30 temperaturas de reação, no reator, variam, por exemplo, de cerca de

680°C, imediatamente antes do ponto de contato entre a carga e catalisador, até 540°C na saída do reator.

Em uma (UFCC) operando em modo petroquímico, são processadas cargas desde naftas até resíduos atmosféricos, sendo o principal objetivo do processo o de produzir hidrocarbonetos de pesos moleculares ainda menores que os encontrados em uma gasolina, sobretudo as olefinas leves de dois a quatro átomos de carbono (C_2 a C_4). Para atingir este objetivo modifica-se o sistema catalítico, normalmente acrescentando ao catalisador típico de (FCC), um componente específico capaz de converter olefinas de cinco a oito átomos de carbono em olefinas menores. A presença deste componente específico, como por exemplo, uma zeólita da família Pentasil, por si só, aumenta os rendimentos de olefinas leves.

Opcionalmente, para aumentar os rendimentos de olefinas leves também se pode aumentar a temperatura de reação para um valor que pode ultrapassar 600°C na saída do reator. Esta temperatura é considerada muito elevada para a temperatura do limite metalúrgico dos materiais comumente utilizados na fabricação dos reatores e demais equipamentos de uma (UFCC).

Particularmente nos casos onde a temperatura de reação ultrapassa 580°C, exige-se uma circulação muito alta do catalisador, podendo acarretar instabilidade no escoamento do catalisador e no perfil de pressão no reator. Esta instabilidade se traduz em um escoamento pistonado do catalisador provocando variações bruscas de pressão ao longo do *riser*, extremamente nocivas para o controle do processo.

Altas temperaturas de reação também prejudicam a seletividade das reações de craqueamento, produzindo um aumento indesejado do rendimento de metano e de etano. Como consequência, a diminuição do peso molecular médio da corrente de gás gerada e o aumento do volume específico do gás exigem uma maior capacidade para o compressor de gas da (UFCC).

Outro aspecto negativo de altas temperatura de reação é o favorecimento da formação de hidrocarbonetos aromáticos com pontos de ebulição na faixa de gasolina e de óleo de reciclo – (LCO), que são produtos pouco reativos ao craqueamento catalítico e interrompem a
5 seqüência de reações que levariam aos produtos leves desejados.

Ainda outro aspecto negativo da temperatura elevada é a produção de butadienos, precursores do coque que se deposita na linha de transferência e no vaso do reator, cuja concentração na corrente de gás aumenta linearmentecom a temperatura de reação.

10 Além dos aspectos da temperatura de reação e da especificidade do catalisador para as reações de craqueamento desejadas em um processo de (FCC), um outro aspecto importante é o contato inicial do catalisador com a carga. Este influencia decisivamente na conversão e a seletividade do processo em gerar produtos mais nobres.

15 Em uma (UFCC) operando de modo convencional, uma carga de hidrocarbonetos pré-aquecida é injetada próximo à base do reator, onde entra em contato com o fluxo de catalisador, do qual recebe calor em quantidade suficiente para vaporizá-la e suprir a demanda das reações endotérmicas de craqueamento que predominam no processo. Para que
20 se processem preferencialmente as reações de craqueamento catalítico, é necessário que a vaporização da carga na região de contato com o catalisador ocorra rapidamente, de modo que as moléculas dos hidrocarbonetos vaporizados possam entrar em contato com as partículas de catalisador, permeando pelos micro-poros e reagindo nos sítios ácidos.
25 A não consecução desta rápida vaporização resulta no craqueamento térmico das frações líquidas da carga, o que favorece a formação de subprodutos tais como o coque e o gás combustível, principalmente no processamento de cargas residuais. Portanto, as reações de craqueamento térmico na base do reator competem com as de
30 craqueamento catalítico que é o objetivo do processo em uma (UFCC).

Vários trabalhos na literatura de patentes propõem a injeção de um fluido auxiliar, como água ou outras frações de petróleo, para efeito de “*quench*” – resfriamento rápido, em um ponto acima do ponto de mistura entre o catalisador e a carga a ser craqueada em uma (UFCC). Na maioria dos casos, o principal objetivo revelado consiste em prover uma temperatura elevada na região de mistura, visando aumentar o percentual vaporizado e as reações de craqueamento térmico de cargas residuais, sem alterar a temperatura na saída do reator.

