



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

(11) PI 1009400-8 B1

(22) Data do Depósito: 11/03/2010

(45) Data de Concessão: 03/07/2018



(54) Título: PROCESSO PARA PRODUZIR UM PRODUTO DE HIDROCARBONETO, E, GASOLINA PARA MOTOR

(51) Int.Cl.: C10G 29/20; C10L 1/06; C07C 2/66

(30) Prioridade Unionista: 09/03/2010 US 12/720,345, 13/03/2009 US 61/209,995

(73) Titular(es): EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

(72) Inventor(es): MICHAEL C. CLARK; BENJAMIN S. UMANSKY; ELIZABETH A. NYE; MARK J. REICHENSBERGER; WILLIAM C. LEWIS

“PROCESSO PARA PRODUZIR UM PRODUTO DE HIDROCARBONETO, E, GASOLINA PARA MOTOR”

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] Esta invenção diz respeito um processo para a produção de combustível de motor na faixa de ebulição da gasolina pela alquilação de benzeno.

[0002] REFERÊNCIA CRUZADA AOS PEDIDOS RELACIONADOS

[0003] Este pedido diz respeito ao e reivindica prioridade para o Pedido de Patente Provisório US Nº 61/209.995, depositado em 13 de Março de 2009.

[0004] Este pedido está relacionado com os pedidos de patente publicados U.S.: US 2006/0194998, US 2006/0194996 e US 2004/0194995 intitulado, respectivamente, “Process For Making High Octane Gasoline With Reduced Benzene Content”, “Liquid Phase Aromatics Alkulation Process” e “Gasoline Production by Olefin Polymerization with Aromatics Alkulation”.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0005] Benzeno é um constituinte que ocorre naturalmente de óleo bruto e um constituinte de muitos produtos de petróleo. A sua concentração média em gasolina para motor nos Estados Unidos está na ordem de 1 %. O benzeno tem recebido muita atenção das agências reguladoras porque o mesmo foi classificado como um carcinogene humano conhecido (classificação EPA, Grupo A) e causa distúrbios sanguíneos (leucemia) em trabalhadores expostos às altas concentrações.

[0006] Com o fator de toxicidade em vista, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e as agências reguladoras em outros países e regiões, especificamente, a União Européia, têm estabelecido regras para por algum tempo regular os níveis de benzeno permitido em gasolinas de motor. O benzeno na gasolina convencional é correntemente controlada indiretamente pelas regulamentações que limitam o benzeno por intermédio dos tóxicos exauridos associados, na maioria dos casos, a uma linha de base de Fase 1 Mobile Source Air Toxics (MSAT) da refinaria mas novas regulamentações propostas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, submeterá toda a gasolina dos Estados Unidos às restrições de benzeno aos níveis muito mais baixos do que aqueles

correntemente aplicáveis apenas à gasolina reformulada (RFG) que constitui cerca de 30 a 35 % de toda a gasolina do Estados Unidos. A RFG foi mantida em um limite de benzeno de menos do que 1,0 % em vol mas sob a Fase 2 de MSAT, espera-se que as regulamentações reduzam benzeno em toda a gasolina dos Estados Unidos para uma média anual de 0,62 % em vol começando em 2011; além disso, os refinadores também devem atingir um padrão de benzeno médio máximo de 1,3 % em vol começando em 2012. O limite corrente sobre o benzeno em regiões submetidas aos padrões Euro III e Euro IV é de 1 % em vol. Além disso, toda a gasolina canadense e japonesa está submetida ao limite de 1,0 % em vol. A redução do teor de benzeno em toda a gasolina dos Estados Unidos para 0,6 % em vol sob EPA MSAT Fase 2 tornará mais difícil para os fornecedores estrangeiros fornecer gasolina para o mercado dos Estados Unidos. A gasolina importada tem abastecido mais do que 10 % da gasolina de verão dos Estados Unidos nos poucos anos passados e tem ajudado significativamente a estabilizar o fornecimento de gasolina dos Estados Unidos durante períodos de alta demanda. O efeito de MSAT Fase 2 sobre os refinadores dos Estados Unidos é, naturalmente, mais direto e é provável que soluções de redução de benzeno que funcionaram com RFG possam ser insuficientes para atingir as novas especificações.

