

(11) Número de Publicação: **PT 1442099 E**

(51) Classificação Internacional:
C10G 9/00 (2006.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2002.11.05	(73) Titular(es): BP EXPLORATION OPERATING COMPANY LIMITED
(30) Prioridade(s): 2001.11.06 GB 0126643	CHERTSEY ROAD SUNBURY-ON-THAMES, MIDDLESEX TW16 7BP GB
(43) Data de publicação do pedido: 2004.08.04	
(45) Data e BPI da concessão: 2007.03.28 005/2007	(72) Inventor(es): JOSEPHUS JOHANNES HELENA MARIA FONT FREIDE GB
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT

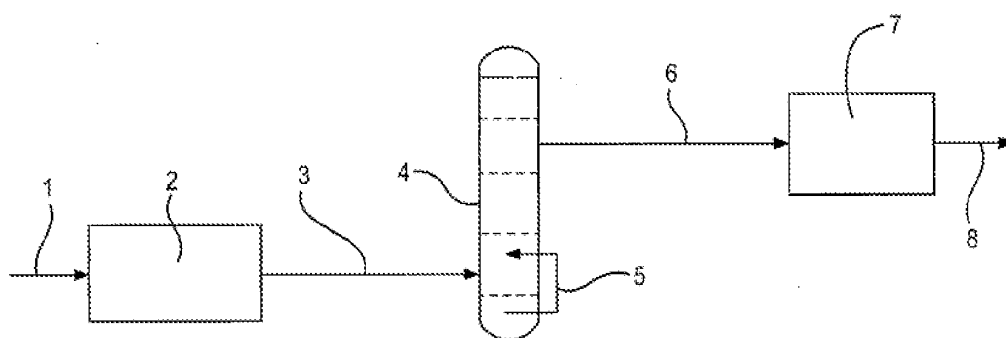
(54) Epígrafe: **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS**

(57) Resumo:

RESUMO

"PROCESSO DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS"

A presente invenção proporciona um processo para a produção de olefinas em que uma nafta sintética passa num reactor de craqueamento a vapor. A nafta sintética deriva do fraccionamento de uma corrente de produto de Fischer-Tropsch. A corrente de produto de Fischer-Tropsch pode ser separada numa fracção mais leve e numa fracção pesada e a fracção pesada pode ser hidrotratada antes do fraccionamento. Opcionalmente, a nafta sintética pode ser hidrogenada para produzir uma nafta sintética saturada, que pode subsequentemente passar para o reactor de craqueamento a vapor.



DESCRIÇÃO
"PROCESSO DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS"

A presente invenção refere-se a nafta sintética, a processos para a preparação de nafta sintética e à utilização de nafta sintética na produção de olefinas.

Convencionalmente, as olefinas são produzidas por craqueamento de uma matéria-prima derivada de petróleo bruto. Este procedimento é habitualmente conduzido na presença de vapor, para minimizar a reacção das olefinas produzidas entre si. Das matérias-primas do petróleo, a nafta é a matéria-prima mais usualmente empregue, e as olefinas desejadas, nomeadamente etileno, propileno, butenos e butadieno, são produzidas em quantidades úteis. No entanto, o craqueamento a vapor de nafta derivada de petróleo bruto pode dar origem a produtos secundários indesejáveis, como dióxido de carbono e aromáticos.

A patente US5371308 revela um processo para preparar olefinas de cadeia curta a partir de uma alimentação de hidrocarbonetos que tem pelo menos uma fracção que entra em ebulição acima da gama de pontos de ebulição das olefinas de cadeia curta, que inclui craqueamento térmico da alimentação de hidrocarbonetos, em que pelo menos parte da alimentação de hidrocarbonetos é uma fracção de óleo sintética que foi submetida a hidroprocessamento.

Foi agora descoberto que uma nafta sintética derivada dos produtos da reacção de Fischer-Tropsch pode ser vantajosamente utilizada na produção de olefinas e pode aumentar o rendimento de olefinas de cadeia curta (por exemplo, C2-C4 olefinas). Suplementarmente, a utilização de nafta sintética derivada dos produtos da reacção de

Fischer-Tropsch na produção de olefinas reduz a quantidade de dióxido de carbono e de produtos secundários aromáticos em comparação com a utilização de uma nafta derivada de petróleo bruto.

Em conformidade, a presente invenção proporciona um processo para a produção de uma nafta sintética, que compreende:

- a) contactar uma corrente de gás de síntese, a temperatura e pressão elevadas, com um catalisador de Fischer-Tropsch num reactor de Fischer-Tropsch, para gerar uma corrente de produto de hidrocarbonetos;
- b) separar a corrente de produto de hidrocarbonetos para dar origem a pelo menos uma fracção mais leve e pelo menos uma fracção mais pesada;
- c) sujeitar pelo menos uma porção da fracção mais pesada a hidrocraqueamento e/ou hidroisomerização num reactor de hidroprocessamento, para produzir uma corrente de produto de hidrocarbonetos de maior qualidade;
- d) combinar a fracção mais leve com a corrente de produto de hidrocarbonetos de maior qualidade, para produzir uma corrente de hidrocarbonetos combinada, e
- e) fraccionar pelo menos uma porção da corrente de hidrocarbonetos combinada, para produzir uma nafta sintética combinada.

Pode produzir-se a corrente de gás de síntese passando vapor sobre coque ao rubro. Alternativamente, a corrente de gás de síntese pode ser produzida a partir de petróleo bruto ou a partir de biomassa via um processo de gaseificação.

Numa especificação preferida, a corrente de gás de síntese é produzida fazendo passar uma corrente de gás natural por uma zona de reformação, para produzir a corrente de gás de síntese.

Habitualmente, as correntes de gás natural contêm enxofre, e o enxofre é preferivelmente removido contactando a corrente de gás natural que compreende enxofre com um adsorvente numa zona de adsorção, para produzir uma corrente de gás natural com reduzido teor de enxofre e um adsorvente com um teor acrescido de enxofre.

O enxofre pode estar presente na alimentação de gás natural na forma de compostos orgânicos que contêm enxofre, por exemplo, mercaptanos ou sulfureto de carbonilo, mas está habitualmente presente na corrente de gás natural na forma de sulfureto de hidrogénio. A corrente de gás natural também pode compreender olefinas e monóxido de carbono. O enxofre é preferivelmente removido fazendo passar a corrente de gás natural que compreende enxofre sobre um adsorvente a uma temperatura entre 250-500°C, mais preferivelmente entre 350-400°C, e a uma pressão de 10-100 bar, mais preferivelmente entre 30-70 bar, por exemplo, 50 bar. O adsorvente pode ser um adsorvente de cobre em grafite (por exemplo, cobre em carvão activado), mas é preferivelmente um adsorvente de óxido de zinco, em que o óxido de zinco é contactado com sulfureto de hidrogénio e convertido em sulfureto de zinco.

Se o teor de enxofre da corrente de gás natural for superior a 30 ppm, preferivelmente superior a 50 ppm, a corrente de gás pode ser contactada com amina antes de passar para a zona de adsorção.

Vantajosamente, se a corrente de gás natural que compreende enxofre também compreender compostos orgânicos que contêm enxofre, a corrente de gás pode ser contactada com um catalisador de conversão de mercaptano antes do contacto com o adsorvente. O catalisador de conversão de mercaptano converte os compostos orgânicos que contêm enxofre, por exemplo, mercaptanos, em sulfureto de hidrogénio. A corrente de gás é habitualmente contactada com o catalisador de conversão de mercaptano a uma temperatura entre 250-500°C, mais preferivelmente entre 350-400°C, e a uma pressão de 10-100 bar, mais preferivelmente entre 30-70 bar, por exemplo, 50 bar.

