



PI 04031849
PI 04031849

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0403184-9

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0403184-9

(22) Data do Depósito: 30/07/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 28/03/2006

(51) Classificação Internacional: B01J 38/06

(54) Título: PROCESSO PARA ALTERAR A DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO DE HIDROCARBONETOS

(73) Titular: PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS, Indústria, CGC/CPF: 33000167081942. Endereço: Av. República do Chile, 65, Centro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil (BR/RJ).

(72) Inventor: HENRIQUE SOARES CERQUEIRA; CLAUDIA MARIA DE LACERDA ALVARENGA BAPTISTA; WILLIAM RICHARD GILBERT; OSCAR RENE CHAMBERLAIN PRAVIA

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 07/04/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 7 de Abril de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



**PROCESSO PARA ALTERAR A DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DE
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO DE HIDROCARBONETOS
CAMPO DA INVENÇÃO**

[0001] A presente invenção encontra seu campo de aplicação dentre os processos e dispositivos para alterar a distribuição de produtos de craqueamento catalítico fluido (FCC) de hidrocarbonetos. Preferencialmente, dentre os processos e dispositivos que envolvam modificações na seção de retificação de uma unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC).

DESCRIÇÃO DO ESTADO DA TÉCNICA

[0002] O desenvolvimento contínuo da tecnologia de craqueamento catalítico fluido (FCC) através dos anos vem sendo impulsionado por vários fatores. Entre estes, a obtenção de derivados de petróleo com qualidade superior e a relação entre a produção e a demanda dos referidos derivados são os principais. Entretanto, com a evolução das exigências dos órgãos ambientais, a tecnologia de FCC tem evoluído no sentido da produção de combustíveis que atendam às normas ambientais, visto que a contribuição das emissões de veículos movidos à gasolina representa uma parcela substancial do total das emissões de compostos poluentes liberados na atmosfera dos centros urbanos.

[0003] Some-se a isso o fato de que o desenvolvimento de novos motores de queima mais limpa e a introdução dos conversores catalíticos na descarga dos veículos, a partir da década de 80, obrigaram às empresas produtoras de combustíveis a elevar os padrões de qualidade, no intuito de produzir uma gasolina com uma octanagem maior e com baixo teor de poluentes como, por exemplo, enxofre e nitrogênio. As perspectivas futuras de demanda de combustíveis indicam a redução do consumo de gasolina e aumento proporcional do consumo de gás liquefeito de petróleo (GLP) para o mercado interno brasileiro. Será preciso adaptar as unidades de produção a esta realidade.

[0004] Desta forma, a tecnologia de FCC busca soluções que possam prover flexibilidade ao processo, sem que se perca de vista a qualidade dos produtos obtidos e o atendimento à demanda do mercado. Esta tendência pode ser comprovada através das várias patentes depositadas que visam atingir os objetivos supracitados.

[0005] Várias patentes protegem as técnicas de recraqueamento com o objetivo de aumentar a octanagem e alterar a distribuição de produtos de FCC. A patente norte-americana US 5,616,237 protege um processo em que a corrente a ser craqueada é dividida em sub-correntes e injetada na zona de reação em vários pontos ao longo do “riser”. A referida patente também prevê a possibilidade de reciclagem dos produtos craqueados ao “riser” por intermédio de pontos de injeção.

[0006] De forma similar, a patente norte-americana US 5,154,818 protege um processo de craqueamento catalítico de hidrocarbonetos em múltiplas seções. Nesta patente, uma corrente de hidrocarbonetos leves é contactada com o catalisador gasto em uma seção de “riser”, enquanto que uma corrente contendo hidrocarbonetos pesados é contactada com o catalisador regenerado em uma outra seção de “riser”, e uma porção do efluente obtido na primeira seção é introduzida na segunda seção do “riser”.

[0007] Nas invenções protegidas por intermédio das patentes acima mencionadas, cabe observar que o recraqueamento das correntes de hidrocarbonetos no “riser” faz com que a capacidade total da unidade de FCC seja reduzida, devido à introdução de uma corrente de reciclo na zona de reação.