[0007] Para a maioria dos refinadores, a redução de benzeno será um problema de adaptação. Um refinador deve escolher e implementar uma solução que forneça o melhor valor no mercado de gasolina altamente competitivo. As soluções serão específicas de refinaria e determinadas pela configuração de refinaria corrente, o tipo de unidade de reforma, a quantidade de benzeno contribuída a partir de outros estoques de mistura, quantidade de oxigenado misturado, e acesso aos mercados que permitem o comércio de correntes intermediárias, por exemplo benzeno para usinas petroquímicas. Uma primeira etapa do refinador em atingir as novas exigências quanto ao benzeno será revisar as contribuições em benzeno para o grupo de cada fonte. Em seguida, a janela de operação e papéis para os recursos existentes em consideração das novas regulamentações requererão consideração, fatoraões nos efeitos de brutos alternativos que possam ser processados,

expansões de refinaria futuras, e quaisquer mudanças nas operações unitárias FCC que afetem o benzeno. Uma vez que estas etapas preliminares estejam completas, o refinador deve avaliar todas as soluções possíveis e determinar se alguma oferece melhor economia e flexibilidade do que outras.

[0008] Embora a remoção de benzeno dos estoques de mistura de gasolina aromáticos seja requerida, a remoção de correntes de reformado é provável que se torne o fator mais importante sob o novo regime regulador visto que um limite de 1 % em vol no grupo das gasolinas, como sob as regulamentações correntes, permite que ao nível de benzeno na nafta FCC, que é de cerca de 0,5 a 1,3 % em vol dependendo da operação de FCC, do catalisador, e alimentação, seja dado menos peso. Em um máximo de 0,6 % em vol de benzeno no grupo das gasolinas, entretanto, a contribuição da nafta FCC pode requerer que os refinadores considerem soluções de redução de benzeno mais caras. Ligado com isto está a necessidade para maximizar o tamanho do grupo das gasolinas, que inevitavelmente requer um nível mais alto de conversão, muita da qual é fornecida pela unidade de FCC.

[0009] A fonte principal de benzeno na maioria das gasolinas é reformado e a maior parte das soluções de redução de benzeno correntes focaliza na prevenção da formação de benzeno na unidade de reforma pela remoção de precursores de benzeno da alimentação da unidade de reforma. Esta solução, entretanto, tem a desvantagem potencial de reduzir a quantidade de hidrogênio produzida no reformador e assim, de reduzir a quantidade de hidrogênio produzida para outros processos da refinaria tais como dessulfurização, hidrocraqueamento, hidrotratamento da alimentação de FCC que por si só pode contribuir para a qualidade não apenas do grupo das gasolinas da refinaria mas também para a qualidade de outros produtos e para a limpeza do ambiente.

[0010] A extração de benzeno do reformado, para a produção petroquímica ou para a conversão química seguido pelo retorno do resto do grupo das gasolinas fornece um equilíbrio líquido de hidrogênio de zero mas neste caso, o volume do grupo das gasolinas da refinaria é reduzido pela remoção do benzeno. A remoção

de benzeno pela extração também pode resultar em uma diminuição na qualidade do octano do produto visto que o benzeno e outros aromáticos de anel simples fazem uma contribuição positiva para o octano do produto (os Números de Mistura MON são 91 para benzeno, 112 para tolueno, 124 para m-xileno, 124 para isopropilbenzeno e 129 para propilbenzeno). A retenção de aromáticos, embora não na forma de benzeno mas ao invés na dos alquilaromáticos menos tóxicos, é portanto desejável do ponto de vista de boa qualidade de produto, operação de motor e, além disso, da economia de combustível melhorada que resulta do teor de energia volumétrica mais alta dos aromáticos.

[0011] Certos processos foram propostos para converter o benzeno em correntes de refinaria contendo aromáticos para os alquilaromáticos menos tóxicos tais como tolueno e etil benzeno que por si só são desejáveis como componentes de mistura de octano alto. Um processo deste tipo foi o Processo de Redução de Benzeno Mobil (MBR) que, como o Processo MOG intimamente relacionado, usou um catalisador de zeólito fluidizado em um reator ascendente para alquilar benzeno em reformado para alquilaromáticos tais como tolueno. Os processos MBR e MOG são descritos nas Patentes do Estados Unidos N^{os} 4.827.069, 4.950.387, 4.992.607 e 4.746.762. O processo MBR de leito fluido usa um catalisador de metalossilicato seletivo na forma, preferivelmente ZSM-5, para converter benzeno aos alquilaromáticos usando olefinas de fontes tais como FCC ou gás combustível do coqueificador, LPG em excesso ou nafta de FCC leve. Normalmente, o processo MBR tem contado com a olefina leve como agente de alquilação para benzeno para produzir alquilaromáticos, principalmente na faixa C₇-C₈. O benzeno é convertido, e a olefina leve também é aumentada para gasolina concorrente com um aumento no valor de octano. A conversão de olefinas de nafta de FCC leve também leva à redução substancial do teor de olefina da gasolina e pressão de vapor assim como uma diminuição na sensibilidade de MON.