Esta abordagem é descrita na patente US 4.818.372, que ensina um processo e equipamento para (FCC) com controle de temperatura que inclui um reator ascendente ou descendente, com um dispositivo para introduzir uma carga, contendo pelo menos 10 % de hidrocarbonetos com ponto de ebulição superior a 500 °C, para contato com o reciclo do catalisador regenerado sob temperatura suficiente para vaporizar toda a carga e promover o craqueamento térmico inicial dos hidrocarbonetos mais pesados. À jusante da zona de mistura, onde a carga e o catalisador entram em contato, pelo menos um dispositivo injeta um fluido auxiliar para abaixar rapidamente a temperatura da mistura, entre 10 e 70 °C. Deste modo, se obtém uma temperatura moderada para promover as reações de craqueamento no reator, com o objetivo de controlar o perfil de temperatura do reator, mantendo o trecho inicial a uma temperatura mais alta sem alterar a temperatura no topo do reator, também denominada temperatura de reação ou (TRX) . Este controle também pode ser feito através de um reciclo de uma nafta pesada, tal como ensina a patente US 5,087,349.

A patente US 5,389,232 ensina processo que combina o uso de um aditivo ZSM-5 em catalisador de (FCC) com o efeito de “*quench*” da injeção de um fluido em pelo menos um ponto no meio reacional. Gera-se uma seção de reação de craqueamento em uma faixa entre 10 - 85 % do comprimento do reator de modo a obter maiores rendimentos em olefinas

leves C_3/C_4 sem prejuízo do rendimento em gasolina e contribuindo com menos de 10 % de aumento de coque, quando comparado com o processo sem “*quench*”. Neste caso, o processo está limitado a condições relativamente brandas de processamento, onde os rendimentos de eteno são necessariamente baixos.

Já a patente US 4,764,268 apresenta a injeção de uma corrente de óleo leve de reciclo – (LCO), no topo do reator, objetivando minimizar reações de sobre craqueamento de nafta. Uma alternativa similar, ensina a patente US 5,954,942 para um aumento na conversão, através de um “*quench*” com uma corrente auxiliar de vapor na seção superior do reator.

A patente US 6,416,656 ensina um processo para simultaneamente aumentar o rendimento de diesel e gás liquefeito – (GLP). Neste processo, a gasolina é recraqueada para aumentar o rendimento de (GLP), sendo injetada em um ponto inferior ao bocal de carga. A carga do processo pode ser injetada em múltiplos pontos ao longo do reator, reduzindo o tempo de contato e com isto aumentando o rendimento de óleo de reciclo - (LCO).

Também a patente US 5,846,402 trata de um processo para craqueamento seletivo de uma corrente de hidrocarbonetos de petróleo para produzir gás liquefeito – (GLP) e olefinas leves de três a quatro átomos de carbono C_3^+ e C_4^+ , em condições de craqueamento, sendo injetado um fluido de resfriamento na proporção de 3 a 50% em massa da carga. Tal processo objetiva obter rendimentos de 40 a 65% m/m de (GLP) em relação à carga, seletividade para olefinas leves de pelo menos 40 % m/m e seletividade para (GLP) de pelo menos 45% m/m. Porém, sendo o fluido de “*quench*” introduzido na saída do reator – *riser*, os hidrocarbonetos são submetidos a altas temperaturas por pelo menos dois segundos, o que aumenta o rendimento de subprodutos indesejáveis de craqueamento térmico. Além disso, as altas circulações do catalisador, praticadas para maximizar a produção de olefinas leves, tornam

obrigatório o uso de elevadas vazões de vapor de arraste para garantir o escoamento do catalisador.

Portanto, apesar da longa existência de processos de (FCC), ainda se buscam alternativas que possam aumentar o rendimento de produtos de maior valor agregado, tais como gasolina e olefinas leves, que são matérias primas petroquímicas.

A maximização desses produtos usualmente é obtida, por duas maneiras: uma, pelo aumento da assim chamada “conversão”, que corresponde à redução da produção de produtos pesados como o óleo clarificado e o óleo leve de reciclo; outra, pela redução dos rendimentos de coque e gás combustível, ou seja, pela menor “seletividade” a esses subprodutos indesejáveis.

Conforme descrito a seguir, a presente invenção vantajosamente apresenta ganhos de conversão e de seletividade para a produção de olefinas leves, sobretudo propeno e principalmente eteno, ao mesmo tempo em que são inibidas as reações secundárias indesejáveis ao processo de (FCC).

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De um modo amplo, a presente invenção objetiva maximizar a produção de olefinas leves em uma (UFCC) operando em modo petroquímico.

O processo limita as condições extremas de temperatura à seção inicial do reator, injetando uma corrente de fluido de resfriamento rápido, entre $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ do reator acima do ponto de injeção de carga, para obter um efeito de “*quench*”, e criar uma seção inicial de reação a temperaturas mais altas e uma segunda seção a temperaturas mais baixas no reator.

Desta forma, se aumentam os rendimentos da produção de olefinas leves, propeno C_3 e principalmente eteno C_2 , em pelo menos 10 % m/m, ao mesmo tempo em que se inibe a formação de subprodutos indesejáveis ao processo quando comparado ao processo sem o efeito de “*quench*”.

