



PI 06090508
PI 06090508

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

CARTA PATENTE Nº PI 0609050-8

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 0609050-8

(22) Data do Depósito: 28/02/2006

(43) Data da Publicação do Pedido: 08/09/2006

(51) Classificação Internacional: C07C 2/68

(30) Prioridade Unionista: 28/02/2005 US 60/656946; 27/02/2006 US 11/362139

(54) Título: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO NA FAIXA DE EBULIÇÃO DE GASOLINA

(73) Titular: EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY. Endereço: 1545 ROUTE 22 EAST, P.O. BOX 900, ANNANDALE, NOVA JERSEY 08801-0900, Estados Unidos da América (US).

(72) Inventor: BENJAMIN SANTIAGO UMANSKY; MICHAEL CHRISTOPHER CLARK

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 28/02/2006, observadas as condições legais.

Expedida em: 30 de Junho de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



“MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO NA FAIXA DE EBULIÇÃO DE GASOLINA”

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a um processo para a produção de combustível para motor na faixa de ebulição de gasolina através da reação de olefinas leves com hidrocarbonetos aromáticos em fase líquida.

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS CORRELATOS

Este pedido reivindica a prioridade do pedido U.S. de Nº de série 60/656. 946, depositada em 28 de fevereiro de 2005, intitulado “Processo de Alquilação de Aromáticos em Fase Líquida”.

Este pedido está relacionado aos pedidos co-pendentes de Nºs. de série _____, _____, e _____, da mesma data, reivindicando a prioridade, respectivamente, dos Pedidos de Nºs. de série 60/656. 954, 60/656. 955, 60/656. 945, e 60/656. 947, todos depositados em 28 de fevereiro de 2005 e intitulados respectivamente “Gasoline Production By Olefin Polymerization”, “Process for Making High Octane Gasoline with Reduced Benzene Content”, “Vapor Phase Aromatics Alkylation Process” e “Olefins Upgrading Process”.

Faz-se referência aos pedidos acima quanto a detalhes adicionais do processo integrado, combinado, descrito abaixo no modo em que eles são referidos neste pedido.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Nos últimos anos, as leis e normas ambientais limitaram a quantidade de benzeno que é permissível em combustíveis para motor a petróleo. Estas normas produziram alterações substanciais na operação de refino. Com estas normas, algumas refinarias excluíram os compostos C₆ a partir da alimentação do reformador, de modo a evitar a produção de benzeno diretamente. Uma abordagem alternativa é a de remover benzeno a partir do reformado, após ele ser formado por meio de um processo de extração de

aromáticos, tal que o Processo Sulfolano ou o Processo de UDEX. Refinarias bem integradas com unidades de extração de aromáticos associadas com plantas petroquímicas possuem a capacidade de acomodar as limitações de benzeno dirigindo o benzeno extraído a usos petroquímicos, mas é mais difícil satisfazer à especificação de benzeno para refinarias sem a capacidade petroquímica. Embora a venda do benzeno extraído como produto para compradores petroquímicos seja, de modo freqüente, uma opção, ela apresenta a desvantagem de perder o produto para produtores que irá adicionar mais valor a este e, em alguns casos, o transporte pode apresentar as suas próprias dificuldades em lidar com o envio em massa de uma substância química classificada como um material perigoso.

A remoção de benzeno é, no entanto, acompanhada por um decréscimo na qualidade de octana do produto, pois o benzeno e outras substâncias aromáticas de anel único efetuam uma contribuição positiva para a produção de octana. Certos processos foram propostos para a conversão de benzeno em correntes de refinaria contendo substâncias aromáticas para alquilaromáticos menos tóxicos, tais que tolueno e etil benzeno que, em si mesmos, são desejáveis como componentes de mistura de alto índice de octana. Um processo deste tipo foi o Processo de (MBR) Redução de Mobil Benzeno, o qual, tal como o Processo de MOG intimamente relacionado, utilizou um catalisador de zeólito fluidizado em um reator de elevação para alquilar benzeno e efetuar a reforma a partir de alquil aromáticos, tais que tolueno. Os processos de MBR e MOG são descritos nas Patentes U.S. 4. 827. 069; 4.950. 387; 4. 992. 607 e 4.746. 762.

Um outro problema voltado para as refinarias sem saídas convenientes para as cargas de alimentação petroquímicas é aquele de olefinas leves em excesso. Seguindo a introdução de processos de craqueamento catalítico no refino de petróleo no início dos anos 1930, grandes quantidades de olefinas, em particular olefinas leves, tais que etileno,

propileno, butileno, tornou-se disponível em quantidades copiosas a partir de plantas de craqueamento catalítico em refinarias. Embora estas olefinas sejam altamente úteis como cargas de alimentação petroquímicas, as refinarias sem capacidade petroquímica ou economicamente atrativas e mercados convenientes para estas olefinas têm que usar as olefinas leves em excesso no gás combustível, em uma perda econômica significativa ou, em alternativa, converter as olefinas a produtos líquidos comercializáveis. Um número de diferentes processos de polimerização para a produção de combustíveis para motor líquidos a partir de gases de descarga de craqueamento evoluiu durante o advento do processo de craqueamento catalítico, mas presentemente, o processo de polimerização de ácido fosfórico sólido [SPA] permanece o processo de polimerização de refinaria mais importante para a produção de gasolina para motor. Este processo possui, no entanto, as suas próprias desvantagens, primeiramente na necessidade de controlar o teor de água da alimentação de modo próximo, porque embora um teor de água limitado seja requerido para a atividade catalítica, o catalisador é amaciado na presença de água em excesso, de tal modo que o reator pode ser obstruído com um material tipo pedra, sólido, que é de difícil remoção sem a perfuração ou outras operações árduas. De modo inverso, se a alimentação for muito seca, o coque tende a ser depositado sobre o catalisador, deste modo reduzindo a sua atividade e reduzindo a queda de pressão através do reator. A regulação ambiental também afetou o descarte de olefinas de craqueamento a partir destas refinarias não integradas através da restrição da pressão de vapor permissível (usualmente medida como a Pressão de Vapor Reid, RVP), de gasolinas para motor, em especial na estação de direção do verão, quando os problemas de volatilidade de combustível são mais acentuados, criando potencialmente uma necessidade quanto à capacidade de utilização de olefina adicional.

Refinarias sem as suas próprias plantas petroquímicas ou

mercados prontos para benzeno ou olefinas leves em excesso encontram, portanto, problemas a partir de duas direções diferentes e, para estas plantas, processos que iriam possibilitar com que as olefinas em excesso e o benzeno fossem convertidos a produtos comercializáveis seriam desejáveis.

5 O Processo de MBR de leito fluido utiliza um catalisador de metalossilicato, seletivo para a forma, de modo preferido ZSM-5, de modo a converter benzeno para alquil aromáticos, usando olefinas a partir de fontes, tais que FCC ou gás combustível de formador de coque, LPG em excesso, ou nafta de FCC leve. Normalmente, o Processo de MBR é baseado em olefina
10 leve como um agente de alquilação para benzeno, para produzir alquil aromáticos, principalmente na faixa C₇-C₈. O benzeno é convertido e a olefina leve é também beneficiada para gasolina de modo concorrente, com um aumento no valor de octana. A conversão de olefinas de nafta de FCC leves também conduz a uma redução substancial do teor de olefina da gasolina e da
15 pressão de vapor. O aumento do rendimento de octana de MBR o torna um dos poucos processos de reformulação de gasolina, que é efetivamente benéfico no refino de petróleo.

Tal como o Processo de MOG, no entanto, o Processo de MBR, exigiu gasto de capital considerável, um fator que não favoreceu a sua
20 aplicação difundida em tempos de margens de refino estreitas. O processo de MBR também utilizou temperaturas e rendimentos de C₅+ mais elevados e as classificações de índice de octana poderiam, em certos casos, ser afetadas, de modo deletério, outro fato que não favoreceu a sua utilização abrangente. Outros processos de refinaria foram também propostos para lidar com os
25 problemas de olefinas de refinaria em excesso e gasolina; processos deste tipo funcionaram, muitas vezes, através da alquilação de benzeno com olefinas ou outros agentes de alquilação, tais que metanol, de modo a formar precursores alquilaromáticos menos tóxicos. Processos exemplares deste tipo estão descritos nas Patentes U.S. 4.950.823; 4.975.179; 5.414.172; 5.545.788;

5.336.820; 5.491.270 e 5.865.986.