[0012] Como o Processo MOG, entretanto, o processo MBR de leito fluido requereu gasto de capital considerável, um fator que não favorece a sua aplicação muito difundida em tempos de margens de refino apertadas. O processo MBR

também usou temperaturas mais altas e rendimentos de C5+ e os índices de octano foram em certos casos deletariamente afetados, um outro fator que não favoreceu a utilização muito difundida. Outros processos de refinaria também foram propostos para lidar com os problemas de olefinas de refinaria e gasolina em excesso; os processos deste tipo frequentemente funcionaram pela alquilação de benzeno com olefinas ou outros agentes de alquilação tais como metanol. Os processos exemplares deste tipo são descritos nas Patentes dos Estados Unidos N^{os} 4.950.823, 4.975.179, 5.414.172, 5.545.788, 5.336.820, 5.491.270 e 5.865.986.

[0013] Os pedidos co-pendentes publicados como US 2006/0194998, US 2006/0194996 e US 2004/0194995, divulgaram um processo simples, econômico, de leito fixo para converter benzeno para alquilaromáticos com olefinas de refinaria leves especialmente etileno, propileno e buteno. O processo foi notável quanto a sua capacidade para: aumentar olefina C2 e C3 a partir de gás combustível para gasolina de mistura de octano alto; aumentar a flexibilidade na operação de refinaria para controlar o teor de benzeno no grupo de mistura de gasolina; evitar perda de octano e consumo de hidrogênio associados com as tecnologias para adaptar a alimentação de reformado alternativa e saturação de benzeno; remover benzeno do grupo das gasolinas da refinaria sem desviar o benzeno para outros usos; e permitir que as refinarias com problemas de benzeno alimentem componentes C6 (valores de octano de mistura baixos) ao reformador, aumentando tanto a produção de hidrogênio a partir do reformador enquanto retém a contribuição do octano dos alquilaromáticos de octano alto. Em operação, um aumento de 1 a 10 números de (R+M)/2 pode ser obtido, dependendo da composição de alimentação, conversão de benzeno e especificação de ponto final.

[0014] Porque o objetivo principal do processo é reduzir o teor de benzeno da corrente de alimentação, a obtenção de um alto nível de conversão de benzeno é importante; a conversão completa ou quase completa do benzeno é uma meta óbvia. Este objetivo, entretanto, tem se mostrado difícil de se alcançar em vista de exigências de processo e equipamento competidores e conflitantes.

[0015] A conversão de benzeno no processo de alquilação de reformado

necessita alcançar um alto nível de modo a atingir as especificações da composição de gasolina. Desejavelmente, a conversão deve ser de pelo menos 90 %, preferivelmente pelo menos 95 % ou ainda mais alta de modo a maximizar o tipo de remoção de benzeno. Ao mesmo tempo, o produto deve ser mantido para atingir as especificações de mistura do grupo das gasolinas da refinaria, mais notavelmente as especificações de ponto final ou T90, nos Estados Unidos, não deve exceder 225°C (437°F) no ponto final e 185°C (cerca de 365°F) para T90 (os valores T90 neste relatório descritivo de acordo com a ASTM D 86). Para satisfazer especificação mais restritiva tal como a CARB (California Air Resources Board), um número inferior mais próximo de 145°C (cerca de 293°F) será requerido para T90. O que isto significa em termos de planejamento de processo é que benzenos altamente polialquilados são indesejáveis por causa do seu efeito sobre T90 e, possivelmente quanto aos seus outros efeitos adversos no grupo das gasolinas: 1,3,5 tri-isopropil benzeno e 1,2,4,5-tetraisopropilbenzeno cada um tem, por exemplo, um ponto de fusão de 118°C e quantidades excessivas no produto pode levar à cristalização em tempo frio. Assim, um equilíbrio precisa ser encontrado entre o reforço de octano que resulta da alquilação e o aumento resultante no ponto de fusão e ponto de ebulição. Aliado a isto está também a desejabilidade de conservar olefinas de refinaria que possam ter outros usos se disponíveis e de minimizar o consumo de hidrogênio.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0016] Agora verificou-se um processo para a alquilação de uma corrente de refinaria contendo benzeno leve tal como reformado, nafta FCC, nafta leve virgem e nafta de craqueador a vapor, com olefinas de refinaria leves que é capaz de alcançar altos níveis de conversão de benzeno enquanto produz um produto que tem um alto índice de octano e uma faixa de ebulição favorável sem produção excessiva de extremidades pesadas ou aumento indesejável em RVP. Além disso, uma expansão de volume do produto ocorre com seu efeito favorável sobre o grupo das gasolinas. Também, visto que o processo fornece um trajeto para converter benzeno de reformador, a proporção de precursores de benzeno nas alimentações de reformador pode ser aumentada de modo que a produção de hidrogênio a partir

