



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

(21) **PI0617203-2 A2**

(22) Data de Depósito: 31/08/2006  
(43) Data da Publicação: 19/07/2011  
(RPI 2115)



\* B R P I 0 6 1 7 2 0 3 A 2 \*

(51) *Int.Cl.:*  
C10G 9/00 2006.01  
C10G 9/20 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO  
TÉRMICO**

(30) Prioridade Unionista: 11/10/2005 US 11/247,033

(73) Titular(es): EQUISTAR CHEMICALS, LP

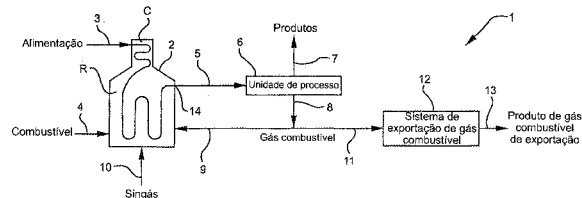
(72) Inventor(es): ROBERT S. BRIDGES, SELLAMUTHU G.  
CHELLAPPAN

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler &  
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2006034156 de 31/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/044151 de 19/04/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO TÉRMICO. A presente invenção refere-se a um método para craqueamento térmico de um material de alimentação hidrocarbonáceo usando um forno que queime passível de combustão, em que pelo menos parte do passível de combustão empregado no forno é singás.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO TÉRMICO**".

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

CAMPO DA INVENÇÃO

5                   A presente invenção refere-se ao craqueamento térmico (pirólise) de materiais hidrocarbonáceos a partir de uma pluralidade de produtos químicos individuais. Mais particularmente, esta invenção refere-se à expansão da gama de produtos de substâncias químicas individuais produzidas por uma instalação de pirólise convencional.

10    DESCRIÇÃO DA TÉCNICA ANTERIOR

                  O craqueamento térmico de hidrocarbonetos é um processo petroquímico que é amplamente usado para produzir olefinas, como etileno, propileno, butenos, butadieno, e aromáticos, como benzeno, tolueno e xilenos. Nessa instalação de produção de olefinas (instalação de craqueamento, 15 instalação de pirólise ou instalação), uma matéria-prima hidrocarbonácea, como etano, nafta, gasóleo ou outras frações de óleo bruto total, é misturada com vapor, que serve de diluente para manter as moléculas de hidrocarboneto separadas. Essa mistura, depois do preaquecimento, é submetida a craqueamento térmico de hidrocarbonetos a temperaturas elevadas 788 a 20 843 graus Celsius (1.450 a 1.550 graus Fahrenheit) em um forno de pirólise (craqueador de vapor ou craqueador).

                  O efluente de produto craqueado do forno de pirólise (forno) contém hidrocarbonetos gasosos quentes de grande variedade (de 1 a 35 átomos de carbono por molécula, ou C<sub>1</sub> a C<sub>35</sub> inclusive, tanto saturados, quanto insaturados). Esse produto contém alifáticos (alcanos e alcenos), alicíclicos (ciclanos, 25 ciclenos e ciclodienos), aromáticos e hidrogênio molecular (hidrogênio).

                  Esse produto de forno é, então, submetido a um processamento adicional para produzir, como produtos da instalação, várias correntes de produtos químicos separados e individuais, como hidrogênio, etileno, propileno, óleo combustível e gasolina de pirólise. Depois da separação dessas 30 correntes de produtos individuais do processo, o produto craqueado restante contém essencialmente hidrocarbonetos C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> e componentes de gasolina

mais pesados. Esse restante é alimentado a um desbutanizador, onde uma corrente de C<sub>4</sub> bruta é separada como parte superior, ao passo que a corrente de C<sub>5</sub> e mais pesada é removida como produto de fundo.

5 Essa corrente de C<sub>4</sub> pode conter quantidades variáveis de n-butano, isobutano, 1-buteno, 2-butenos (tanto isômeros cis, quanto trans), isobutileno, acetilenos e diolefinas, como butadieno (tanto isômeros cis, quanto trans).

Assim, uma instalação de craqueamento é composta por duas seções básicas. A primeira seção é uma unidade de craqueamento térmico que emprega pelo menos um forno que queima pelo menos um passível de combustão (combustível), para formar o produto de forno de gás craqueado. A segunda seção é uma unidade de separação que, por vários processos de fracionamento, separa as várias correntes de produtos individuais acima mencionadas do gás craqueado da primeira seção. Essas correntes de produtos individuais são os produtos finais da instalação e são exportadas da instalação para comercialização por terceiros ou usadas internamente no complexo da instalação para preparar outros produtos.

A seção de craqueamento térmico normalmente queima uma mistura de combustíveis no aquecimento dos fornos de craqueamento. Combustíveis básicos para esses fornos são o gás natural e gás combustível reciclado que foi produzido na própria instalação.

Gás combustível é um subproduto do processo de craqueamento que é retirado na seção de craqueamento térmico e é principalmente (a maior quantidade ou mais da metade) uma mistura de hidrogênio e metano.