Embora estes processos conhecidos sejam tecnicamente atraentes, eles, tal como os processos de MOG e MBR, encontraram a desvantagem de necessitar, em um maior ou menor grau, de algum gasto de capital, um fator que opera fortemente contra eles, nas presentes circunstâncias.

Devido a estas razões, um processo de refinaria capaz de ser instalado em um custo de capital relativamente baixo e tendo a capacidade de alquilar benzeno (ou outros aromáticos) com as olefinas, seria benéfico não apenas de modo a satisfazer às especificações de benzeno, mas também de modo a aumentar o volume de combustível do motor com compostos alquil aromáticos de alto índice de octana, e ser, ao mesmo tempo, economicamente aceitáveis no clima de investimento da planta corrente. Para algumas refinarias, a remoção reativa de olefinas C_2 - C_3 poderia aliviar as limitações quanto à capacidade de gás combustível. Um tal processo deve:

-beneficiar olefina C_2 e C_3 a partir de gás combustível para gasolina de mistura com alto índice de octana.

-aumentar a flexibilidade em operação de refinaria para controlar o teor de benzeno no reservatório de mistura de gasolina.

-permitir com que refinarias com problemas de benzeno alimentem componentes C_6 (baixos valores de octana na mistura) ao reformador, deste modo aumentando tanto a produção de hidrogênio a partir do reformador, como a mistura de octana no reservatório. O benzeno produzido no reservatório será removido, de modo a satisfazer às especificações do produto de gasolina.

-possuir o potencial, através da remoção de olefinas a partir do gás combustível, de modo a aumentar a capacidade na instalação do sistema de combustível. Para algumas refinarias, este benefício poderia permitir um aumento na severidade de alguns processos de refinaria principais, FCC,

hidrocraqueador, formador de coque, etc.

A necessidade de manter o custo de capital baixo favorece, de modo óbvio, unidades catalíticas de leito fixo em relação a operações do tipo de leito fluido, tais que MOG e MBR. Processos de alquilação de aromáticos de leito fixo alcançaram uso em escala comercial no campo petroquímico. O processo de cumeno oferecido para licença primeiramente pela Mobil Oil Corporation e agora pela ExxonMobil Chemical Company, é um processo de baixo custo de capital, que utiliza um leito fixo de um catalisador de alquilação/transalquilação de zeólito, de modo a reagir o propileno de refinaria com benzeno, de modo a produzir cumeno de grau petroquímico. Processos para a manufatura de cumeno usando vários catalisadores de peneira molecular foram descritos na literatura de patentes; por exemplo, a U.S. 3. 755. 483 descreve um processo para a produção de cumeno petroquímico a partir de benzeno e propileno de refinaria, usando um leito fixo de catalisador ZSM-12; A US 4.393. 262 e a U.S. também descrevem processos para a produção de cumeno a partir de benzeno e propileno de refinaria usando catalisadores ZSM-12. O uso de outros catalisadores de peneira molecular para a manufatura de cumeno foi descrito em outras patentes: a U.S. 4. 891. 458 descreve o uso de um catalisador de zeólito beta; a U.S. 5. 149. 894 descreve o uso de um catalisador contendo o material de peneira MCM-49 na transalquilação de diisopropil benzeno com benzeno; a U.S. 5. 258. 565 descreve o uso de um catalisador contendo o material de peneira MCM-36 para produzir cumeno de grau petroquímico contendo menos do que 500 ppm de xilenos.

Processos de alquilação petroquímica, tais que aqueles acima referidos, não se prestam diretamente ao uso em refinarias de petróleo sem a capacidade petroquímica, pois eles requerem alimentações puras e os seus produtos são bastante mais puros do que o requerido na produção de combustíveis. Em adição, outros problemas podem ser encontrados no

contexto de projetar um processo para a produção de gasolina para motor, que seja recomendado em si mesmo para o uso em refinarias não-integradas, de tamanho pequeno-a-médio. Um tal problema consiste no fato de que as olefinas a partir do craqueador contêm etileno e propileno em adição a olefinas superiores e se o processo for economicamente atrativo, é então necessário que ele consuma ambas as olefinas mais leves. O propileno é mais reativo do que o etileno e irá formar cumeno através da reação com benzeno em temperatura mais baixas do que o etileno irá reagir para formar etilbenzeno ou xilenos (através de translaquiação ou desproporcionação).
Devido a isto, não é possível, com as tecnologias de processo existentes, a obtenção de utilização de etileno e propileno em um processo que utilize uma alimentação de olefina mista a partir de FCCU. Embora a utilização de etileno aperfeiçoada pudesse, em princípio, ser alcançada por meio de operação em temperatura mais elevada, o equilíbrio termodinâmico para a reação de propileno/benzeno se desvia daquele de cumeno em temperaturas acima de 260°C (500°F), com a conseqüente perda deste produto.

No pedido co-pendente de Nº de série (que reivindica a prioridade do Pedido de Nº de série 60/656. 945, intitulado “Vapor Phase Aromatics Alkylolation Process”), é descrito um processo para a alquilação de correntes de aromáticos de refinaria leves contendo benzeno com as olefinas leves (etileno, propileno) a partir da planta de gás insaturada de FCC (USGP). O processo descrito neste pedido tem o objetivo de utilizar as diferentes reatividades de etileno e propileno, através da reação por meio de dois catalisadores diferentes, sob as condições apropriadas para cada olefina. Deste modo, a conversão de ambos etileno e propileno é otimizada com a conversão de benzeno assegurada. Aquele processo opera na fase de vapor, com temperaturas tão altas quanto cerca de 350°C (660°F), o que impõe, de fato, alguma penalidade econômica extra, comparado a um processo capaz de operar em temperaturas mais baixas. Em adição, o maior

volume associado com a operação em fase de vapor pode impor limites à capacidade unitária, pelo fato de que as unidades existentes de menor volume são convertidas a este processo.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

5 Encontramos agora um processo, que permite com que olefinas de refinaria leves a partir do craqueador (FCCU) sejam utilizadas para a alquilação de benzeno a partir de fontes de refinaria, de modo a produzir produtos na faixa de ebulição de gasolina. O processo alcança uma
10 alimentação de olefina mistura a partir da planta de gás insaturado (USGP), ao mesmo tempo em que opera sob condições favoráveis à utilização de ambas estas olefinas. Deste modo, o presente processo permite com que a refinaria satisfaça às especificações de benzeno para gasolina, ao mesmo tempo em que faz uso das olefinas mistas a partir de FCCU. O processo é
15 operado como um processo de leito fixo, que requer apenas um dispêndio de capital limitado, e é, deste modo, eminentemente adequado para a implementação de refinarias de tamanho pequeno a médio; de fato, sendo um processo de pressão relativamente baixa, ele pode ser operado nas unidades de baixa pressão existentes, com uma quantidade mínima de modificação.

20 De acordo com a presente invenção, olefinas leves, que incluem etileno e propileno, são extraídas a partir de gases de descarga de FCCU, utilizando uma corrente de aromáticos leve, tal que um reformado, que contém benzeno ou outros compostos aromáticos de anel único, por exemplo xileno, como o agente de extração. A solução de olefinas leves
25 dissolvida é então passada a um reator de leito fixo, no qual os aromáticos na corrente são alquilados com as olefinas em uma reação de fase líquida, de modo a formar um produto na faixa de ebulição de gasolina [$C_5^+-200^{\circ}C$] [$C_5^+-400^{\circ}F$] contendo alquilaromáticos. A reação é executada na presença de um catalisador, que compreende um membro da família MWW de zeólitos.

DESENHOS

A figura 1 apresenta um processo esquemático para a unidade de alquilação de aromáticos, para a conversão de olefinas de refinaria leves misturas e benzeno para gasolina para motor, em uma reação de leito fixo, em fase líquidas.