da operação de reforma pode ser mantida.

[0017] De acordo com a presente invenção, o processo de alquilação é realizado usando uma corrente de olefina de refinaria leve para alquilar uma corrente de aromático contendo benzeno; uma combinação de condições de processo é selecionada para resultar em altos níveis de conversão de benzeno. O processo é operado com um mínimo de conversão de benzeno de 60 % e na maioria dos casos, o mínimo será mais alto a 70 % ou 80 % ou mais. Tipicamente, a conversão de benzeno será mantida a 90 % ou mais alta, com a conversão nestes níveis sendo obtível prontamente enquanto ainda se controla os parâmetros de faixa de ebulição do produto. A corrente de alimentação de aromático é normalmente um reformado rico em benzeno mas outras correntes de aromático leves (ponto final D 86 menor do que 200°C (cerca de 390°F)), tipicamente com teores de benzeno mais baixos pode ser eficazmente utilizadas no processo, por exemplo, naftas aromáticas virgens, naftas FCC e naftas craqueadas com vapor. Tipicamente, o teor de benzeno da corrente aromática será de pelo menos 5 por cento em peso e na maioria dos casos 15 a 40 % com o equilíbrio de aromáticos sendo tolueno e xilenos isoméricos que também são submetidos à alquilação pela co-alimentação de olefina. A corrente de alimentação de olefina preferida é uma que compreenda principalmente propileno mas etileno e alguns butilenos também podem estar presentes junto com as parafinas leves tais como propano, butano e pentano; a presença dos alcanos leves é desejável visto que eles atuam como um dissipador de calor para a reação de alquilação exotérmica e consequentemente, ajudam a prevenir pontos quentes que surgem no leito de catalisador. A presença das parafinas também pode resultar em um reforço no octano do produto e por esta razão, o uso de correntes de propileno de tipo de refinaria não é apenas possível mas favorável.

[0018] O processo é operado em um leito catalisador fixo em um modo de passagem única, isto é, sem reciclo da corrente aromática; a corrente de olefina é essencialmente consumida na reação. O catalisador é um catalisador com base em zeólito da família MWW, preferivelmente um catalisador com base em zeólito MCM-22 ou MCM-49. A família MWW de zeólitos tem mostrado por si só exibir alta

atividade e alta seletividade junto com uma vida de catalisador longa sob condições de operação típicas. A operação de fase líquida, de fluxo descendente é preferida e o processo pode ser operado adiabaticamente ou no modo isotérmico. O processo é capaz de operação em pressões de baixa a média sem necessidade de nenhum compressor. Em vista da natureza benigna do catalisador e das condições moderadas, equipamento de aço carbono pode ser usado sem nenhuma exigência metalúrgica altamente severa.

[0019] Durante a alquilação, a corrente aromática é mantida na fase líquida com a pressão mantida em um valor alto o bastante para garantir a operação subcrítica, tipicamente em valores acima de cerca de 4000 kPag (cerca de 580 psig) embora pressões tão baixas quanto cerca de 2500 kPag (cerca de 360 psig) possam ser operáveis dependendo da composição da corrente de alimentação e da temperatura. As temperaturas mínimas estão no geral na faixa de 175 a 200°C (347 a 392°F), mais usualmente pelo menos 220°C (428°F); o máximo normalmente não excederá 300°C (572°F) com um máximo de 250°C (482°F) sendo normalmente preferido. O controle da exoterma é auxiliado pela injeção gradual da olefina que também promove a conversão de benzeno mais alta junto com uma redução do ponto final do produto (em cerca de 25°C) e uma redução no volume de produto com ponto final acima da faixa de gasolina para motores; uma redução de aproximadamente 50 % no volume de produto que entra em ebulição acima da especificação de ponto final de gasolina para motores é obtível. A seletividade e vida do catalisador também são beneficamente afetadas pela injeção de olefina gradual.

