

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

(21) **PI 0715107-1 A2**



(22) Data de Depósito: 17/07/2007
(43) Data da Publicação: 26/03/2013
(RPI 2203)

(51) *Int.Cl.:*
C10G 47/02

(54) **Título:** PROCESSO PARA
HIDROCRAQUEAMENTO DE UMA CARGA DE
ALIMENTAÇÃO HIDROCARBONÁCEA

(30) **Prioridade Unionista:** 27/07/2006 US 11/460307

(73) **Titular(es):** Uop LLC

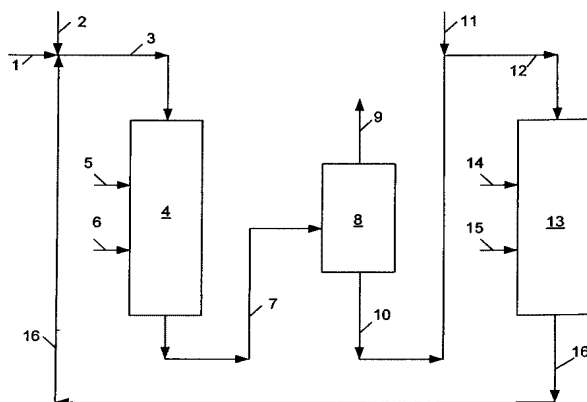
(72) **Inventor(es):** Laura E. Leonard, Peter Kokayeff

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

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007073708 de
17/07/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/014150 de
31/01/2008

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA HIDROCRAQUEAMENTO DE
UMA CARGA DE ALIMENTAÇÃO HIDROCARBONÁCEA É descrito
um processo de hidrocrackeamento catalítico em que uma corrente de
fase líquida compreendendo uma carga de alimentação
hidrocarbonácea (1), um efluente de fase líquida de uma zona de
hidrocrackeamento (16), e hidrogênio em uma concentração de
hidrogênio suficientemente baixa para manter um sistema contínuo de
fase líquida é alimentado em uma zona de hidrogenação (4) para
produzir uma primeira corrente hidrocarbonada compreendendo
hidrocarbonetos com um baixo nível de enxofre e nitrogênio. Os
hidrocarbonetos resultantes com um baixo nível de enxofre e
nitrogênio são introduzidos em uma zona de hidrocrackeamento (13)
com uma concentração de hidrogênio suficientemente baixa para
manter um sistema contínuo de fase líquida para produzir um efluente
da zona de hidrocrackeamento (16) que fornece hidrocarbonetos na
faixa de menor ponto de ebulição.



“PROCESSO PARA HIDROCRAQUEAMENTO DE UMA CARGA DE ALIMENTAÇÃO HIDROCARBONÁCEA”

CAMPO DA INVENÇÃO

O campo de técnica ao qual esta invenção diz respeito é a conversão catalítica de hidrocarbonetos em produtos de hidrocarbonetos utilizáveis. Mais particularmente, a invenção diz respeito a hidrocraqueamento catalítico.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito ao hidrocraqueamento de uma carga de alimentação hidrocarbonácea. Refinarias de petróleo freqüentemente geram produtos desejáveis tais como combustível de turbina, combustível diesel e outros produtos conhecidos como destilados intermediários, bem como líquidos hidrocarbonados de menor ponto de ebulição, tais como nafta e gasolina, por hidrocraqueamento de uma carga de alimentação de hidrocarbonetos derivados de óleo bruto ou frações pesadas deste. Cargas de alimentação mais freqüentemente submetidas a hidrocraqueamento são gasóleos e gasóleos pesados recuperados de óleo bruto por destilação. Um gasóleo pesado típico compreende uma porção substancial de componentes de hidrocarbonetos com ponto de ebulição acima de 371°C (700°F), normalmente pelo menos 50 por cento em peso com ponto de ebulição acima de 371°C (700°F). Um gasóleo a vácuo típico tem normalmente uma faixa de ponto de ebulição entre 315°C (600°F) e 565°C (1.050°F).

Hidrocraqueamento é de um modo geral realizado colocando em contato em um vaso ou zona de reação de hidrocraqueamento o gasóleo ou outra carga de alimentação a ser tratada com um catalisador de hidrocraqueamento adequado em condições de temperatura e pressão elevadas na presença de hidrogênio como uma fase separada em uma zona de reação bifásica de maneira a gerar um produto contendo uma distribuição de

produtos de hidrocarbonetos desejados pela refinaria. As condições operacionais e os catalisadores de hidrocrackeamento em um reator de hidrocrackeamento influenciam o rendimento dos produtos hidrocrackeados.

Tradicionalmente, a carga de alimentação fresca para um processo de hidrocrackeamento é primeiro introduzido em uma zona de desnitrificação e dessulfuração tendo hidrogênio em uma fase gasosa e particularmente adequada para a remoção de contaminantes de enxofre e nitrogênio e subseqüentemente introduzido em uma zona de hidrocrackeamento contendo catalisador de hidrocrackeamento e tendo hidrogênio em uma fase gasosa. Um outro método de hidrocrackeamento de uma carga de alimentação fresca é introduzir a carga de alimentação fresca e o efluente da zona de hidrocrackeamento na zona de desnitrificação e dessulfuração. O efluente resultante da zona de hidrocrackeamento é separado para produzir produtos hidrocrackeados desejados e carga de alimentação não convertida que é em seguida introduzida na zona de hidrocrackeamento. Previamente, pelo menos uma porção principal do hidrogênio presente em zonas de reação estava presente em uma fase gasosa. Este método ou técnica é comumente referido como "leito gotejante" em que a fase contínua é gasosa e não líquida.