[0008] A utilização de catalisador gasto de FCC para conversão de hidrocarbonetos também é apresentada na patente norte-americana US 6,162,402. Nesta patente, o catalisador gasto é parcialmente reciclado

para a zona de reação para favorecer a conversão da carga. Esta solução também reduz a capacidade total da unidade de FCC.

[0009] Uma alternativa consiste no aquecimento do retificador, a fim de possibilitar uma maior recuperação e dessorção de vapores de hidrocarbonetos da superfície do catalisador. Para atingir uma temperatura elevada no retificador, podem-se adotar tubos de transferência de calor ou transferência de calor direta ou indireta, a partir do catalisador que sai do regenerador, conforme a patente norte-americana US 5,234,578. A temperatura do retificador é função da temperatura de reação adotada. Conseqüentemente, o aumento da temperatura do retificador implica em um aumento da temperatura de reação e da severidade do processo. Assim, o aumento da temperatura pode causar um efeito negativo no perfil de produtos obtidos e aumenta o consumo de energia da unidade.

[0010] A patente norte-americana US 6,238,548 reivindica o reciclo do corte 100-180°C da nafta para a região de fase densa, situada no topo do retificador, com ganho de octanagem. A injeção nesta região faz com que o contato entre a corrente de nafta e o catalisador seja pequeno, comprometendo a conversão e a melhoria da qualidade dos produtos de FCC.

[0011] Desta forma, busca-se uma solução que não comprometa a capacidade e a conversão da unidade, bem como a melhoria da qualidade dos produtos de FCC. Além disso, busca-se uma solução em que a realização de um sobrecraqueamento seletivo, ao contrário do que ocorre nas unidades de FCC que não possuem ciclones fechados.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0012] O processo e dispositivo para alterar a distribuição de produtos de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos, objeto da presente invenção visa eliminar em parte ou totalmente as desvantagens

supracitadas, por intermédio de um processo de retificação reativa, no qual uma ou mais correntes de hidrocarbonetos são introduzidas em uma região intermediária da seção de retificação de uma unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC), a partir de um dispositivo que permita uma distribuição homogênea com dispersão adequada. Esta(s) corrente(s) reage(m) com o catalisador de FCC, ainda que este esteja com a atividade reduzida devido a presença de hidrocarbonetos provenientes da zona de reação, gerando produtos que melhoram e/ou alteram a distribuição global de produtos, adequando o perfil da refinaria á demanda e às exigências de qualidade.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0013] O processo e dispositivo para alterar a distribuição de produtos de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos, objeto da presente invenção, será mais bem percebido a partir da descrição detalhada que se fará a seguir, a mero título de exemplo, associada ao desenho abaixo referenciado, o qual é parte integrante do presente relatório.

[0014] A Figura 1 mostra uma representação esquemática de uma unidade de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos, de acordo com a presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0015] O processo e dispositivo para alterar a distribuição de produtos de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos, objeto da presente invenção, será feita de acordo com a identificação dos respectivos componentes, com base nas figuras acima descritas.

[0016] A presente invenção encontra seu campo de aplicação dentre os processos e dispositivos para alterar a distribuição de produtos de craqueamento catalítico fluido (FCC) de hidrocarbonetos. Preferencialmente, dentre os processos e dispositivos que envolvam modificações na seção de retificação de uma unidade de FCC.

[0017] A etapa de retificação do catalisador gasto para remoção dos hidrocarbonetos residuais tem sido considerada, recentemente, como uma etapa relevante para a melhoria da operação de uma unidade de FCC, uma vez que o aumento da eficiência do retificador reduz a formação de coque na unidade, aumenta a recuperação dos produtos e provoca uma diminuição da temperatura da fase densa do regenerador. Com isso, alguns aperfeiçoamentos como o uso de:

- dispositivos verticais que criam uma região de contato entre o catalisador e o vapor em contracorrente;
- recheios estruturados dentro do retificador;
- “flux tubes”; e
- outros dispositivos em substituição às tradicionais chicanas vêm sendo utilizados.