DESENHOS

[0020] Nos desenhos anexos:

[0021] A Figura 1 é um diagrama esquemático simplificado de uma unidade de processo para realizar a alquilação de reformado;

[0022] A Figura 2 é um gráfico que mostra a conversão de benzeno para alimentações de reformado diferentes;

[0023] A Figura 3 é um gráfico que mostra as Curvas de D86 para níveis diferentes de conversão de benzeno para uma alimentação de reformado leve (27 %

em peso de benzeno);

[0024] A Figura 4 é um gráfico que mostra as Curvas de D86 para níveis diferentes de conversão de benzeno para uma alimentação de reformado leve (52 % em peso de benzeno);

[0025] A Figura 5 é um gráfico que mostra a conversão de benzeno em taxa de fluxo de propileno constante;

[0026] A Figura 6 é um gráfico que mostra as Curvas de D86 para níveis diferentes de conversão de benzeno para uma alimentação de reformado leve (24,9 % em peso de benzeno) em duas configurações de reator diferentes;

[0027] A Figura 7 é um gráfico que mostra valores de RON/MON para frações de produto diferentes;

[0028] As Figuras 8A e 8B são gráficos que mostram as quantidades relativas de extremidades pesadas no produto de alquilação de processos usando um e três pontos de injeção de olefina; e

[0029] A Figura 9 é um gráfico que mostra as quantidades relativas de extremidades pesadas no produto de alquilação de processos usando um, dois e três pontos de injeção de olefina.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0030] O presente processo de alquilação de aromáticos usa duas correntes de alimentação essenciais, uma corrente de alimentação aromática contendo benzeno e uma corrente de alimentação de olefina leve que é usada para alquilar a corrente de alimentação aromática sob condições cuidadosamente selecionadas para produzir um produto alquilaromático que compreende alquilaromáticos de anel único com até seis grupos alquila substituintes, preferivelmente grupos isopropila a partir de propileno como o reagente de olefina.

[0031] Configuração de Processo

[0032] A Figura 1 é um esquemático muito simplificado de uma unidade de processo adequada para realizar o presente processo de alquilação de reformado. A alimentação do reformador entra em um separador 10 através da linha 11 e é fracionada em um concentrado mais leve, enriquecido com benzeno que passa

através da linha 12 e uma fração mais pesada que sai pela linha 13. A fração de reformado na linha 12 entra no reator de alquilação 12 junto com uma corrente de olefina leve que chega pelo trajeto da linha 14 a partir da unidade de pré-tratamento 15. Tipos convencionais de pré-tratamento são adequadamente aplicados, incluindo lavagem, secagem, remoção de particulado, etc ou outras medidas calculadas para garantir uma alimentação do nível apropriado de pureza. A linha 14 tem a linha de ramificação 16 que alimenta a olefina a pontos de injeção múltiplos ao longo do comprimento do reator 12. O efluente do reator passa do reator 12 através da linha 17 para o fracionador de produto 18 a partir do qual as extremidade leves sai através do topo livre 19; os produtos mais pesados incluindo os alquilbenzenos formados pela alquilação do benzeno com a olefina deixa como fundos através da linha 20 e podem ser combinados com as extremidades pesadas a partir do separador 10 em linha 13 a ser enviado para o grupo das gasolinas.

[0033] Alimentação de Aromático

[0034] A corrente de aromáticos leves é quase sempre um efluente de reformador que pode ser o reformado todo ou uma fração do reformado embora outras fontes de alimentações de aromático, ricas em benzeno incluindo naftas virgens aromáticas leves, naftas FCC leves, naftas craqueadas com vapor, naftas de coqueificador ou gasolinas de pirólise também podem ser usadas embora estes normalmente serão menos significantes para a operação de refinaria normal. As faixas de ebulição para estas alimentações tipicamente serão de 50 a 200°C (cerca de 120 a 390°F). As correntes de aromático podem conter outros compostos aromáticos de anel simples incluindo alquilaromáticos tais como tolueno, etilbenzeno, propilbenzeno (cumeno) e os xilenos. Nas refinarias com capacidade petroquímica associada, estes alquil-aromáticos normalmente serão removidos para uso com valor mais alto como produtos químicos ou, alternativamente, podem ser vendidos separadamente para tais usos. Visto que eles já são considerados menos tóxicos do que o benzeno, não existe nenhuma exigência ambiental quanto a sua inclusão na corrente de alimentação aromática mas, igualmente, não há nenhum preconceito contra a sua presença a menos que as condições levem à geração de

alquilaromáticos mais altamente substituídos que caiam fora da faixa da gasolina ou que de outro modo são indesejáveis na gasolina.