Embora uma ampla variedade de esquemas de fluxo de processo, condições operacionais e catalisadores tenha sido usada em atividades comerciais, existe sempre uma demanda por novos métodos de hidrocrackeamento que proporcionam menores custos, facilidade de construção, maiores rendimentos de produto líquido e produtos de maior qualidade.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

US 5.720.872 (Gupta) revela um processo para hidroprocessar cargas de alimentação líquidas em dois ou mais estágios de hidroprocessamento que são em vasos de reação separados e em que cada

estágio de reação contém um leito de catalisador de hidroprocessamento. O produto líquido do primeiro estágio de reação é enviado a um estágio de remoção de baixa pressão e removido de sulfeto de hidrogênio, amônia e outros gases dissolvidos. A corrente do produto removido é em seguida enviada para o estágio de reação a jusante seguinte, o produto do qual é também removido de gases dissolvidos e enviado para o estágio de reação a jusante seguinte até o último estágio de reação, o produto líquido do qual é removido de gases dissolvidos e coletados ou levado adiante para processamento adicional. O fluxo de tratar gás é em uma direção oposta a direção em que os estágios de reação são estagiados para o fluxo de líquido. Cada estágio de remoção é um estágio separado, mas todos os estágios são contidos no mesmo vaso extrator.

US 3.328.290 (Hengstebeck) revela um processo de dois estágios para o hidrocraqueamento de hidrocarbonetos em que a alimentação é pré-tratada no primeiro estágio.

US 5.403.469 (Vauk et al) revela um processo de hidrotratamento e hidrocraqueamento paralelo. Efluente dos dois processos são combinados no mesmo vaso de separação e separados em um vapor compreendendo hidrogênio e um líquido contendo hidrocarboneto. Está mostrado o hidrogênio para ser suprido como parte das correntes de alimentação tanto ao hidrocraqueamento quanto ao hidrotratador.

US 5.980.729 (Kalnes et al) revela um processo de hidrocraqueamento em que uma carga de alimentação hidrocarbonácea e um efluente da zona de hidrocraqueamento a quente contendo hidrogênio passa para uma zona de reação de desnitrificação e dessulfuração para produzir sulfeto de hidrogênio e amônia para limpar dessa maneira a carga de alimentação fresca. O efluente quente não resfriado resultante da zona de desnitrificação e dessulfuração é hidrogênio removido em uma zona de remoção mantida essencialmente na mesma pressão como a zona de reação

anterior com uma corrente gasosa rica em hidrogênio para produzir uma corrente de vapor compreendendo hidrogênio, compostos hidrocarbonados com ponto de ebulição abaixo da faixa de ebulição da carga de alimentação fresca, sulfeto de hidrogênio e amônia, e uma corrente hidrocarbonácea líquida contendo carga de alimentação não convertida. Esta corrente hidrocarbonada líquida é introduzida em uma zona de hidrocraqueamento para produzir um efluente da zona de hidrocraqueamento que em seguida se une à carga de alimentação fresca da maneira descrita anteriormente e é subsequenteiramente introduzido na zona de desnitrificação e dessulfuração.

US 6.106.694 (Kalnes et al) revela um processo de hidrocraqueamento em que uma carga de alimentação hidrocarbonácea e um efluente da zona de hidrocraqueamento a quente passa para uma zona de reação de desnitrificação e dessulfuração para produzir sulfeto de hidrogênio e amônia para limpar dessa maneira a carga de alimentação fresca. O efluente quente não resfriado resultante da zona de desnitrificação e dessulfuração tem o hidrogênio removido em uma zona de remoção mantida essencialmente na mesma pressão da zona de reação anterior com uma corrente gasosa rica em hidrogênio para produzir uma corrente de vapor compreendendo hidrogênio, compostos hidrocarbonados com ponto de ebulição abaixo da faixa de ebulição da carga de alimentação fresca, sulfeto de hidrogênio e amônia, e uma corrente hidrocarbonada líquida contendo carga de alimentação não convertida. Esta corrente hidrocarbonada líquida é subsequenteiramente introduzida na zona de hidrocraqueamento para produzir um efluente que é subsequenteiramente introduzido na zona de reação de desnitrificação e dessulfuração descrita anteriormente.

US 6.123.835 (Ackerson et al.) e US 6.428.686 (Ackerson et al.) revelam um hidrop processo onde a necessidade de circular hidrogênio através do catalisador é eliminada misturando o hidrogênio e a carga de alimentação de óleo na presença de um diluente em que a solubilidade do

hidrogênio é alta com relação à carga de alimentação. A solução óleo/diluyente/hidrogênio pode em seguida ser alimentada por um reator de fluxo pistonado contendo catalisador.

BREVE SUMÁRIO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção é um processo de hidrocrackeamento catalítico, em uma modalidade, em que uma corrente de fase líquida compreendendo uma carga de alimentação hidrocarbonácea, um efluente de fase líquida de uma zona de hidrocrackeamento, e uma concentração de hidrogênio suficientemente baixa para manter um sistema contínuo de fase
10 líquida é alimentada em uma zona de hidrogenação para produzir sulfeto de hidrogênio e amônia e fornecer uma primeira corrente hidrocarbonada compreendendo hidrocarbonetos com um baixo nível de enxofre e nitrogênio. Os hidrocarbonetos com um baixo nível de enxofre e nitrogênio são introduzidos em uma zona de hidrocrackeamento com uma concentração de
15 hidrogênio suficientemente baixa para manter um sistema contínuo de fase líquida para produzir um efluente da zona de hidrocrackeamento que fornece hidrocarbonetos na faixa de menor ponto de ebulição. Em modalidades preferidas, a primeira corrente hidrocarbonada compreendendo hidrocarbonetos com um baixo nível de enxofre e nitrogênio é separada em
20 um extrator de produto de alta pressão ou por destilação convencional para fornecer os hidrocarbonetos com um baixo nível de enxofre e nitrogênio que são subsequenteiramente introduzidos na zona de hidrocrackeamento.