[0018] A presente invenção pode ser utilizada com qualquer tipo de retificador utilizado em unidades de FCC.

[0019] A presente invenção se baseia no conceito de retificação reativa, no qual uma ou mais correntes de hidrocarbonetos são injetadas na seção de retificação de uma unidade de FCC. Esta(s) corrente(s) reage(m) com o catalisador de FCC, ainda que este esteja com a atividade reduzida devido a adsorção de hidrocarbonetos na zona de reação, gerando produtos que melhoram e/ou alteram a distribuição global de produtos, adequando o perfil da refinaria a demanda e as exigências de qualidade.

[0020] A corrente de hidrocarbonetos a ser injetada depende do objetivo a ser alcançado, podendo ser mas não se limitando a:

- nafta craqueada, caso o objetivo seja melhorar a qualidade do produto como, por exemplo, por intermédio da redução do teor de enxofre;
- fração inicial do óleo leve de reciclo (LCO), caso o objetivo seja aumentar o rendimento de leves; e

- outras correntes oriundas da refinaria, particularmente nafta de coque, nafta de xisto, gasóleo leve de coque ou ainda correntes oriundas do processo de produção de lubrificantes.

[0021] Desta forma, a partir desta invenção, é possível realizar um sobrecraqueamento seletivo sem redução da capacidade da unidade, uma vez que não há a introdução de modificações na zona de reação.

[0022] A(s) corrente(s) deve(m) ser introduzida(s) em uma região intermediária da seção de retificação, a partir de um dispositivo que permita uma distribuição homogênea com dispersão adequada. O dispositivo pode ser um anel dispersor ou um distribuidor semelhante a um "pipe grid" de vapor, situado na seção intermediária. A partir deste dispositivo a corrente é introduzida no retificador juntamente com a vazão de vapor secundária necessária para a retificação. Desta forma, ter-se-ia uma espécie de anel de vapor no fundo do retificador e uma espécie de anel intermediário, no qual a corrente seria dispersa juntamente com a vazão de vapor necessária à sua dispersão, a referida vazão de vapor compreendida em uma faixa de valores entre 2 a 10% em peso da corrente de hidrocarbonetos introduzida no equipamento retificador.

[0023] O ponto de injeção desta corrente é função do dispositivo de retificação. Entretanto, caso o ponto de injeção seja colocado muito próximo da base do retificador, boa parte da corrente é arrastada para o regenerador e, conseqüentemente, queimada nesta etapa. Por outro lado, a colocação do ponto de injeção muito próximo ao topo do retificador, diminui o tempo de contato entre a corrente e o catalisador. Em ambos os casos, a eficiência do processo reduz-se consideravelmente. Assim, a corrente deve ser injetada em uma altura compreendida em uma faixa de valores entre 33 a 66% da altura total do retificador, preferencialmente de 45 a 60%. A seleção definitiva do ponto de injeção depende também da

meta a ser atingida em termos de conversão e melhoria da qualidade dos produtos.

[0024] A fração de hidrocarbonetos a ser injetada no retificador também deve ser otimizada. Desta forma, a fração de hidrocarbonetos a ser injetada no retificador deve estar compreendida em uma faixa de valores entre 1 a 20% em peso da carga total da unidade de FCC, preferencialmente, em uma faixa de valores compreendida entre 5 a 15% em peso da carga total da unidade de FCC.

[0025] O catalisador utilizado pode ser de qualquer formulação conhecida no estado da técnica, com a presença ou não de aditivos funcionais como, por exemplo, aditivos à base de ZSM-5.