O efeito de “*quench*” é obtido pelo resfriamento rápido do meio reacional, utilizando preferencialmente a água e/ou hidrocarbonetos, que se vaporizam removendo rapidamente o calor do sistema.

5 A injeção de um fluido de resfriamento rápido em um ponto determinado, acima do contato inicial da carga com o catalisador, traz como benefício adicional um incremento na conversão, especialmente quando são processadas cargas mais pesadas, como os gasóleos e os resíduos atmosféricos.

10 Ainda vantajosamente, a injeção do líquido de resfriamento ajuda no escoamento do catalisador ao longo do reator.

Conseqüentemente, a injeção do fluido de resfriamento rápido na porção inicial do reator acarreta em uma série de vantagens para o processo de maximização de olefinas leves: atua sobre o balanço térmico do processo, aumentando a circulação de catalisador; resfria uma seção
15 do reator, inibindo reações indesejáveis; e contribui para a estabilidade de escoamento do catalisador.

Desta forma, o perfil de temperatura obtido pelo efeito de “*quench*” permite capitalizar os benefícios da alta temperatura na base do reator no sentido de promover as reações iniciais de craqueamento e atenuar
20 algumas desvantagens tais como as reações de craqueamento térmico de hidrocarbonetos que geram subprodutos indesejáveis ao processo.

Ainda vantajosamente, no topo do reator são atingidas temperaturas mais compatíveis com os materiais comumente utilizados na fabricação de vasos reatores, ciclones, linhas de transferência e equipamentos críticos
25 de uma (UFCC), minimizando assim o desgaste dos mesmos.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A **Figura 1**, anexa, ilustra o fluxo do processo da presente invenção, incluindo:

30 Um reator (1), um retificador (3) e um regenerador (2) de uma (UFCC).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Usualmente, em um processo de (FCC) de correntes de hidrocarbonetos de refino de petróleo com o objetivo de maximizar a produção de olefinas leves aplicam-se condições operacionais
5 extremamente severas, não observadas no processo descrito a seguir.

Em uma (UFCC) para o processo da presente invenção, as reações se processam em um reator tubular de fluxo ascendente onde o catalisador, na forma de partículas sólidas, é arrastado pelos vapores produzidos pelas reações de craqueamento e por outros vapores
10 auxiliares introduzidos no processo.

A velocidade dos vapores deve ser suficiente para garantir o escoamento estável do catalisador, sendo realizada, abaixo do ponto de injeção de carga, uma injeção de vapor auxiliar, denominado vapor de arraste, para suspender o catalisador até os bocais de entrada da carga.
15 Assim, a carga líquida injetada próximo da base do reator é vaporizada e reage formando produtos na sua maior parte vaporizados que contribuem para o arraste das partículas de catalisador por todo o percurso no reator tubular – “*riser*”. E, no topo do reator, uma série de ciclones separa o catalisador dos produtos de reação.

20 Ao mesmo tempo em que promove as reações de craqueamento ao longo do reator, o catalisador vai se desativando pelo coque gerado como subproduto das reações.

Depois do reator, o catalisador desativado é primeiramente retificado pela injeção de vapor que separa os hidrocarbonetos voláteis – produtos
25 que foram arrastados pelo catalisador.

A seguir, no regenerador, o coque depositado na superfície do catalisador é queimado, sendo então obtido o catalisador regenerado, que retorna a uma temperatura elevada para a base do reator, iniciando um novo ciclo de reações do processo por contato com uma carga nova
30 introduzida no reator.

Assim, o processo de craqueamento catalítico da presente invenção, com o objetivo de maximizar a produção de olefinas leves, sobretudo propeno e principalmente eteno, com ganhos de seletividade e de conversão, em uma (UFCC), compreende as seguintes etapas:

5 a) introdução de uma carga, constituída por uma corrente de hidrocarbonetos de refino de petróleo com ponto de ebulição inicial superior a 220°C em um ponto na base de um reator de (FCC) para entrar em contato com um leito de catalisador diluído em uma vazão mínima de vapor de arraste em uma primeira seção de reação, a uma temperatura
10 suficiente para vaporizar totalmente a carga introduzida no reator e promover as reações de craqueamento;

 b) injeção de um fluido de resfriamento rápido na proporção entre 5 e 30 % da vazão mássica da carga, em pelo menos um ponto entre $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ acima do ponto de introdução da carga no reator, de modo a criar uma
15 segunda seção de reação; e

 c) recuperação de produtos efluentes no topo do reator, com ganho de conversão e ganho de seletividade superior a 10% m/m para produção de propeno e eteno quando comparado ao processo sem a injeção do fluido de resfriamento rápido.