25 A seção de separação de produtos individuais, embora fazendo as separações de correntes de produtos individuais desejadas, rotineiramente separa, além disso, pelo menos uma corrente de gás combustível que é adequada para combustão em um forno da instalação.

Até agora, uma instalação que empregasse gás natural como uma parte substancial do combustível para seus fornos reciclava essencialmente toda(s) sua(s) corrente(s) de gás combustível para o seu ou outros fornos da instalação, a fim de minimizar a quantidade de gás natural que

5 tinha de ser comprada para queimar os fonos na medida desejada. O gás combustível reciclado não era processado, por exemplo, para torná-lo aceitável a um gasoduto transportador comum, para fins de comercialização a terceiros como um produto de instalação individual, assim como o etileno, propileno e similares.

10 Gás sintético (singás) é preparado por meio de vários processos básicos e bem-conhecidos, incluindo o processo de reforma e o processo de oxidação parcial, também conhecidos como gaseificação. O processo de reforma com vapor reage hidrocarbonetos com vapor, na presença de um catalisador de níquel, para produzir uma mistura em equilíbrio de monóxido de carbono e hidrogênio. Ao mesmo tempo, a reação de deslocamento de água e gás reage monóxido de carbono com água para produzir dióxido de carbono e hidrogênio. O produto final é, portanto, uma mistura de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio, com quantidades residuais de metano. A alimentação de hidrocarboneto para o processo de reforma com vapor normalmente é gás natural, mas pode incluir alimentações de hidrocarbonetos tão pesadas quanto nafta. Para matérias-primas gasosas naturais, a razão de hidrogênio/óxido de carbono é tipicamente de 3,5 para 1.

20 O processo de oxidação parcial reage carbono com oxigênio e vapor, em uma atmosfera redutora, para produzir uma mistura de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio. Dependendo da fonte de carbono de alimentação usada na reação de reforma e do esquema de processamento específico, a razão de hidrogênio/óxido de carbono ( $H_2/CO_x$ ) no singás variará amplamente, dependendo da razão de oxigênio para carbono e da razão de água para carbono na alimentação do reator. Outros fatores incluem a razão de hidrogênio para carbono na matéria-prima carbonácea, assim como a pressão e temperaturas de operação. As matérias-primas podem variar de metano a coque de petróleo ou carvão a materiais hidrocarbonáceos de ocorrência natural ou produtos de refugo. Esse processo de oxidação parcial também é chamado de gaseificação ou, mais especificamente, de gaseificação de carvão, quando o carvão é a alimentação.

30 O singás é combustível. Atualmente, o singás é submetido à

combustão ou de outra forma queimado apenas em instalações de Ciclo Combinado de Gaseificação Integrada (IGCC). O singás não pode substituir o gás natural, por exemplo, em tubulações transportadoras de gás natural comuns convencionais, por causa de seu elevado teor de hidrogênio e monóxido de carbono e, conseqüentemente, baixo valor de aquecimento em base volumétrica, quilocalorias/metro cúbico de gás (Btu/pé cúbico). O singás também é empregado para produzir substâncias químicas conforme explicado mais abaixo, mas esses processos de forma alguma envolvem a combustão de singás.

10 Embora instalações IGCC possam empregar como sua principal matéria-prima inúmeros materiais hidrocarbonáceos, como carvão, óleo, coque, resíduos de refinaria, biomassa e certos materiais de refugo (municipais, perigosos e outros), elas encontram suas raízes na evolução da gaseificação de carvão. A descrição do IGCC será, daqui por diante, para fins de clareza, dirigida ao carvão, mas isso não exclui as outras matérias-primas  
15 acima mencionadas.

A gaseificação de carvão para produzir um combustível comercial está atingindo 200 anos de idade nos Estados Unidos, a primeira aplicação tendo começado em 1816 em Baltimore para fornecer luz àquela cidade.  
20 Estima-se que, por volta de 1920, o gás de carvão servia 46 milhões de pessoas. O uso do gás de carvão declinou nas décadas de 30 e 40 com o aumento da disponibilidade do gás natural do Texas e da Louisiana, mas, nas décadas de 30 e 40, a Alemanha desenvolveu processos para a produção de gasolina, diesel e outros combustíveis líquidos a partir de carvão. Com  
25 relação a isso, desenvolveu-se o processo de Fisher-Tropsch (F-T), que ainda é empregado com singás atualmente. O F-T é uma reação catalítica que produz hidrocarbonetos de cadeia mais longa (combustíveis sintéticos) a partir de singás.