[0035] A quantidade de benzeno na corrente de aromáticos é controlada principalmente pela sua fonte e história de processamento mas na maioria dos casos tipicamente conterà pelo menos cerca de 5 % em vol. de benzeno, embora um mínimo de 12 % em vol. é mais típico, mais especificamente cerca de 20 ou 25 % em vol. a 60 % em vol. de benzeno. Normalmente, a fonte principal desta corrente será uma corrente do reformador que é uma fonte pronta de aromáticos leves; em vista da contribuição de benzeno maior feita pelos reformados, o processo será descrito com referência particular ao seu uso com correntes reformadas embora o uso com outras correntes de aromático leve também é possível. As correntes de reformado podem ser reformados de faixa ampla, reformados de fração leve, reformados de fração pesada ou reformados de fração intermediária. Estas frações tipicamente contêm quantidades menores de hidrocarbonetos mais leves, tipicamente menos do que cerca de 10 % de C5 e hidrocarbonetos inferiores e quantidades pequenas de hidrocarbonetos mais pesados, tipicamente menos do que cerca de 15 % de hidrocarbonetos C7+. Estas alimentações de reformado usualmente contêm quantidades muito baixas de enxofre visto que, usualmente, elas foram submetidas à dessulfurização antes da reforma de modo que o produto de gasolina resultante formado no presente processo contém um nível aceitavelmente baixo de enxofre para conformidade com as especificações de enxofre correntes. As correntes de aromático de outra fonte, por exemplo naftas virgem e FCC, no geral contêm níveis mais altos de impurezas do que o reformado e consequentemente requererá pré-tratamento da alimentação para remover contaminantes que adversamente afetam a ação do catalisador, especialmente as espécies N, S e dieno. A remoção destas espécies podem ser efetuadas quando necessário pelos tratamentos convencionais tais como fracionamento, absorção e/ou hidrotratamento/despojamento.

[0036] As correntes de reformado tipicamente virão de um reformador de leito fixo, leito oscilante ou leito movediço. Embora as economias de capital e operação

de processo sejam favorecidas pelo não uso de um separador de reformado com o efluente de reformador indo direto para o reator de alquilação depois passando através dos separadores, uma forma de realização preferida da invenção usa um separador para produzir uma fração contendo pelo menos 5 por cento em peso de benzeno embora frações com pelo menos 15 por cento em peso ou mais, por exemplo 25, 30, 35 ou 40 por cento em peso de benzeno com o equilíbrio de aromáticos sendo tolueno e xilenos, são alimentações muito úteis dependendo da disponibilidade de propileno na refinaria. Com disponibilidade de propileno limitada, uma corrente de reformador de aromático com 5 a 20 por cento em peso de benzeno, por exemplo 7 a 15 por cento em peso, é útil em uma configuração com um separador de reformado e um estabilizador propileno. Além dos aromáticos, o reformado tipicamente conterá parafinas e naftenos com números de carbono apropriados para os pontos de fração selecionados para a alimentação de reformado e no fracionador do produto do reformador, se usado. No geral, os números de carbono das parafinas e naftenos na alimentação para o presente processo estarão na faixa de C5 a C8 embora pontos de fração altos para a alimentação do reformador ou produto possam permitir que números de carbono mais altos estejam presentes.

[0037] A fração de reformado mais útil é um reformado de fração intermediária. Este é preferivelmente um reformado tendo uma faixa de ebulição estreita, isto é, uma fração C₆ ou C₆/C₇. Esta fração é uma mistura complexa de hidrocarbonetos recuperados como o topo livre de uma coluna dessexanizadora a jusante de uma coluna despentanizadora. A composição variará em uma faixa dependendo de vários fatores incluindo a severidade de operação no reformador e a composição da alimentação do reformador. Estas correntes usualmente terão os hidrocarbonetos C₅, C₄ e mais baixos removidos no despentanizador e desbutanizador. O reformado de fração intermediária portanto usualmente conterá pelo menos 50 % em peso de hidrocarbonetos C₆, e preferivelmente pelo menos 60 % em peso de hidrocarbonetos C₆.