Habitualmente, o catalisador de conversão de mercaptano é um catalisador metálico suportado e compreende pelo menos um metal seleccionado do grupo que consiste em platina, paládio, ferro, cobalto, níquel, molibdénio e tungsténio num material de suporte. Preferivelmente, o catalisador de conversão de mercaptano compreende pelo menos dois metais seleccionados do grupo acima e, muito preferivelmente, o catalisador de conversão de mercaptano compreende molibdénio e cobalto.

O suporte pode ser um óxido sólido com grupos OH de superfície. O suporte pode ser um óxido metálico sólido, especialmente um óxido de um metal di-, tri- ou tetravalente. O metal do óxido pode ser um metal de transição, um metal não de transição ou um metal de terras raras. Exemplos de óxidos metálicos sólidos incluem alumina, titânia, óxido cobáltico, zircónia, céria, óxido de molibdénio, magnésia e óxido de tungsténio. O suporte também pode ser um óxido sólido não metálico, como sílica. O suporte também pode ser um óxido misturado, como sílica-alumina, magnésia-alumina, alumina-titânia ou um

aluminossilicato cristalino. Preferivelmente, o suporte é alumina.

O peso total de metal no catalisador de conversão de mercaptano pode ser 0,2-20% por peso (como metal) com base no peso do suporte. O catalisador de conversão de mercaptano compreende preferivelmente pelo menos 1%, por exemplo, 1-30%, como 10-20%, por exemplo, 12%, de molibdénio (com base no peso do suporte) e estão habitualmente presentes pelo menos 0,1% de cobalto, por exemplo, 0,1-20%, como 3-10%, por exemplo, 4% de cobalto (com base no peso do suporte).

Alternativamente, se a corrente de gás natural que compreende enxofre e compostos que contêm enxofre também contiver olefinas e/ou monóxido de carbono, a corrente de gás pode ser contactada com um catalisador de conversão de olefinas antes do contacto com o adsorvente.

Utiliza-se o catalisador de conversão de olefinas para remover da corrente de gás natural olefinas e/ou monóxido de carbono, em que as olefinas são convertidas em metano e o monóxido de carbono é convertido em dióxido de carbono. A corrente de gás pode ser contactada com o catalisador de conversão de olefinas a uma temperatura entre 400-1100°C, mais preferivelmente entre 500-700°C, e a uma pressão de 10-100 bar, mais preferivelmente entre 30-70 bar, por exemplo, 50 bar.

O catalisador de conversão de olefinas também é um catalisador de metal suportado como descrito acima, mas preferivelmente compreende pelo menos 1%, por exemplo, 1-50%, como 10-30%, por exemplo, 25% de níquel (com base no peso do suporte) e o suporte é preferivelmente alumina.

O gás de síntese pode ser preparado na zona de reformação utilizando qualquer um dos processos conhecidos na área. A zona de reformação pode não ter substancialmente nenhum catalisador de reformação, tal como numa reacção de oxidação parcial em que se utiliza um gás que contém oxigénio para a combustão parcial do gás natural, para dar origem a uma corrente de gás de síntese que compreende gás natural.

Alternativamente, a zona de reformação compreende um catalisador de reformação, como em reformação a vapor ou reformação auto-térmica. A reacção de gás natural com vapor é conhecida como reformação a vapor, ao passo que a reacção de gás natural com vapor na presença adicional de oxigénio ou ar, ou qualquer combinação destes, é conhecida como reformação auto-térmica. Pode utilizar-se reformação a vapor ou reformação auto-térmica ou uma combinação de ambas.

São conhecidas combinações específicas de reformação a vapor e reformação auto-térmica. Na reformação em série, o produto de um reformador a vapor passa para um reformador auto-térmico juntamente com gás natural fresco e alimentação que contém oxigénio. Na reformação por convecção, vapor e gás natural reagem parcialmente num reformador a vapor e o produto passa para um reformador auto-térmico juntamente com gás natural fresco, vapor e alimentação que contém oxigénio. A corrente de produto do reformador auto-térmico, que está a uma temperatura muito elevada, circula novamente para o reformador a vapor. Adequadamente, a corrente de produto do reformador auto-térmico passa por um permutador de calor antes de ser reciclado para a zona reaccional do reformador a vapor, de

modo a proporcionar uma fonte de calor para a reacção de reformação a vapor. O permutador de calor consiste preferivelmente num permutador de calor de carcaça e tubos. Qualquer uma destas montagens pode ser utilizada no processo da presente invenção.

A temperatura da zona de reformação situa-se preferivelmente na gama desde 700 até 1100°C, especialmente 780 até 1050°C. A pressão da zona de reformação situa-se preferivelmente na gama desde 10 até 80 bar, especialmente 20 até 40 bar. Pode utilizar-se qualquer catalisador de reformação adequado, por exemplo, um catalisador de níquel.

Preferivelmente, a zona de reformação consiste num "Reformador Compacto", como descrito em *Hydrocarbon Engineering*, 2000, 5(5), 67-69, *Hydrocarbon Processing*, 79/9, 34 (Setembro de 2000), *Today's Refinery*, 15/8, 9 (Agosto de 2000), WO 99/02254 e WO 200023689.

Habitualmente, a razão entre hidrogénio e monóxido de carbono no gás de síntese produzido na zona de reformação e utilizado no passo de síntese de Fischer-Tropsch do processo da presente invenção situa-se na gama desde 20:1 até 0,1:1, especialmente 5:1 até 1:1 por volume, tipicamente 2:1 por volume. O gás de síntese pode conter componentes adicionais, como azoto, água, dióxido de carbono e hidrocarbonetos de cadeia curta, como metano não convertido.

O catalisador de Fischer-Tropsch que pode ser empregue no processo da presente invenção é qualquer catalisador que se saiba ser activo na síntese de Fischer-Tropsch. Por exemplo, metais do Grupo VIII, suportados ou não suportados, são catalisadores conhecidos de Fischer-

Tropsch. Destes são preferidos ferro, cobalto e ruténio, particularmente ferro e cobalto, muito particularmente cobalto.

Um catalisador preferido está suportado num óxido inorgânico, preferivelmente um óxido inorgânico refractário. Suportes preferidos incluem sílica, alumina, sílica-alumina, os óxidos do Grupo IVB, titânia (principalmente na forma de rutilo) e muito preferivelmente óxido de zinco. Em geral, o suporte tem uma área superficial inferior a cerca de 100 m²/g, mas pode ter uma área superficial inferior a 50 m²/g ou inferior a 25 m²/g, por exemplo, cerca de 5 m²/g.

Alternativamente, o suporte pode compreender carbono.

O metal catalítico está presente em quantidades cataliticamente activas, habitualmente cerca de 1-100% por peso, em que o limite superior é atingido no caso de catalisadores metálicos não suportados, preferivelmente 2-40% por peso. Podem adicionar-se promotores ao catalisador, que são bem conhecidos na área dos catalisadores de Fischer-Tropsch. Promotores podem incluir ruténio, platina ou paládio (quando não forem o metal catalítico primário), alumínio, rénio, háfnio, cério, lantânio e zircónio, e estão habitualmente presentes em quantidades inferiores às do metal catalítico primário (exceptuando ruténio, que pode estar presente em quantidades equivalentes), mas a razão promotor:metal deve ser pelo menos 1:10. Promotores preferidos são rénio e háfnio.