O interesse na produção de combustíveis sintéticos foi estimulado pela crise energética da década de 70, o que, por fim, levou ao processo IGCC. Esse processo envolve uma conversão química endotérmica (oxidação parcial) da alimentação, como carvão, em singás. A conversão é reali-

zada em um gaseificador que emprega uma quantidade máxima de carbono, uma elevada temperatura, uma quantidade mínima de oxigênio e água. O singás bruto formado no gaseificador é, então, limpo por remoção de partículas e contaminantes químicos, como sulfeto de hidrogênio, sulfeto de carbono, amônia e cloretos. O singás limpo é alimentado a uma turbina de combustão que aciona um gerador elétrico para produzir eletricidade para alimentar as linhas de transmissão.

Gás de exaustão quentes do gerador de turbina de combustão mais o calor do processo do próprio gaseificador são enviados para um gerador de vapor de recuperação de calor perdido, que aciona uma turbina de vapor/gerador elétrico para produzir mais eletricidade para as linhas de transmissão. A combinação do gerador de turbina de combustão e do gerador de turbina de vapor com a recuperação de calor intermediária e geração de vapor é chamada de "ciclo combinado" e é o "CC" no IGCC.

Assim, a tecnologia IGCC é a integração de gaseificação de carbono com ciclo combinado, e essa combinação melhora significativamente a eficiência da utilização de alimentações hidrocarbonáceas, conforme acima exposto para fins de geração de eletricidade, com concomitante baixa formação de poluentes.

A tecnologia IGCC está agora provada e bem-estabelecida. Foi demonstrada com carvão em uma escala comercial durante até dez anos em dois locais nos Estados Unidos e dois na Europa. Embora essas instalações de IGCC fossem originalmente instalações de demonstração, estão agora em operação comercial regular.

Conforme já mencionado, singás limpo de uma instalação de IGCC pode ser queimado em um contexto de turbina de gás. Alternativamente, o singás pode ser empregado na produção de substâncias químicas, como hidrogênio, monóxido de carbono, fertilizantes, metanol, etanol e outras substâncias químicas industriais; ou no processamento F-T para produzir nafta, combustível diesel, combustível de aviação e cera; ou para produzir gás natural sintético.

Entretanto, nenhum desses usos alternativos para o singás en-

volve a combustão do singás, as instalações de IGCC sendo a única tecnologia atual que pode empregar singás como um passível de combustão.

O singás tem tipicamente uma razão molar de  $H_2$  CO de cerca de 0,4/1 a cerca de 0,7/1. Tem um valor de aquecimento de apenas cerca de 2.447 a cerca de 2.635 quilocalorias por metro cúbico ( $kcal/m^3$ ) (260 a 280 Btu/pé cúbico (Btu/SCF)), em comparação com cerca de 8.940 a cerca de 10.351  $kcal/m^3$  (950 a 1.100 Btu/SCF) para o gás natural. O singás, consequentemente, não chega nem perto das especificações de valor de quilocalorias (Btu) para tubulações transportadoras de gás natural comuns. Portanto, o singás não é um simples substituto como passível de combustão, particularmente de gás natural. Por exemplo, em uma turbina que queime gás natural, o gás combustível é apenas cerca de dois por cento do fluxo de gás total, e o restante é ar para fins de diluição e combustão. Por outro lado, se o singás e o diluente requerido tiverem de substituir gás natural nessa aplicação, ele representaria de quatorze e dezesseis por cento do fluxo de gás total, um aumento muito considerável no fluxo de massa que os operadores de turbinas têm de seriamente levar em consideração. Outro exemplo são combustores de baixo  $NO_x$  seco. Esses combustores não podem usar singás como um passível de combustão, por causa de seu elevado teor de hidrogênio, que confere ao singás uma elevada velocidade de chama, que pode iniciar uma retrochama e causar falha do combustor. O singás também pode afetar de maneira adversa a distribuição de fluxo térmico entre as seções radiante e de convecção de um forno.

Portanto, seria desejável encontrar outros usos para singás como passível de combustão. Esta invenção faz exatamente isso na área de craqueamento térmico, e o faz com resultados adicionais surpreendentes.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com esta invenção, o singás é empregado como um combustível possível de combustão para um forno de pirólise.

A aplicação desta invenção inclui, mas não se limita a, fornos que até agora operavam com gás natural como pelo menos parte de seu passível de combustão.

Assim, esta invenção proporciona a substituição de combustíveis de queima onerosos de uma instalação de craqueamento.

Porém, isso não é tudo. De acordo com esta invenção, determinou-se, surpreendentemente, que, com o emprego de singás como um passível de combustão em um forno de craqueamento, a quantidade de gás combustível formada no forno e separada na seção de separação de produtos individuais da instalação, a jusante do forno, permite que o gás combustível seja removido da instalação e, com um processamento adicional mínimo, seja exportado da instalação como um produto líquido novo da instalação. Isso contrasta com a prática da técnica anterior de reciclagem de todo o gás combustível dentro da instalação ou com outros fornos de instalações de craqueamento.

Assim, esta invenção não apenas apresenta um novo uso para singás como um passível de combustão em instalação de craqueamento, mas, além disso, acrescenta uma nova corrente de produto individual à gama de produtos químicos acabados individuais anteriormente produzidos e exportados por uma instalação de craqueamento.