20 O desenho esquemático apresentado na **Figura 1**, anexa, ilustra de modo simplificado o fluxo do processo da invenção, incluindo um reator (1), um retificador (3) e um regenerador (2) de uma (UFCC), onde:

- um catalisador quente do regenerador (2) é dirigido através de uma linha de transferência (12) para a base do reator (1) e uma corrente de vapor de arraste (4) é injetada na base do reator (1) para suspender o catalisador até os bocais (5) de injeção de carga de hidrocarbonetos no reator (1), iniciando as reações de craqueamento;
 - um líquido de resfriamento rápido é injetado em um ponto (6), diminuindo a temperatura da mistura reacional e ajudando o escoamento do catalisador;
- 25
30

- os efluentes do topo do reator são dirigidos para um vaso (3) no qual um conjunto de ciclones separa o catalisador desativado dos produtos das reações, sendo tais produtos conduzidos pela linha de transferência (8) e recuperados;
- 5 - o catalisador desativado, que cai para o fundo do vaso (3), é retificado por injeção de vapor (13) para recuperar produtos voláteis que foram arrastados pelo catalisador;
- o catalisador retificado é conduzido pela linha de transferência (9) ao regenerador (2), sendo injetado ar (10) no fundo do regenerador (2)
- 10 para queimar o coque subproduto das reações, gerar o calor necessário para o processo e preparar o catalisador para um novo ciclo.

Conforme ilustram os exemplos a seguir, a carga do processo pode ser constituída por correntes de refino de petróleo contendo

15 hidrocarbonetos com pontos de ebulição maiores que 220°C, típicos de um óleo diesel e de produtos mais pesados de uma unidade de destilação atmosférica.

A depender da carga, a composição do catalisador inclui um catalisador típico de (FCC) na proporção entre 10 e 90 % em mistura com

20 um catalisador específico para produção de olefinas leves; o catalisador típico podendo conter como componente ativo principal uma zeólita do tipo “Y” e o catalisador específico podendo conter como componente ativo principal uma zeólita da família Pentasil.

O catalisador específico tem por objetivo converter olefinas maiores,

25 com pontos de ebulição típicos de uma gasolina, em olefinas menores, de quatro a dois átomos de carbono, deslocando a seletividade do (FCC) para o aumento do rendimento de gás liquefeito (GLP) enquanto reduz o de gasolina. Por exemplo, podem ser utilizados catalisadores específicos do tipo zeólita ZSM-5, de poros de 6 a 7 Å. Por outro lado, o catalisador típico,

30 do tipo zeólita “Y”, com poros da ordem de 8 a 9 Å, permite o

craqueamento de moléculas maiores, melhorando a conversão do processo para cargas de hidrocarbonetos mais pesados, conforme se evidencia nos testes “G” e “H” da Tabela 2 do presente relatório, onde a inclusão do catalisador específico “Z” (ZSM-5) levou a uma perda de 2
5 pontos de conversão.

Além de um sistema catalítico que inclui um catalisador específico, a presente invenção utiliza um fluido de resfriamento rápido para obter ganhos de seletividade e de conversão na produção de olefinas leves.

Como fluido de resfriamento rápido, pode-se injetar água,
10 hidrocarbonetos com ponto de ebulição na faixa de nafta, inclusive uma nafta de reciclo ou uma fração constituinte da carga ou até mesmo a própria carga a uma vazão mais baixa ou ainda uma mistura desses fluidos em quaisquer proporções.

As vazões recomendadas para o fluido de resfriamento rápido
15 situam-se na faixa entre 5 a 30% da vazão mássica da carga, ou preferencialmente na faixa entre 5 e 20%, de modo a provocar o efeito de “*quench*” e criar duas seções de reação no reator.

A injeção de um fluido de resfriamento rápido no meio reacional, sobretudo quando é realizada na primeira metade do reator, traz a
20 vantagem adicional de ajudar no escoamento do catalisador, permitindo substituir uma parte do vapor de arraste admitido na base do reator. Conseqüentemente, a injeção do fluido de resfriamento rápido na porção inicial do reator acarreta em uma série de vantagens para o processo de maximização de olefinas leves: atua sobre o balanço térmico do processo,
25 aumentando a circulação de catalisador; resfria uma seção do reator, inibindo reações indesejáveis; e contribui para a estabilidade de escoamento do catalisador.

Assim, a presente invenção trata de um processo para craqueamento catalítico em leito fluidizado de uma corrente de
30 hidrocarbonetos de petróleo que maximiza a produção de olefinas leves,

sobretudo de propeno $C_3^=$ e eteno $C_2^=$, ao mesmo tempo em que inibe reações secundárias indesejáveis ao processo, se revelando um processo com controle do perfil de temperaturas e da estabilidade de escoamento do catalisador no reator.

- 5 Tais características do processo são obtidas pela injeção do fluido de resfriamento rápido que se vaporiza bruscamente causando o efeito de “*quench*” do meio reacional e gerando um perfil de temperatura no reator diferente daquele de uma operação convencional, de modo que se mantenha uma temperatura mais alta na base do reator e sejam criadas
- 10 duas seções de reação ao longo do reator: uma primeira seção onde são favorecidas as reações primárias de produção de olefinas precursoras de olefinas leves e uma segunda seção onde são favorecidas apenas as reações secundárias que geram os produtos desejados do processo.