[0026] A Figura 1 ilustra as modificações nos equipamentos envolvidos na presente invenção. A figura mostra esquematicamente um retificador (1), onde vapor é injetado próximo à base do mesmo, por intermédio de um ponto de injeção de vapor (2). Na região intermediária, uma corrente de hidrocarbonetos (3) é injetada, com o objetivo de melhorar a distribuição e a qualidade de produtos de FCC. Desta forma, o tempo de contato entre a corrente de hidrocarbonetos (3) e o catalisador impulsionado pela corrente de vapor (2) é otimizado, o que facilita as reações entre a corrente de hidrocarbonetos (3) e o catalisador, que neste momento do processo global encontra-se com a atividade reduzida devido a presença de hidrocarbonetos adsorvidos. As reações que ocorrem nestas condições favorecem a formação de produtos que melhoram a conversão global e a qualidade dos produtos. Assim, os produtos obtidos atendem às normas ambientais.

EXEMPLO 1:

[0027] Gasolina obtida pelo processo de FCC foi reprocessada tanto em uma unidade FCC de laboratório quanto em uma unidade piloto de FCC, com catalisador limpo, simulando o efeito de reciclo de gasolina em “riser”

segregado no teor de enxofre e em outros parâmetros de qualidade, como teor de olefinas, estabilidade e octanagem. Os resultados das duas unidades mostraram uma redução de 40% no enxofre total, conseguida principalmente pela remoção dos alquil-tiofenos, compostos tipicamente presentes na fração leve da nafta. Além disso, uma redução substancial de benzotiofenos, característicos da nafta pesada, também foi alcançada. O teor de olefinas total foi reduzido em 40%. Dienos foram quase zerados, indicando uma melhora significativa da estabilidade e houve também um ganho de um ponto no RON (“Research Octane Number” - Número de Octanagem de Pesquisa) e quatro pontos no MON (“Motor Octane Number” - Número de Octanagem Motor). Dependendo da severidade das condições como, por exemplo, a temperatura do “riser”, ocorre uma perda no rendimento de gasolina que varia entre 25 e 30%, produzindo 16,5% de GLP, 3,2% de coque, 3,9% de gás combustível e 6,5% de óleo leve de reciclo na unidade piloto. Esta rota foi rejeitada na avaliação econômica por levar à uma redução na carga processada.

EXEMPLO 2:

[0028] Um teste exploratório na unidade de laboratório levou em conta duas condições: na primeira foi confirmada a atividade residual do catalisador coqueado processando-se gasóleo, sendo observada uma diferença de conversão corrigida de apenas cinco pontos entre o catalisador limpo e o catalisador gasto; e na segunda condição, nafta craqueada foi reprocessada com catalisador gasto e catalisador limpo, o catalisador limpo foi capaz de converter 26% da nafta enquanto o catalisador coqueado converteu 16%.

[0029] A descrição que se fez até aqui do processo e dispositivo para alterar a distribuição de produtos de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos, objeto da presente invenção, deve ser considerada apenas como uma possível ou possíveis concretizações, e quaisquer

características particulares nelas introduzidas devem ser entendidas apenas como algo que foi descrito para facilitar a compreensão. Desta forma, não podem de forma alguma ser consideradas como limitantes da invenção, a qual está limitada ao escopo das reivindicações que seguem.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para alterar a distribuição de produtos de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos, onde uma corrente de catalisador com atividade reduzida devido à adsorção de hidrocarbonetos é enviada a seção de retificação para que os referidos hidrocarbonetos sejam removidos com vapor, afim de que o catalisador recupere a sua atividade, **caracterizado por** compreender a injeção de uma ou mais correntes de hidrocarbonetos (3), que correspondem a uma fração de 1 a 20% em peso da carga de hidrocarbonetos introduzida no retificador (1), à uma altura entre 33% e 60% da altura total do retificador (1), de forma simultânea a injeção de vapor (2) ao fundo do retificador (1), sendo a vazão de vapor de 2 a 10% em peso da carga de hidrocarbonetos introduzida no retificador (1).
2. Processo para alterar a distribuição de produtos de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** utilizar pelo menos uma corrente de hidrocarbonetos (3) que podem ser escolhidos entre: nafta craqueada, fração inicial do óleo leve de reciclo, nafta de coque, nafta de xisto e gasóleo leve de coque.
3. Processo para alterar a distribuição de produtos de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** utilizar pelo menos um dispositivo que permita uma distribuição homogênea e uma dispersão adequada da corrente de hidrocarbonetos (3) que podem ser escolhidos entre: um ou mais anéis dispersores e um ou mais “pipe grids” de vapor.
4. Processo para alterar a distribuição de produtos de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos, de acordo com as reivindicações 1, 2, e 3, **caracterizado por** compreender pelo menos um ponto de injeção de uma corrente de hidrocarbonetos (3) a uma altura compreendida em uma faixa de valores entre 45 e 60% da altura total do retificador (1).
5. Processo para alterar a distribuição de produtos de craqueamento