Portanto, com esta invenção, o número de produtos finais produzidos por uma instalação de craqueamento convencional é surpreendentemente aumentado por meio de uma alteração na composição do passível de combustão do forno.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 mostra um fluxograma para uma instalação de craqueamento convencional.

A figura 2 mostra um fluxograma para a instalação da figura 1 empregando uma modalidade desta invenção.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A figura 1 mostra uma instalação de craqueamento convencional 1, cuja primeira seção é composta por pelo menos um forno de craqueamento 2. A alimentação hidrocarbonácea 3 é alimentada à seção de aquecimento por convecção C do forno 2 para ser preaquecida e, então, à seção de aquecimento radiante R do forno 2 para ser termicamente craqueada. O

passível de combustão 4 é suprido de fora da instalação 1 para o forno 2, como pelo menos parte da fonte de calor primário para essas funções de preaquecimento e craqueamento. O produto gasoso craqueado do forno 2 é enviado pela linha 5 para a segunda seção 6 da instalação 1 para processar a separação do gás craqueado 5 das várias correntes de substâncias químicas individuais, por exemplo, etileno, propileno e outros, que são os produtos finais da instalação 1, e que são exportados da instalação 1 como um produto acabado para venda ou uso em outro lugar. Para fins de simplicidade, essas várias correntes de produtos individuais da instalação são coletivamente mostradas como corrente 7. O gás combustível formado na instalação 1 é separado e coletado na seção 6 e devolvido em sua inteireza ao forno 2 por meio da linha 8. Esse gás combustível de instalação 8 é usado em quantidades significativas para combustão, em combinação com combustível 4 suprido externamente, no forno 2, para completar a fonte de calor primária para as funções de preaquecimento e craqueamento acima.

Hidrogênio molecular (hidrogênio) e metano podem ou não estar inicialmente presentes na alimentação 3, mas cada um é formado durante o processo de craqueamento no forno 2, e quantidades significativas de cada um estão presentes no gás craqueado 5. Enquanto o gás 5 é processado na segunda seção 6 para separação dos produtos individuais 7 da instalação, também se formam várias correntes de hidrogênio, metano ou uma mistura de hidrogênio e metano. Embora se possa separar hidrogênio de alta pureza como um produto acabado individual da instalação, muitas de, se não todas, essas correntes de hidrogênio, metano e suas misturas são finalmente coletadas no tambor de coleta de gás combustível (não mostrado) da seção 6. Desse tambor de coleta, o gás combustível de instalação assim formado é reciclado por meio das linhas 8 e 9 para um ou mais fornos 2, para uso como parte de seu passível de combustão para reduzir a demanda de combustível 4 suprido externamente.

A seção de processamento de gás craqueado 6 emprega inúmeras etapas de fracionamento para causar a formação dos vários produtos individuais 7 e do gás combustível de instalação 8. Em uma instalação típica,

empregam-se primeiro etapas de resfriamento brusco do gás 5 para separar óleo combustível líquido e gasolina de pirólise do gás 5, após o que o gás 5 é submetido à compressão para separar hidrocarbonetos de cinco átomos de carbono ( $C_5$ ) e mais pesados. Depois disso, o gás 5 é processado em

5 uma unidade de refrigeração e exposto a temperaturas tão baixas quanto  $-166^\circ\text{C}$  ( $-267^\circ\text{F}$ ), para separar uma corrente de hidrogênio de alta pureza individual e, depois da separação do hidrogênio, a uma coluna de fracionamento térmico conhecida como desmetanizador para separar o metano do gás craqueado. Depois do desmetanizador, o gás é passado por inúmeras

10 colunas de fracionamento térmico separadas, para a separação de outras correntes de produto individuais, como um desetanizador, seguido por um divisor de etano/etileno, um despropanizador, seguido por um divisor de propano/propileno, e um destubанизador para formar uma corrente de  $C_4$ . Nesse processo, formam-se inúmeras correntes contendo hidrogênio, metano ou

15 ambos. Mesmo quando uma corrente de hidrogênio puro é exportada pela instalação 1 como uma corrente de produto individual 7, outras correntes de hidrogênio que sejam menos puras são separadas e enviadas para o tambor de gás combustível, juntamente com outras correntes de metano e correntes contendo tanto hidrogênio, quando metano. Assim, o tambor de gás combustí-

20 tível é a fonte de gás combustível de instalação 8 da instalação 1.