- As reações primárias que ocorrem principalmente na primeira seção
- 15 de reação convertem os hidrocarbonetos de mais de oito átomos de carbono presentes na carga do em moléculas menores e são favorecidas pelas altas temperaturas. Já as reações secundárias desejadas que convertem olefinas de 8 a 5 átomos de carbono nas olefinas de 3 a 2 átomos de carbono, não precisam de temperaturas tão extremas e podem
- 20 continuar a acontecer na segunda parte do reator. Ao contrário, as reações secundárias de craqueamento térmico e transferência de hidrogênio são fortemente inibidas pelas temperaturas mais baixas na segunda seção do reator, reduzindo, assim, o rendimento de subprodutos indesejáveis ao processo tais como o metano e os butadienos.

- 25 A maximização da produção de olefinas leves se comprova nos produtos efluentes do topo do reator em rendimento superior em pelo menos 10 % m/m, em propeno $C_3^=$ e eteno $C_2^=$, quando comparado com o processo sem o efeito de “*quench*” do fluido de resfriamento rápido. O eteno é separado da corrente de gás combustível “GC” e o propeno é
- 30 separado da corrente de gás liquefeito (GLP), assim identificadas nas

tabelas de resultados de testes dos exemplos que evidenciam os ganhos de seletividade e conversão obtidos pelo processo da invenção. O eteno, que no (FCC) convencional está mais longe do ponto de máximo rendimento, resulta em um incremento mais pronunciado que o propeno, com o uso do “*quench*” do processo.

Portanto, o processo provê tanto o efeito térmico quanto o aumento da circulação para estimular as reações que ocorrem nos primeiros instantes após o contato do catalisador com a carga com uma vazão mínima de vapor de arraste que garanta a estabilidade do sistema. Estas reações são determinantes para a conversão de hidrocarbonetos de cargas mais pesadas em olefinas de mais de cinco átomos de carbonos, precursoras de olefinas leves. E, vantajosamente, a injeção de um fluido de refrigeração rápida, ajuda no escoamento do catalisador ao longo do reator, ao mesmo tempo em que produz o efeito de “*quench*” e inibe reações secundárias indesejáveis ao processo. Os resultados de tais ganhos do processo podem ser comprovados pelos exemplos apresentados a seguir, sem que os mesmos limitem o escopo da invenção.

EXEMPLOS

São apresentadas duas séries de testes, Exemplos I e II, realizados em uma unidade protótipo de (FCC) circulante que dispõe de um reator de 18m de comprimento com possibilidade de injeção de fluidos em pontos localizados entre $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ do reator acima do ponto de introdução da carga. O reator, o retificador e o regenerador da unidade operam adiabaticamente de forma que é possível reproduzir com precisão os efeitos térmicos de uma (UFCC) industrial.

EXEMPLO I

Este exemplo ilustra o efeito de “*quench*” para maximização da produção de olefinas leves (C_2 e C_3) de um (FCC) de uma corrente de óleo diesel, mantendo controladas as variáveis de processo.

Carga - óleo diesel 33.7 °API, destilação D86 T10=180°C, T50=282°C e T90=380°C.

Catalisador - catalisador típico de (FCC) contendo zeólita do tipo "Y" e catalisador específico para olefinas leves, contendo uma zeólita do tipo

- 5 **ZSM-5.** Fluido de refrigeração rápida - água para efeito de "*quench*".

A Tabela 1 apresenta um resumo dos testes e resultados obtidos.

TABELA 1

TESTE	A	B	C
<u>Condições</u>			
- Temperatura de reação °C	580	580	600
- Temperatura da fase densa °C	721	720	720
- Pressão no reator kPa	157	157	157
- Vazão da carga kg/h	65	65	60
- Vazão de água kg/h	-	13	-
- Ponto de <i>quench</i> no reator	-	1/4	-
- Vapor arraste % m/m	27	7	25
<u>Balanço em relação à carga</u>			
- GC - Gás combustível % m/m	6,9	8,7	9,3
- GLP – gás liquefeito % m/m	18,4	21,6	21,3
- Gasolina (C5-220°C) % m/m	34,4	34,0	35,5
- Coque e 220°+ % m/m	40,3	35,6	33,8
- Total % m/m	100	100	100
<u>Resultados em relação à carga</u>			
- Conversão % m/m	60,6	65,7	67,2
- C ₃ ⁼ % m/m	10,5	11,9	12,3
- C ₂ ⁼ % m/m	4,1	5,2	5,4
- C1 % m/m	1,6	2,0	2,3
- Butadienos % m/m (no gás)	0,4	0,3	0,5