 Em uma segunda modalidade, a presente invenção é um processo de hidrocrackeamento catalítico em que uma corrente de fase líquida
25 compreendendo uma carga de alimentação hidrocarbonácea, um efluente de fase líquida de uma zona de hidrocrackeamento, e uma concentração de hidrogênio suficientemente baixa para manter um sistema contínuo de fase líquida é alimentada em uma zona de hidrogenação para produzir sulfeto de hidrogênio e amônia, e fornecer uma primeira corrente hidrocarbonada

compreendendo hidrocarbonetos com um baixo nível de enxofre e nitrogênio. A primeira corrente hidrocarbonada compreendendo hidrocarbonetos com um baixo nível de enxofre e nitrogênio é introduzida em uma zona de hidrocrackeamento com uma concentração de hidrogênio suficientemente baixa para manter um sistema contínuo de fase líquida para produzir um efluente da zona de hidrocrackeamento. O efluente da zona de hidrocrackeamento é introduzido em uma zona de separação que em uma modalidade é preferivelmente um extrator de produto de alta pressão para produzir uma segunda corrente hidrocarbonada contendo hidrocarbonetos de menor ponto de ebulição e uma corrente hidrocarbonada de fase líquida compreendendo hidrocarbonetos não convertidos que é introduzida na zona de hidrotreatamento da maneira descrita anteriormente. Hidrocarbonetos hidrocrackeados com ponto de ebulição a uma faixa de temperatura menor que a da carga de alimentação hidrocarbonácea são recuperados.

Operações de hidroprocessamento convencionais utilizam técnica de leito gotejante. Esta técnica necessita o uso de grandes quantidades de hidrogênio com relação à carga de alimentação de hidrocarboneto, excedendo algumas vezes $1.685 \text{ nm}^3/\text{m}^3$ (10.000 SCFB), e exige o uso de compressão de gás de reciclagem cara. As grandes quantidades de hidrogênio com relação à carga de alimentação de hidrocarboneto em operações de hidroprocessamento convencionais torna este tipo de operação um sistema contínuo de fase gasosa. Descobriu-se que tanto é econômico quanto necessário ter este grande excesso de hidrogênio para efetuar a conversão desejada. A conversão desejada pode ser feita com muito menos hidrogênio, e pode ser econômica e eficientemente realizada apenas com hidrogênio suficiente para garantir um sistema contínuo de fase líquida. Um sistema contínuo de fase líquida existiria, em um extremo, apenas com hidrogênio suficiente para saturar totalmente a carga de alimentação de hidrocarboneto e, no outro extremo, onde hidrogênio suficiente é adicionado para transição para

um sistema contínuo de fase gasosa. A quantidade de hidrogênio que é adicionada entre estes dois extremos é ditada por considerações econômicas. Operação com um sistema contínuo de fase líquida evita os altos custos associados com um compressor de gás de reciclagem.

5 Outras modalidades da presente invenção englobam maiores detalhes tais como tipos e descrições de cargas de alimentação, catalisadores de hidrocraqueamento, catalisadores de hidrotratamento, e condições operacionais preferidas incluindo temperaturas e pressões, todos os quais estão revelados daqui em diante na discussão seguinte de cada um desses
10 aspectos da invenção.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Os desenhos são fluxogramas de processo simplificados de modalidades preferidas da presente invenção. Os desenhos devem ser esquematicamente ilustrativos da presente invenção, e não uma limitação
15 desta. Embora os desenhos representem o processo operando em um modo de fluxo descendente, ele é apresentado com propósitos ilustrativos e não pretende excluir um modo de fluxo ascendente de operação.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O processo da presente invenção é particularmente usado para
20 hidrocraqueamento de um óleo de hidrocarbonetos contendo hidrocarbonetos e/ou outros materiais orgânicos para produzir um produto contendo hidrocarbonetos e/ou outros materiais orgânicos de menor ponto de ebulição médio e menor peso molecular médio. As cargas de alimentação de hidrocarbonetos que podem ser submetidas a hidrocraqueamento pelo método
25 da invenção incluem todos os óleos minerais e óleos sintéticos (por exemplo, óleo de xisto, produtos de areia betuminosa, etc.) e frações destes. Cargas de alimentação de hidrocarbonetos ilustrativas incluem aqueles contendo componentes com ponto de ebulição acima de 288°C (550°F), tais como gasóleos atmosféricos, gasóleos a vácuo, resíduos de desasfaltamento, a vácuo

e atmosférico, óleos residuais hidrotratados ou brandamente hidrocraqueados, destilados de coqueria, destilados de corrida direta, óleos solvente-desasfaltados, óleos derivados de pirólise, óleos sintéticos de alto ponto de ebulição, óleos de reciclo e destilados de craqueamento catalítico. Uma carga de alimentação de hidrocraqueamento preferida é um gasóleo ou outra fração de hidrocarbonetos com pelo menos 50 % em peso, e mais normalmente pelo menos 75 % em peso de seus componentes com ponto de ebulição acima de 371°C (700°F). Uma das cargas de alimentação de gasóleo mais preferida conterà componentes de hidrocarbonetos com ponto de ebulição acima de 288°C (550°F), com melhores resultados sendo obtidos com alimentações contendo pelo menos 25 por cento em volume dos componentes com ponto de ebulição entre 315°C (600°F) e 565°C (1.050°F).