O gás combustível de instalação 8 é, portanto, principalmente uma mistura amplamente variável de hidrogênio e metano, mas, em geral, contém de cerca de 70 a cerca de 95 por cento em mol de metano e menos de cerca de 2% em mol de etano e/ou etileno, como restante sendo essencialmente hidrogênio, todos os % em mol baseados nos mols totais dessa mistura. Esse gás combustível de instalação bruto 8, em oposição ao produto de

25 gás combustível individual acabado desta invenção (elemento 13 da figura 2), tem um valor de aquecimento de menos de  $8.940 \text{ kcal/m}^3$  ( $950 \text{ Btu/SCF}$ ) e está a uma baixa pressão, por exemplo, de cerca de 2 a 4 bar (30 a 60

30 psig). Assim, está a uma pressão menor que a requerida para exportação da instalação 1, por exemplo, por meio de um gasoduto transportador comum convencional. Seu ponto de orvalho e o teor de água normalmente atendem

às especificações de um produto que seria exportável pela instalação 1. Também normalmente tem um teor de enxofre muito baixo, o enxofre tendo sido anteriormente removido durante o processamento na seção 6. Assim, foi reconhecido por esta invenção que o enriquecimento do gás combustível de instalação 8 em um produto comercializável é tecnicamente possível de maneira econômica.

A figura 2 mostra a instalação 1 modificada de acordo com esta invenção, pelo fato de que (A) o singás 10 é suprido ao forno 2 como um passível de combustão primário (significativo) para suplementar ou, de outra forma, substituir todos ou parte dos combustíveis de queima de forno 4 e/ou 9, e (B) pelo menos parte do gás combustível de instalação 8 é removida por meio da linha 11 para um sistema de processamento de exportação de gás combustível 12, para produzir um produto de gás combustível acabado 13 adequado para venda ou outra exportação pela instalação 1, como um produto individual adicional dessa instalação.

O singás 10 é qualquer produto do processo de gaseificação acima descrito e pode conter de cerca de 50 a cerca de 65% em mol de monóxido de carbono, de cerca de 25 a cerca de 35% em mol de hidrogênio, de cerca de 1 a cerca de 15% em mol de dióxido de carbono, de cerca de 1 a cerca de 5% em mol de nitrogênio e menos de cerca de 2% em mol de metano, todos os % em mol baseados nos mols totais do singás 10. O singás 10, de acordo com esta invenção, pode ser ajustado para que sua composição melhor atenda às exigências de combustão dos queimadores no forno 2. Por exemplo, um gás de diluição, como vapor, gás queimado, nitrogênio ou outro gás inerte, pode ser adicionado para alterar as características de combustão, por exemplo, a temperatura da chama, tanto do singás 10, quanto da combinação combustível final que é formada com a mistura de combustível 4 e singás 10. É essa combinação combustível final que é realmente queimada no forno 2.

Na figura 2, toda ou qualquer parte da corrente de gás combustível de instalação 8 pode ser enviada para a unidade de exportação 12 por meio da linha 11, o restante, se houver, sendo reciclado por meio da linha 9

de volta para o forno 2, para misturação com o combustível 4 e combustão no forno 2. O gás combustível na linha 9 pode, caso desejado, ser diluído com vapor, gás queimado, nitrogênio ou outro gás inerte, para reduzir o valor de quilocalorias (Btu) do gás 9 e abrir sua faixa de operação com relação à quantidade dessa corrente que pode ser queimada no forno 2.

A unidade de processamento 12 recebe a corrente de gás combustível de instalação bruto 11 e a modifica em um produto de corrente de gás combustível acabado individual 13, que é adequado para exportação para comercialização e outros usos fora da instalação 1. Isso contrasta com a combustão completa da corrente de reciclagem de gás combustível de instalação bruto 9.

Na unidade 12, a corrente 11 é processada para fazer com que atenda a quaisquer especificações que sejam requeridas para a disposição de exportação desejada. Por exemplo, se a corrente 11 tiver de ser exportada por meio de um gasoduto transportador comum, é processada na unidade 12 até atender às especificações apresentadas pelo operador particular, isto é, para receber o produto 13, por exemplo, um operador de gasoduto. Para esse exemplo de gasoduto, a corrente 11 será pressurizada, na unidade 12, à faixa requerida para o operador de gasoduto, por exemplo, pelo menos cerca de 27 bar (400 psig) e freqüentemente de cerca de 27 a 69 bar (400 a 1.000 psig). Além disso, o teor de quilocalorias (Btu) da corrente 11 pode ser, mas não necessariamente em todos os casos, alterado pela remoção de parte de seu teor de hidrogênio e/ou adição de pelo menos um componente intensificador de quilocalorias (Btu), como etano, para completar o baixo teor de quilocalorias (Btu) do hidrogênio que permanece na corrente 13. Geralmente, a especificamente de valor de quilocalorias (Btu) para a corrente de produto 13 para fins de tubulações será de cerca de 8.469 a cerca de 10.351 kcal/m<sup>3</sup> (900 a 1.100 Btu/SCF). Normalmente, a corrente 11 não requer nenhum processamento de dessulfuração para atender às exigências de exportação, gasoduto ou outras.