A figura 2 apresenta um processo esquemático para a unidade de alquilação de aromáticos, para conversão de olefinas de refinaria leves mistas e benzeno para gasolina para motor, em uma reação de leito fixo, de dois estágios, com reação de fase líquida inicial.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Configuração de Processo

Um esquema para uma unidade de alquilação de olefina é apresentado, em forma simplificada, a partir da Figura 1. Uma corrente de gases de descarga a partir da unidade de craqueamento catalítico de fluido (FCCU), que inclui olefinas mistas leves, de modo típico olefinas C_2 e C_3 (etileno e propileno) com algumas olefinas C_4 e parafinas, assim como com parafinas leves (metanol, etanol, propano) e conduzido ao interior do absorvedor 10 através da linha 11, na qual ele é contatado com uma corrente de aromáticos leve, contendo benzeno, que é introduzida através da linha 12. No absorvedor, a corrente líquida de aromático sorve as olefinas, de modo seletivo, a partir dos gases de descarga de FCC. Os componentes nos gases de descarga de FCC, que não são sorvidos pela corrente de aromáticos, principalmente as parafinas leves metano, etano, propano e butano, passam para fora do absorvedor através da linha 13 e podem ser usadas como gás combustível para refinaria. A carga de olefina/benzeno mista passa ao aquecedor 14 e então ao reator de leito de proteção 15a. O leito de proteção pode ser operado no ciclo de oscilação com dois leitos 15a, 15b, um leito sendo usado na corrente para a remoção de contaminante e o outro quando da regeneração, de modo convencional. Se desejado, um sistema de leito de

proteção de três leitos pode ser usado, com os dois leitos sendo usados em série para a remoção de contaminante e o terceiro leito quando da regeneração. Com um sistema de três proteções, usado para alcançar baixos níveis de contaminante pela sorção em série de dois estágios, os leitos irão
5 passar, de modo seqüencial, através de um ciclo de três estágios de: regeneração, sorção de segundo leito, sorção de primeiro leito.

A partir do leito de proteção, a mistura da reação de olefinas e reformado passa ao reator de alquilação 20, no qual a alimentação de olefina mistura é reagida com o benzeno e o outro aromático de anel único, ao longo
10 de um leito fixo de catalisador de alquilação, para formar o produto alquilaromático desejado. O produto alquilado passa através da linha 21 ao fracionador 22, que é então separado em porções leves, principalmente um subproduto de parafina leve a partir da reação de alquilação, e a fração alquilaromático desejada na faixa de ebulição de gasolina.

A reação de alquilação é executada na fase líquida, em
15 temperaturas relativamente brandas, e não é normalmente requerido diluente ou resfriamento súbito de modo manipular a liberação de calor. Deste modo, o equipamento é simples e, sem diluente passando através do reator, a utilização total da capacidade do reator é alcançada. A classe preferida de catalisadores
20 de alquilação para este estágio de reação são os catalisadores à base de zeólito MWW, tal como abaixo descrito.

O catalisador usado no leito de proteção será normalmente o mesmo catalisador usado no reator de alquilação como uma questão de
25 conveniência operacional, mas isto não é requerido: se desejado, outro catalisador ou sorvente para remover os contaminantes a partir da reação pode ser usado, de modo típico um sorvente de leito de proteção mais barato, por exemplo, um catalisador usado a partir de outro processo ou de um sorvente de alumina. O objetivo do leito de proteção é o de remover os contaminantes a partir da alimentação, antes que ela alcance o catalisador da reação e

contanto que isto seja alcançado, existe uma ampla variedade de escolhas no que se refere a catalisadores de leito de proteção e a condições úteis para este fim.

Alimentação de Olefina

5 As olefinas leves, usadas como a alimentação para o presente processo, são obtidas normalmente através do craqueamento catalítico de cargas de alimentação de petróleo, de modo a produzir gasolina como o produto principal. O processo de craqueamento catalítico, de modo usual sob a forma de craqueamento catalítico fluido (FCC) está bem estabelecido, e
10 como é conhecido, produz grandes quantidades de olefinas leves, assim como de gasolinas olefinicas ou de subprodutos, tais que óleo de ciclo, que estão, em si mesmos, submetidos a operações de refino adicionais. As olefinas, que são primariamente úteis no presente processo, são as olefinas mais leves, de etileno a até buteno; embora as olefinas mais pesadas possam ser também
15 incluídas no processamento, elas podem ser diretamente incorporadas no produto de gasolina, em que elas proporcionam uma contribuição valiosa para a octana. O presente processo é altamente vantajoso pelo fato de que ele irá operar prontamente não apenas com buteno e propileno, mas também com etileno e, deste modo, proporciona uma via valiosa para a conversão deste
20 subproduto de craqueamento para o produto de gasolina desejado. Por esta razão, assim como devido à sua pronta disponibilidade em grandes quantidades em uma refinaria, as correntes de olefina mistas, tais que correntes de gás de descarga de FCC contendo, de modo típico, etileno, propileno e butenos) podem ser usadas. A conversão de frações de olefina C_3
25 e C_4 a partir do processo de craqueamento provê uma via direta para a produtos de cadeia ramificada C_6 , C_7 e C_8 , que são tão altamente desejáveis em gasolina a partir do ponto de vista de ebulição e de octano. Além da unidade FCC, as correntes de olefina mistas podem ser obtidas a partir de outras unidades de processo, incluindo transformadores de coque, anuladores

de viscosidade e craqueadores térmicos. A presença de diolefinas, que podem ser encontradas em algumas destas correntes, não é desvantajosa, pois a catálise na família MWW de zeólitos ocorre sobre os sítios da superfície, preferivelmente a que no interior da estrutura de poro, tal como com zeólitos mais convencionais, de tal modo que a obstrução dos poros é menos problemática a partir de um ponto de vista catalítico. O ajuste apropriado das condições do processo irá permitir com que os produtos de condensação sejam produzidos quando etileno, normalmente menos reativo do que os seus homólogos individuais, for incluído na alimentação. As composições de duas correntes de gás de FCC típicas é fornecida abaixo nas Tabelas 1 e 2, a Tabela 1 apresentando uma corrente de gás de FCC pura e a Tabela 2 uma corrente, a partir da qual o etileno foi removido na planta de gás para o uso no sistema combustível de refinaria.

Tabela 1

Corrente de Gás Leve de FCC

Componente	Pct. em peso	Pct. Mol.
Etano	3,3	5,1
Etileno	0,7	1,2
Propano	14,5	15,3
Propileno	42,5	46,8
Iso-butano	12,9	10,3
n-Butano	3,3	2,6
Butenos	22,1	18,32
Pentanos	0,7	0,4

Tabela 2

Corrente de Gás de FCC C₃-C₄

Componente	Pct. em peso
Propeno	18,7
Propano	18,1
Isobutano	19,7
2-Me-1-propeno	2,1
1-Buteno	8,1
n-Butano	15,1
Trans-2-Buteno	8,7
Cis-2-Buteno	6,5
Isopentano	1,5
Olefinas C ₃	18,7
Olefinas C ₄	25,6
Olefinas Totais	44,3

Embora os catalisadores usados no presente processo sejam robustos, eles apresentam sensibilidade a certos contaminantes (os desativadores de zeólito convencionais), em especial compostos orgânicos com nitrogênio básico, assim como substâncias orgânicas contendo enxofre. É portanto preferido remover estes materiais antes que sejam introduzidos na unidade, se for desejado uma atividade de catalisador estendida. A purificação com lavagens de remoção de contaminante, tais que substâncias cáusticas, MEA ou outras aminas, ou líquidos de lavagem aquosos, irá normalmente reduzir o nível de enxofre a um nível aceitável de cerca de 10-20 com, em peso, e o nitrogênio a níveis traço, nos quais ele pode ser prontamente tolerado. Uma característica atraente a cerca do presente processo é a de que embora os benefícios de atividade sejam alcançados pelo uso de níveis de água baixos ou muito baixos na alimentação, ele não de outro modo indevidamente sensível à água, tornando menos necessário controlar a entrada de água no reator do que o é em unidades de SPA. Diferentemente de SPA, o catalisador de zeólito não requer a presença de água de modo a manter a atividade e, portanto, a alimentação pode ser secada antes que seja introduzida na unidade. Em unidades de SPA convencionais, o teor de água necessita, e modo típico, ser mantido entre 300 a 500 ppm em peso em temperaturas de operação convencionais para a atividade adequada, enquanto que, ao mesmo tempo, é retida a integridade do catalisador. Os presentes catalisadores de zeólito, no entanto, podem prontamente tolerar níveis mais altos de água, de até cerca de 1.000 ppm em peso de água, embora níveis acima de cerca de 800 ppm em peso possam reduzir a atividade, dependendo da temperatura.