A carga de alimentação hidrocarbonácea e hidrogênio selecionados são introduzidos em uma zona de reação de hidrotratamento em condições de reação de hidrotratamento. Além disso, o efluente resultante de uma zona de reação de hidrocraqueamento descrito a seguir é também introduzido na zona de reação de hidrotratamento. Condições de reação de hidrotratamento preferidas incluem uma temperatura de 204°C (400°F) até 482°C (900°F), uma pressão de 3,5 MPa (500 psig) a 17,3 MPa (2.500 psig), uma velocidade horária espacial de líquido da carga de alimentação hidrocarbonácea fresca de 0,1 h⁻¹ a 10 h⁻¹ com um catalisador de hidrotratamento ou uma combinação de catalisadores de hidrotratamento. Apenas hidrogênio suficiente é introduzido na zona de reação de hidrotratamento para manter um sistema contínuo de fase líquida. Isto significa que, ao contrário de processos de hidroprocessamento convencionais que operam em modo de leito gotejante no qual ele é a fase gasosa que é contínua, a presente invenção opera em um sistema contínuo de fase líquida.

O termo "hidrotratamento" da maneira aqui usada refere-se a um processo em que um gás tratado contendo hidrogênio absorvido no

hidrocarboneto líquido é usado na presença de catalisadores adequados que são basicamente ativos para a remoção de heteroátomos, tais como enxofre e nitrogênio, da carga de alimentação de hidrocarbonetos. Catalisadores de hidrotratamento adequados para o uso na presente invenção são quaisquer catalisadores de hidrotratamento convencionais conhecidos e incluem aqueles que são compreendidos de pelo menos um metal do Grupo VIII, preferivelmente ferro, cobalto e níquel, mais preferivelmente cobalto e/ou níquel, e pelo menos um metal do Grupo VI, preferivelmente molibdênio e tungstênio, em um material de suporte de grande área superficial, preferivelmente alumina. Outros catalisadores de hidrotratamento adequados incluem catalisadores zeolíticos, bem como catalisadores de metal nobre onde o metal nobre é selecionado de paládio e platina. Está no escopo da presente invenção que mais que um tipo de catalisador de hidrotratamento sejam usados no mesmo vaso de reação. O metal do Grupo VIII está tipicamente presente em uma quantidade variando de 2 a 20 por cento em peso, preferivelmente de 4 a 12 por cento em peso. O metal do Grupo VI estará tipicamente presente em uma quantidade variando de 1 a 25 por cento em peso, preferivelmente de 2 a 25 por cento em peso.

Em uma modalidade da presente invenção, o efluente resultante da zona de reação de hidrotratamento é introduzido diretamente em uma zona de reação de hidrocraqueamento para fornecer hidrocarbonetos de menor ponto de ebulição. Em uma outra modalidade da presente invenção, o efluente resultante é introduzido em uma zona de separação que é preferivelmente um extrator de produto de alta pressão ou uma zona de fracionamento convencional para recuperar hidrocarbonetos de menor ponto de ebulição e para fornecer uma corrente hidrocarbonada contendo hidrocarbonetos com ponto de ebulição na faixa da carga de alimentação fresca que é subsequente introduzido em uma zona de hidrocraqueamento. O extrator de produto de alta pressão é preferivelmente

operado a uma temperatura de 204°C (400°F) a 482°C (900°F) e uma pressão de 3,5 MPa (500 psig) a 17,3 MPa (2.500 psig).

Em uma modalidade preferida onde o efluente da zona de hidrogenação é introduzido diretamente na zona de hidrocraqueamento, o efluente da zona de reação de hidrocraqueamento é preferivelmente introduzido em um extrator de alta pressão preferivelmente operado a uma temperatura de 204°C (400°F) a 482°C (900°F) e uma pressão de 3,5 MPa (500 psig) a 17,3 MPa (2.500 psig) para produzir uma corrente hidrocarbonada vaporosa e uma corrente hidrocarbonada líquida contendo hidrocarbonetos com ponto de ebulição na faixa da carga de alimentação fresca que é introduzido na zona de hidrogenação. Em uma modalidade preferida onde o efluente da zona de hidrogenação é separado entre a zona de hidrogenação e a zona de hidrocraqueamento, o efluente da zona de hidrocraqueamento é introduzido diretamente na zona de hidrogenação.

De qualquer maneira, a alimentação é introduzida na zona de hidrocraqueamento junto com o hidrogênio adicionado em uma quantidade suficientemente baixa para manter um sistema contínuo de fase líquida. A zona de hidrocraqueamento pode conter um ou mais leitos do mesmo catalisador ou de um catalisador diferente. Em uma modalidade, quando os produtos preferidos são destilados intermediários, os catalisadores de hidrocraqueamento preferidos utilizam bases amorfas ou bases de zeólita de baixo nível combinados com um ou mais componentes de hidrogenação de metal do Grupo VIII ou Grupo VIB. Em uma outra modalidade, quando os produtos preferidos estão na faixa de ebulição da gasolina, a zona de hidrocraqueamento contém um catalisador que compreende, em geral, qualquer base de craqueamento de zeólita cristalina sobre a qual é depositada uma menor proporção de um componente de hidrogenação do metal do Grupo VIII. Componentes adicionais de hidrogenação podem ser selecionados do Grupo VIB para incorporação com a base de zeólita. As bases de

craqueamento de zeólita são algumas vezes referidas na técnica como peneiras moleculares e são normalmente compostas de sílica, alumina e um ou mais cátions trocáveis tais como sódio, magnésio, cálcio, metais terras-raras, etc. Eles são caracterizados adicionalmente por poros cristalinos de diâmetro relativamente uniforme entre 4 e 14 angstroms (10^{-10} metros). Prefere-se empregar zeólitas tendo uma razão molar sílica/alumina relativamente alta entre 3 e 12. Zeólitas adequadas encontradas na natureza incluem, por exemplo, mordenita, estilbita, heulandita, ferrierita, dachiardita, chabazita, erionita e faujasita. Zeólitas sintéticas adequadas incluem, por exemplo, os tipos cristalinos B, X, Y e L, por exemplo, faujasita e mordenita sintéticas. As zeólitas preferidas são aquelas com diâmetros de poro cristalino entre 8 e 12 angstroms (10^{-10} metros), em que a razão molar sílica/alumina é 4 a 6. Um exemplo ímpar de um zeólita que cai no grupo preferido é peneira molecular Y sintética.

