



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

(21) **PI 0714652-3 A2**

(22) Data de Depósito: 01/08/2007
(43) Data da Publicação: 07/05/2013
(RPI 2209)



(51) *Int.Cl.:*

B01J 29/04
B01J 29/70
C07C 2/12
C07C 2/06
C07C 7/13
C07C 2/66
C10G 11/00
C10G 25/05
C10G 25/03
C10G 25/12

(54) **Título:** PROCESSOS PARA REGENERAR UM LEITO PROTETOR DE MATERIAL SÓLIDO POROSO USADO PARA REMOVER CONTAMINANTES, E PARA CONVERTER UMA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 02/08/2006 US 60/834804

(73) **Titular(es):** Exxonmobil Research And Engineering Company

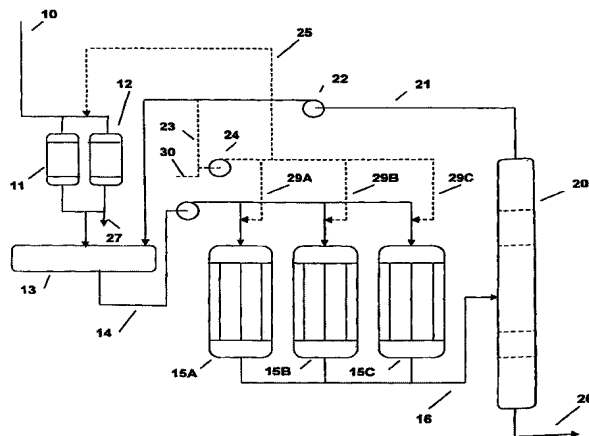
(72) **Inventor(es):** Benjamin S. Umansky, Michael C. Clark

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & Cia

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007017173 de 01/08/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/016636 de 07/02/2008

(57) **Resumo:** PROCESSOS PARA REGNERAR UM LEITO PROTETOR DE MATERIAL SÓLIDO POROSO USADO PARA REMOVER CONTAMINANTES, E PARA CONVERTER UMA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO. Um processo para a regeneração de materiais usados nos leitos protetores que precedem os reatores usados em um processo de conversão da olefina que converte as correntes de refinação olefinica em produtos de hidrocarbonetas de ponto de ebulição mais elevados, mediante a polimerização (oligomerização) ou alquilação de aromáticos, incluindo o benzeno. Os produtos do processo podem incluir oligômeros de olefina e alquilaromáticos na faixa de gasolina, bem como petroquímicos alquilaromáticos tais como o cumeno e o cumeno e o etilbenzeno. O processo é integrado com o processo de conversão da olefina para garantir operação contínua da conversão da olefina sem enviar a carga de alimentação contendo o (S) contaminador(es) ao reator. O processo usa produtos de reação do processo de conversão da olefina para regenerar o material do leito protetor e assim é economicamente atrativo, tendo em vista que ele não requer o uso de separado de purga, alimentação de regeneração e sistemas de separação. Uma pluralidade de leitos protetores é usada, cada um contendo um material que remove os venenos catalíticos. Os leitos protetores são operados em um sistema de oscilação em que um ou mais leitos são mantidos na corrente para remover o (s) contaminante (s), enquanto um ou mais remanescentes estejam sendo purgados ou regenerados. Desta maneira, a continuidade da operação fica garantida. O meio de regeneração é uma corrente do produto do processo fica garantida. O meio de regeneração é uma corrente do produto do processo de conversão da olefina.



“PROCESSOS PARA REGENERAR UM LEITO PROTETOR DE MATERIAL SÓLIDO POROSO USADO PARA REMOVER CONTAMINANTES, E PARA CONVERTER UMA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO”

5 CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção diz respeito a um método para a regeneração dos sorventes e do leito protetor e catalisadores usados na polimerização de olefina leve, e processos para a produção de combustível para motores na faixa de ebulição da gasolina.

10 REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

O presente pedido relaciona-se aos seguintes pedidos anteriormente depositados, que descrevem processos catalíticos relacionados usados para produzir produtos de hidrocarboneto líquido na faixa de ebulição da gasolina:

15 U.S. Serial nº 11/362.257, depositado em 27 de fevereiro de 2006, “*Gasoline Production by Olefin Polymerization*”.

U.S. Serial nº 11/362.139, depositado em 27 de fevereiro de 2006, “*Gasoline Production by Olefin Polymerization With Aromatics Alkylation*”.

20 U.S. Serial nº 11/362.256, depositado em 27 de fevereiro de 2006, “*Processo para Produzir Gasoline de Elevado Teor de Octanas Com Conteúdo Reduzido de Benzeno*”.

U.S. Serial nº 11/362.255, depositado em 27 de fevereiro de 2006, “*Processo de Alquilação de Aromáticos em Fase de Vapor*”.

25 U.S. Serial nº 11/362.139, depositado em 27 de fevereiro de 2006, “*Processo de Alquilação de Aromáticos em Fase Líquida*”.

O presente processo de rejuvenescimento se destina ao uso com processos da fabricação tais como aqueles descritos nestes pedidos anteriores; consequentemente, referência é feita a estes pedidos anteriores

quanto a detalhes dos processos e do equipamento usado para realizá-los.