Alimentação de aromático

Em adição à alimentação de olefina leve, uma corrente de aromáticos contendo benzeno é alimentada ao interior do processo, tal como acima descrito. Esta corrente pode conter outros compostos aromáticos únicos, que incluem alquil aromáticos, tais que tolueno, etilbenzeno,

propilbenzeno (cumeno) e os xilenos. Em refinarias com capacidade petroquímica associada, estes alquilaromáticos serão normalmente removidos para o uso em valor mais alto como substâncias químicas, ou, de modo alternativo, eles podem ser vendidos separadamente para tais usos. Como eles já são considerados menos tóxicos do que o benzeno, não existe requerimento ambiental quanto à sua inclusão na corrente de alimentação de aromático mas, igualmente, não existe prejuízo contra a sua presença, a não ser que condições que conduzem à geração de alquilaromáticos superiores, que recaem fora da faixa de gasolina ou que são indesejáveis em gasolina, por exemplo dureno. A quantidade de benzeno nesta corrente é governada principalmente pela sua fonte e história de processamento, mas em muitos casos irá conter, de modo típico, pelo menos cerca de 5% em volume de benzeno, embora um mínimo de 12 % em volume seja mais típico, de modo mais específico de cerca de 20% em volume a cerca de 60%, em volume, de benzeno. Normalmente, a fonte principal desta corrente será uma corrente a partir do reformador, que é uma fonte pronta de aromáticos leves. As correntes de reforma podem ser reformados de faixa completa, reformados de fração leve, reformados pesados ou reformados de fração pesada. As frações contêm, de modo típico, quantidades menores de hidrocarbonetos mais leves, de modo típico menos do que cerca de 10% de C_5 e hidrocarbonetos inferiores e pequenas quantidades de hidrocarbonetos mais pesados, de modo típico menos do que cerca de 15% de hidrocarbonetos C_7 . Estas alimentações de reformado contêm, de modo usual, quantidades muito baixas de enxofre, pois, usualmente, eles foram submetidos à dessulfurização antes da reforma, de tal modo que o produto de gasolina resultante formado no presente processo contenha um nível aceitavelmente baixo de enxofre, de modo a satisfazer às especificações de enxofre correntes.

As correntes de reformado irão, de modo típico, provir de um reformador de leito fixo, de leito oscilante ou de leito móvel. A fração de

reformado mais útil é um reformado de fração de núcleo. Este é, de modo preferido, um reformado tendo uma estreita faixa de ebulição, isto é uma fração C_6 ou uma fração C_6/C_7 . Esta fração é uma mistura complexa de hidrocarbonetos recuperados como a parte de topo de uma coluna de desexanizador, a jusante de uma coluna de despentanizador. A composição irá variar em uma ampla faixa, dependendo de um número de fatores, incluindo a severidade da operação no reformado e a composição da alimentação do reformador. Estas correntes conterão, de modo usual,

os hidrocarbonetos C_5 , C_4 e inferiores removidos no despentanizador e no desbutanizador. Deste modo, o reformado da fração de núcleo irá conter pelo menos 70 %, em peso, de hidrocarbonetos C_6 e, de modo preferido, pelo menos 90%, em peso, de hidrocarbonetos C_6 .

Outras fontes de alimentações ricas em benzeno, aromáticos, incluem uma nafta de FCC leve, nafta de formador de coque ou gasolina de pirólise, mas tais outras fontes de aromáticos serão menos importantes ou significativas em operação de refinaria normal.

Através da faixa de ebulição, estas frações ricas em benzeno podem ser normalmente caracterizadas por um ponto de ebulição final de cerca de 120°C (250 °F) e de modo preferido não superior a cerca de 110°C (230°F). De modo preferido, a faixa de ebulição recai entre 40°C e 100°C (100°F e 212°F), e de modo mais preferido entre a faixa de 65 °C a 95°C (150°F a 200°F) e de modo ainda mais preferido dentro da faixa de 70°C a 95°C (160°F a 200°F).

As composições de duas correntes de reformado de fração de núcleo típicas são fornecidas nas Tabelas 2 e 3 abaixo. O reformado apresentado na Tabela 3 é uma fração relativamente mais parafínica, mas uma que, apesar disto, contém mais benzeno do que a fração da Tabela 2, tornando-a um substrato muito adequado para o presente processo de alquilação.

Tabela 2**Reformado da Fração de Núcleo C6-C7**

RON	82,6
MON	77,3
Composição, pct.em peso	
i-C ₅	0,9
n-C ₅	1,3
C ₅ naptenos	1,5
i-C ₆	22,6
n-C ₆	11,2
C ₆ naptenos	1,1
Benzeno	32,0
i-C ₇	8,4
n-C ₇	2,1
C ₇ naptenos	0,4
ToluenO	17,7
i-C ₈	0,4
n-C ₈	0,0
C ₈ aromáticos	0,4

Tabela 3**Reformado de Fração de Núcleo C6-C7 Parafínica**

RON	78,5
MON	74,0
Composição, pct em peso	
i-C ₅	1,0
n-C ₅	1,6
C ₅ naptenos	1,8
i-C ₆	28,6
n-C ₆	14,4
C ₆ naptenos	1,4
Benzeno	39,3
i-C ₇	8,5
n-C ₇	0,9
C ₇ naptenos	0,3
Tolueno	2,3

5 As correntes de reformado deverão provir de um reformador de leito fixo, ou de leito móvel. A fração de reformado mais útil é um reformado de fração de núcleo, Este é, de modo preferido, um reformado tendo uma estreita faixa de ebulição, isto é uma fração C₆ ou uma fração C₆/C₇. Esta fração é uma mistura complexa de hidrocarbonetos recuperados

10 como a parte de topo de uma coluna de desexanizador a jusante de uma coluna de despentanizador. A composição irá variar em uma faixa

dependendo de um número de fatores, que incluem a severidade de operação no reformador e a composição da alimentação do reformador. Estas correntes terão, de modo usual, os hidrocarbonetos C_5 , C_4 e inferiores removidos no despentanizador e no desbutanizador. Portanto, de modo usual, o reformado de fração de núcleo pode conter pelo menos 70 %, em peso, de hidrocarbonetos C_6 (aromáticos e não-aromáticos), e de modo preferido pelo menos 90%, em peso, de hidrocarbonetos C_6 .

Outras fontes de alimentações ricas em benzeno, aromáticos, incluem uma nafta de FCC leve, nafta de formador de coque ou de gasolina de pirólise, mas tais outras fontes de aromáticos serão menos importantes ou significativas em operação de refinaria normal.

Através da faixa de ebulição, estas frações ricas em benzeno podem ser normalmente caracterizadas por um ponto de ebulição final de cerca de 120°C (250 °F), e de modo preferido não superior a cerca de 110°C (230°F). Na maioria dos casos, a faixa de ebulição irá recair entre 40°C e 100°C (100°F e 212 °F), normalmente na faixa de 65°C a 95°C (150 °F a 200°F), e na maioria dos casos na faixa de 70° a 95°C (160 °F a 200°F).

Absorvedor

A alimentação de aromático e as olefinas leves passam em contanto uma coma outra, juntas, no absorvedor. O contato entre as duas alimentações é executado de modo a promover a sorção das olefinas leves na corrente de aromáticos líquida. O contato entre as duas alimentações é executado de modo tal a promover a sorção das olefinas leves na corrente de aromáticos líquida. O absorvedor é, de modo típico, uma torre de contato de líquido/vapor, convencionalmente projetada de modo a alcançar um bom intercâmbio entre as duas fases, que passam entre si no interior do mesmo. Tais torres operam, de modo usual, com fluxos de alimentação em contracorrente, com o líquido passando para baixo por gravidade a partir da sua entrada como um solvente pobre no topo da torre, enquanto o gás é

introduzido no fundo da torre, de modo a passar para cima, em contato com o líquido descendente com arranjos de torre internos, de modo a promover a troca entre as fases, por exemplo, bandejas ranhuradas, bandejas com tampa de borbulhamento, compactação estruturada ou outros expedientes convencionais. O solvente rico, que contém as olefinas sorvidas, passa para fora do fundo da torre, de modo a passar para o reator de alquilação.

