

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

(21) **PI 0712890-8 A2**

(22) Data de Depósito: 12/07/2007
(43) Data da Publicação: 09/10/2012
(RPI 2179)



(51) *Int.Cl.:*
C01B 3/36
C10J 3/00

(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR UMA MISTURA DE HIDROGÊNIO E MONÓXIDO DE CARBONO

(30) Prioridade Unionista: 14/07/2006 EP 06117198.9

(73) Titular(es): Shell Internationale Research Maatschappij B. V.

(72) Inventor(es): Johannes Cornelis De Jong

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007057136 de 12/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/006869de 17/01/2008

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAR UMA MISTURA DE HIDROGÊNIO E MONÓXIDO DE CARBONO. A invenção é direcionada a um processo para preparar uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono realizando uma oxidação parcial em uma alimentação de hidrocarbonetos utilizando um queimador de diversos orifícios dotados de um arranjo de passagens separadas, no qual os hidrocarbonetos escoam através de uma passagem do queimador, um gás oxidante escoam através de uma passagem separada do queimador e no qual a passagem para a alimentação de hidrocarbonetos e a passagem para gás oxidante são separadas por uma passagem através da qual um gás moderador escoam e no qual a velocidade de saída do gás moderador é maior do que a velocidade de saída do gás oxidante.

“PROCESSO PARA PREPARAR UMA MISTURA DE HIDROGÊNIO E MONÓXIDO DE CARBONO”

A invenção é relativa a um processo para a fabricação de gás de síntese por meio de oxidação parcial de um combustível líquido que contém hidrocarbonetos utilizando um queimador de diversos orifícios.

Tal processo está descrito na EP-A-759886. Esta publicação descreve um processo para oxidação parcial de um líquido, combustível que contém hidrocarboneto, tal como resíduo de petróleo, no qual um gás que contém oxigênio que é aplicado como um oxidante, e um líquido, combustível que contém hidrocarbonetos, são fornecidos para uma zona de gaseificação através de um queimador de diversos orifícios (co-anelar) que compreende um arranjo concêntrico de n passagens ou canais coaxiais com o eixo longitudinal de dito queimador, no qual n é um inteiro maior do que 3, e no qual de maneira auto-térmica, uma corrente gasosa que contém gás de síntese é produzida sob condições apropriadas.

No processo da EP-A-759886 um gás que contém oxigênio aplicado como oxidante, um líquido combustível que contém hidrocarbonetos e um gás moderador são fornecidos para canais separados de um queimador de diversos orifícios (co-anelar) que tem seis passagens. O combustível é passado através da passagem 4, no qual a passagem 1 é a passagem a mais interna, a uma velocidade entre 8 e 12 m/s. O gás que contém oxigênio é passado através da passagem 1 a uma velocidade de 30-40 m/s e através das passagens 2 e 6 a uma velocidade entre 80-120 m/s. O gás moderador é passado através das passagens 3 e 5 a uma velocidade entre 25-35 m/s.

Embora o processo da EP-A-759886 seja direcionado para melhorar a vida útil do queimador levantando a chama a partir da frente do queimador para evitar este dano ao queimador, espaço para melhoramento está presente. Foi descoberto que quando tal processo do estado da técnica é utilizado, uma operação de queimador prolongada é possível. Contudo, em

alguns casos, por exemplo, quando se deseja operar o queimador a uma pressão de saída mais elevada, ou quando processando alimentações de hidrocarbonetos viscosos ou alimentação de hidrocarboneto líquido pesado que tem um teor elevado de componentes voláteis, dano ao queimador ainda
5 ocorre e uma vida útil mais curta do queimador é experimentada. Alimentações de hidrocarbonetos viscosos requerem temperaturas de alimentação mais elevadas para serem capazes de suprir a alimentação através dos canais de alimentação para o queimador. Devido à temperatura mais elevada resultante pré-ignição da alimentação pode ocorrer próximo aos bicos
10 do queimador resultando em retração do deslocamento.

É assim um objetivo da presente invenção fornecer um processo no qual dano ao queimador é evitado ainda mais.