O presente pedido é também relacionado ao pedido depositado simultaneamente Serial nº 60/ (certificado do representante P2006EM056, PM 2006-EE-020), intitulado “Processo de Rejuvenescimento para a Polimerização da Olefina e Catalisadores de Alquilação”.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Em seguida à introdução dos processos de craqueamento catalítico no refino do petróleo nos idos de 1930, grandes quantidades de olefinas, particularmente olefinas leves tais como o etileno, o propileno, o butileno, tornaram-se disponíveis em quantidades copiosas das usinas de craqueamento catalítico nas refinarias. Embora estas olefinas pudessem ser usadas como carga de alimentação petroquímica, muitas refinarias de petróleo convencionais produzindo combustíveis e lubrificantes de petróleo, não eram capazes de desviar estes materiais para usos petroquímicos. Processos para produzir combustíveis destes gases separados do craqueamento são, portanto, desejáveis e, desde os dias primitivos, vários diferentes processos foram desenvolvidos. O processo prematuro de polimerização térmica rapidamente foi substituído pelos processos catalíticos superiores, dentre os quais existiram vários. O primeiro processo de polimerização catalítica usou um catalisador de ácido sulfúrico para polimerizar isobuteno seletivamente em dímeros que poderiam, então, ser hidrogenados para produzir octana de cadeia ramificada para misturar nos combustíveis de aviação. Outros processos de isobutileno polimerizado com butileno normal para formar um co-dímero, o qual novamente resulta em um produto de octana superior de cadeia ramificada. Um processo alternativo usa o ácido fosfórico como o catalisador, sobre um suporte sólido, e este processo pode ser operado para transformar todas as olefinas C_3 e C_4 em polímeros de cadeia ramificada de alta graduação de octana. Este processo pode também operar com uma alimentação de olefina C_4 de modo a transformar seletivamente apenas o isobuteno ou tanto o n-

buteno quanto o isobuteno. Este processo tem a vantagem sobre o processo de ácido sulfúrico no fato de que o propileno pode ser polimerizado também como os butenos e, no presente momento, o processo de polimerização de ácido fosfórico sólido [SPA] permanece como o processo de polimerização de refinação mais importante para a produção de gasolina para motores.

No processo de polimerização de SPA, as alimentações são pré-tratadas para remover o sulfeto de hidrogênio e as mercaptanas que, de outra formar, entrariam no produto e seriam inaceitável, tanto do ponto de vista do efeito sobre a octana quanto da capacidade do produto de conformar-se aos regulamentos ambientais. Tipicamente, uma alimentação é lavada com cáustico para remover sulfeto de hidrogênio e mercaptanas, após o que ela é lavada com água para remover as bases orgânicas e qualquer propagação cáustica. Tendo em vista que o oxigênio promove a deposição de materiais alcatroado sobre o catalisador, tanto a alimentação quanto a água de lavagem são mantidas em um baixo nível de oxigênio. Pré-tratamentos adicionais podem também ser usados, dependendo da presença de vários contaminantes nas alimentações. Com o catalisador de ácido fosfórico sólido mais comum, a saber, ácido fosfórico sobre kieselguhr, o conteúdo de água da alimentação necessita ser controlado cuidadosamente, porque, se o conteúdo de água for muito elevado, o catalisador amolece e o reator pode desligar. Ao contrário, se a alimentação for muito seca, o coque tende a depositar-se sobre o catalisador, reduzindo sua atividade e aumentando a queda de pressão através do reator. Como observado por Henckstebeck, a distribuição da água entre o catalisador e os reagentes é uma função da temperatura e da pressão, as quais variam de unidade para unidade e, por esta razão, diferentes concentrações de água são requeridas nas alimentações a diferentes unidades. *Petroleum Processing Principles And Applications*, R. J. Hencksterbeck, McGraw-Hill, 1959. Como descrito nos pedidos anteriores citados acima, existem dois tipos gerais de unidades usadas para o processo de SPA, com base no tipo de reator,

a unidade podendo ser classificada como tendo reatores de câmara ou reatores tubulares. O reator de câmara contém uma série de leitos de catalisadores com volume de leito crescendo da entrada para a saída do reator, com o projeto comercial mais comum tendo cinco leitos. A distribuição de carga do catalisador é planejada para controlar o calor da conversão.

Para a produção da gasolina para motores apenas o buteno e as olefinas mais leves são empregadas como alimentações para os processos de polimerização, já que as olefinas mais pesadas até cerca de C_{10} ou C_{11} podem ser diretamente incorporadas à gasolina. Com o processo de SPA, o propileno e o butileno são cargas de alimentação satisfatórias e o etileno pode também ser incluído, para produzir um produto copolímero na faixa de ebulição da gasolina. Quantidades limitadas de butadieno podem ser permissíveis, embora esta diolefina seja indesejável por causa de sua tendência em produzir polímeros de peso molecular mais elevado e acelerar a deposição do coque sobre o catalisador. O processo geralmente opera sob condições relativamente brandas, tipicamente entre $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, usualmente na extremidade inferior desta faixa, entre $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando todos os butenos são polimerizados. As temperaturas mais elevadas podem ser usadas quando o propileno é incluído na alimentação. Em um processo de polimerização de SPA comercial bem estabelecido, a alimentação de olefina junto com o diluente parafínico é alimentada ao reator após ter sido pré-aquecida mediante troca com o efluente da reação.

O catalisador de ácido fosfórico sólido usado é não corrosivo, o que permite o uso extensivo do aço ao carbono na totalidade da unidade. O produto de octano mais elevado é obtido mediante o uso de uma alimentação de buteno, com uma graduação do octano do produto de $[R+M]/2$ de 89 a 91 sendo típica. Com uma alimentação de propileno/buteno misturados, o octano do produto é tipicamente de cerca de 91, e com propileno como o componente da alimentação primário, o octanos do produto cai tipicamente para 87.