O grau em que as olefinas são sorvidas pela corrente de aromáticos irá depender primariamente da temperatura de contato e da pressão, da razão de corrente de aromáticos para o volume de olefina, das composições das duas correntes e da eficácia da torre de contato. Em termos gerais, a sorção da olefina pela corrente de alimentação líquida será favorecida pelas temperaturas mais baixas, pressões mais altas e razões de líquido: olefina superiores. O efeito da temperatura e da pressão sobre a recuperação de olefina na corrente líquida é ilustrado, de modo resumido, na

Tabela 4 abaixo:

Tabela 4

Recuperação de Olefina

P, manométrico (psig)	kPa	Temperatura	Recuperação Percentual	Olefina
1172 (170)		41 (105)	58	
1172 (170)		16 (60)	69	
1724 (250)		41 (105)	69	
1724 (250)		16 (60)	76	
3450 (500)		41 (105)	69	
3450 (500)		16 (60)	64	

Deste modo, com o absorvedor operando em temperaturas e pressões similares às aquelas acima, por exemplo, temperaturas de até cerca de 100°C ou 120°C, em pressões de até 2500 kPa manométrico, por exemplo, temperaturas de até cerca de 100°C ou 120°C, em pressões de até 3500 kPa manométrico, por exemplo de até cerca de 2000 kPa manométrico, recuperações de olefina de 50 a 90 por cento podem ser esperadas com aqueles contactadores de eficiência convencional. A sorção das olefinas mais pesadas é favorecida com a maior parte das correntes de aromáticos, de tal

modo que os gases leves, que deixam o absorvedor, sejam relativamente enriquecidos nestes componentes. Como notado no Pedido co-pendente de N° de série 60 (que reivindica a prioridade do Pedido de N° de série 60/656. 945, intitulado "Vapor Phase Alkylation Process"), o propileno é mais reativo para a alquilação de aromáticos em temperaturas mais baixas do que etileno e, por esta razão, a sorção preferencial do componente de propileno é favorável para a reação de alquilação de fase líquida subsequente, que é conduzida sob condições relativamente brandas. As condições selecionadas para a operação do absorvedor irão, deste modo, afetar a razão de olefina e das correntes de aromáticos para o reator de alquilação. A razão alcançada deve, portanto, ser selecionada de tal modo que haja olefina suficiente para consumir o benzeno na alimentação de aromático, sob as condições de reação selecionadas. Normalmente, a razão de olefina para aromático requerida para o estágio de alquilação estará na faixa de 0,5: 1 a 2: 1 (vide abaixo) e as condições no absorvedor devem ser determinadas de modo empírico, de modo a que seja alcançada a razão desejada.

As olefinas não-absorvidas, que passam para fora do absorvedor, compreenderão, de modo predominante, as olefinas mais leves, principalmente etileno, que pode ser usado em um estágio de alquilação de temperatura superior, separado, executado na fase de vapor. A figura 2 apresenta um processo simplificado para que isto seja executado. A configuração é similar àquela da Figura 1, os mesmos componentes sendo identificados pelos mesmos numerais de referência. No caso da Figura 2, no entanto, o efluente de olefina não-absorvido a partir do absorvedor passa para fora do absorvedor através da linha 20 e então através do aquecedor e/ou do trocador de calor 21 para o reator de alquilação de fase de vapor 22, que é também alimentado com a alimentação de aromático adicional 23, que passa através do trocador de calor/aquecedor 24, sendo provido calor suficiente para levar os reagentes à temperatura requerida para a alquilação no reator 22. No

reator 22, as olefinas mais leves, de modo predominante etileno, são usadas para alquilar as substâncias aromáticas em uma reação em fase de vapor, catalítica, e leito fixo, que é, de modo preferido, executada em um catalisador, que compreende um zeólito de tamanho de poro intermediário, tal que ZSM-5, que é mais ativo para a conversão de etileno do que o zeólito do tipo MWW, favorecido para a reação em fase líquida no reator 10. O produto alquilaromático é tomado a partir do reator 22 por meio da linha 25 para o fracionador 16, que agora serve como um fracionador comum para ambos os reatores de alquilação.

Sistema de Catalisador

O sistema de catalisador usado na alquilação em fase líquida do presente processo é, de modo preferido, um baseado em um zeólito de família MWW, porque estes catalisadores exibem excelente atividade para a reação de alquilação aromática desejada, usando olefinas leves, em especial propileno. É, no entanto, possível usar outros catalisadores de peneira molecular para esta alquilação em fase líquida, incluindo catalisadores à base de ZSM-12, conforme descrito nas U.S. 3. 755. 483 e U.S. 4. 393. 262 para a manufatura de cumeno petroquímico a partir de benzeno e propileno de refinaria; os catalisadores à base de zeólito beta, como descrito na U.S. 4. 981.458, e os catalisadores à base de SSZ-25, como descritos na U.S. 5.149. 894, todos os quais são relatados como tendo atividade para a alquilação de aromáticos leves através de propileno.

Zeólitos MWW

A família MWW de materiais de zeólito alcançou reconhecimento como tendo uma estrutura de quadro característica, que apresenta propriedades catalíticas únicas e interessantes. A topologia de MWW consiste de dois sistemas de poro independentes: um anel de dez membros sinoidal [10 MR], dois canais dimensionais separados um do outro através de um segundo sistema de poros bidimensional, que compreende

supergaiolas 12 MR, conectadas entre si através de janelas 10 MR. O sistema de cristal do quadro MWW é hexagonal e as moléculas se difundem ao longo das direções [100] no zeólito, isto é, não existe comunicação ao longo da direção c entre os poros. Nos cristais tipo placa hexagonais dos zeólitos tipo MWW, os cristais são formados de um número relativamente pequeno de unidades ao longo da direção c, como um resultado do que, muita da atividade catalítica é devida a sítios ativos, localizados sobre a superfície externa dos cristais, sob a forma de cavidades em forma de copo. Na estrutura interior de certos membros da família, tais que MCM-22, as cavidades em forma de copo são combinadas juntas, de modo a formar uma supergaiola. A família MCM-22 de zeólitos atraiu atenção científica significativa, desde o seu anúncio inicial por Leonovicz et al. em Science 264, 1910-1913 ([1994] e o último reconhecimento de que a família inclui um número de materiais zeolíticos, tais que PSH 3, MCM-22, MCM 49, MCM 56, SSZ 25, ERB-1, ITQ-1, e outros. Lobo et al. AIChE Annual Meeting 1999, Relatório 292 J.

A relação entre os vários membros da família MCM-22 foi descrita em um número de publicações. Três membros significativos da família são MCM-22, MCM-36, MCM-49, e MCM-56. Quando inicialmente sintetizados a partir de uma mistura, que inclui fontes de sílica, alumina, sódio, e hexametileno imina, tais que um gabarito orgânico, o produto inicial será um precursor de MCM-22 ou MCM-56, dependendo da razão de sílica: alumina da mistura de síntese inicial. Em razões de sílica: alumina superiores a 20, o precursor de MCM-22, que compreende camadas alinhadas verticalmente ligadas por H, é produzido, enquanto que camadas não-ligadas orientadas de modo aleatório, de MC-56, são produzidas em razões de sílica: alumina mais baixas. Embora estes materiais possam ser convertidos a um material intumescido através do uso de uma gente de formação de pilar e mediante calcinação, isto conduz à estrutura em pilar, lamelar de MCM-36. O precursor MCM-22, como sintetizado, pode ser convertido diretamente,

através de calcinação para MCM-22, que é idêntico a MCM-49 calcinado, um produto intermediário obtido através da cristalização de MCM-56 como sintetizado, orientado de modo aleatório. No MCM-49, as camadas são covalentemente ligadas com um espaçamento entre as lâminas ligeiramente maior do que aquele encontrado nos materiais de MCM-22/MCM 49 calcinados. O MCM-56 não-sintetizado pode ser calcinado, em si mesmo, de modo a formar o MCM 56 calcinado, que é distinto do MCM-22/MCM-49 calcinado pelo fato de possui uma estrutura aleatoriamente orientada, preferivelmente do que uma lamelar. Na literatura de patentes, MCM-22 é descrito na Patente U.S. 4. 954. 325, assim como na U.S. 5. 250. 777; 5. 284. 643 e 5. 382.742. O MCM-49 é descrito na U.S. 5. 236. 575; o MCM-36 na U. S 5. 229. 341 e o MCM-56 na U.S. 5. 362. 697.