Este objetivo é alcançado com o processo a seguir.

Processo para preparar uma mistura de hidrogênio e monóxido
15 de carbono realizando uma oxidação parcial em uma alimentação de hidrocarbonetos que utiliza um queimador de diversos orifícios dotado de um arranjo de passagens separadas, no qual os hidrocarbonetos escoam através de uma passagem do queimador, um gás oxidante escoam através de uma
passagem separada do queimador, e no qual a passagem para a alimentação de
20 hidrocarbonetos e a passagem para gás oxidante são separadas por uma passagem através da qual um gás moderador escoam, e no qual a velocidade de saída do gás moderador é maior do que a velocidade de saída do gás oxidante.

Requerentes descobriram que realizando o processo de acordo com a invenção, vida útil substancialmente melhorada é observada quando
25 comparada a queimadores que operam sob as condições do processo do estado da arte. Além disto, menos flutuações de temperatura são observadas no reator ao realizar o processo da invenção. Isto é uma indicação que menos mudanças no modo de chama estão presentes. Mudanças freqüentes nos modos de chama são indicativos para uma operação na qual dano ao

queimador pode ocorrer.

Sem desejar estar limitado à teoria a seguir, porém os Requerentes acreditam que a operação mais estável e menos danosa do queimador resulta ao utilizar um gás moderador que tem uma velocidade elevada como um meio separado entre o gás oxidante e a alimentação de hidrocarboneto. O gás moderador irá quebrar a alimentação de hidrocarbonetos e atuar como um moderador, de tal modo que reações na zona de circulação nos bicos do queimador são evitadas. O resultado será que as gotículas de hidrocarbonetos irão apenas entrar em contato com o gás oxidante a alguma distância da superfície do queimador. Acredita-se que isto irá resultar em menos dano ao queimador, por exemplo, retração do bico do queimador. A invenção e suas configurações preferenciais serão ainda descritas abaixo.

No processo ilustrado da WO-A-9532148 a alimentação de hidrocarboneto é quebrada pelo gás oxidante que tem uma alta velocidade. Uma vantagem da presente invenção é que a quebra da alimentação de hidrocarboneto líquido para pequenas gotículas é mais efetiva devido ao fato que a corrente de gás, isto é, o gás moderador no caso da presente invenção que tem a velocidade elevada, sai do queimador em uma passagem adjacente à passagem a partir da qual a alimentação de hidrocarbonetos sai de dito queimador.

Uma outra vantagem do presente processo é que o processo é mais flexível no caso de as propriedades da alimentação de hidrocarbonetos mudarem durante operação, ou quando o operador do processo deseja influenciar a velocidade de combustão. Por exemplo, se for desejada uma melhor quebra da alimentação de hidrocarbonetos um simples aumento na velocidade do gás moderador deveria ser suficiente. Como explicado acima, a velocidade relativa da alimentação de hidrocarbonetos e do gás moderador é relevante para a realização da presente invenção. Preferivelmente a

velocidade de saída do gás moderador é no mínimo cinco vezes a velocidade da alimentação de hidrocarbonetos. Preferivelmente a velocidade de saída da alimentação de hidrocarbonetos está entre 2 e 40 m/s, mais preferivelmente entre 2 e 20 m/s. A velocidade de saída do gás moderador é preferivelmente entre 40 e 200 m/s, mais preferivelmente entre 40 e 150 m/s, e ainda mais preferivelmente entre 60 e 120 m/s. A velocidade de saída do gás oxidante é preferivelmente entre 30 e 150 m/s, mais preferivelmente entre 30 e 70 m/s e ainda mais preferivelmente entre 40 e 70 m/s. Uma velocidade de gás oxidante relativamente mais baixa é preferida por que irá resultar em menos ruído. O Requerente verificou que o ruído da atomização devido à alta velocidade do gás moderador é muito mais baixa do que o ruído de combustão associado com velocidades elevadas do gás oxidante, como é o caso, por exemplo, no processo da WO-A- 9532148. As velocidades respectivas são medidas ou calculadas na saída de ditos respectivos canais para a zona de gaseificação.