O catalisador pode ter uma dimensão das partículas situada na gama de 5 até 3000 micrones, preferivelmente 5 até 1700 micrones, muito preferivelmente 5 até 500 micrones e

vantajosamente 5 até 100 micrones, por exemplo, na gama de 5 até 30 micrones.

A reacção de Fischer-Tropsch é preferivelmente conduzida a uma temperatura de 180-360°C, mais preferivelmente 190-240°C, e a uma pressão de 5-50 bar, mais preferivelmente 15-35 bar, geralmente 20-30 bar.

O gás de síntese pode ser contactado com o catalisador de Fischer-Tropsch em qualquer tipo de reactor, por exemplo, num reactor de leito fixo ou fluidizado, mas, preferivelmente, é contactado com o catalisador de Fischer-Tropsch num reactor de leito de pasta, por exemplo, uma coluna de borbulhamento em pasta, na qual um catalisador de Fischer-Tropsch é maioritariamente distribuído e suspenso na pasta pela energia conferida pela subida do gás de síntese devido ao meio de distribuição de gás presente na base da coluna de borbulhamento em pasta, como descrito, por exemplo, na patente U.S. 5 252 613.

O gás de síntese também pode ser contactado com uma suspensão de um catalisador de Fischer-Tropsch em partículas num meio líquido num sistema que compreende pelo menos uma zona de mistura de cisalhamento elevado e um reactor. Este processo de Fischer-Tropsch é descrito na candidatura de patente PCT número W00 138269, que é aqui incorporada por referência.

A corrente de produto de hidrocarbonetos gerada no reactor de Fischer-Tropsch tem uma distribuição ampla de pesos moleculares, compreendendo predominantemente hidrocarbonetos saturados de cadeia linear tipicamente com comprimento da cadeia entre 1 e 30 átomos de carbono. Preferivelmente, hidrocarbonetos que têm entre 1 e 4 átomos

de carbono são novamente reciclados para a zona de reformação e/ou para o reactor de Fischer-Tropsch.

A corrente de produto de hidrocarbonetos pode ser separada em pelo menos uma fracção mais leve, habitualmente constituída por hidrocarbonetos que possuem entre 5 e 14 átomos de carbono, e pelo menos uma fracção mais pesada, habitualmente constituída por hidrocarbonetos que possuem entre 15 e 30 átomos de carbono. Esta separação é adequadamente feita por destilação "flash", em que a corrente de produto de hidrocarbonetos é transferida para um recipiente e aumenta-se a temperatura da corrente e/ou diminui-se a pressão da corrente de modo a separar uma fracção gasosa mais leve de uma fracção não gasosa mais pesada.

A fracção mais pesada é submetida a craqueamento e/ou isomerização no reactor de hidroprocessamento, dando origem a uma corrente de produto de hidrocarbonetos de maior qualidade.

O reactor de hidroprocessamento contém um catalisador de hidrocrackeamento e/ou isomerização e é o local onde ocorrem os processos de hidrocrackeamento e/ou hidroisomerização.

Habitualmente, o catalisador de hidrocrackeamento compreende um metal seleccionado do grupo que consiste em platina, paládio, cobalto, molibdénio, níquel e tungsténio, suportado num material de suporte como alumina, sílica-alumina ou um zeólito. Preferivelmente, o catalisador compreende cobalto/molibdénio ou platina suportado em alumina, ou platina ou paládio suportado num zeólito. Os catalisadores de hidrocrackeamento mais adequados incluem

catalisadores fornecidos pela Akzo Nobel, Criterion, Chevron ou UOP.

A natureza do catalisador de isomerização é habitualmente acídica, por exemplo, alumina, sílica-alumina ou um zeólito. Vantajosamente, o catalisador de isomerização é um ácido de Friedel-Crafts que compreende um haleto metálico, especialmente um cloreto ou um brometo, de metais de transição dos Grupos IIIA até IIB da Tabela Periódica (em F. A. Cotton & G. Wilkinson "Advanced Inorganic Chemistry", Publ. Interscience 1966) e elementos dos Grupos IIIB-VB. Assim, exemplos são cloretos de ferro, zinco, titânio e zircónio, e cloretos e fluoretos de boro, alumínio, antimónio e arsénio. Catalisadores preferidos são trifluoreto de boro, cloreto férrico e pentafluoreto de nióbio e tântalo e antimónio.

Os catalisadores de hidrocrackeamento também podem ser capazes de actuar como catalisadores de isomerização, em particular aqueles em que os metais estão suportados em alumina, sílica-alumina ou um zeólito, ao passo que o catalisador de isomerização também pode exibir alguma actividade de hidrocrackeamento.

O catalisador de isomerização e/ou hidrocrackeamento tem geralmente uma área superficial inferior a cerca de 450 m²/g, preferivelmente inferior a 350 m²/g, mais preferivelmente inferior a 300 m²/g, por exemplo, cerca de 200 m²/g.

A reacção de hidroprocessamento é preferivelmente conduzida a uma temperatura de 200-500°C, mais preferivelmente 300-400°C, e a uma pressão de 5-50 bar, mais preferivelmente 15-35 bar, geralmente 20-30 bar.

A corrente de produto de hidrocarbonetos de maior qualidade compreende hidrocarbonetos de cadeia mais curta e/ou maior grau de ramificações do que os da fracção mais pesada. Usualmente, a corrente de produto de hidrocarbonetos de maior qualidade conterá isoparafinas e parafinas normais e, habitualmente, a razão entre isoparafinas e parafinas normais da corrente de produto de hidrocarbonetos de maior qualidade aumentará em comparação com a fracção mais pesada.

Vantajosamente, tanto a nafta sintética linear como a nafta sintética de maior qualidade compreendem menos de 5% por peso de naftenos, por exemplo, 1-3%.

O fraccionamento é habitualmente efectuado de modo contínuo numa torre de destilação. A corrente de produto de hidrocarbonetos, a fracção mais leve, a corrente de produto de hidrocarbonetos de maior qualidade ou a corrente de hidrocarbonetos combinada é habitualmente aquecida para uma temperatura entre 250 e 500°C, preferivelmente entre 300 e 400°C, por exemplo, 350°C, e é bombeada para a torre, onde a corrente de alimentação é fraccionada.

Os processos descritos acima dão origem a naftas sintéticas lineares, de maior qualidade e combinadas com uma gama de pontos de ebulição entre 5-250°C, preferivelmente entre 10-200°C e vantajosamente entre 15-150°C, e um teor de enxofre inferior a 1 ppm, preferivelmente inferior a 0,5 ppm, por exemplo, inferior a 0,1 ppm. Habitualmente, a nafta sintética tem um teor de azoto inferior a 1 ppm, preferivelmente inferior a 0,5 ppm, por exemplo, inferior a 0,1 ppm.

A nafta sintética saturada tem habitualmente uma gama de pontos de ebulição entre 5-250°C, preferivelmente entre 10-200°C e vantajosamente entre 15-150°C, e um teor de enxofre inferior a 1 ppm, preferivelmente inferior a 0,5 ppm, por exemplo, inferior a 0,1 ppm.

Usualmente, a nafta sintética saturada tem um teor de azoto inferior a 1 ppm, preferivelmente inferior a 0,5 ppm, por exemplo, inferior a 0,1 ppm.