O material zeolítico preferido para o uso no componente de MWW do sistema de catalisador é o MCM-22. Foi verificado que o MCM-22 pode ser usado fresco, ou seja, não tendo sido previamente usado como um catalisador, ou, de modo alternativo, MCM-22 regenerado pode ser usado. O MCM-regenerado pode ser usado após ele ter sido usado em qualquer dos processos catalíticos para os quais ele é conhecido como sendo adequado, mas uma forma de MCM-22, que foi verificada como sendo altamente efetiva no presente processo de condensação é MCM-22, que foi previamente usado para a produção de substâncias aromáticas, tais que etilbenzeno ou cumeno, normalmente usado reações, tais que alquilação ou transalquilação. O processo de produção de cumeno (alquilação) é descrito na Patente U.S. 4992606 (Kushnerick et al.). Os processos de produção de etilbenzeno são descritos nas Patentes U.S. 3.751. 504 (keown); 4. 547. 605 (kresge); e 4. 016. 218 (Haag); as Patentes U.S. 4. 962. 256; 4. 992. 606; 4. 954. 663; 5. 001. 295; e 5. 043. 501 descrevem a alquilação de compostos aromáticos com vários agentes de alquilação por meio de catalisadores, que compreendem zeólitos MWW, tais que PSH-3 ou MCM-22. A Patente U.S. 5. 334. 795

descreve a síntese em fase líquida e etilbenzeno com MCM-22.

Os catalisadores MCM-22 podem ser regenerados após o uso catalítico nos processos de produção de cumeno, etilbenzeno e outras substâncias aromáticas, através de técnicas de oxidação a ar, similares às aquelas usadas com outros catalisadores de zeólito.

Zeólito de Tamanho de Poro Intermediário

Como acima observado, pode ser desejável executar um segundo estágio de alquilação usando condições diferentes, de modo a reagir a porção mais leve da alimentação de olefina, predominantemente etileno, com a alimentação de aromático adicional. Neste caso, a reação é executada, de modo preferido, na fase vapor, sob condições de temperatura mais altas, usando um catalisador de peneira molecular diferente contendo um zeólito de tamanho de poro intermediário, tal que ZSM-5, que é mais ativo para a alquilação de etileno/aromático. Esta família de zeólitos é caracterizada por um tamanho de poro efetivo, de modo geral inferior a cerca de 0,7 nm, e/ou janelas de poro em uma estrutura de cristal formada por anéis de 10 membros. A designação “tamanho de poro intermediário” significa que os zeólitos em questão exibem, de modo geral, uma abertura de poro efetiva, na faixa de cerca de 0,5 a 0,65 nm quando a peneira molecular está na forma H. O tamanho de poro efetivo dos zeólitos pode ser medido usando técnicas de adsorção convencionais e compostos de diâmetros cinéticos mínimos. Vide Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, 1974 (em especial Capítulo 8), e Anderson et al, *J. Catalysis* 58, 11 4 (1979).

Os zeólitos de poro médio ou intermediário são representados por zeólitos tendo a estrutura de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-13, ZSM-35, ZSM-48, e TMA (tetrametilamônio) ofretita. Destes, ZSM-5 e ZSM-11 são preferidos devido a razões funcionais, enquanto que ZSM-5 é preferido como sendo o mais prontamente disponível em uma escala comercial a partir de vários fornecedores.

A atividade dos dois componentes zeolíticos do catalisador ou catalisadores usados no presente processo é significativa. A atividade ácida dos catalisadores de zeólito é definida, de modo conveniente pela escala alfa descrita em J. Catalysis, Vol. VI, págs. 278-287 (1966). Neste texto, o catalisador de zeólito é contatado com hexano, sob as condições prescritas na publicação, e a quantidade de hexano, que é craqueada, é medida. Para esta medição, é computado um valor “alfa”, que caracteriza o catalisador quanto à sua atividade de craqueamento para hexano. Este valor alfa é usado para definir o nível de atividade para os zeólitos. Para os propósitos deste processo, o catalisador deverá ter um valor alfa de mais do que cerca de 1,0; se ele não tiver um valor alfa superior a 0,5, será então considerado como não tendo, substancialmente, atividade para o craqueamento de hexano. O valor alfa do zeólito de tamanho de poro intermediário do tipo ZSM-5 usado, de modo preferido, para a reação de etileno/aromático, é de modo preferido, de pelo menos 10 ou mais, por exemplo, de 50 a 100, ou ainda mais alto. O valor alfa do zeólito MWW usando de modo preferido na reação de fase líquido é menos crítico, embora valores de pelo menos 1 sejam requeridos para a atividade perceptível, valores superiores a 10 são preferidos.

Matriz de Catalisador

Em adição ao componente zeolítico, o catalisador irá conter, de modo usual, um material de matriz ou aglutinante, de modo a fornecer uma resistência adequada ao catalisador, assim como de modo a prover as características de porosidade desejadas no catalisador. Catalisadores de atividade mais alta podem, no entanto, ser formulados na forma isenta de aglutinante através do uso de técnicas de extrusão adequadas, por exemplo, tal como descrito na U.S. 4. 908. 120. Quando usados, os materiais de matriz incluem, de modo adequado, alumina, sílica, sílica alumina, titânia, zircônia, e outros materiais de óxido inorgânico comumente usados na formulação de catalisadores de peneira molecular. Para o uso no presente processo, o nível

de zeólito do tipo MCM-22 ou ZSM-5 (tamanho de poro intermediário) no catalisador em matriz acabado será, de modo típico, de 20 a 70%, em peso, e na maioria dos casos de 25 a 65%, em peso. Na manufatura de um catalisador em matriz, o ingrediente típico será, de modo típico, moído com o material de matriz usando uma suspensão aquosa do catalisador e da matriz, após o que, o componente ativo e a matriz são extrusados na forma desejada, por exemplo, cilindros, cilindros ocos, trilóbulos, quadrilóbulos, etc. Um material de matriz, tal que argila, pode ser adicionado durante a moagem de modo a facilitar a extrusão, aumentar a resistência do material catalítico final e conferir outras propriedades de estado sólido desejáveis. A quantidade de argila não irá normalmente exceder a 10%, em peso, do catalisador acabado total. Catalisadores não-ligados (ou, de modo alternativo, auto-ligados) são produzidos, de modo adequado, através do método de extrusão descrito na Pat. U.D. Nº. 4. 582. 815, 'qual faz-se referência quanto à descrição do método e dos produtos extrusados obtidos por meio de seu uso. O método descrito nesta permite com que extrusados tendo alta resistência de contração sejam produzidos em um equipamento de extrusão convencional e, deste modo, o método é eminentemente adequado para a produção de catalisadores que são ricos em sílica. Os catalisadores são produtos obtidos através da moagem do zeólito com água a um nível de sólidos de 25 a 75%, na presença de 0, 25 a 10%, em peso, de um material básico, tal que hidróxido de sódio. Detalhes adicionais são encontrados na Patente U.S. 4.582.815.

Matriz de Catalisador

Em adição ao componente zeolítico, o catalisador irá conter, de modo usual, um material de matriz ou aglutinante, de modo a fornecer a resistência adequada ao catalisador, assim como de modo a prover as características de porosidade desejáveis no catalisador. Catalisadores de alta atividade podem, no entanto, ser formulados na forma isenta de aglutinante através do uso de técnicas de extrusão adequadas, por exemplo, tal como

descrito na U.S. 4. 908. 120. Quando usados, os materiais de matriz incluem, de modo adequado, alumina, sílica, sílica alumina, titânica, zircônia e outros materiais de óxido inorgânico comumente usados na formulação de catalisadores de peneira molecular. Para o uso no presente processo, o nível de zeólito de MCM-22 ou ZSM 5 (tamanho de poro intermediário) no catalisador em matriz acabado será, de modo típico, de 20 a 70%, em peso, e na maioria dos casos de 25 a 65%, em peso. Na manufatura de um catalisador em matriz, o ingrediente ativo será, de modo típico, moído com o material de matriz usando uma suspensão aquosa do catalisador e da matriz, após o que o ingrediente ativo e a matriz são extrusados à forma desejável, por exemplo cilindros, cilindros ocos, trilóbulos, quadrilóbulos, etx. Um material aglutinante, tal que argila, pode ser adicionado durante a moagem de modo a facilitar a extrusão, aumentar a resistência do material catalítico final e conferir outras propriedades de estado sólido desejáveis. A quantidade de argila normalmente não deverá exceder a 10%, em peso, do catalisador acabado total. Catalisadores não-ligados (ou, de modo alternativo, auto-ligados) são produzidos, de modo adequado, através do método de extrusão descrito na Patente U.S. 4. 582. 815, à qual faz-se referência quando a uma descrição do método e dos produtos extrusados obtidos através de seu uso. O método descrito nesta permite com que sejam produzidos extrusados tendo uma alta resistência à constrição em equipamento e extrusão convencional e, deste modo, o método é eminentemente adequado para a produção de catalisadores que são ricos em sílica. Os catalisadores são produzidos pela moagem do zeólito com água a um nível de sólidos de 25 a 75%, na presença de 0, 25 a 10%, em peso, de material básico, tal que hidróxido de sódio. Outros detalhes podem ser encontrados na Patente U.S. 4.582.815.