A despeito das vantagens do processo de polimerização de SPA, que tem resultado em mais de 200 unidades sendo construídas desde 1935 para a produção do combustível de gasolina, várias desvantagens são encontradas, principalmente a partir da natureza do catalisador. Não obstante o catalisador seja não corrosivo, de modo que grande parte do equipamento possa ser produzida de aço ao carbono, isso leva a vários inconvenientes na operação. Primeiro, a vida do catalisador é relativamente curta como resultado da desintegração das pelotas que causa um aumento na queda de pressão do reator. Segundo, o catalisador gasto encontra dificuldades na manipulação do ponto de vista ambiental, sendo ácido por natureza. Terceiro, os constrangimentos operacionais e de qualidade limitam a utilização flexível da carga de alimentação. Obviamente, um catalisador que não tivesse estas desvantagens deveria oferecer consideráveis vantagens de operação e econômicas.

No pedido Serial nº 11/362.257, descrevemos a produção de hidrocarbonetos na faixa de ebulição da gasolina, mediante um processo com o uso de catalisadores de peneira molecular não corrosivos sólidos para polimerizar (oligomerizar) olefinas leves em uma corrente de refinaria tais como desprendimento de gás de FCC; este processo pode ser operado em uma unidade existente Polygas® com modificações da unidade relativamente menores e, assim, dadas as vantagens dos catalisadores de peneira molecular, o novo processo oferece meios economicamente atrativos de melhorar as unidades de refinaria existentes para a produção de gasolina. Um processo de alquilação de aromáticos relacionado é descrito nos Seriais nºs 11/362.256, 11/362.255 e 11/362.139; no processo apresentado nestes pedidos, um produto da faixa de ebulição da gasolina de baixo conteúdo de benzeno é produzido com o uso de olefinas de refinação leves para alquilar correntes de reformiato contendo níveis significativos de benzeno. O pedido Serial nº 11/362.139 descreve vários esquemas de processo integrado que combinam o

processo de polimerização com o processo de alquilação de benzeno.

Os processo de fabricação de gasolina descritos neste pedido de patente usa cargas de alimentação produzidas na refinaria de petróleo, usualmente a corrente olefínica leve forma o FCCU como uma fonte de olefinas, ou sozinhas ou combinadas com a corrente de reformiato nos processos que usam alquilação de aromáticos. Estas correntes olefinicas da unidade de craqueamento usualmente contêm níveis significativos de contaminantes, em especial compostos de enxofre que incluem mercaptanas, tiofenos e tiofenos substituídos, bem como compostos contendo outros heteroátomos tais como o nitrogênio. Muitos destes contaminantes atuarão como venenos catalíticos para os catalisadores de peneiras moleculares usados no processo de melhora da olefina. Tendo em vista que o envenenamento do catalisador resulta em atividade reduzida do catalisador e possivelmente também a seletividade do catalisador, é desejável impedir estes contaminantes de entrar no leito catalisador. Por esta razão, os leitos protetores são frequentemente usados, contendo ou um absorvente não reativo para os contaminantes ou um material reativo que experimente uma reação com o(s) contaminante(s). Qualquer que seja usado, o material do leito protetor eventualmente requer a própria regeneração quando carregado com o(s) contaminante(s). Convencionalmente, um único leito protetor é usado, tornando necessário ou cessar a operação durante a regeneração, ou enviar a alimentação diretamente ao reator sem separação do(s) contaminante(s), assim encurtando a vida do catalisador comensuravelmente.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Arquitetamos agora um processo para a regeneração dos materiais usados nos leitos protetores que precedem os reatores usados para os processos de conversão da olefina leve. Os processos deste tipo incluem os processos de conversão da olefina referidos mais acima para a fabricação de combustíveis para motores da faixa de ebulição da gasolina, ou com o uso de

uma alimentação de olefina leve por si própria ou com uma co-alimentação de reformiato para produzir uma gasolina alquilaromática de baixo teor de benzeno. Outros processos de conversão da olefina com o uso correntes de olefina leve de refinaria que possam usar estas técnicas de regeneração do leito protetor, incluem os processos de alquilação de aromáticos bem estabelecidos para produzir cumeno ou etilbenzeno. De acordo com a presente invenção, a etapa de regeneração do leito protetor é integrada com a conversão da olefina para garantir a operação contínua da conversão da olefina sem enviar a carga de alimentação contendo o(s) contaminante(s) ao reator. O processo usa produtos de reação do processo de conversão da olefina para regenerar o material do leito protetor e, assim, economicamente atrativo desde que ele não requeira o uso de purga separada, alimentação de regeneração e sistemas de separação.

De acordo com a presente invenção, um processo de conversão da olefina que transforme as correntes de refinaria olefinicas em outras, os produtos de hidrocarboneto de ebulição mais elevada mediante polimerização (oligomerização) ou alquilação de aromáticos através de um catalisador de peneira molecular, utiliza uma pluralidade de leitos protetores contendo um material que remove os venenos catalíticos. Os leitos protetores são operados em um sistema oscilante em que um ou mais leitos são mantidos na corrente para remover o(s) contaminante(s), enquanto um ou mais dos leitos remanescentes estejam sendo purgados ou regenerados. Desta maneira, a continuidade da operação é garantida. O meio de regeneração é uma corrente do produto do processo de conversão olefinica.