O processamento da corrente 11 para produzir uma corrente de produto de instalação individual 13 adequada para exportação pela instalação

1 para um gasoduto é uma forma comum de processamento para a unidade 12, mas não a única forma. De acordo com esta invenção, a unidade 12 pode ser empregada para processar a corrente 11 para atender a qualquer exigência de exportação da corrente 13. O tipo particular de processamento realizado na unidade 12 dependerá, conseqüentemente, da forma desejada de exportação, isto é, se para um gasoduto, armazenamento fixo, transporte ferroviário, transporte marítimo e similares. Uma vez sabida a forma de exportação desejada, está dentro dos conhecimentos da técnica determinar o esquema de processamento preciso a ser empregado na unidade 12, e mais detalhes com relação a isso não são necessários para informar a técnica.

Assim, o produto de instalação final individual 13 terá uma composição que varia amplamente, dependendo da forma de exportação desejada para essa corrente. Geralmente, a composição conterà pelo menos 80% em mol de metano e menos de cerca de 2% em mol de etano e/ou etileno, com o restante sendo essencialmente hidrogênio, todos os % em mol baseados nos mols totais do produto individual 13.

Assim, de acordo com esta invenção e seu uso de singás como um combustível de forno, produz-se uma gás combustível adicional 11 suficiente para permitir o processamento do gás combustível por meio da unidade 12, para criar um produto de instalação 13 individual adicional e separadamente comercializável. Dessa maneira, a instalação de craqueamento convencional 1 da figura 1 é expandida em sua gama de produtos comercializáveis pela adição do produto 13.

#### EXEMPLO

Realiza-se um processo de craqueamento conforme mostrado na figura 2, em que a alimentação 3 é composta por nafta, e a taxa de queima total para o forno 2 é de 15.750 milhões de kcal/hora (250 milhões de But/hora).

Uma combinação de combustível de gás natural externamente suprido 4, gás combustível de instalação reciclado 9 e singás 10 é usada para queimar os queimadores (não mostrados) no forno 2 a cerca de 788°C (1.450°F). Os combustíveis 4, 9 e 10 são combinados em uma única mistura

combustível antes de serem queimados nos queimadores do forno 2. Essa combinação de combustíveis de queima é composta por uma mistura de cerca de 6% em mol de gás natural 4, cerca de 6% em mol de gás combustível de instalação reciclado 9 e cerca de 88% em mol de singás 10, todos os % em mol baseados nos mols totais da mistura de combustíveis 4, 9 e 10. Os 88% em mol de combustível singás 10, quando adicionado aos combustíveis 4 e 9, são suficientes para reduzir em cerca de 50 por cento os % em mol de combustível de gás natural 4 requeridos para queimar no forno 2 a cerca de 788°C (1.450°F), na configuração de instalação da figura 1, em que não se emprega nenhum singás como passível de combustão. Essa quantidade de combustível singás 10 adicionado, além disso, garante a exportação, como corrente de produto 13, de 80% em mol do gás combustível 8 total formado na instalação 1, os 20% em mol restantes sendo reciclados para o forno 2 por meio da linha 9.

O combustível de gás natural 4 tem uma composição de cerca de 95% em mol de metano e cerca de 2,5% em mol de etano, como restante sendo uma mistura de propano, dióxido de carbono e nitrogênio, todos os % em mol baseados nos mols totais de combustível 4.

O combustível de singás 10 tem uma composição de cerca de 60% em mol de monóxido de carbono, cerca de 30% em mol de hidrogênio, cerca de 7% em mol de dióxido de carbono, cerca de 2% em mol de nitrogênio e cerca de 1% em mol de metano, todos os % em mol baseados nos mols totais de corrente de singás 10.

O forno 2 é operado para proporcionar uma temperatura na saída da serpentina radiante 14 de cerca de 788°C (1.450°F), causando, dessa forma, o craqueamento térmico da alimentação de nafta na seção radiante R do forno. O gás craqueado 5 é removido do forno a cerca de 788°C (1.450°F), e resfriado bruscamente para separar correntes líquidas de óleo combustível e gasolina de pirólise. O restante do gás craqueado não resfriado e ainda gasoso é enviado para a unidade de processo 6.

Na unidade 6, as correntes de etileno e propileno individuais são removidas do gás craqueado e exportadas da instalação 1 para terceiros

comprados. Uma corrente de composto  $C_5$  e mais pesado e uma corrente separada contendo compostos  $C_4$  também são ambas separadas do gás craqueado e exportadas da instalação 1.

5 Várias correntes de metano e hidrogênio, isoladamente e em mistura, são separadas do gás craqueado 5 e enviadas para o tambor de gás combustível da unidade 6 para misturação, para formar gás combustível de instalação 8.

10 O gás combustível de instalação 8 e as correntes de gás combustível 9 e 11 têm, cada uma, uma composição de cerca de 90% em mol de metano, cerca de 0,5% em mol de etano, cerca de 0,5% em mol de etileno e cerca de 9% em mol de hidrogênio, todos os % em mol baseados nos mols totais desse gás combustível. As correntes de gás combustível 8, 9 e 11 têm, cada uma, um valor de aquecimento de cerca de  $8.987 \text{ kcal/m}^3$  ( $955 \text{ Btu/SCF}$ ) e estão, cada uma, a uma pressão de cerca de 3,5 bar (50 psig).