Formação do Produto

Durante o processo de alquilação, um número de reações mecanicamente diferentes ocorre. As olefinas na alimentação reagem com as

substâncias aromáticas do anel único na alimentação de aromático para formar alquilaromáticos de anel único de alto número de octana. Como acima notado, as reações de alquilação de etileno-aromático são favorecidas com catalisadores de zeólito de tamanho de poro intermediário, enquanto que

5 reações de propileno-aromático são favorecida com catalisadores de zeólito MWW.

As reações principais das reações de alquilação e transalquilação entre os aromáticos e as olefinas irão predominar, de modo significativo, em relação ao menor grau de oligomerização olefínica, que

10 ocorre, pois os aromáticos são prontamente sorvidos sobre o catalisador e ocupam, de modo preferencial, ocupam os sítios catalíticos que tornam as reações de auto-condensação de olefina menos prováveis de ocorrerem, desde que aromáticos suficientes estejam presentes. As taxas de reação e as considerações termodinâmicas também favorecem as reações olefina-

15 aromático diretas. Quaisquer que sejam os mecanismos envolvidos, no entanto, uma faixa de produtos alquilaromáticos pode ser esperada com números de carbono variáveis.

O objetivo normalmente será o de produzir produtos tendo um número de carbono não superior a 14 e preferivelmente não acima de 12, pois

20 os hidrocarbonetos de gasolina mais valiosos são os C_7 - C_{12} a partir do ponto de vista da volatilidade, incluindo RVP e a operação do motor em condições variáveis. A di- e tri-alquilação é portanto preferida, pois com as olefinas C_2 , C_3 e C_4 e uma predominância de benzeno na alimentação de aromático, produtos alquilaromáticos com números de carbono de cerca de 10 a 14 são

25 prontamente obteníveis. Dependendo da composição da alimentação, das condições operacionais e do tipo de unidade, a lista de produtos pode ser variada de acordo com as condições ótimas para qual distribuição de produto dada, que seja determinada empiricamente.

Após a separação das porções terminas leves a partir da

corrente de efluente do reator final, o produto na faixa de ebulição da gasolina é tomado a partir do extrator ou do fracionador. Devido a seu teor de alquilaromáticos de alto número de octana, ele terá, normalmente, um número de octana de pelo menos 92 e muitas vezes superior, por exemplo de 95 ou até mesmo de 98. Este produto forma um componente de mistura valioso para o reservatório de mistura de refinaria para gasolina da classe premium.

Parâmetros de Processo

O presente processo é notável quanto à sua capacidade de ser capaz de operação sob pressões baixas a moderadas. De modo geral, pressões de até cerca de 7. 500 kPa manométrico (aproximadamente 1.100 psig) serão adequados. Como uma questão de conveniência operacional e economia, no entanto, pressões baixas de moderadas, de até cerca de 3. 500 kPa manométrico (cerca de 500 psig) serão preferidas, permitindo o uso de equipamento de baixa pressão. Pressões dentro da faixa de cerca de 700 a 15.000 kPa manométrico (cerca de 2. 175 psig), de modo preferido de 1500 a 4. 00 kPa manométrico (cerca de 220 a 580 psig) serão normalmente adequadas.

Na operação em fase líquida, a temperatura total será de cerca de 90°C a 250°C (aproximadamente de 195° a 480°F), usualmente de não mais do que 200°C (cerca de 390°F). A temperatura pode ser controlada através de expedientes normais de controle da taxa de alimentação, e temperatura operacional ou, se requerido. Através da diluição ou resfriamento súbito. Se o estágio de fase de vapor adicional for usado, as condições de reações serão mais rigorosas em relação ao zeólito de tamanho de poro intermediário, de modo a que seja alcançada a conversão de etileno desejada, tal como descrito no Pedido de N° de série (que reivindica a prioridade do Pedido de N° de série 60/656. 945, "Vapor Phase Alkylation process"), por exemplo de 200°C a 325°C (aproximadamente de 400°F a 620°F).

A velocidade espacial na alimentação de olefina será

normalmente de a partir de 0,5 a 5,0 WHSV (h^{-1}) e na maioria dos casos de 0,75 a 3, 0 WHSV (h^{-1}) com um valor na faixa de 1,0 a 2, 5 WHSV (h^{-1}) sendo um valor operacional conveniente. A razão e alimentação de aromático para olefina irá depender do teor aromático da alimentação, principalmente do teor de benzeno que deve ser convertido para alquilaromáticos e da utilização dos aromáticos e olefinas sob as condições de reação efetivamente usadas. Normalmente, a razão de aromáticos: olefina deverá ser de cerca de 0,5: 1 a 5:1, em peso, e na maioria dos casos de 1:1 A 2:1, em peso. Não é requerida a adição de hidrogênio.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a produção de um produto na faixa de ebulição de gasolina a partir de uma corrente de alimentação de olefina leve mista, que inclui etileno e propileno, e uma corrente de alimentação de aromático, que
5 inclui compostos aromáticos de anel único, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

extrair olefinas leves de uma corrente de gás olefínica que compreende etileno e propileno através de dissolução em contracorrente a uma temperatura de até 120°C e uma pressão manométrica de até 3500 kPa,
10 em uma corrente de hidrocarbonetos aromáticos leves, que contém benzeno, para formar uma corrente extraída compreendendo olefinas extraídas nos hidrocarbonetos aromáticos e uma corrente compreendendo olefinas não absorvidas;

alquilar os aromáticos na corrente extraída com as olefinas
15 extraídas dissolvidas na corrente de hidrocarbonetos aromáticos em um leito fixo de um catalisador de alquilação de peneira molecular sólido compreendendo um zeólito da família MWW em uma reação de fase líquida a uma temperatura menor ou igual a 250°C, a uma relação aromáticos:olefina na faixa de 0,5:1 a 5:1 em peso e a uma velocidade espacial de olefina na
20 faixa de 0,5 a 5,0 WHSV, para formar um produto na faixa de ebulição de gasolina contendo alquilaromáticos incluindo alquilbenzenos; e,

passar a corrente compreendendo as olefinas não absorvidas para uma etapa de alquilação de fase vapor na qual as olefinas em tal corrente contatam uma corrente adicional da alimentação de aromáticos para alquilar
25 os aromáticos na corrente com as olefinas não absorvidas em uma reação em leito fixo catalítico de fase de vapor sobre um catalisador compreendendo um zeólito de tamanho de poro intermediário que é mais ativo para a conversão do etileno que o zeólito do tipo MWW usado na reação de alquilação de fase líquida, a uma temperatura que é maior do que a usada na etapa de alquilação

de fase líquida, para produzir alquilaromáticos contendo alquilbenzenos.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o zeólito de tamanho de poro intermediário que é mais ativo para a conversão do etileno que o zeólito do tipo MWW é o zeólito ZSM-5.

5 3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação de aromático compreende um reformado.

10 4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação de olefina leve mista compreende olefinas C₂-C₄.

5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o zeólito da família MWW compreende MCM-22.

15 6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação olefínica é reagida com corrente de alimentação de aromático na presença do catalisador de zeólito MCM-22, a uma temperatura na faixa de 150°C a 250°C.

20 7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação olefínica é reagida com a corrente de alimentação de aromático, na presença do catalisador de zeólito MCM-22, a uma temperatura na faixa de 150°C a 200°C.

8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação de aromático é uma corrente de reformado, que contém de 5 a 60 por cento, em peso, de benzeno.

25 9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação de aromático contém de 25 a 40 por cento, em peso, de benzeno.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação olefínica é reagida com a corrente de alimentação de aromático na presença de um catalisador de zeólito da

família MWW, a uma pressão manométrica menor ou igual a 3.000 kPa.

11. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação olefínica é reagida com a corrente de alimentação de aromático a uma pressão manométrica menor ou igual a 3.000 kPa.