catalítico fluido de hidrocarbonetos, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 e 4, **caracterizado por** compreender uma fração total de uma corrente de hidrocarbonetos (3) a ser injetada compreendida em uma faixa de valores entre 5 a 15% em peso da carga de hidrocarbonetos total de uma unidade de FCC.

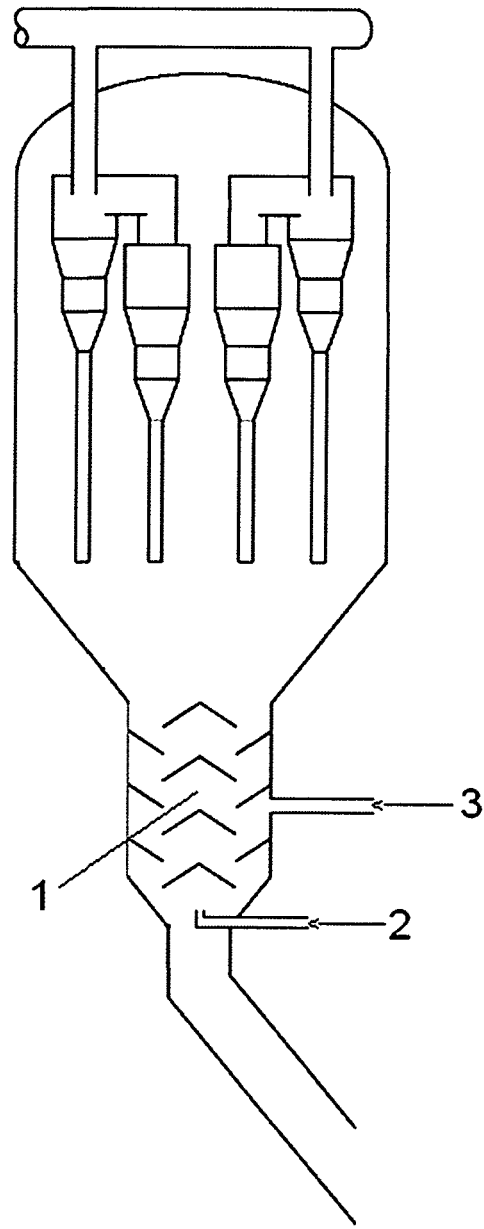


Figura 1

RESUMO

PROCESSO PARA ALTERAR A DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO DE HIDROCARBONETOS

[001] Processo e dispositivo para alterar a distribuição de produtos de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos por intermédio de um processo de retificação reativa, no qual uma ou mais correntes de hidrocarbonetos (3) são introduzidas em uma região intermediária do retificador (1) de uma unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC), a partir de um dispositivo que permita uma distribuição homogênea com dispersão adequada. Esta(s) corrente(s) reage(m) com o catalisador de FCC, ainda que este esteja com a atividade reduzida devido a adsorção de hidrocarbonetos na zona de reação, gerando produtos que melhoram e/ou alteram a distribuição global de produtos, adequando o perfil da refinaria á demanda e às exigências de qualidade.