As zeólitas de ocorrência natural são normalmente encontradas em uma forma de sódio, uma forma de metal alcalino terroso, ou formas misturadas. As zeólitas sintéticas são quase sempre preparadas primeiro na forma de sódio. De qualquer maneira, para o uso como uma base de craqueamento, é preferível que a maioria ou todos dos metais monovalentes zeolíticos originais tenham tido troca iônica com um metal polivalente e/ou com um sal de amônio seguido por aquecimento para decompor os íons de amônio associados com a zeólita, deixando em seu lugar íons de hidrogênio e/ou sítios de troca que foram atualmente decationizado por remoção adicional de água. Hidrogênio ou zeólitas Y "decationizadas" desta natureza são mais particularmente descritos em US 3.130.006.

Zeólitas de hidrogênio de metal polivalente misturadas podem ser preparadas primeiramente por troca iônica com um sal de amônio, em seguida parcialmente retro-trocadas com um sal de metal polivalente e em seguida calcinando. Em alguns casos, como no caso de mordenita sintética, as

formas de hidrogênio podem ser preparadas por tratamento ácido direto das zeólitas de metal alcalino. As bases de craqueamento preferidas são aquelas que são pelo menos 10 por cento, e preferivelmente pelo menos 20 por cento, deficiente de cátion de metal, com base na capacidade de troca iônica inicial.

- 5 Uma classe especificamente desejável e estável de zeólitas são aquelas em que pelo menos 20 por cento da capacidade de troca iônica são satisfeitos por íons de hidrogênio.

Os metais ativos empregados nos catalisadores de hidrocrackeamento preferidos da presente invenção como componentes de hidrogenação são aqueles do grupo VIII, isto é, ferro, cobalto, níquel, rutênio, 10 ródio, paládio, ósmio, irídio e platina. Além desses metais, outros promotores podem também ser empregados em conjunto com esses, incluindo os metais do grupo VIB, por exemplo, molibdênio e tungstênio. A quantidade de metal de hidrogenação no catalisador pode variar em faixas amplas. De uma 15 maneira geral, qualquer quantidade entre 0,05 por cento e 30 por cento em peso pode ser usada. No caso dos metais nobres, normalmente prefere-se usar 0,05 a 2 por cento em peso. O método preferido para incorporação do metal de hidrogenação é entrar em contato com o material de base de zeólita com uma solução aquosa de um composto adequado do metal desejado em que o metal 20 está presente em uma forma catiônica. Após a adição do metal ou metais de hidrogenação selecionados, o pó catalisador resultante é em seguida filtrado, seco, precipitado com lubrificantes, ligantes ou similares adicionados, se desejado, e calcinado no ar a temperaturas, por exemplo, de 371 ° - 648°C (700 ° - 1.200°F) a fim de ativar o catalisador e decompor íons de amônio. 25 Alternativamente, o componente de zeólita pode primeiramente ser precipitado, seguido pela adição do componente de hidrogenação e ativação por calcinação. Os catalisadores anteriores podem ser empregados em forma não diluída, ou o catalisador de zeólita pulverizado pode ser misturado e co-precipitado com outros catalisadores relativamente menos ativos, diluentes ou

ligantes tais como alumina, sílica gel, co-géis sílica-alumina, argila e similares ativados em proporções variando entre 5 e 90 por cento em peso. Estes diluentes podem ser empregados com tal, ou eles podem conter uma proporção menor de um metal de hidrogenação adicionado, tal como um metal do grupo VIB e/ou do grupo VIII.

Catalisadores de hidrocraqueamento promovidos por metal adicional podem também ser utilizados no processo da presente invenção que compreende, por exemplo, peneiras moleculares de aluminofosfato, cromossilicatos cristalinos e outros silicatos cristalinos. Cromossilicatos cristalinos são descritos com mais detalhes em US 4.363.718 (Klotz).

O hidrocraqueamento da carga de alimentação hidrocarbonácea em contato com um catalisador de hidrocraqueamento é conduzido na presença de concentrações suficientemente baixas de hidrogênio para manter um sistema contínuo de fase líquida e preferivelmente em condições de reator de hidrocraqueamento que incluem uma temperatura de 232°C (450°F) a 468°C (875°F), uma pressão de 3,5 MPa (500 psig) a 17,3 MPa (2.500 psig) e uma velocidade horária espacial de líquido (LHSV) de 0,1 a 30 h⁻¹. De acordo com a presente invenção, o termo "conversão substancial em produtos de menor ponto de ebulição" significa não conseguir a conversão de pelo menos 5 por cento do volume da carga de alimentação fresca em produtos com um menor ponto de ebulição do que a carga de alimentação hidrocarbonácea. Em uma modalidade preferida, a conversão por passo na zona de hidrocraqueamento é na faixa de 15 % a 75 %. Mais preferivelmente a conversão por passe é na faixa de 20 % a 60 %. Em seguida a razão de hidrocarbonetos não convertidos com ponto de ebulição na faixa da carga de alimentação hidrocarbonácea para a carga de alimentação hidrocarbonácea é de 1:5 a 3:5. A presente invenção é adequada para a produção de nafta, diesel ou quaisquer outros hidrocarbonetos de menor ponto de ebulição desejados.