A presente invenção também proporciona um processo para a produção de olefinas, no qual uma nafta sintética pode ser utilizada como matéria-prima num processo para a produção de olefinas, em que a nafta sintética passa para um reactor de craqueamento a vapor e em que pelo menos uma porção da nafta sintética é convertida em olefinas.

Preferivelmente, a nafta sintética é produzida por pelo menos um dos processos aqui descritos acima.

A nafta sintética pode passar para um reactor de hidrogenação para produzir uma nafta sintética saturada. Em seguida, a nafta sintética saturada pode passar para o reactor de craqueamento a vapor, tendo-se verificado que a utilização da nafta sintética saturada no processo de produção de olefinas reduz a propensão para coquefacção. Usualmente, o índice de coquefacção da nafta sintética saturada é reduzido em 30, preferivelmente 50 e vantajosamente 80 em comparação com o índice de coquefacção de nafta sintética linear.

O reactor de craqueamento a vapor opera habitualmente sem um catalisador a uma temperatura entre 700-900°C, preferivelmente 750-850°C, por exemplo, 800°C, em que o

reactor é alimentado com vapor e a nafta sintética. Preferivelmente não se emprega nenhum catalisador no reactor de craqueamento a vapor. A razão de pesos vapor:nafta situa-se habitualmente na gama 20:80 até 80:20, preferivelmente na gama 30:70 até 70:30, por exemplo, 40:60.

A invenção será agora ilustrada com o auxílio das Figuras 1 até 5.

Na figura 1, gás de síntese, formado por passagem de gás natural por uma zona de adsorção e, subsequentemente, numa zona de reformação (não mostrado), passa, via a linha (1), para um reactor de Fischer-Tropsch (2) onde é convertido numa corrente de produto de hidrocarbonetos que passa, via a linha (3), para uma coluna de destilação fraccionada (4) que compreende um evaporador (5). Uma corrente de nafta sintética linear sai da coluna de destilação fraccionada (4), via a linha (6), e passa para um reactor de craqueamento a vapor (7), onde a corrente de nafta sintética linear é convertida em olefinas que saem do reactor de craqueamento a vapor (7) via a linha (8).

Na figura 2, gás de síntese, formado por passagem de gás natural por uma zona de adsorção e, subsequentemente, numa zona de reformação (não mostrado), passa, via a linha (1), para o reactor de Fischer-Tropsch (2) onde é convertido numa corrente de produto de hidrocarbonetos que passa, via a linha (3), para um separador (9). A corrente de produto de hidrocarbonetos é separada numa fracção mais leve, que sai do separador (9) via a linha (10) e passa para a coluna de destilação fraccionada (4) que compreende um evaporador (5). Uma fracção mais pesada sai do separador (9) via a linha (11). Uma corrente de nafta sintética linear sai da

coluna de destilação fraccionada (4) via a linha (6) e passa para o reactor de craqueamento a vapor (7), onde a corrente de nafta sintética linear é convertida em olefinas que saem do reactor de craqueamento a vapor (7) via a linha (8).

Na figura 3, gás de síntese, formado por passagem de gás natural por uma zona de adsorção e, subsequentemente, numa zona de reformação (não mostrado), passa, via a linha (1), para o reactor de Fischer-Tropsch (2) onde é convertido numa corrente de produto de hidrocarbonetos que passa, via a linha (3), para o separador (9). A corrente de produto de hidrocarbonetos é separada numa fracção mais leve, que sai do separador (9) via a linha (10) e passa para a coluna de destilação fraccionada (4) que compreende um evaporador (5). Uma fracção mais pesada sai do separador (9) via a linha (11). Uma corrente de nafta sintética linear sai da coluna de destilação fraccionada (4) via a linha (6) e passa para um reactor de hidrogenação (12), onde é saturada para produzir uma nafta sintética saturada que passa, via a linha (13), para o reactor de craqueamento a vapor (7), onde a corrente de nafta sintética linear saturada é convertida em olefinas que saem do reactor de craqueamento a vapor (7) via a linha (8).

Na figura 4, gás de síntese, formado por passagem de gás natural por uma zona de adsorção e, subsequentemente, numa zona de reformação (não mostrado), passa, via a linha (1), para o reactor de Fischer-Tropsch (2) onde é convertido numa corrente de produto de hidrocarbonetos que passa, via a linha (3), para o separador (9). A corrente de produto de hidrocarbonetos é separada numa fracção mais leve, que sai do separador (9) via a linha (10), e numa fracção mais pesada, que sai do separador (9) via a linha (11) e que

passa para um reactor de hidroprocessamento (14), onde a fracção mais pesada é convertida numa corrente de produto de hidrocarbonetos de maior qualidade. A corrente de produto de hidrocarbonetos de maior qualidade passa para a coluna de destilação fraccionada (4) que compreende um evaporador (5), via a linha (15), e uma corrente de nafta sintética de maior qualidade sai da coluna de destilação (4) e passa para o reactor de craqueamento a vapor (7) via a linha (6), onde é convertida em olefinas que saem do reactor de craqueamento a vapor (7) via a linha (8).

Na figura 5, gás de síntese, formado por passagem de gás natural por uma zona de adsorção e, subsequentemente, numa zona de reformação (não mostrado), passa, via a linha (1), para o reactor de Fischer-Tropsch (2) onde é convertido numa corrente de produto de hidrocarbonetos que passa, via a linha (3), para o separador (9). A corrente de produto de hidrocarbonetos é separada numa fracção mais leve, que sai do separador (9) via a linha (10), e numa fracção mais pesada, que sai do separador (9) via a linha (11) e que passa para um reactor de hidroprocessamento (14), onde a fracção mais pesada é convertida numa corrente de produto de hidrocarbonetos de maior qualidade que sai do reactor de hidroprocessamento (14) via a linha (15). A fracção mais leve é combinada com a corrente de produto de hidrocarbonetos de maior qualidade, e a corrente de produto de hidrocarbonetos combinada passa para a coluna de destilação fraccionada (4) que compreende um evaporador (5), via a linha (16), e uma corrente de nafta sintética combinada sai da coluna de destilação (4) e passa para o reactor de craqueamento a vapor (7) via a linha (6), onde é convertida em olefinas que saem do reactor de craqueamento a vapor (7) via a linha (8).

A invenção será agora ilustrada no exemplo seguinte.

Investigaram-se as seguintes fracções de nafta: nafta em bruto (não de acordo com a invenção), nafta sintética linear (produzida pelo fraccionamento da corrente de produto de hidrocarbonetos) e nafta sintética de maior qualidade. As composições de nafta estão apresentadas na tabela 1.