Observa-se que o efeito de “*quench*” do processo da invenção vantajosamente proporcionou: aumento da conversão em 5 pontos, aumento do rendimento de propeno em 1,4 pontos ($C_3^=$, 13% m/m) e aumento do rendimento de eteno em 1,1 pontos ($C_2^=$, 27% m/m), quando comparado o teste “B” (processo da invenção) com o teste “A”, sob iguais condições de operação exceto o efeito de “*quench*”. Também se observa que para obter os mesmos rendimentos de eteno e propeno, no teste “C” (sem *quench*), pelo aumento da temperatura de reação em 20°C, ocorre o aumento do craqueamento térmico, indesejável, evidenciado pelo aumento do rendimento de metano e de butadienos tanto em relação ao teste “A” quanto em relação ao teste “B” (processo da invenção). O uso de 13kg/h (20% da vazão mássica da carga) de água de “*quench*” no teste “B” (processo da invenção) substituiu uma vazão igual de vapor de arraste, que pode ser reduzido sem prejudicar a estabilidade de escoamento do catalisador, quando comparado aos testes “A” e “C”.

EXEMPLO II

Este exemplo ilustra o craqueamento de uma carga de hidrocarbonetos de um resíduo atmosférico do refino de petróleo para a maximização de olefinas leves, variando-se a temperatura da reação e a composição de catalisador, evidenciando-se o ganho obtido com o processo da invenção (teste “J”) pela injeção do fluido de resfriamento em um ponto na metade do reator da unidade.

Carga - resíduo atmosférico (RAT), densidade 19.9 °API, e resíduo de carbono Conradson - RCC 6.5% m/m.

Catalisador – catalisador típico (Y) de (FCC) para (RAT), constituído por catalisador de equilíbrio, recuperado de uma unidade de craqueamento de resíduo, contendo 2,4 % de terras raras, 4200 mg/kg de níquel, 5500 mg/kg de vanádio (metais contaminantes do catalisador) e 120 m²/g pontos de área específica e catalisador específico contendo zeólita ZSM-5.

Fluido de refrigeração rápida - água para efeito de “*quench*”.

A Tabela 2 apresenta um resumo das condições de teste, rendimentos de produtos e principais e resultados obtidos nesta série de testes.

5

TABELA 2

TESTE	D	E	F	G	H	I	J
<u>Condições</u>							
Temperatura de reação °C	520	540	545	580	580	545	544
Catalisador	Y	Y	Y	Y	Y+Z	Y+Z	Y+Z
Vazão carga kg/h	128	128	130	130	130	130	130
Vazão de água kg/h	-	-	-	-	-	7,8	7,8
Ponto de <i>quench</i> no reator	-	-	-	-	-	Base	1/2
<u>Rendimentos em Relação à Carga</u>							
GC - Gás combustível % m/m	2,8	3,8	3,2	7,1	7,7	4,8	6,4
GLP - Gás liquefeito % m/m	9,3	11,4	10,8	19,7	22,7	17,3	17,8
Gasolina % m/m	34,9	38,0	40,6	36,6	31,6	32,9	32,7
Óleo de reciclo % m/m	17,8	18,3	18,0	14,5	15,0	16,1	16,5
Óleo diesel % m/m	26,5	19,5	17,7	11,2	12,5	20,5	17,6
Coque % m/m	8,8	9,0	9,8	10,9	10,4	8,5	9,0
Total % m/m	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
<u>Resultados em Relação à Carga</u>							
Conversão % m/m	55,7	62,3	64,3	74,3	72,5	63,4	65,9
C ₃ ⁼ % m/m	3,3	4,2	3,8	8,1	10,5	7,9	8,9
C ₂ ⁼ % m/m	0,7	1,0	0,9	2,4	3,4	2,2	3,5
C1 % m/m	0,9	1,4	1,2	2,8	2,4	1,4	1,6
Vol gas NL ³ /kg	89,3	112,0	96,9	189,2	208,7	151,9	166,5

Nos testes “D” – “G”, aumentou-se apenas a temperatura de reação, na faixa compreendida entre 520°C e 580°C, mantendo-se as demais condições do processo sem injeção do fluido de resfriamento

rápido, para evidenciar o efeito da variável temperatura sobre a - maximização de produção de olefinas leves. Observa-se o aumento da produção de propeno $C_3^=$ e, principalmente, de eteno $C_2^=$, passando respectivamente de 3,3 e 0,7 para 8,1 %m/m (145%) e 2,4 % m/m (242%)
5 em relação à carga.

Entretanto, o aumento do rendimento de metano (em 211%) e o aumento do volume específico do gás (em 112%) evidenciam a ocorrência de reações indesejáveis ao processo, conforme esperado.