Durante as conversões ou reações que ocorrem nas zonas de reação de hidrotratamento e hidrocrackeamento, hidrogênio é necessariamente consumido e tem que ser substituído por um ou mais pontos de entrada do hidrogênio localizados nas zonas de reação. A quantidade de hidrogênio adicionada nestas localizações é controlada para garantir que o sistema opere como um sistema contínuo de fase líquida. A quantidade limitante de hidrogênio que é adicionada é a quantidade que causa uma transição de um sistema contínuo de fase líquida para um sistema contínuo de fase a vapor.

A quantidade relativa de hidrogênio exigida para manter um sistema contínuo de fase líquida tanto nas zonas de hidrotratamento quanto nas de hidrocrackeamento depende da composição específica da carga de alimentação hidrocarbonácea, do nível ou quantidade de conversão para compostos de hidrocarbonetos de menor ponto de ebulição, da composição e quantidade dos hidrocarbonetos de menor ponto de ebulição e da temperatura e pressão da zona de reação. Versados na técnica de conversão e hidrocrackeamento de hidrocarbonetos determinarão facilmente a quantidade apropriada de hidrogênio para fornecer um sistema contínuo de fase líquida, uma vez que todas as variáveis supramencionadas tenham sido selecionadas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DOS DESENHOS

Com referência agora à figura 1, uma corrente de alimentação compreendendo gasóleo a vácuo é introduzida no processo por meio da linha 1 e misturada com um efluente da zona de hidrocrackeamento descrito a seguir transportado por meio da linha 16. Uma corrente gasosa rica em hidrogênio é introduzida por meio da linha 2 e também se une à corrente de alimentação, e a mistura resultante é transportada por meio da linha 3 e introduzida na zona de hidrogenação 4. Gás rico em hidrogênio adicional é introduzido por meio das linhas 5 e 6 na zona de hidrogenação 4 a fim de suplementar o hidrogênio exigido que é consumido na zona de hidrogenação

4. A quantidade de hidrogênio presente na zona de hidrogenação 4 é suficientemente baixa para manter um sistema contínuo de fase líquida. O efluente resultante da zona de hidrogenação 4 é carregado por meio da linha 7 e introduzido em extrator de produto de alta pressão 8. Uma corrente vaporosa hidrocarbonada compreendendo sulfeto de hidrogênio, amônia e hidrocarbonetos com ponto de ebulição na faixa abaixo da carga de alimentação é removida de extrator de produto de alta pressão 8 por meio da linha 9 e recuperada. Uma corrente hidrocarbonada líquida contendo compostos de hidrocarbonetos com ponto de ebulição na faixa da carga de alimentação é removida do extrator de produto de alta pressão 8 por meio da linha 10 e é unida com uma corrente rica em hidrogênio fornecida por meio da linha 11 e a mistura resultante é transportada por meio da linha 12 e introduzida na zona de hidrocraqueamento 13. Hidrogênio adicional é fornecido por meio das linhas 14 e 15 para a zona de hidrocraqueamento 13. O hidrogênio fornecido para a zona de hidrocraqueamento 13 é em uma quantidade suficientemente baixa para manter um sistema contínuo de fase líquida nele. Um efluente resultante da zona de hidrocraqueamento é removido da zona de hidrocraqueamento 13 por meio da linha 16 e se une à carga de alimentação fresca fornecida por meio da linha 1 da maneira descrita anteriormente.

Com referência agora à figura 2, uma corrente de alimentação compreendendo gasóleo a vácuo é introduzida no processo por meio da linha 1 e misturada com um efluente da zona de hidrocraqueamento descrito a seguir transportada por meio da linha 16. Uma corrente gasosa rica em hidrogênio é fornecida por meio da linha 2 e também se une à corrente de alimentação, e a mistura resultante é transportada por meio da linha 3 e introduzida na zona de hidrogenação 4. Hidrogênio adicional é introduzido na zona de hidrogenação 4 por meio das linhas 5 e 6. O suprimento total de hidrogênio para a zona de hidrogenação 4 é suficientemente baixa para

manter um sistema contínuo de fase líquida. Uma corrente efluente resultante é removida da zona de hidrogenação 4 por meio da linha 7 e é unida com uma corrente gasosa rica em hidrogênio fornecido por meio da linha 24 em uma quantidade suficientemente baixa para manter um sistema contínuo de fase líquida e a mistura resultante é transportada por meio da linha 25 e introduzida na zona de hidrocraqueamento 20. Hidrogênio adicional é fornecido na zona de hidrocraqueamento 20 por meio das linhas 26 e 27 em uma quantidade suficientemente baixa para manter um sistema contínuo de fase líquida nelas. Uma corrente efluente resultante é removida da zona de hidrocraqueamento 20 por meio da linha 17 e é unida com uma corrente gasosa rica em hidrogênio fornecida por meio da linha 18, e a mistura resultante é transportada por meio da linha 21 e introduzida no extrator de produto de alta pressão 22. Uma corrente vaporosa hidrocarbonada contendo hidrocarbonetos com ponto de ebulição em uma faixa inferior à da alimentação é removida do extrator de produto de alta pressão 22 por meio da linha 23 e recuperada. Uma corrente líquida contendo hidrocarbonetos não convertidos é removida do extrator de produto de alta pressão por meio da linha 16 e se une à corrente de alimentação fornecida por meio da linha 1 da maneira descrita anteriormente.