Nafta em Bruto (não de acordo com a invenção)

Número de carbonos	% por Peso						
	saturados			insaturados			
	Iso-parafinas	parafinas normais	naftenos	iso-olefinas	olefinas normais	naftenos	aromáticos
3							
4							
5	5,76	8,83	0,83				
6	7,83	8,22	7,04				0,66
7	6,12	6,82	8,71				2,20
8	5,76	5,25	5,32				4,06
9	4,93	3,06	4,10				
10	1,80	0,44	1,33				
11		0,12					
razão isoparafinas: parafinas normais 0,98							

Nafta Sintética Linear

Número de carbonos	% por Peso						
	saturados			insaturados			
	Iso-parafinas	parafinas normais	naftenos	iso-olefinas	olefinas normais	naftenos	aromáticos
3							
4							
5		0,03					
6	0,04	1,82		0,52	0,2		
7	0,30	9,24		1,30	0,89		
8	0,54	17,0		2,32	1,02		
9	0,91	29,3		1,33	0,95		
10	1,16	25,9			0,85		
11		3,01			0,68		
razão isoparafinas: parafinas normais 0,035							

Nafta Sintética de Maior Qualidade

Número de carbonos	% por Peso						
	saturados			insaturados			
	Iso-parafinas	parafinas normais	naftenos	iso-olefinas	olefinas normais	naftenos	aromáticos
3		0.1					
4	0,05						
5	8,32	6,30	0,02				
6	11,51	7,59	0,34	0,02		0,02	
7	14,52	4,69	0,81			0,02	
8	16,32	6,38	1,07			0,04	
9	12,51	2,77	0,61			0,06	
10	1,88	0,28					
11							
razão isoparafinas: parafinas normais 2,09							

As composições acima passaram para um reactor de craqueamento a vapor a uma pressão de 1,65 bar, com uma taxa de aquecimento de combustível de 5,5 t/hora, em que o combustível produziu 11 500 termias por tonelada e a % de rendimento de etileno foi medida contra condições de severidade crescente. Os resultados estão apresentados na tabela 1 e figura 6. Também se mediram as emissões de CO₂; foram expressas como toneladas de CO₂ por tonelada de etileno produzido, e os resultados estão apresentados na tabela 2 e figura 7. Pode observar-se que a utilização de nafta F-T sintética reduz as emissões de CO₂ e aumenta a % do rendimento de etileno.

Tabela 1

Severidade	% do Rendimento de Etileno		
	Nafta em Bruto	Nafta Sintética Linear	Nafta Sintética de Maior Qualidade
0,55	27,0	36,0	29,0
0,60	26,0	34,0	28,0
0,65	25,0	32,0	27,0
0,70	23,2	28,5	26,0
0,75	22,0	27,0	24,0

Tabela 2

Severidade	Emissões de CO ₂		
	Nafta em Bruto	Nafta Sintética Linear	Nafta Sintética de Maior Qualidade
0,55	1.275	1.120	1.240
0,60	1.260	1.125	1.210
0,65	1.275	1.150	1.210
0,70	1.290	1.200	1.230
0,75	1.340	1.275	1.250

Lisboa, 30 de Abril de 2007.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de olefinas, que compreende passar uma nafta sintética para um reactor de craqueamento a vapor em que pelo menos uma porção da nafta sintética é convertida em olefinas, caracterizado por a nafta sintética ser uma corrente de nafta sintética combinada produzida por um processo que compreende:
 - a) contactar uma corrente de gás de síntese, a temperatura e pressão elevadas, com um catalisador de Fischer-Tropsch num reactor de Fischer-Tropsch, para gerar uma corrente de produto de hidrocarbonetos;
 - b) separar a corrente de produto de hidrocarbonetos para dar origem a pelo menos uma fracção mais leve e pelo menos uma fracção mais pesada;
 - c) sujeitar pelo menos uma porção da fracção mais pesada a hidrocraqueamento e/ou hidroisomerização num reactor de hidroprocessamento, para produzir uma corrente de produto de hidrocarbonetos de maior qualidade;
 - d) combinar a fracção mais leve com a corrente de produto de hidrocarbonetos de maior qualidade, para produzir uma corrente de hidrocarbonetos combinada, e
 - e) fraccionar pelo menos uma porção da corrente de hidrocarbonetos combinada, para produzir a corrente de nafta sintética combinada.
2. Processo de acordo com a Reivindicação 1, em que a fracção mais leve compreende hidrocarbonetos que possuem entre 5 e 14 átomos de carbono e a fracção mais

pesada compreende hidrocarbonetos que possuem entre 15 e 30 átomos de carbono.

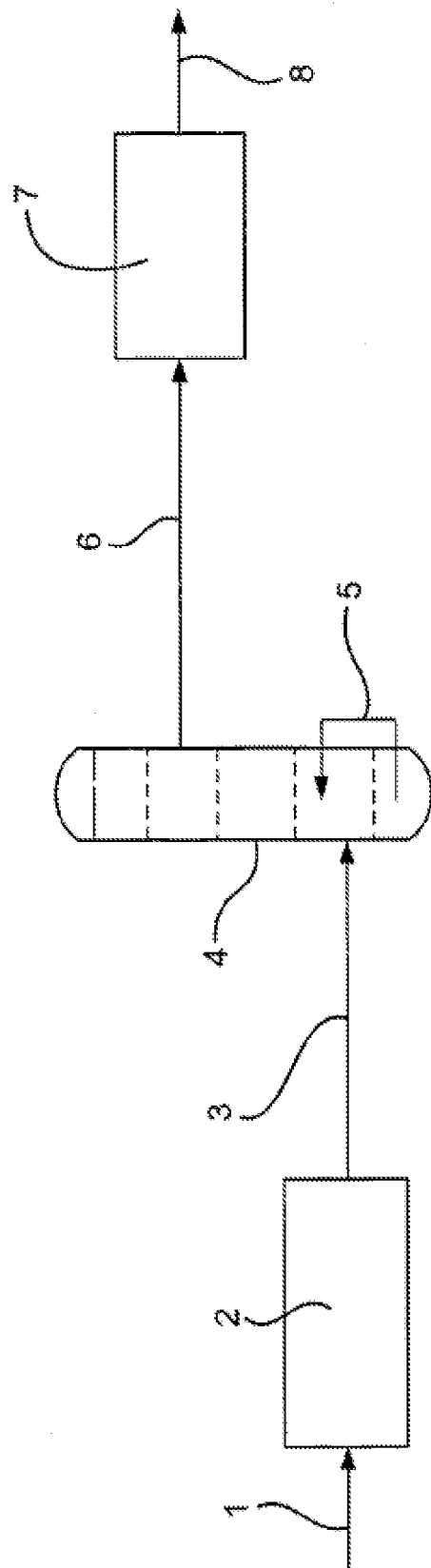
3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o reactor de hidroprocessamento contém um catalisador de hidrocraqueamento e/ou isomerização.
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a reacção de hidroprocessamento é conduzida a uma temperatura entre 200-500°C.
5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o(s) processo(s) conduzido(s) no reactor de hidroprocessamento é(são) conduzido(s) a uma pressão entre 5-50 bar.
6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a corrente de produto de hidrocarbonetos gerada no reactor de Fischer-Tropsch tem uma distribuição ampla de pesos moleculares compreendendo predominantemente hidrocarbonetos saturados de cadeia linear com um comprimento da cadeia situado entre 1 e 30 átomos de carbono.
7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o fraccionamento é efectuado de modo contínuo numa torre de destilação e em que a corrente de hidrocarbonetos combinada é aquecida para uma temperatura entre 250 e 500°C.
8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a corrente de gás de síntese é produzida por contacto de uma corrente de gás natural que compreende enxofre com um adsorvente numa zona de adsorção, para produzir uma corrente de gás natural com teor reduzido de enxofre e um adsorvente com um teor