DESENHOS

A Figura 1 apresenta um processo esquemático para a unidade de polimerização olefinica para transformar as olefinas de refinaria leves em gasolina para motores pelo presente processo.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Processo De Conversão De Olefinas

O presente processo é para a conversão de olefinas de craqueamento leves ou para a alquilação de aromáticos pelas olefinas de craqueamento leves, para produzir produtos de hidrocarbonetos líquidos de ponto de ebulição mais elevado, por exemplo gasolina para motores e outros combustíveis para motores tais como a matéria prima para misturas diesel de estradas, assim como produtos petroquímicos alquilaromáticos tais como o etilbenzeno e o cumeno. Por conveniência, a presente técnica de regeneração de leitos protetores será descrita abaixo com referência ao processo de polimerização das olefinas e aos processos de alquilação de aromáticos descritos nos pedidos anteriormente depositados citados acima, mas ela é mais geralmente aplicável a outros processos semelhantes com o uso de catalisadores de peneiras moleculares e que requeiram um leito protetor para remover contaminantes da corrente de alimentação que devem, de outra forma, desativar o catalisador. Como descrito nos pedidos precedentes citados acima, o processo de conversão das olefinas, quando usado para produzir o produto da faixa de ebulição da gasolina, intenta prover uma substituição para o processo de polimerização de SPA, com o uso de um catalisador de peneira molecular que possa ser usado como uma substituição direta para SPA, e assim permitir que as unidades de SPA existentes sejam usadas diretamente com o novo catalisador, assim possibilitando as vantagens dos novos catalisador e processo a serem utilizados, ao mesmo tempo em que conserva o benefício econômico do equipamento de refinaria existente. O processo de alquilação de aromáticos é semelhante em operação e, novamente, é usado para converter as olefinas de refinaria leves em produtos líquidos de valores mais elevados, de ponto de ebulição mais alto.

Como descrito nos pedidos anteriores, Serial n^{os} 11/362.257 e 11/362.139, os produtos de faixa de ebulição da gasolina podem ser produzidos pela polimerização (oligomerização) de uma corrente de olefina

de refinaria leve. Uma alternativa para o processo de polimerização direta é um processo de alquilação de aromáticos do tipo descrito nos Seriais n^{os} 11/362.256, 11/362.255 e 11/362.139, que pode ser combinado com o processo de polimerização, como descrito no Serial n^o 11/362.139. Referência
5 é feita a estes pedidos anteriores quanto às descrições dos processos de melhora da olefina básica.

A presente técnica de regeneração do leito protetor é, como se pode observar, capaz de uso com outros processos que utilizem os catalisadores de peneiras moleculares que se achem sujeitos ao
10 envenenamento por contaminantes na alimentação, incluindo processos para converter olefinas em lubrificantes como descrito na Patente U.S. n^o 4.956.514 que descreve o uso do zeólito MCM-22 como um catalisador de oligomerização da olefina para produzir materiais da faixa de óleos lubrificantes pela oligomerização de olefinas de baixo peso molecular, tais
15 como o propileno e as correntes de desprendimento de gás de FCC. Outros processos aos quais ele pode ser aplicado são os processos bem estabelecidos para fabricar aromáticos tais como o etilbenzeno ou o cumeno, com o uso de reações tais como a alquilação e a transalquilação. O processo de produção de cumeno (alquilação) é descrito na Patente U.S. n^o 4.992.606 (Kushnerick *et*
20 *al*). Os processos de produção de etilbenzeno são descritos nas Patentes U.S. n^{os} 3.751.504 (Keown), 4.547.605 (Kresge) e 4.016.210 (Haag). As Patentes U.S. n^{os} 4.962.256, 4.992.606, 4.954.663, 5.001.295 e 5.043.501 descrevem a alquilação dos compostos aromáticos com vários agentes de alquilação através de catalisadores compreendendo zeólitos de MWW, tais como PSH-3
25 ou MCM-22. a Patente U.S. n^o 5.334.795 descreve a síntese de fase líquida do etilbenzeno com MCM-22. Os processos para a fabricação do cumeno e do etilbenzeno são bem estabelecidos comercialmente e se acham disponíveis sob licença de fornecedores tais como a ExxonMobil Chemical Company e Polimeri Europa.

A Figura 1 mostra uma configuração ilustrativa simplificada para uma unidade de melhora da olefina operando no princípio da alquilação de aromáticos. A Figura 1, na qual as linhas tracejadas mostram as modificações necessárias para uma unidade Polygas convencional. O circuito de extinção usado na versão de polimerização das olefinas do processo é omitido para clareza. Os reatores podem ser tubulares ou do tipo de câmara. O número de reatores muda de unidade para unidade. Neste exemplo, a configuração tem três reatores e isto potencialmente permite que o rejuvenescimento possa ser praticado em um dos reatores, enquanto se mantém os outros em operação. A alimentação a ser usada como a corrente de rejuvenescimento é a corrente exaurida de olefina da parte suspensa da torre de fracionamento. Nesta configuração, algum encanamento é necessário, e uma bomba adicional para reforçar a corrente de reciclo para o reator, operando sob pressão; esta bomba é necessária em qualquer evento, se o reciclo for usado como extinção, como descrito no Serial nº 11/362.257.