A descrição e desenhos anteriores ilustram claramente as vantagens englobadas pelo processo da presente invenção e os benefícios a ser disponibilizados com o seu uso.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para hidrocraqueamento de uma carga de alimentação hidrocarbonácea, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) introduzir uma corrente de fase líquida (1) compreendendo
5 uma carga de alimentação hidrocarbonácea, pelo menos uma porção de um efluente de fase líquida (16) de uma zona de hidrocraqueamento (13, 20) e hidrogênio em uma zona de hidrogenação para produzir sulfeto de hidrogênio e amônia, e fornecer uma primeira corrente hidrocarbonada (7) compreendendo hidrocarbonetos com um baixo nível de enxofre e nitrogênio,
10 o dito hidrogênio presente em uma concentração suficientemente baixa para manter um sistema contínuo de fase líquida na dita zona de hidrogenação;

(b) introduzir pelo menos uma porção da primeira corrente hidrocarbonada (7) compreendendo hidrocarbonetos com um baixo nível de enxofre e nitrogênio na zona de hidrocraqueamento (13, 20) com hidrogênio
15 presente em uma concentração de hidrogênio suficientemente baixa para manter um sistema contínuo de fase líquida na zona de hidrocraqueamento;

(c) separar uma corrente hidrocarbonada selecionada do grupo que consiste na primeira corrente hidrocarbonada (7) compreendendo hidrocarbonetos com um baixo nível de enxofre e nitrogênio, e um efluente
20 (17) da zona de hidrocraqueamento em uma zona de separação (8, 22) para fornecer hidrocarbonetos hidrocraqueados com ponto de ebulição em uma faixa de temperatura menor que a carga de alimentação hidrocarbonácea;

(d) recuperar os hidrocarbonetos hidrocraqueados com ponto de ebulição em uma faixa de temperatura menor que a da carga de
25 alimentação hidrocarbonácea; e

(e) reciclar pelo menos uma porção do efluente (16) da zona de hidrocraqueamento para a etapa (a).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a carga de alimentação hidrocarbonácea tem ponto de

ebulição na faixa de 315°C (600°F) a 565°C (1.050°F).

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a zona de hidrogenação é operada em condições incluindo uma temperatura de 204°C (400°F) a 482°C (900°F) e uma pressão de 3,5 MPa (500 psig) a 17,3 MPa (2.500 psig).

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente recuperar hidrocarbonetos não convertidos com ponto de ebulição na faixa da carga de alimentação hidrocarbonácea em um extrator de produto de alta pressão.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a razão dos hidrocarbonetos não convertidos com ponto de ebulição na faixa da carga de alimentação hidrocarbonácea para a carga de alimentação hidrocarbonácea é de 1:5 a 3:5.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente recuperar hidrocarbonetos não convertidos com ponto de ebulição na faixa da carga de alimentação hidrocarbonácea em uma zona de fracionamento.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a zona de hidrocraqueamento é operada em condições incluindo uma temperatura de 232°C (450°F) a 468°C (875°F) e uma pressão de 3,5 MPa (500 psig) a 17,3 MPa (2.500 psig).

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente recuperar hidrocarbonetos não convertidos com ponto de ebulição na faixa da carga de alimentação hidrocarbonácea, sulfeto de hidrogênio e amônia da corrente hidrocarbonada e introduzir hidrocarbonetos não convertidos com ponto de ebulição na faixa da carga de alimentação hidrocarbonácea recuperados na zona de hidrocraqueamento (13).

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que compreende adicionalmente introduzir a primeira corrente hidrocarbonada compreendendo hidrocarbonetos com um baixo nível de enxofre e nitrogênio em uma zona de hidrocrackeamento (20); introduzir o efluente do efluente da zona de hidrocrackeamento em uma zona de separação (22) para produzir uma segunda corrente hidrocarbonada (23) contendo hidrocarbonetos de menor ponto de ebulição e uma corrente hidrocarbonada de fase líquida (16) compreendendo hidrocarbonetos não convertidos; e introduzir a corrente hidrocarbonada de fase líquida compreendendo hidrocarbonetos não convertidos na etapa (a).

10 10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a zona de separação é um extrator de produto de alta pressão.