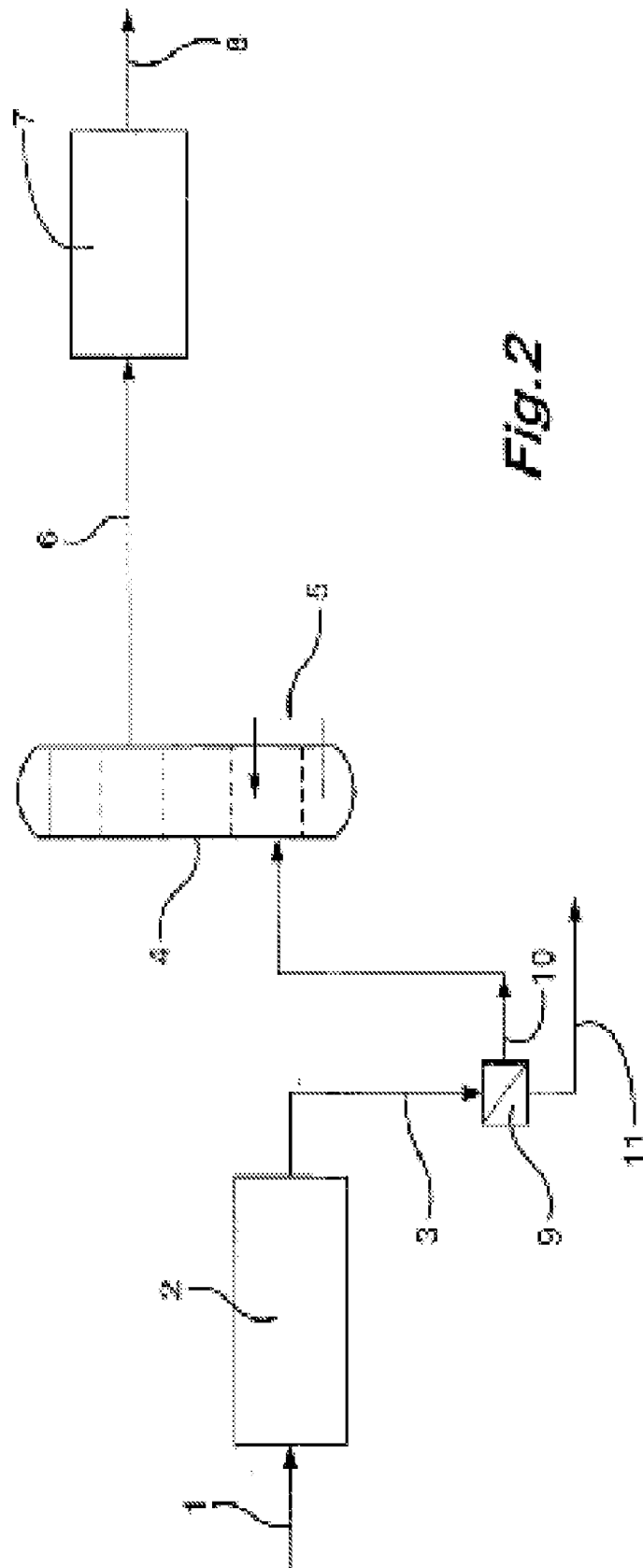
acrescido de enxofre, e fazendo reagir a referida corrente de gás natural com teor reduzido de enxofre em pelo menos uma zona de reformação, para produzir a corrente de gás de síntese.

9. Processo de acordo com a Reivindicação 8, em que a corrente de gás natural que compreende enxofre passa sobre o adsorvente a uma temperatura entre 250-500°C.
10. Processo de acordo com a Reivindicação 8 ou 9, em que a corrente de gás natural que compreende enxofre passa sobre o adsorvente a uma pressão de 10-100 bar.
11. Processo de acordo com qualquer uma das Reivindicações 8-10, em que o adsorvente é um adsorvente de óxido de zinco.
12. Processo de acordo com qualquer uma das Reivindicações 8-11, em que a nafta sintética produzida tem uma gama de pontos de ebulição entre 5-250°C, um teor de enxofre inferior a 1 ppm e um teor de azoto inferior a 1 ppm.
13. Processo de acordo com qualquer uma das Reivindicações 8-12, em que a reacção de reformação é conduzida a uma temperatura situada na gama de 700 até 1100°C.
14. Processo de acordo com qualquer uma das Reivindicações 8-13, em que a reacção de reformação é conduzida a uma pressão situada na gama de 10 até 80 bar.
15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a razão entre hidrogénio e monóxido de carbono no gás de síntese se situa na gama de 20:1 até 0,1:1.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o catalisador de Fischer-Tropsch compreende cobalto em óxido de zinco.
17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a reacção de Fischer-Tropsch é conduzida a uma temperatura de 180-360°C.
18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a reacção de Fischer-Tropsch é conduzida a uma pressão de 5-50 bar.
19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o gás de síntese é contactado com uma suspensão de um catalisador de Fischer-Tropsch em partículas num meio líquido num sistema que compreende pelo menos uma zona de mistura de cisalhamento elevado e um reactor.
20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o reactor de craqueamento a vapor opera sem um catalisador.
21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o reactor de craqueamento a vapor opera a uma temperatura situada entre 700-900°C.
22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a razão de pesos vapor:nafta sintética no reactor de craqueamento a vapor se situa na gama de 20:80 até 80:20.

Lisboa, 30 de Abril de 2007.