O gás oxidante compreende ar ou oxigênio puro, ou uma mistura deles. Com oxigênio puro quer-se significar o oxigênio que tem uma pureza entre 95 e 100 % em volume. O gás oxidante preferivelmente compreende uma mistura de dito oxigênio puro e gás moderador. O conteúdo de gás moderador em tal mistura de gás moderador/oxigênio está preferivelmente entre 10 e 30 % em peso. Como gás moderador, preferivelmente vapor d'água, água ou dióxido de carbono, ou uma combinação deles é utilizada. Mais preferivelmente, vapor d'água é utilizado como o gás moderador.

A presença de algum gás moderador na mistura moderador-oxigênio puro é vantajosa porque permite ao operador do processo aumentar de maneira vantajosa a velocidade do moderador em um queimador existente reduzindo o teor de gás moderador na mistura moderador- oxigênio puro e aumentar a quantidade de gás moderador como fornecido para as passagens

para gás moderador, cuja passagem separa a passagem para alimentação de hidrocarbonetos e a passagem para gás oxidante. Aumentar o escoamento de gás moderador pode ser vantajoso quando a viscosidade da alimentação de hidrocarbonetos aumenta e uma velocidade mais elevada é requerida para conseguir a quebra de dita alimentação viscosa.

A presença de algum gás moderador na mistura moderador-oxigênio puro é também vantajosa porque permite ao operador do processo diminuir vantajosamente a velocidade do moderador em um queimador existente redirecionando parte do gás moderador do gás moderador, como fornecido para as passagens para gás moderador, cuja passagem separa a passagem para alimentação de hidrocarbonetos e a passagem para gás oxidante para a mistura moderador-oxigênio puro. Tal diminuição na velocidade do gás moderador resulta para a mesma alimentação em gotículas de hidrocarbonetos maiores que, por sua, resulta em partículas de fuligem maiores ou mais partículas de fuligem na mistura resultante de monóxido de carbono e hidrogênio. Partículas de fuligem maiores podem ser mais facilmente separadas deste gás. Mais partículas de fuligem podem ser requeridas para reduzir a tendência à deposição de fuligem em equipamento de jusante. Genericamente, partículas de fuligem são separadas do gás lavando com água. Foi verificado que partículas de fuligem maiores podem, por sua vez, ser removidas mais facilmente da fuligem que contém água por meio de, por exemplo, precipitação, ciclones líquidos ou um decantador centrífugo como descrito na EP-A-1373441.

Preferivelmente a produção do total de gás moderador e do total de oxigênio puro em relação ao total de alimentação de hidrocarbonetos permanece substancialmente a mesma em tais acima referidas modificações do processo.

A alimentação de hidrocarbonetos é um líquido, uma emulsão ou uma lama bombeável na pressão de alimentação do gaseificador e

temperatura que compreende um componente carbonáceo. O componente carbonáceo pode, por exemplo, ser butanos, pentanos, hexanos, gasolinas naturais, querosenes, gasóleos, naftas, combustíveis Diesel, óleos crus, resíduo, seja atmosférico ou de vácuo, bem como hidrocarbonetos que podem
5 conter outros átomos tais como oxigênio; contudo, em tais proporções que não interferem com combustão auto-sustentada. Incluídas por definição, estão lamas de combustíveis carbonáceos sólidos dos hidrocarbonetos líquidos mencionados anteriormente. Alimentações de hidrocarbonetos preferenciais são resíduo de óleo bruto pesado, preferivelmente tendo uma viscosidade
10 cinemática entre 1 e 3000 cSt, preferivelmente entre 1 e 1000 cSt como medida na temperatura da alimentação de hidrocarbonetos como ela é fornecido para o queimador.