Uma alimentação de olefina leve misturada de uma unidade de craqueamento catalítico é introduzida através da linha 10 e passa através do leito protetor 11, o qual opera sobre um sistema de reator de oscilação com um leito protetor 12 de adaptação. A alimentação então passa para o tambor de alimentação 13 e segue através da linha 14 para os reatores 15A, 15B, 15C. As olefinas na alimentação são polimerizadas nos reatores 15A, 15B e 15C. O efluente dos reatores para o fracionador 20 por meio da linha 16. O efluente do reator é fracionado no fracionador para produzir as frações desejadas do produto. As frações pesadas do produto deixa o fracionador 20 através da linha 26 como produto. Uma porção da fração leve do produto com parafinas não reagidas da alimentação é removida do topo do fracionador e é passada por meio da linha 21, bomba 22, linha 23, bomba 24 e linha 25 pra o segundo leito protetor 12 que se acha na fase de regeneração, dessorvendo os contaminantes que tenham sido removidos da alimentação. Os vasos do leito

protetor são trocados alternadamente entre o tratamento e a regeneração da alimentação por meio valvulação convencional (não mostrada) que pode também dirigir o efluente do leito protetor durante a porção de regeneração do ciclo para recuperar as instalações por meio da linha 27, de modo a permitir a
5 remoção dos contaminantes dessorvidos. Quando a dessorção dos contaminantes do leito protetor na fase de regeneração estiver completa, os leitoso podem ser trocados de modo que o leito 11 fique na fase de regeneração, recebendo o produto do fracionador 20 para dessorver os contaminantes, e o leito 12 é colocado na fase de tratamento da alimentação
10 com a alimentação passando do leito 12 para os reatores 15A, 15B e 15C. Se a reação nos reatores 15 for a reação de alquilação de olefina/aromáticos, com o uso de uma corrente de olefina/reformiato de refinaria misturada como a alimentação, a corrente de dessorção dos contaminantes será usualmente uma corrente leve com uma fração alquilaromática mais pesada indo para o
15 produto recuperado.

Os leitos protetores podem ser operados no ciclo de oscilação com dois leitos, 11 e 12, como descrito acima. Se desejável, uma fase de purga pode ser acrescentada antes que um leito regenerado seja retornado ao tratamento da alimentação, embora isto nem sempre será necessário, uma vez
20 que o leito contém nesse ponto apenas produtos de reação inócuos que podem ser reciclados para a reação. Um sistema de leitos protetores de três leitos pode ser usado com dois leitos usados em série para remoção dos contaminantes, e o terceiro leito na regeneração. Com um sistema protetor de três leitos usado para se obter níveis baixos de contaminantes pela sorção em
25 série de dois estágios, os leitos passarão seqüencialmente através de um ciclo de três fases de: regeneração, sorção do segundo leito, sorção do primeiro leito.

A fração comprimida da bomba 24 pode também ser enviada através das linhas de ramificação 29A, 29B e 29C para os reatores, para

rejuvenescer os catalisadores, como descrito no pedido de patente co-pendente nº 60/ , depositado simultaneamente (certificado do representante P2006EM056, PM 2006-EE-020, intitulado “Processo de Rejuvenescimento para a Polimerização da Olefina e Catalisador de Alquilação”).

5 **Condições De Reação Das Alimentações Olefínicas E Aromáticas**

As alimentações de olefinas leves e aromáticos, bem como as condições reais usadas para convertê-las em produtos na faixa de ebulição da gasolina e os próprios produtos serão como descritos nos pedidos anteriores referidos acima. As condições usadas em outros processos alquilaromáticos
 10 serão aquelas apropriadas ao processo selecionado e, portanto, escolhidas de acordo com os critérios convencionais. As alimentações olefínicas são em geral obtidas de uma unidade de craqueamento catalítico operando sobre uma alimentação de hidrocarbonetos tal como o óleo de gás de vácuo ou uma fração de resíduo. As olefinas normalmente serão as olefinas leves no
 15 desprendimento de gás de FCC na faixa de C2 a C4 quando as olefinas superiores serão removidas pelo fracionamento para separar o uso diretamente como gasolina. Os aromáticos serão normalmente derivados de uma corrente de reformado. Descrições mais extensas de ambas as correntes em sua aplicação para a produção de combustíveis de polímero olefínico e
 20 alquilaromáticos, são dadas nos pedidos anteriores, tais como aqueles descritos.

Uma corrente de olefina leve, tal como etileno, propileno, opcionalmente com butileno e possivelmente outras olefinas leves, é polimerizada ou reagida com um composto ou compostos aromáticos para
 25 formar um produto da faixa de ebulição da gasolina [$C_5 + - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$] [$C_5 + - 400\text{ }^{\circ}\text{F}$]. O processo é realizado na presença de um catalisador de peneira molecular que seja usualmente um membro da família MWW dos zeólitos, uma família que inclui os zeólitos PSH 3, MCM-22, MCM-49, MCM-56, SSZ 25, ERB-1 e ITQ-1, embora outras peneiras, tais como ZSM-5 ou ZSM-

11, possam ser usadas, especialmente no processo de alquilação de fase de vapor descrito no Serial nº 11/362.255. O termo “polimerizado” é aqui usado consistente com a utilização da refinaria de petróleo, embora, de fato, o processo seja aquele da oligomerização (cujo termo será usado neste relatório
5 descritivo intercambiavelmente com o termo convencional) em que um polímero de baixo peso molecular seja o produto desejado. O processo é realizado em um leito fixo do catalisador, no caso do processo de polimerização direta, com a diluição da alimentação, normalmente um diluente de hidrocarboneto, ou de extinção adicionada para controlar a
10 liberação do calor que ocorra.