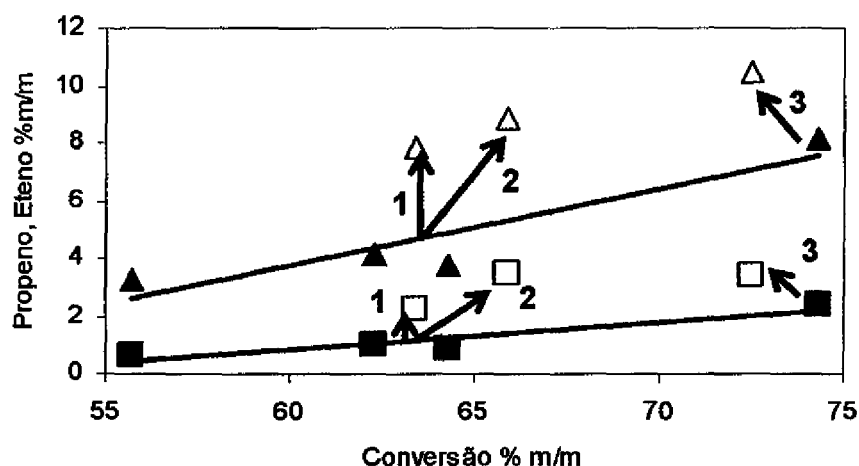
No teste “H”, em relação ao teste “G”, foi mantida a temperatura de
10 580°C, e acrescentado ao catalisador típico (Y) o catalisador específico (Z). Evidencia-se o ganho na produção de olefinas leves, $C_3^=$ e $C_2^=$, que estão associados aos maiores rendimentos de (GLP) e (GC), e menor rendimento em gasolina, conforme esperado para o efeito apenas da adição do catalisador específico.

15 A zeólita do tipo ZSM-5, sendo extremamente específica para olefinas, gerou um aumento do volume específico do gás de apenas 10%.

Nos testes, “I” e “J” foi injetada água no reator, em duas posições diferentes: antes da introdução da carga e na metade do reator (para o efeito de “*quench*” do processo da invenção). Observa-se um ganho no
20 rendimento das olefinas leves, propeno ($C_3^=$, 13%) e principalmente eteno ($C_2^=$, 59%) correspondente ao efeito de “*quench*” do teste “J” (processo da invenção).

O efeito da injeção de injeção de água na base do reator é observado no teste “I” em relação ao teste “F”, em condições
25 equivalentes de processo, onde se verifica um ganho de seletividade, mas não de conversão.

De modo a facilitar a visualização dos ganhos de seletividade e de conversão a olefinas leves, sobretudo propeno $C_3^=$ e eteno $C_2^=$, obtidos pelo processo da presente invenção, a seguir, no Gráfico 1, são
30 apresentados alguns resultados de testes da Tabela 2.

GRÁFICO 1

No Gráfico 1, observa-se facilmente o aumento da conversão em olefinas leves, propeno (▲) C_3^m e eteno (■) C_2^m gerado pelo aumento da temperatura da reação em condições de operação de um (FCC) convencional.

Também evidenciam-se os ganhos de seletividade do processo para produção de olefinas leves (seta 3), propeno (Δ) e eteno (□), quando o catalisador específico para olefinas leves é acrescentado ao catalisador típico de (FCC), comparando o teste “G” com o teste “H”. Porém, como o aditivo, zeólita do tipo ZSM-5, não tem atividade para o craqueamento de moléculas maiores, ocorre também uma pequena perda de conversão do processo de (FCC).

Por outro lado, quando o catalisador específico é utilizado e a água é injetada na base do reator (seta 1), observa-se ganho de rendimento de olefinas leves, sem haver ganho na conversão.

Vantajosamente, porém, os ganhos de conversão e de seletividade do processo da invenção podem ser observados (seta 2), quando o catalisador específico é utilizado e o efeito de “quench” é obtido pela injeção de água em um ponto na metade do reator. Comparando o teste “J” (processo da invenção) com o teste “F”, o efeito de “quench” aumentou o rendimento de propeno de 3,8 para 8,9 % m/m em relação à

carga (134%), e, um aumento ainda maior pode ser observado para o rendimento de eteno, de 0,9 para 3,5% m/m em relação à carga (289%). Ainda, vantajosamente, observa-se um incremento na conversão, de 64% para 66% m/m, com inibição da geração de coque que passou de 9,8 para 9,0% m/m.