O processo é preferivelmente realizado em um vaso reator dotado de um queimador de diversos orifícios dotado de um arranjo de
15 passagens co-anelares separadas. O queimador é preferivelmente arranjado na extremidade de topo de tal vaso reator. O próprio vaso é preferivelmente um vaso cilíndrico orientado verticalmente que tem uma saída para a mistura de monóxido de carbono e hidrogênio em sua extremidade inferior. Tais reatores de gaseificação são bem conhecidos e estão, por exemplo, descritos no
20 capítulo 5.4 de “Gasification, por Chris Higman e Maarten van der Burgt, Elsevier Science (USA), 2003, páginas 128 a 147.

O queimador de diversos orifícios é dotado de um arranjo de passagens separadas preferivelmente co-anelares. Tais arranjos de queimador são conhecidos e, por exemplo, de escritos na EP-A-545281 ou DE-OS-
25 2935754. Usualmente tais queimadores compreendem um número de fendas na saída do queimador e elementos parede oca com passagens internas de fluido de resfriamento (por exemplo, água). As passagens podem ou não ser convergentes na saída do queimador. Ao invés de compreender passagens de fluido de resfriamento internas, o queimador pode ser dotado de um

revestimento de cerâmica ou refratário adequado aplicado sobre ou suspenso por um dispositivo proximalmente adjacente à superfície exterior da parede frontal do queimador para resistir à carga térmica durante a operação ou situações de aquecimento/parada do queimador. De maneira vantajosa, as saídas de uma ou mais passagens podem ser recuadas ou salientes.

O queimador preferivelmente tem 4, 5, 6 ou 7 passagens. Em uma configuração preferencial o queimador tem 6 ou 7 sete passagens. Em uma configuração ainda mais preferencial o queimador tem 7 passagens, no qual o gás moderador escoam através da passagem a mais exterior a uma velocidade entre 5 e 40 m/s. Na configuração na qual o número de passagens é 7, preferivelmente as seguintes correntes escoam através das passagens listadas abaixo:

o oxidante escoam através da passagem a mais interna 1 e passagem 2,

o gás moderador escoam através da passagem 3,
a alimentação de hidrocarbonetos escoam através da passagem 4,
gás moderador escoam através da passagem 5,
o oxidante escoam através da passagem 6, e
o gás moderador escoam através da passagem a mais exterior 7,
preferivelmente a uma velocidade entre 5 e 40 m/s.

Alternativamente, o número de passagens é 6, no qual as passagens 1 e 2 do queimador acima são combinadas ou na qual a passagem 7 é omitida.

O processo de acordo com a presente invenção é preferivelmente realizado em uma temperatura de saída de singás produto entre 1000 e 1800°C. A pressão da mistura de monóxido de carbono e hidrogênio como preparado está preferivelmente entre 0,3 e 12 MPa e preferivelmente entre 3 e 8 MPa.

O processo de acordo com a presente invenção será realizado

preferivelmente próximo ou na refinaria de óleo bruto, uma vez que o gás de síntese produzido pode ser diretamente aplicado como uma matéria-prima para a produção de hidrogênio ou como um gás combustível, por exemplo, para aquecer as fornalhas da refinaria ou, de maneira mais eficiente, para a queima de turbinas a gás para produzir eletricidade e calor. Hidrogênio como preparado pelo processo acima pode ser utilizado de maneira vantajosa em um processo de hidroprocessamento, tal como o hidrogenação, hidrocraqueamento, isomerização-desparafinização ou processos do tipo de desparafinização catalítica.

A mistura do monóxido de carbono e hidrogênio como preparada, algumas vezes também referida como gás de síntese, pode também ser utilizada de maneira vantajosa como matéria-prima para a síntese de metanol, amônia ou hidrocarbonetos, através do processo Fischer-Tropsch cuja última síntese produz hidrocarbonetos gasosos e hidrocarbonetos líquidos tais como gasolina, destilados médios, óleos lubrificantes e ceras.

A invenção será descrita agora em mais detalhe por meio de referencia ao exemplo que segue.

Exemplo

Para dois reatores em paralelo de oxidação parcial operados comercialmente a mesma alimentação de resíduo de óleo bruto foi fornecida por um período de tempo de seis meses. Um reator foi operado de acordo com o processo da presente invenção utilizando um queimador que tinha sete passagens como resumido na Tabela 1 e outro reator foi operado de acordo com um processo envolvendo um queimador tendo cinco passagens como descrito na Tabela 2.