Os catalisadores preferidos usados no presente processo contêm, como seu componente catalítico essencial, uma peneira molecular do tipo MWW, como descrito nos pedidos anteriores referidos acima. Além disso, um material matriz ou aglutinante, de modo a dar resistência adequada
15 ao catalisador, bem como para proporcionar as características de porosidade adequadas no catalisador. Catalisadores de alta atividade podem, entretanto, ser formulados na forma livre de aglutinante mediante o uso de técnicas de extrusão adequadas, por exemplo como descrito na U.S. 4.908.120. Quando usados, os materiais matrizes adequadamente incluem alumina, sílica,
20 alumina siliciosa, titânia, zircônia e outros materiais de óxido inorgânico comumente usados na formulação dos catalisadores de peneiras moleculares. Para uso no presente processo, o nível de MCM-22 em um catalisador em matriz acabado do tipo preferido, será tipicamente de 20 a 70 % em peso, e na maioria dos casos, de 25 a 65 % em peso. As técnicas de formulação de
25 catalisadores são descritas nos pedidos anteriores, aos quais referência é feita quanto a uma descrição destas.

Leito Protetor

O catalisador usado no leito protetor pode ser um material reativo, isto é, aquele que experimente uma reação superficial com os

contaminantes na corrente de alimentação, de modo a manter os contaminantes sobre as superfícies externas ou internas do material. Materiais desta espécie podem convenientemente ser o mesmo catalisador usado no reator de polimerização ou de alquilação como uma matéria de conveniência de operação, mas isto não é necessário: se desejável, outro catalisador ou sorvente para remover os contaminantes da alimentação podem ser usados, tipicamente um sorvente de leito protetor mais barato, por exemplo um catalisador usado de outro processo. Alternativamente, um sorvente não reativo, tal como alumina ou alumina siliciosa, pode ser usado. O objetivo do leito protetor é remover os contaminantes da alimentação antes que a alimentação de torne o catalisador da reação e contanto que isto seja obtido, existe uma ampla variedade de escolha quanto aos catalisadores de leito protetor e condições úteis para este fim. Os contaminantes que normalmente são encontrados são os compostos de enxofre, tais como os tióis, os sulfetos, os tiofenos e os dissulfetos; no processamento de corrente de aromáticos leves, os contaminantes de nitrogênio podem também ser encontrados, por exemplo as espécies orgânicas à base de nitrogênio derivadas das operações de extração de aromáticos com o uso de solventes tais como a N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), N-formil morfolina (NFM) e materiais semelhantes. Estes contaminantes podem afetar negativamente o desempenho do catalisador e, conseqüentemente, devem ser removidos da correntes de alimentação antes que ela encontre o catalisador no reator principal. O volume do leito protetor normalmente não excederá de cerca de 20 % do volume total do leito catalisador da unidade.

25 **Regeneração Do Leito Protetor**

O leito protetor é regenerado em intervalos periódicos quando necessário, mediante mudança do leito em linha na fase de tratamento da alimentação para a regeneração. Isto pode ser feito pela valvulação da maneira convencional para a operação do reator de oscilação. Tendo em vista

que a regeneração é realizada com o uso de uma porção da corrente do produto, nenhuma purga da alimentação é necessária antes da mudança para a fase de regeneração, nem a purga da corrente de regeneração é necessária antes de se reverter para a fase de tratamento da alimentação embora, caso a purga não seja realizada, se deva tomar cuidado para que se observe se os contaminantes estão sendo substancialmente removidos por completo do leito antes da mudança do leito.

A regeneração do leito protetor é realizada com o uso do produto do reator. Normalmente, será adequado desviar apenas uma porção do volume do produto para o leito protetor a fim de regenerar o leito através de um período de tempo aceitável e, assim, o gás de regeneração pode ser levado como uma corrente de deslizamento da corrente do produto. Uma fração da corrente do produto será normalmente usada, selecionando-se a fração com as características de dessorção mais favoráveis para os contaminantes que realmente se tornem sorvidos sobre o material do leito protetor. Quando a reação seja aquela da polimerização olefínica, sem usar uma co-alimentação de formiato, a regeneração é preferivelmente realizada com o uso de uma fração parafínica leve (C4-C6) do fracionador do produto, uma vez que esta fração é razoavelmente inerte e tem boas características de dessorção quanto aos contaminantes mais comuns sorvidos nos leitos protetores de zeólito, por exemplo, MCM-22 ou MCM-49. Se a reação for a reação de alquilação aromática, a regeneração pode ser realizada com uma fração alquilaromática leve, por exemplo a fração de C8-C10.

A regeneração é realizada em uma temperatura elevada, tipicamente acima da temperatura ambiente, com uma temperatura de pelo menos 100 °C situando-se costumeira e usualmente na faixa de 150 a 300 °C, preferivelmente de 150 a 250 °C. Altas pressões não são necessárias e, de fato, as pressões relativamente baixas podem auxiliar na dessorção. A pressão se situará, portanto, normalmente, na faixa de 1000 kPag a 4000 kPag (cerca

de 145 a 580 psig) com pressões de 1000 a 2000 kPag (cerca de 145 a 290 psig) sendo preferidas, não obstante, em muitos casos, as pressões impostas pelo equipamento existente indiquem como uma matéria prática a pressão realmente usada.

5 A velocidade espacial através do leito não é um fator importante, contanto que a fase de regeneração seja continuada o bastante para garantir o grau desejado de dessorção dos contaminantes. Normalmente, a velocidade espacial do gás de regeneração se situará na faixa de 0,1 a 10 LHSV (h^{-1}) em relação ao volume do material do leito protetor e, na maioria
10 dos casos, de 0,5 a 5 LHSV, com as velocidades de cerca de 0,5 a 2,0 LHSV representando a operação típica.