Figura 1

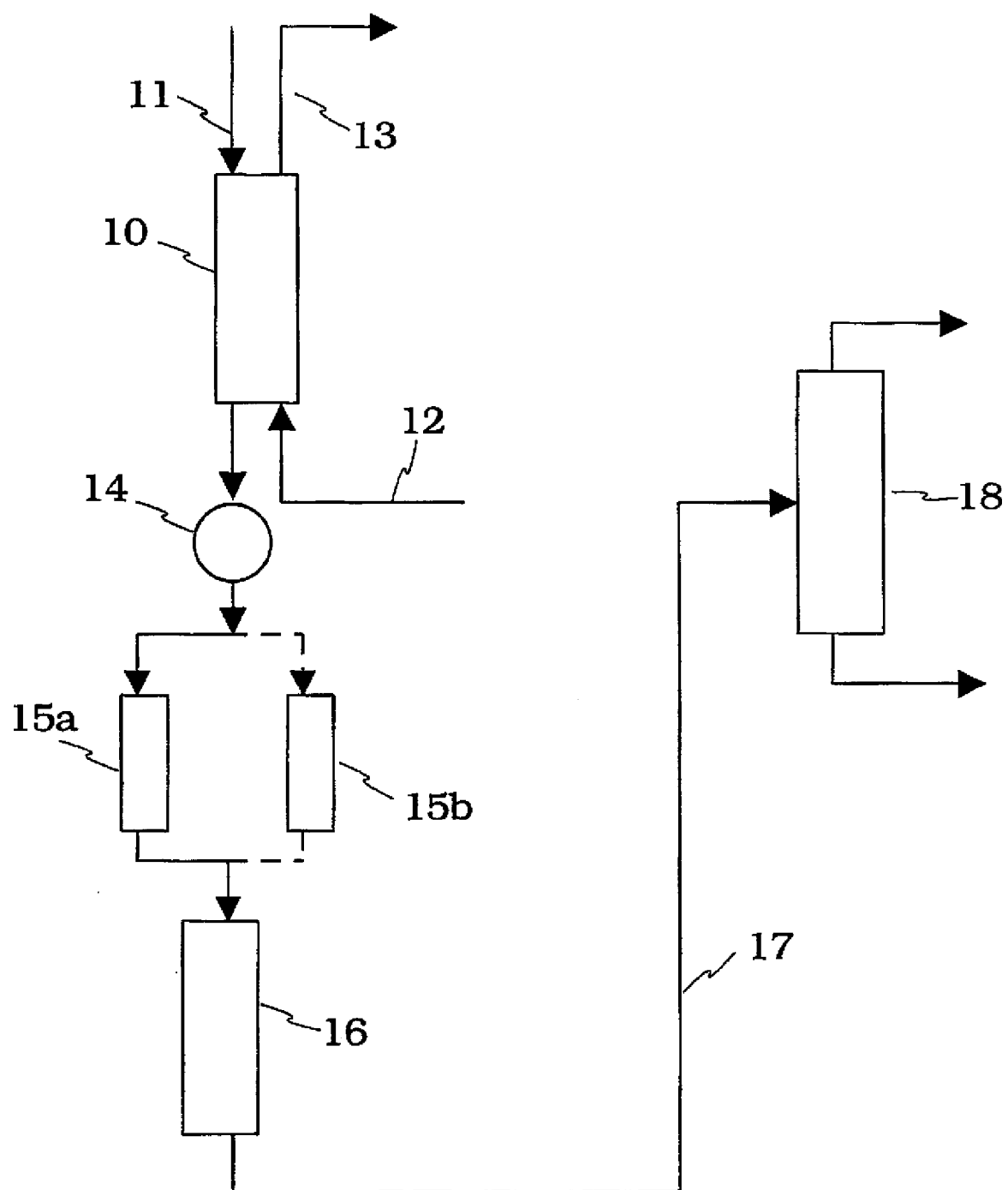
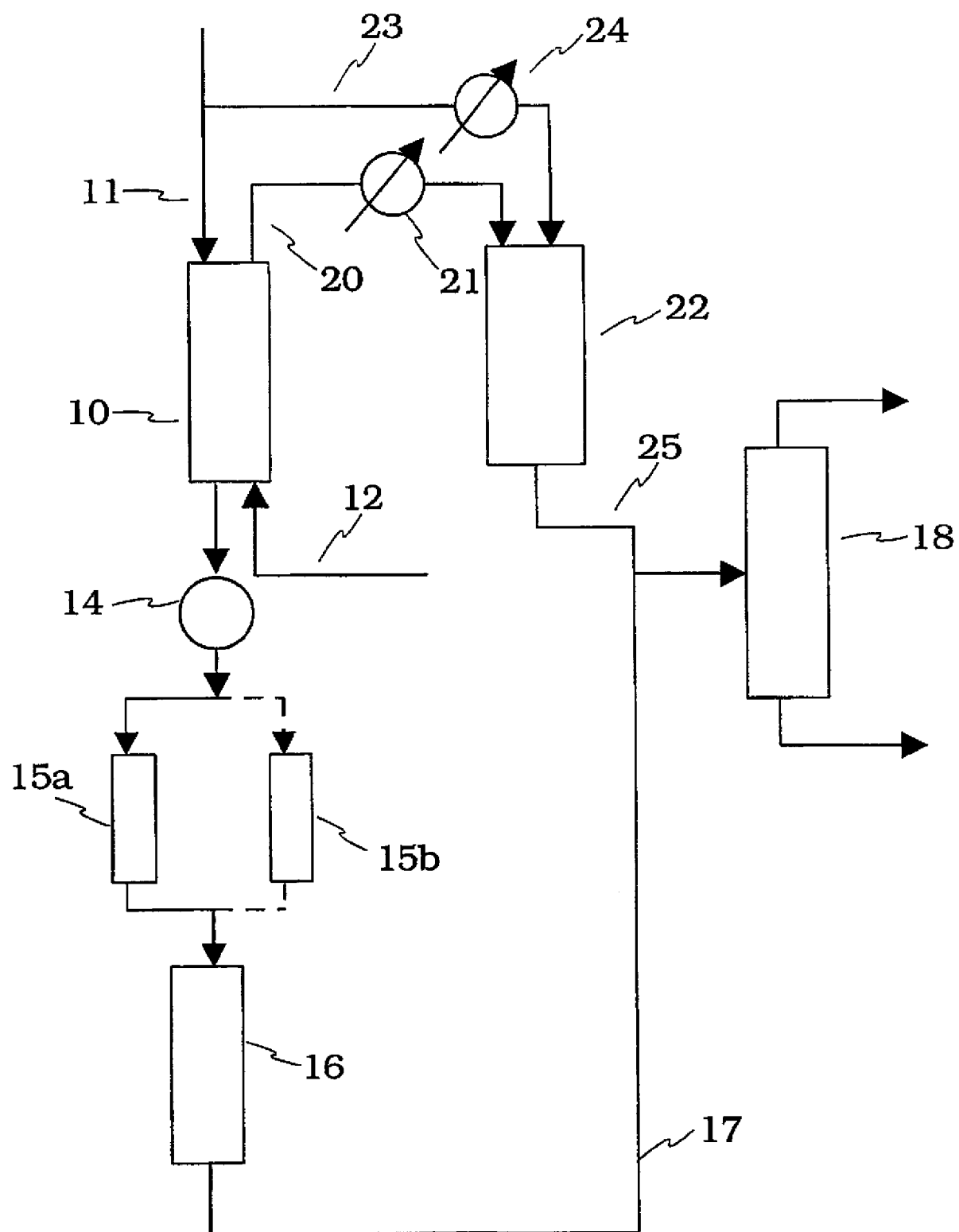


Figura 2



RESUMO

“MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO NA FAIXA DE EBULIÇÃO DE GASOLINA”

Um processo para a produção de gasolina com um alto número de octana a partir de olefinas de refinaria leves e correntes de aromáticos contendo benzeno, tais que reformado. Olefinas leves, que incluem etileno e propileno, são extraídas a partir de gases de descarga de refinaria, de modo típico a partir de uma unidade de craqueamento catalítico, ao interior de um corrente de aromáticos leve, tal que um reformado contendo benzeno e outros compostos aromáticos de anel único, que é então reagido com olefinas leves, de modo a formar m produto na faixa de ebulição de gasolina contendo alquilaromáticos. A reação de alquilação é executada na fase líquida, com um catalisador que compreende, de modo preferido, um membro da família de zeólitos MWW, tal que MCM-22-, usando um leito de catalisador fixo.