*Fig.1*

*Fig. 2*

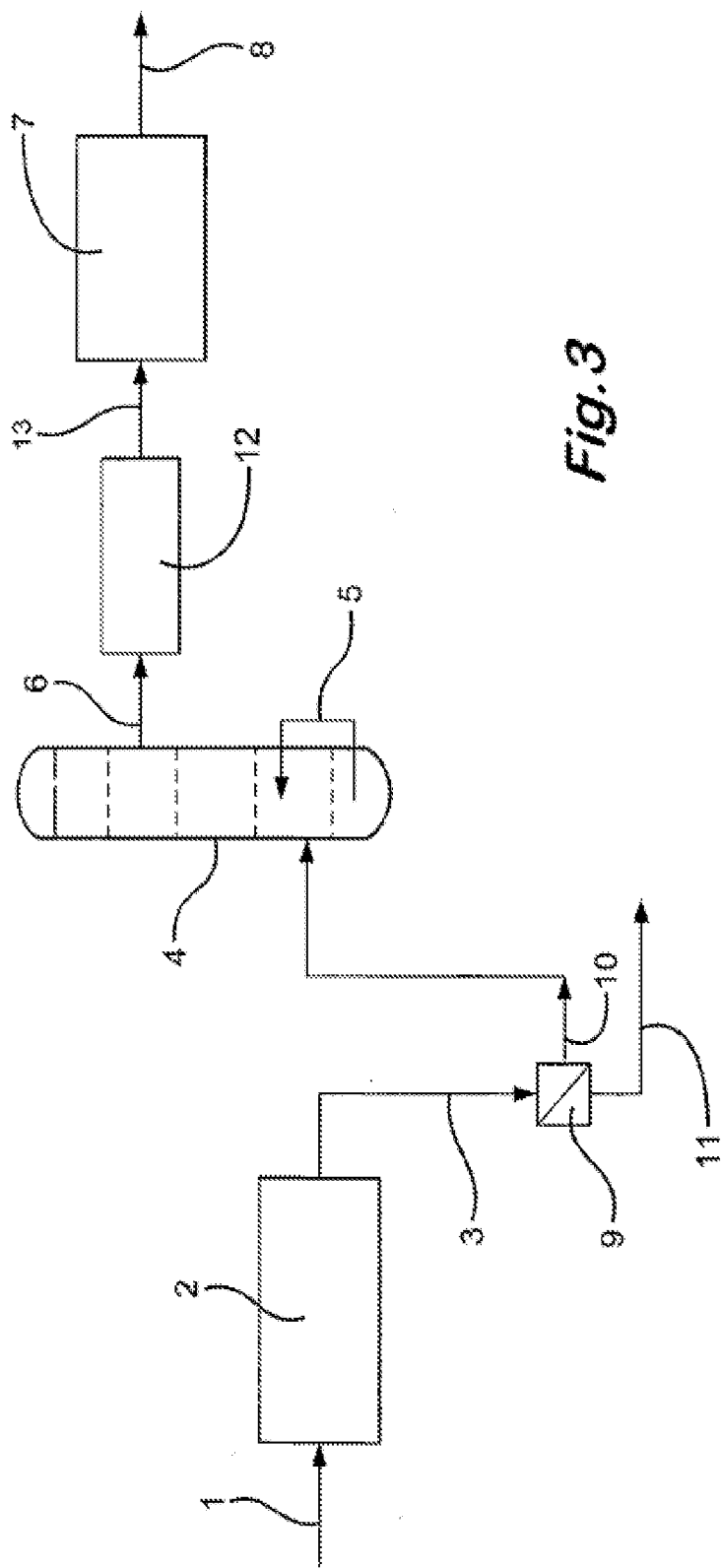


Fig. 3

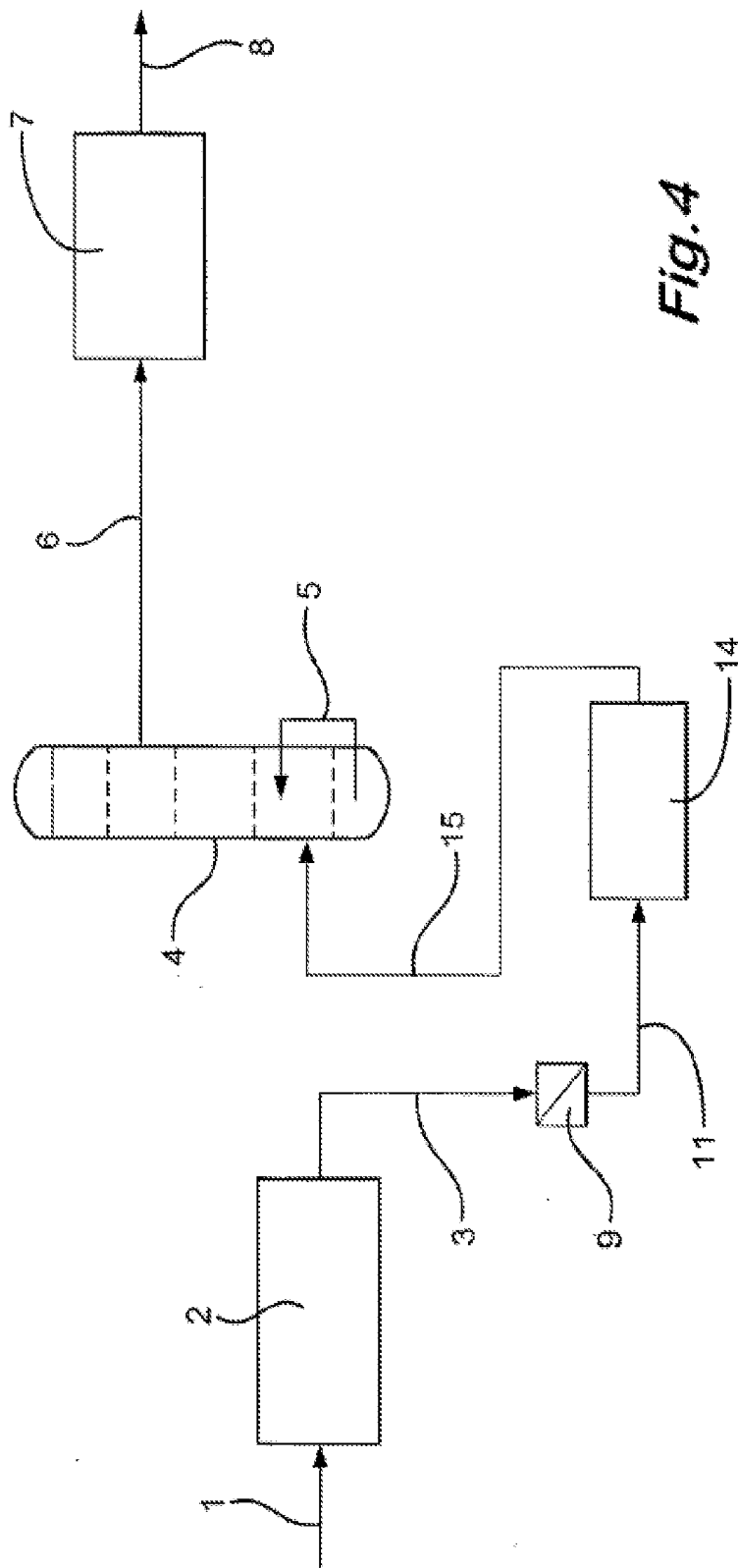
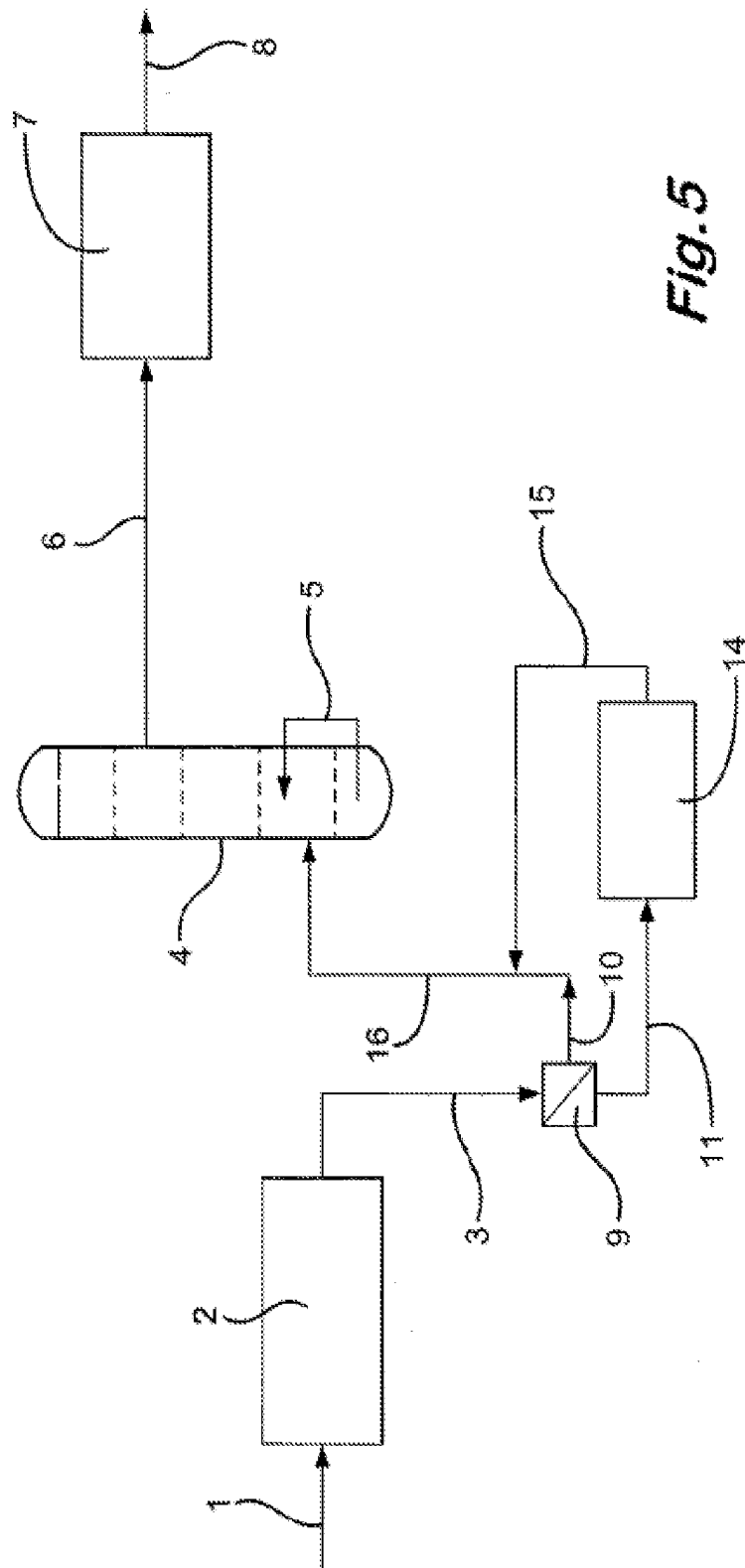