[0038] Pela 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 preferivelmente não mais alto do que cerca de 110°C (230°F). Preferivelmente, a faixa de ebulição cai entre 40° e 100°C (100°F e 212°F), e mais preferivelmente entre a faixa de 65° a 95°C (150°F a 200°F) e ainda mais preferivelmente dentro da faixa de 70° a 95°C (160°F a 200°F).

[0039] As composições de duas correntes de reformado de fração intermediária típicas são dados nas Tabelas 1 e 2 abaixo. O reformado mostrado na Tabela 2 é uma fração relativamente mais parafínica mas um que não obstante contém mais benzeno do que a fração da Tabela 1, tornando-o um substrato muito adequado para o presente processo de alquilação.

[0040] Tabela 1

[0041] Reformado de fração intermediária C6-C7

RON	82,6
MON	77,3
Composição, por cento em peso	
i-C ₅	0,9
n-C ₅	1,3
Naftenos C ₅	1,5
i-C ₆	22,6
n-C ₆	11,2
Naftenos C ₆	1,1
Benzeno	32,0
i-C ₇	8,4
n-C ₇	2,1
Naftenos C ₇	0,4
Tolueno	17,7
i-C ₈	0,4
n-C ₈	0,0
Aromáticos C ₈	0,4

[0042] Tabela 2

[0043] Reformado de fração intermediária C6-C7 Parafínico

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

[0044] Corrente de olefina

[0045] As olefinas leves usadas como a alimentação para o presente processo são normalmente obtidas pelo craqueamento catalítico de estoques de alimentação de petróleo para produzir gasolina como o produto principal. O processo de craqueamento catalítico, usualmente na forma de craqueamento catalítico de fluido (FCC) é bem estabelecido e, como é bem conhecido, produz quantidades grandes de olefinas leves assim como gasolinas olefínicas e subprodutos tais como óleo lubrificante de uso diário que são eles mesmos submetidos a outras operações de refino. As olefinas que são primariamente úteis no presente processo são as olefinas mais leves de etileno até buteno (olefinas de C₂ a C₄); embora as olefinas mais pesadas também possam ser incluídas no processamento, elas podem ser no geral incorporadas diretamente no produto de gasolina onde elas fornecem uma contribuição valiosa para o octano. Por esta razão assim como a sua pronta disponibilidade em grandes quantidades em uma refinaria, correntes de olefina misturadas tais um correntes de gás de exaustão de FCC (tipicamente contendo

etileno, propileno e butenos) podem ser usadas embora correntes de olefina leve misturadas possam ser obtidas de outras unidades de processo incluindo coqueificadores, anuladores de viscosidade e craqueadores térmicos com fracionamento intercalados para remover os componentes mais pesados.

[0046] O presente processo é altamente vantajoso em que o mesmo operará facilmente não apenas com buteno e propileno mas também com etileno e assim fornece um trajeto valioso para a conversão deste subproduto de craqueamento ao produto de gasolina desejado. As correntes olefínicas contendo principalmente propileno como o componente olefínico são preferidos embora quantidades menores de etileno e buteno não sejam desvantajosas. As correntes de propileno de tipo petroquímico são particularmente preferidos. A conversão da fração de olefina C₃ do processo de craqueamento fornece uma via direta para alquilaromáticos substituídos com isopropila que são assim altamente desejáveis na gasolina do ponto de vista do ponto de ebulição e octano.

[0047] A presença de diolefinas que podem ser encontradas em certas correntes de refinaria tais como aquelas do craqueamento térmico não é desejável em vista da sua tendência para formar produtos de polimerização de peso molecular alto que indica que a sua remoção em uma unidade de saturação de diolefina é recomendada.

[0048] As composições de duas correntes de gás de FCC típicas são dadas abaixo nas Tabelas 3 e 4, Tabela 3 que mostra uma corrente de gás FCC leve e Tabela 4 uma corrente da qual o etileno foi removido na usina de gás para o uso no sistema de combustível da refinaria. A Tabela 5 dá a composição de uma corrente de tipo petroquímico típico do tipo preferido.