Portanto, o processo descrito para uma (UFCC), permite ganhos de seletividade e de conversão na produção de olefinas leves, sobretudo propeno e principalmente eteno, por reações de craqueamento, inibindo as reações secundárias indesejáveis ao processo e ainda oferecendo ganhos adicionais no balanço energético da unidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para craqueamento catalítico em leito fluidizado de uma corrente de hidrocarbonetos de refino de petróleo para aumento da produção de olefinas leves, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

a) introdução de uma carga, constituída por uma corrente de hidrocarbonetos de refino de petróleo com ponto de ebulição inicial superior a 220°C em um ponto na base de um reator de (FCC) para entrar em contato com um leito de catalisador diluído, compreendendo uma mistura de zeólitas numa proporção de 10 a 90% em massa de zeólita Y e uma zeólita da família pentasil, em uma vazão mínima de vapor de arraste em uma primeira seção de reação, a uma temperatura suficiente para vaporizar totalmente a carga introduzida no reator e promover as reações de craqueamento primárias;

b) injeção de um fluido de resfriamento rápido na proporção entre 5 e 30 % da vazão mássica da carga, em pelo menos um ponto entre 1/4 e 1/2 acima do ponto de introdução da carga no reator, de modo a criar uma segunda seção de reação a temperaturas mais baixas; e

c) recuperação de produtos efluentes no topo do reator, com ganho de conversão e ganho de seletividade superior a 10% m/m para produção de propeno e eteno quando comparado ao processo sem a injeção do fluido de resfriamento rápido, estando o percentual de eteno produzido em relação ao total de olefinas leves numa faixa de 25% a 35% m/m, havendo diminuição na conversão à gasolina em detrimento da produção de olefinas leves.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a carga compreender uma corrente de óleo diesel.

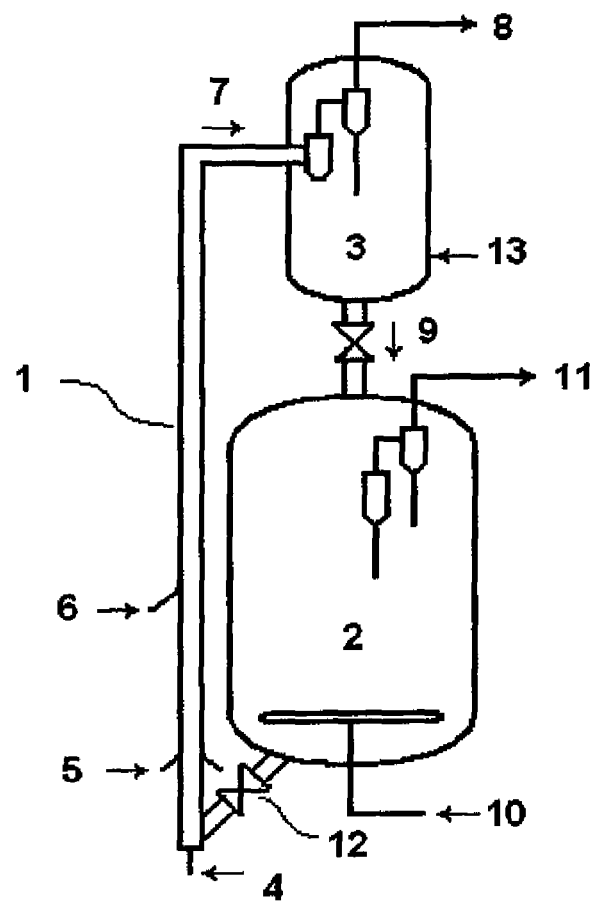
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a carga compreender uma corrente de um resíduo de destilação atmosférica de petróleo.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o fluido de resfriamento ser injetado na primeira metade do reator.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o fluido de resfriamento ser injetado na proporção entre 5 a 20 % da carga.

6. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o fluido de resfriamento rápido ser constituído por água, hidrocarbonetos com ponto de ebulição na faixa de nafta, nafta de reciclo do processo ou uma fração constituinte da carga.
7. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o fluido de resfriamento rápido ser uma mistura de água e hidrocarbonetos em quaisquer proporções.
8. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o fluido de resfriamento ser a própria carga, injetada a uma vazão inferior daquela introduzida na base do reator.
9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a primeira seção de reação corresponder a condições favoráveis às reações primárias de craqueamento catalítico de hidrocarbonetos no reator, onde as temperaturas variam entre 520 e 580°C .
10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a segunda seção de reação corresponder a condições favoráveis às reações secundárias de produção de olefinas leves e desfavoráveis às reações de craqueamento térmico, onde as temperaturas estão acima de 580°C.

Figura 1



RESUMO**PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM LEITO
FLUIDIZADO DE CORRENTES DE HIDROCARBONETOS DE
PETRÓLEO COM MAXIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE OLEFINAS
LEVES**

5

É descrito um processo de craqueamento catalítico de cargas de hidrocarbonetos de refino de petróleo que aumenta substancialmente os rendimentos de olefinas leves. O processo limita as condições extremas a uma primeira seção de reação e admite uma corrente de fluido de resfriamento, acima do ponto de injeção de carga, de modo a manter uma segunda seção de reação em condições de craqueamento que geram olefinas leves, propeno e eteno, e inibem reações indesejáveis ao processo.

10