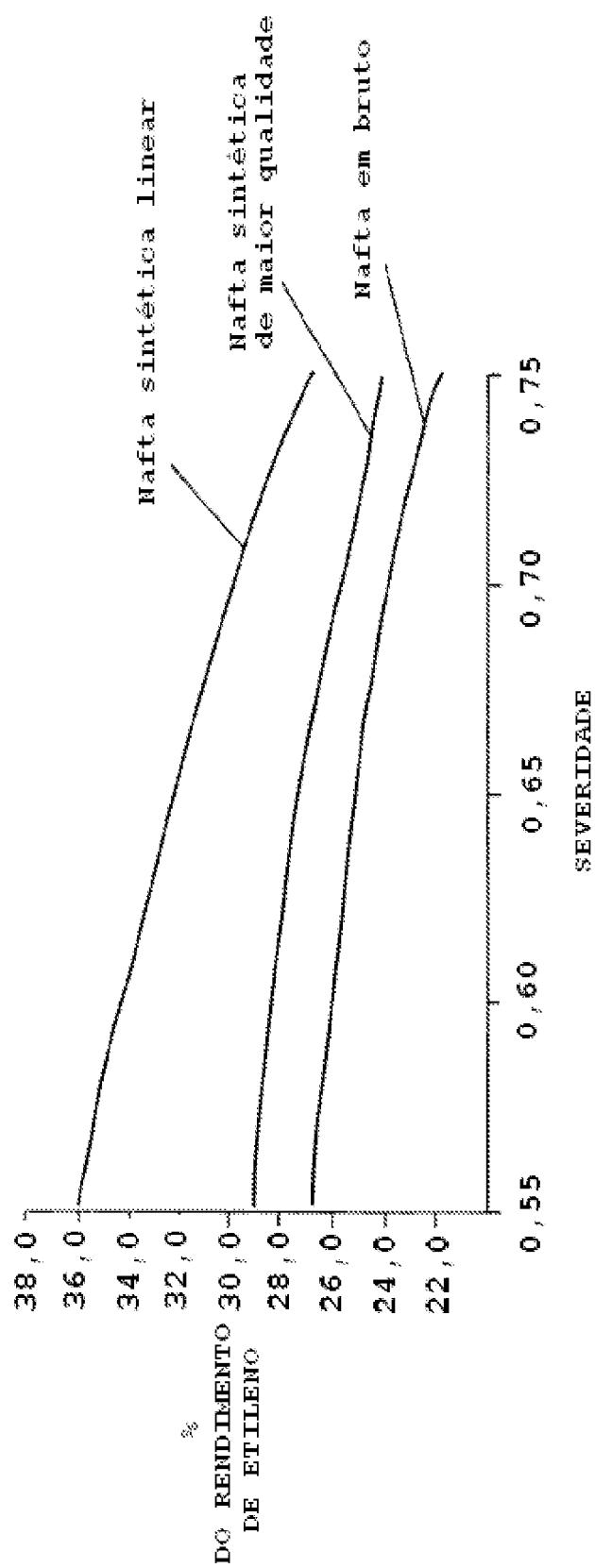
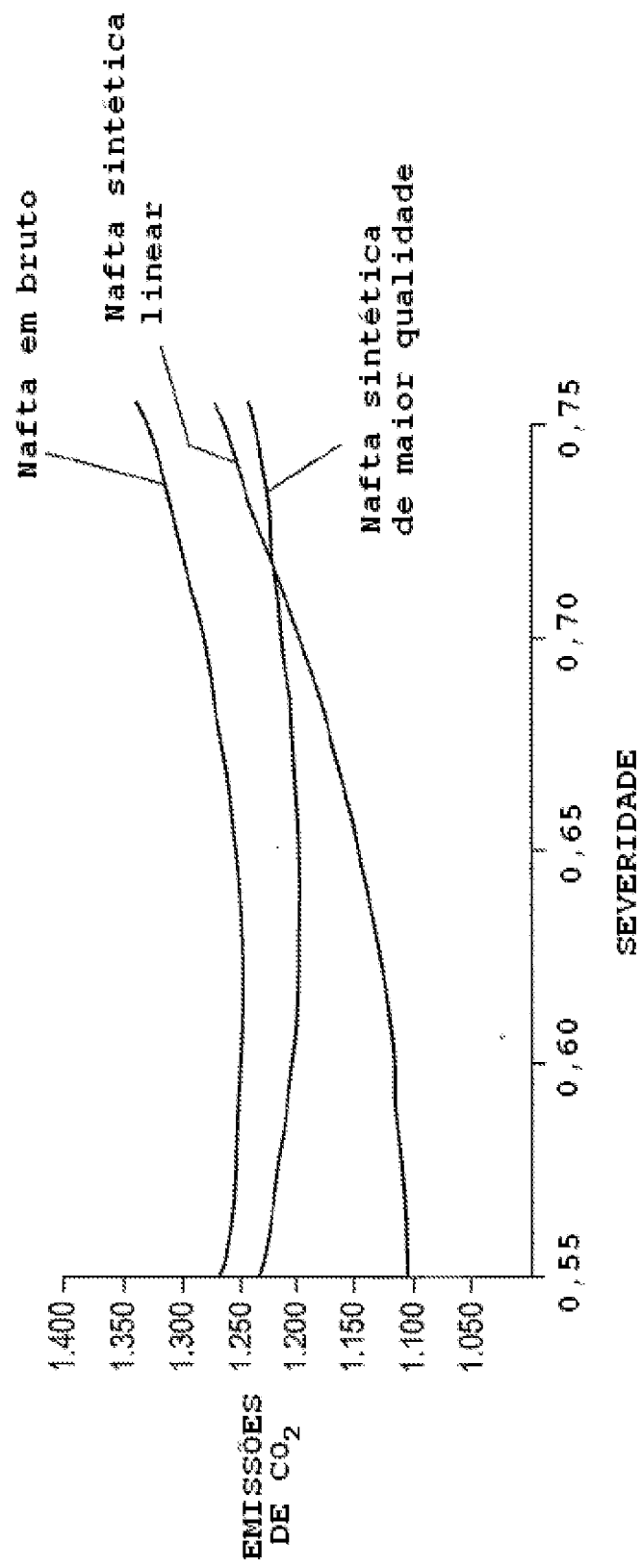


Fig. 4

*Fig. 5*

*Fig. 6*

*Fig. 7*