Nas tabelas X representa uma mistura de oxigênio e vapor d'água, F representa a alimentação de resíduo e S é vapor d'água puro. A passagem interna tem o “número de passagem” o mais baixo. A passagem externa tem o “número de passagem” o mais elevado.

Tabela 1

Número de passagem	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
Tipo de reagente	X	X	S	F	S	X	S
Fração (%)	21	33	35	100	45	46	20
Velocidade de saída m/s	22	55	87	6	87	55	20

Tabela 2

Número da fenda	#1	#2	#3	#4	#5
Tipo de reagente	X	X	F	X	S
Fração (%)	36	32	100	32	100
Velocidade de saída m/s	48	73	12	73	56

Resultados

5 Em operação as flutuações de temperatura nos dois reatores de gaseificação foram monitoradas de maneira contínua. Na figura 1 está claro que as flutuações de temperatura no reator operando de acordo com a presente invenção (linha (a)) é muito mais estável do que o reator operando de acordo com o processo da técnica precedente (linha (b)).

10 Inspeção visual depois de seis meses ensinou que o queimador como operado no processo de acordo com a invenção não mostrava qualquer dano visível.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, caracterizado pelo fato de realizar uma oxidação parcial em uma alimentação de hidrocarbonetos pela utilização de um queimador de diversos orifícios dotado de um arranjo de passagens separadas, no qual o hidrocarboneto escoar através de uma passagem do queimador, um gás oxidante escoar através de uma passagem separada do queimador e no qual a passagem para a alimentação de hidrocarbonetos e a passagem para gás oxidante são separadas por uma passagem através da qual um gás moderador escoar, e no qual a velocidade de saída do gás moderador é maior do que a velocidade de saída do gás oxidante.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a velocidade de saída do gás moderador ser no mínimo cinco vezes a velocidade da alimentação de hidrocarbonetos.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 - 2, caracterizado pelo fato de a velocidade de saída da alimentação de hidrocarbonetos estar entre 2 e 40 m/s.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 - 3, caracterizado pelo fato de a velocidade de saída do gás moderador estar entre 40-200 m/s.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 - 4, caracterizado pelo fato de a velocidade de saída do gás oxidante estar entre 30 e 150 m/s.

6. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de a velocidade de saída do gás moderador estar entre 40 e 150 m/s e a velocidade de saída do gás oxidante estar entre 30 e 70 m/s.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 - 6, caracterizado pelo fato de o queimador de diversos orifícios ter 4, 5, 6 ou 7 passagens.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de o queimador de diversos orifícios ter 7 passagens e no qual o gás moderador escoar através da passagem a mais exterior a uma velocidade entre 5 e 40 m/s.

5 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 – 8, caracterizado pelo fato de o gás moderador ser vapor d'água.

10 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 – 9, caracterizado pelo fato de a alimentação de hidrocarbonetos ser um resíduo de óleo bruto pesado que tem uma viscosidade cinemática entre 1 e 3000 cSt como medida na temperatura da alimentação de hidrocarbonetos quando ela é fornecida para o queimador.

15 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 – 10, caracterizado pelo fato de o gás oxidante compreender uma mistura de oxigênio puro que tem uma pureza entre 95 e 100 % em volume e um gás moderador no qual o teor de gás moderador em tal mistura moderador-oxigênio puro está entre 10 e 30% em peso.