Exemplo

A eficácia do tratamento de dessorção de contaminantes para o material do leito protetor foi demonstrada com o uso de um leito protetor
15 reativo contido em uma microunidade de 10 mm de diâmetro contendo 2 g de um catalisador de MCM-49 adensado com areia para compor o volume do reator. Uma mistura de alimentação de benzeno e propileno (relação molar de benzeno:propileno de 2,8:1) foi passada através do tubo mantido em uma temperatura de 120 °C e uma pressão de 2400 kPag (350 psig), com o uso de
20 uma velocidade espacial de 1,25 WHSV de propileno. Do dia 1 até o dia 20, a alimentação incluiu 200 ppm de água e a conversão do propileno foi de, ou próximo de, 100 % durante este período. No dia 20, 25 ppmw de enxofre foram adicionados à alimentação como sulfeto de isopropila, e no decurso de cinco dias a conversão caiu para cerca de 23 a 47 por cento. Na reversão para
25 uma alimentação limpa (200 ppmp de água), a conversão do propileno reverteu durante cerca de cinco dias essencialmente para 100 por cento. Após cerca de 32 dias na corrente, a alimentação foi mudada para uma alimentação seca (menos do que 10 ppmp de água) contendo 25 ppmw de enxofre como sulfeto de isopropila. A conversão do propileno novamente decresceu a um

nível de cerca de 31 a 50 %. Na remoção do enxofre da alimentação ao redor do dia 43, a conversão do propileno reverteu-se uma vez mais para essencialmente 100 por cento.

.

.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para regenerar um leito protetor de material sólido poroso usado para remover contaminantes, incluindo compostos de enxofre de uma corrente de alimentação contendo olefinas de refinaria leves passando para um reator contendo um leito fixo de um catalisador sólido, poroso, de peneira molecular, em que a corrente de alimentação é convertida em produtos de hidrocarboneto de ebulição mais elevada, o processo caracterizado pelo fato de que compreende dessorver contaminantes da alimentação que estejam presentes sobre o material sólido pela passagem de uma corrente de produto de hidrocarboneto do reator através do leito protetor.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação é uma corrente produzida pelo craqueamento catalítico de uma alimentação de hidrocarboneto e contendo olefinas de C3 a C4.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação compreende olefinas C3 a C4 produzidas por craqueamento catalítico de uma alimentação de hidrocarboneto e compostos aromáticos incluindo benzeno.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação é passada através de um leito fixo de um catalisador compreendendo um zeólito de MWW.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material do leito protetor compreende uma peneira molecular capaz de reagir com os contaminantes na corrente de alimentação.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o material de leito protetor compreende um zeólito de MWW.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o hidrocarboneto do reator passado através do material do

leito protetor compreende uma corrente parafínica leve.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o hidrocarboneto do reator, passado através do material do leito protetor, compreende hidrocarbonetos alquilaromáticos.

5 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material do leito protetor compreende uma peneira molecular capaz de reagir com os contaminantes na corrente de alimentação.

10 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente do produto de hidrocarboneto do reator é passada sobre o leito protetor em uma temperatura de pelo menos 100 °C.

15 11. Processo para converter uma corrente de alimentação contendo olefinas de refinaria leves e incluindo compostos de enxofre como contaminantes para um produto de hidrocarboneto na faixa de ebulição da gasolina, pela passagem da corrente de alimentação em um reator através de um leito fixo de um catalisador de peneira molecular, sólido, poroso, em uma temperatura elevada, caracterizado pelo fato de ser que compreende a remoção dos contaminantes da corrente de alimentação pela passagem da corrente de alimentação a montante do reator através de um leito protetor fixo de material sólido, poroso, e subsequente dessorvendo os contaminantes da alimentação que se acham presentes sobre o material sólido, pela passagem de uma corrente do produto de hidrocarboneto do reator através do leito protetor.

25 12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação é uma corrente produzida por craqueamento catalítico de uma alimentação de hidrocarbonetos, e compreendendo olefinas C3 a C4.

13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação compreende uma corrente produzida pelo craqueamento catalítico de uma alimentação de

hidrocarboneto e compreendendo olefinas C3 a C4 e uma corrente de reformado contendo benzeno.

14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação é passada através de um leito fixo de um catalisador compreendendo um zeólito de MWW.

15. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material de leito protetor compreende uma peneira molecular capaz de reagir com os contaminantes na corrente de alimentação.

16. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o material de leito protetor compreende um zeólito de MWW.

17. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente do produto de hidrocarboneto do reator é passado através do leito protetor em uma temperatura de pelo menos 100 °C.

18. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente do produto de hidrocarboneto do reator é passado através do leito protetor em uma temperatura de 200 a 300 °C.

19. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que os contaminantes são removidos da corrente de alimentação pela passagem da corrente de alimentação a montante do reator através do leito protetor fixo do material sólido, poroso no primeiro de pelo menos dois vasos de leito protetor conectados a montante do reator, e para uma entrada do reator, e os contaminantes são dessorvidos do material sólido, poroso, pela passagem de uma corrente do produto de hidrocarboneto do reator através do material do leito protetor contido em um segundo dos vasos do leito protetor.

20. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o primeiro e o segundo leitos protetores são operados em um sistema de oscilação em que o primeiro vaso do leito protetor é usado para remover os contaminantes da corrente de alimentação, enquanto os

contaminantes são removidos do material do leito de proteção no segundo vaso do leito de proteção pela passagem da corrente do produto de hidrocarboneto do reator através do material do leito protetor contido no segundo vaso do leito protetor.