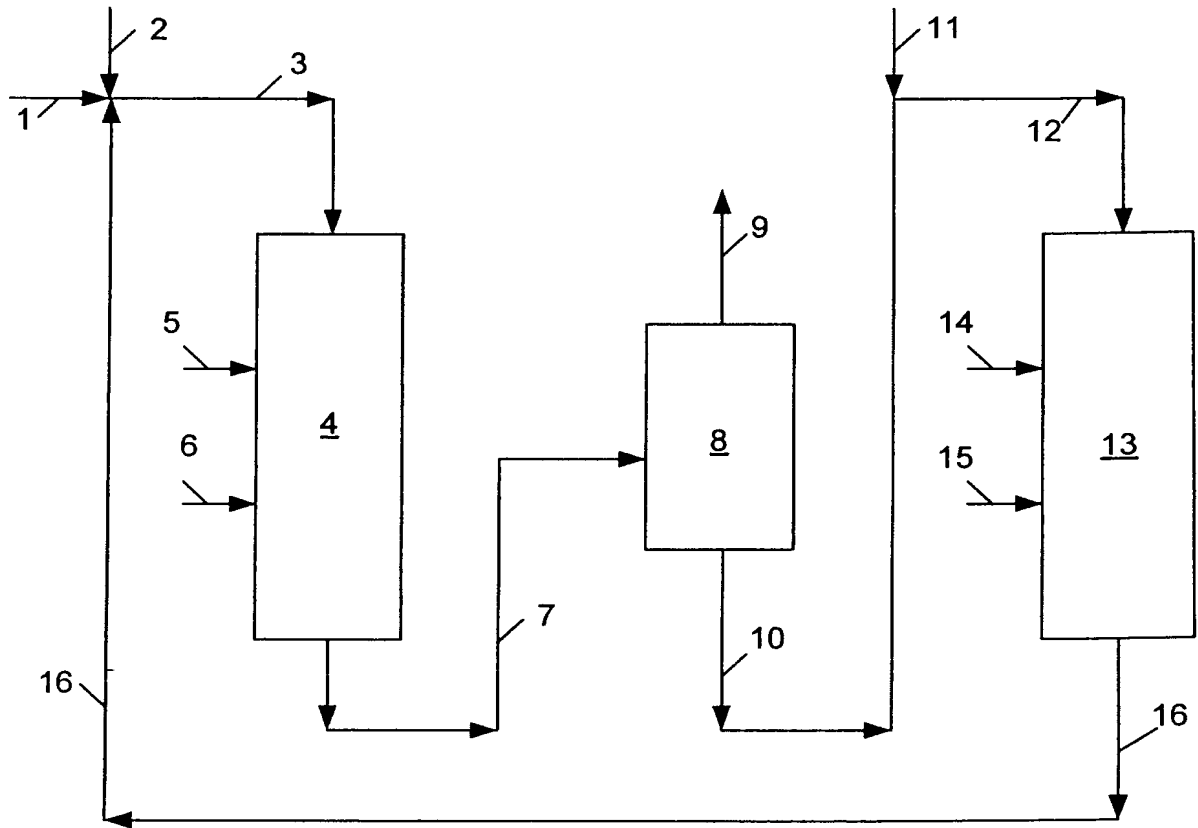


FIG. 1

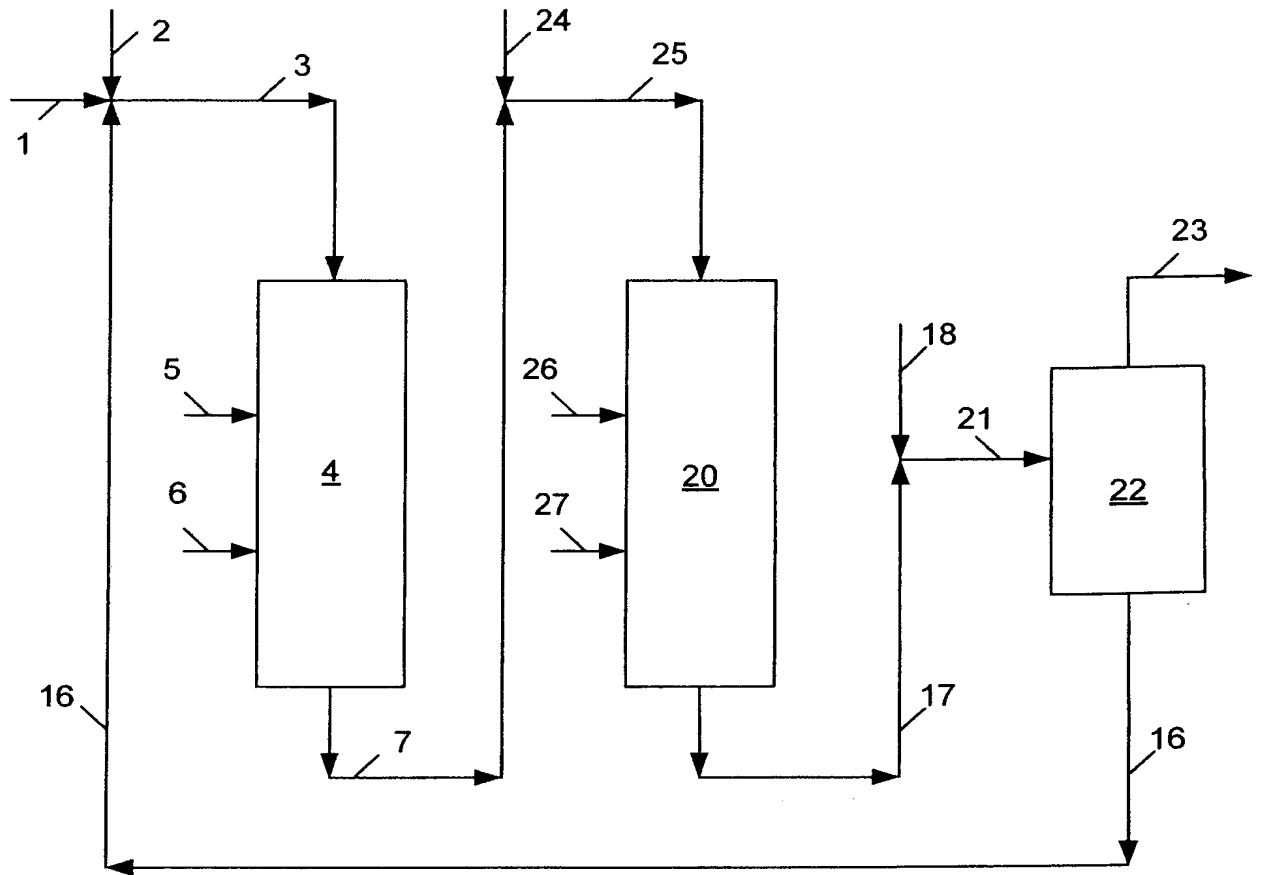


FIG. 2

RESUMO**“PROCESSO PARA HIDROCRAQUEAMENTO DE UMA CARGA DE ALIMENTAÇÃO HIDROCARBONÁCEA”**

É descrito um processo de hidrocraqueamento catalítico em que uma corrente de fase líquida compreendendo uma carga de alimentação hidrocarbonácea (1), um efluente de fase líquida de uma zona de hidrocraqueamento (16), e hidrogênio em uma concentração de hidrogênio suficientemente baixa para manter um sistema contínuo de fase líquida é alimentado em uma zona de hidrogenação (4) para produzir uma primeira corrente hidrocarbonada compreendendo hidrocarbonetos com um baixo nível de enxofre e nitrogênio. Os hidrocarbonetos resultantes com um baixo nível de enxofre e nitrogênio são introduzidos em uma zona de hidrocraqueamento (13) com uma concentração de hidrogênio suficientemente baixa para manter um sistema contínuo de fase líquida para produzir um efluente da zona de hidrocraqueamento (16) que fornece hidrocarbonetos na faixa de menor ponto de ebulição.