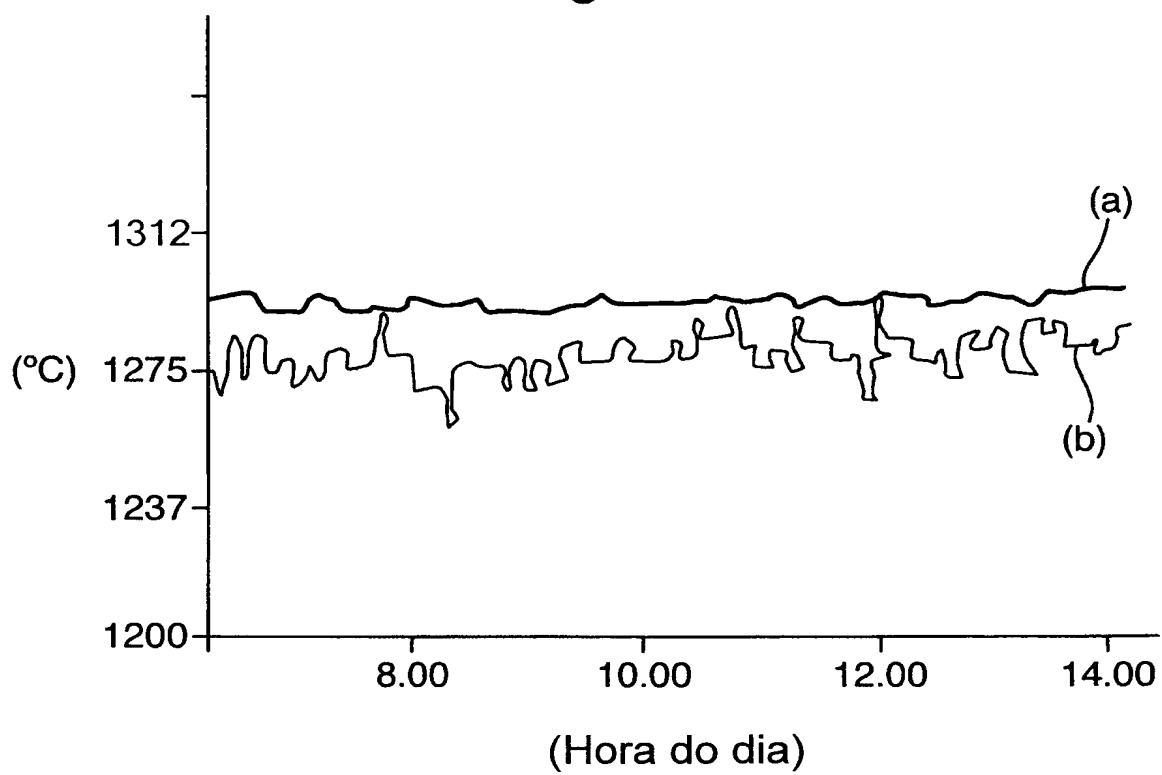
20 12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de a velocidade do gás moderador ser aumentada reduzindo o teor de gás moderador na mistura moderador-oxigênio puro e aumentando a quantidade de gás moderador como fornecido para as passagens para gás moderador, cuja passagem separa a passagem para a alimentação de hidrocarboneto e a passagem para gás oxidante.

25 13. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de a velocidade do gás moderador ser diminuída redirecionando parte do gás moderador do gás moderador como fornecido para as passagens para gás moderador, cuja passagem separa a passagem para a alimentação de hidrocarbonetos e a passagem para gás oxidante, para a mistura moderador-oxigênio puro.

14. Processo de acordo com as reivindicações 12 ou 13,

caracterizado pelo fato de a produção do total de gás moderador, o total de oxigênio puro e o total de alimentação de hidrocarbonetos permanecer substancialmente a mesma em tais acima referidas modificações do processo.

Fig.1.



RESUMO

“PROCESSO PARA PREPARAR UMA MISTURA DE HIDROGÊNIO E MONÓXIDO DE CARBONO”

A invenção é direcionada a um processo para preparar uma
5 mistura de hidrogênio e monóxido de carbono realizando uma oxidação
parcial em uma alimentação de hidrocarbonetos utilizando um queimador de
diversos orifícios dotados de um arranjo de passagens separadas, no qual os
hidrocarbonetos escoam através de uma passagem do queimador, um gás
oxidante escoam através de uma passagem separada do queimador e no qual a
10 passagem para a alimentação de hidrocarbonetos e a passagem para gás
oxidante são separadas por uma passagem através da qual um gás moderador
escoa e no qual a velocidade de saída do gás moderador é maior do que a
velocidade de saída do gás oxidante.