15 O gás combustível 8 é removido do tambor de combustível da unidade 6, e cerca de 20% em mol do total são reciclados por meio da linha 9 para o forno, para uso como passível de combustão de forno, ao passo que os 80% em mol restantes são enviados, por meio da linha 11, para a unidade 12.

20 Na unidade 12, o gás combustível de instalação 11 é comprimido a uma pressão de especificação de gasoduto de cerca de 34,5 bar (500 psig). Como o valor de aquecimento para o gás combustível 11 já atende às exigências de gasoduto de  $8.940 \text{ kcal/m}^3$  ( $950 \text{ Btu/SCF}$ ), nenhum metano adicional ou outros intensificadores de quilocalorias são necessários para elevar o valor de aquecimento da corrente 11 para atender às especificações de gasoduto.

30 A corrente de produto de gás combustível 13 é composta por cerca de 90% em mol de metano, cerca de 0,5% em mol de etano, cerca de 0,5% em mol de etileno e cerca de 9% em mol de hidrogênio, todos os % em mol baseados nos mols totais da corrente 13, e é exportada como um produto individual adicional da planta 1 para um terceiro comprador que opere um gasoduto transportador comum.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para o craqueamento térmico de pelo menos um material hidrocarbonáceo, em que se emprega um forno de queima de combustível passível de combustão, e em que se forma gás combustível de instalação, o dito processo produzindo pelo menos um produto individual para exportação pelo dito processo, o aperfeiçoamento compreendendo o emprego de singás como pelo menos parte do dito combustível passível de combustão.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que pelo menos parte do dito gás combustível de instalação é recuperada do dito processo e é adicionalmente processada para produzir um produto de gás combustível individual para exportação pelo dito processo, além do dito pelo menos um produto individual.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito forno queima, pelo menos em parte, pelo menos um dentre gás natural e gás combustível de instalação, e o dito singás é empregado como um passível de combustão no forno em lugar de pelo menos parte do pelo menos dentre os ditos gás natural e gás combustível de instalação.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito singás contém, em grande quantidade, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, em que o dito singás contém de cerca de 50 a cerca de 65% em mol de monóxido de carbono, de cerca de 25 a cerca de 35% em mol de hidrogênio, de cerca de 1 a cerca de 15% em mol de dióxido de carbono, de cerca de 1 a cerca de 5% em mol de nitrogênio e menos de cerca de 2% em mol de metano, todos os % em mol baseados nos mols totais do dito singás.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito gás combustível de instalação formado no dito processo contém metano em maior quantidade e hidrogênio em menor quantidade.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, em que o dito metano está presente em uma quantidade de cerca de 70 a cerca de 95% em

mol, o dito hidrogênio está presente em uma quantidade de cerca de 3 a cerca de 28% em mol, com o restante sendo essencialmente uma mistura de etano e etileno.

5 8. Método, de acordo com a reivindicação 2, em que o dito produto de gás combustível individual para exportação pelo dito processo contém pelo menos cerca de 80% em mol de metano e pelo menos cerca de 3% em mol de hidrogênio, com o restante sendo essencialmente uma mistura de etano e etileno.

10 9. Método, de acordo com a reivindicação 2, em que o dito gás combustível de instalação é processado para atender a especificações de gasoduto para transporte no dito gasoduto.