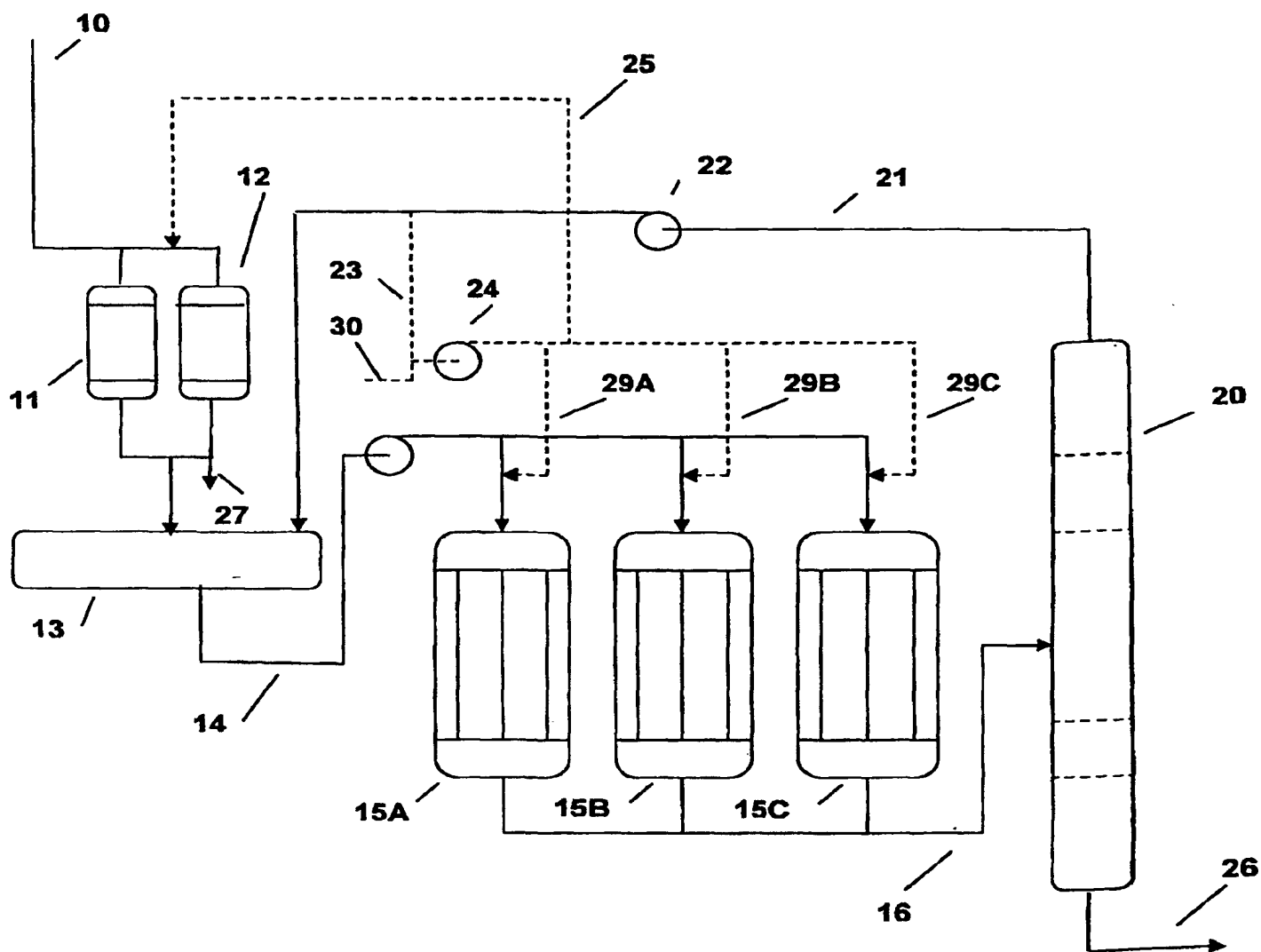


FIGURA 1

RESUMO

“PROCESSOS PARA REGENERAR UM LEITO PROTETOR DE MATERIAL SÓLIDO POROSO USADO PARA REMOVER CONTAMINANTES, E PARA CONVERTER UMA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO”

Um processo para a regeneração de materiais usados nos leitos protetores que precedem os reatores usados em um processo de conversão da olefina que converte as correntes de refinação olefínica em produtos de hidrocarbonetos de ponto de ebulição mais elevado, mediante a polimerização (oligomerização) ou alquilação de aromáticos, incluindo o benzeno. Os produtos do processo podem incluir oligômeros de olefina e alquilaromáticos na faixa de ebulição da gasolina, bem como petroquímicos alquilaromáticos tais como o cumeno e o etilbenzeno. O processo é integrado com o processo de conversão da olefina para garantir operação contínua da conversão da olefina sem enviar a carga de alimentação contendo o(s) contaminador(es) ao reator. O processo usa produtos de reação do processo de conversão da olefina para regenerar o material do leito protetor e assim é economicamente atrativo, tendo em vista que ele não requer o uso de separado de purga, alimentação de regeneração e sistemas de separação. Uma pluralidade de leitos protetores é usada, cada um contendo um material que remove os venenos catalíticos. Os leitos protetores são operados em um sistema de oscilação em que um ou mais leitos são mantidos na corrente para remover o(s) contaminante(s), enquanto um ou mais dos leitos remanescentes estejam sendo purgados ou regenerados. Desta maneira, a continuidade da operação fica garantida. O meio de regeneração é uma corrente do produto do processo de conversão da olefina.