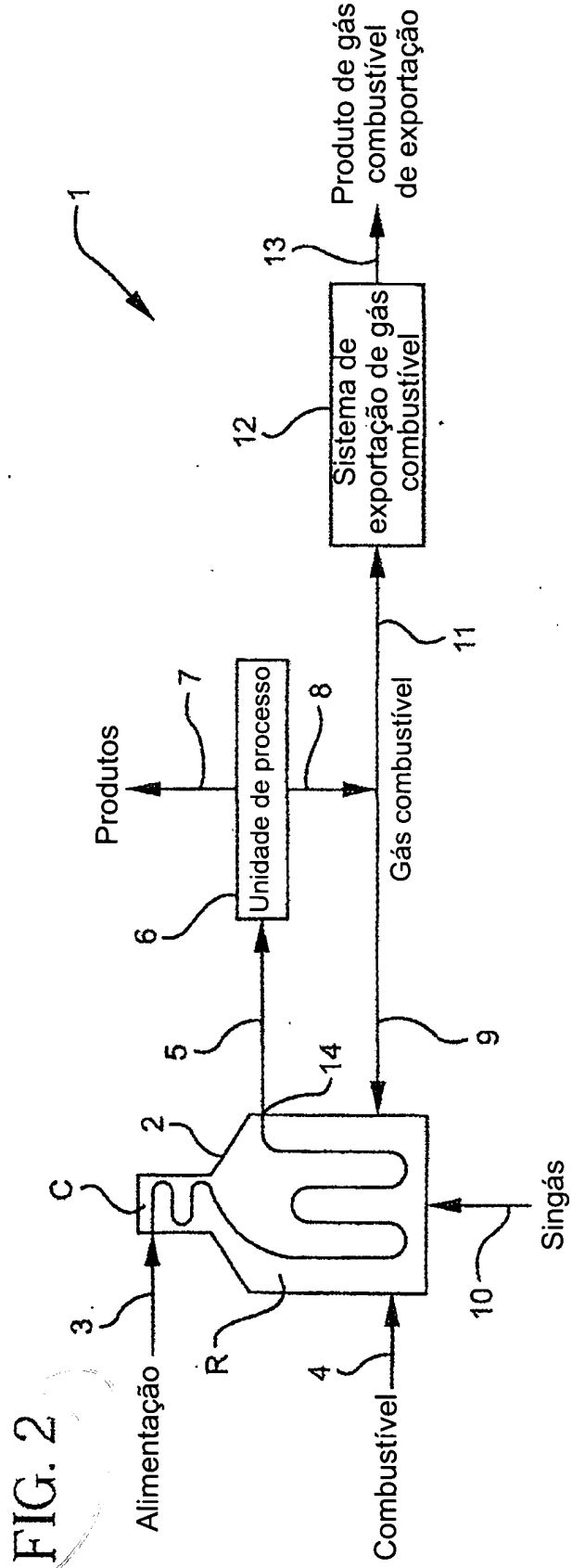
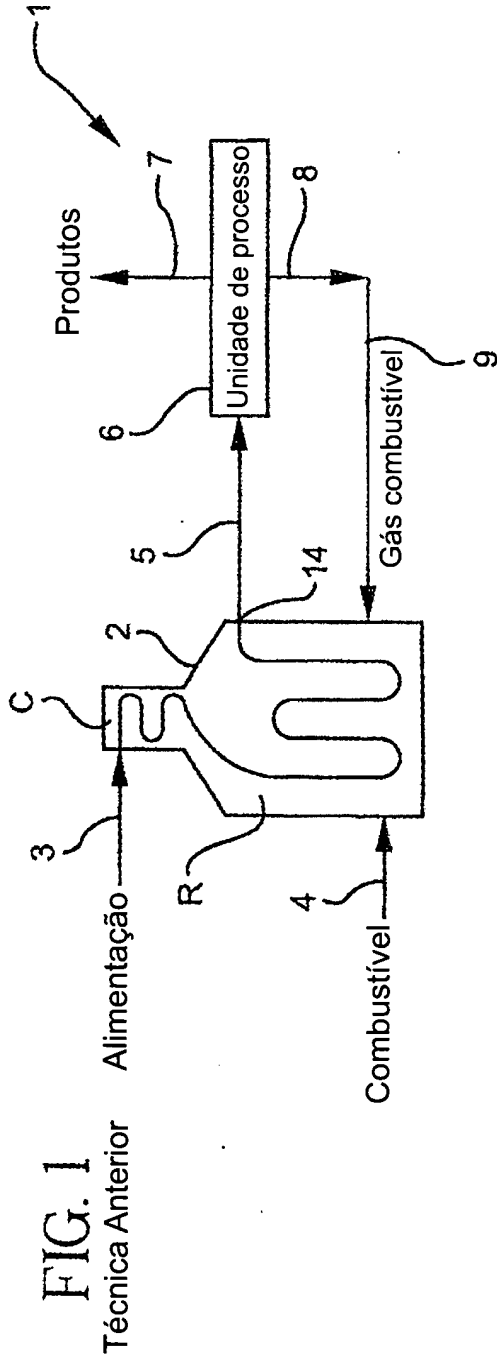
15 10. Método, de acordo com a reivindicação 9, em que o dito produto de gás combustível individual tem um teor de quilocalorias de pelo menos cerca de 8.940 kcal/m<sup>3</sup> (950 Btu/SCF) e está a uma pressão de pelo menos cerca de 27 bar (400 psig).

20 11. Método, de acordo com a reivindicação 2, em que o dito processamento adicional para produzir o dito produto de gás combustível individual para exportação pelo dito processo inclui pelo menos um dentre remoção de hidrogênio e adição de pelo menos um componente intensificador de quilocalorias (BTU).

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, em que o dito componente intensificador de quilocalorias (BTU) é metano.

25 13. Método, de acordo com a reivindicação 11, em que o dito processamento adicional para produzir o dito produto de gás combustível individual para exportação pelo dito processo exclui a dessulfuração do dito gás combustível.

14. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito gás é diluído com pelo menos um gás para alterar a temperatura de chama do dito passível de combustão.



PI 0617203-2

## RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA CRAQUEAMENTO TÉRMICO"**.

A presente invenção refere-se a um método para craqueamento térmico de um material de alimentação hidrocarbonáceo usando um forno que queime passível de combustão, em que pelo menos parte do passível de combustão empregado no forno é singás.