[0049] Tabela 3

Componente	Corrente de Gás Leve de FCC	
	Porcentagem em peso	Porcentagem em Mol
Etano	3,3	5,1
Etileno	0,7	1,2
Propano	14,5	15,3

	Corrente de Gás Leve de FCC	
Componente	Porcentagem em peso	Porcentagem em Mol
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

[0050] Tabela 4

Corrente de Gás de FCC C ₃ -C ₄	
Componente	Porcentagem em peso
1-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

[0051] Tabela 5

Corrente de Propileno Tipo Petroquímico	
Componente	Por cento em peso
Propileno	99,6+
Propano	0,4

[0052] Pode ser desejável incluir um estabilizador de propileno tal como um separador de vapor-líquido ou outro equipamento adequado no sistema de modo a controlar o RVP do Produto de Alquilação Reformado pela remoção de qualquer C₂

que possa estar presente na alimentação de olefina.

[0053] Como aqui mencionado, a corrente olefínica leve tipicamente contém parafinas leves na mesma faixa de ebulição da etapa de destilação se alguma. As parafinas atuam como um diluente para a reação, servindo para retirar calor da reação e assim ajudar a prevenir qualquer exoterma indesejável no leito de catalisador.

[0054] Formação de Produto

[0055] Durante o processo, várias reações mecanisticamente diferentes ocorrem. As reações principais que ocorrem serão as reações de alquilação e transalquilação entre os aromáticos e as olefinas. Estas reações predominarão significativamente em relação à oligomerização de olefina visto que os aromáticos são facilmente absorvidos sobre o catalisador e preferencialmente ocupam os sítios catalíticos tornando as reações de auto-condensação de olefina menos prováveis de ocorrer contanto que aromáticos suficientes estejam presentes. As taxas de reação e considerações termodinâmicas também favorecem as reações de olefina-aromático diretas. Qualquer que sejam os mecanismos envolvidos, entretanto, uma faixa de produtos alquilaromáticos pode ser esperada com números de carbono variáveis.

[0056] O objetivo normalmente será para produzir produtos de combustível tendo um número de carbono não mais alto do que 14 e preferivelmente não acima de 12 visto que os hidrocarbonetos de combustível de gasolina mais valiosos estão em C₇-C₁₀ do ponto de vista de volatilidade incluindo RVP e operação de motor em condições variáveis. A di- e tri-alquilação são portanto preferidas desde que com as olefinas C₂, C₃ e C₄ usuais e uma predominância de benzeno na alimentação aromática, produtos alquilaromáticos com números de carbono de cerca de 10 a 14 são facilmente obtíveis. Dependendo da composição da alimentação, as condições de operação e tipo de unidade, o produto planejado pode ser variado com condições ideais para qualquer distribuição de produto dado que é determinada empiricamente. O controle de produto T₉₀ e ponto final, entretanto, podem apontar para uma necessidade de controlar as condições mais intimamente para excluir os produtos C₁₀+ que tendem a aumentar a T₉₀ se presente em quantidades

excessivas de modo que com correntes de propileno, é melhor limitar o tipo de alquilação para mono- e di-alquilação de modo a manter o número de carbono não maior do que 12 e preferivelmente não maior do que 9. Os benzenos di-alquilados, tri-alquilados e polialquilados entretanto, têm altos números de octano na mistura e forneceram especificações T90 de gasolina podem ser observados, a inclusão de uma quantidade limitada destes componentes mais altamente alquilados podem fazer uma contribuição positiva para o octano do produto.

[0057] Com a introdução de olefina gradual, a reação inicial entre o benzeno e a olefina será de mono-alquilação e com a introdução de quantidades sucessivas de olefina entre leitos de catalisador sucessivos, grupos alquila adicionais tenderão a serem introduzidos nos núcleos aromáticos ponto no qual, a transalquilação iniciará por si só para alcançar um equilíbrio dentro de cada leito sucessivo. A transalquilação é de fato desejável porque a mesma tende a reduzir o nível de polialquilação e, em assim fazendo, reduz a proporção de componentes de ebulição mais alta no produto que, por sua vez leva a um ponto final de produto mais baixo, desejável para gasolinas de motor. A incidência relativa de transalquilação pode ser promovida pela operação em uma temperatura relativamente mais alta e com injeção interestágio de olefina. A escolha do catalisador também pode ser significativa como debatido abaixo.

[0058] Catalisador

[0059] Os catalisadores usados no presente processo contêm, como seu componente catalítico essencial, uma peneira molecular do tipo MWW. Estes catalisadores e a sua adaptabilidade para o uso na alquilação de reformado são descritos integralmente na US 2006/0194998, à qual referência é feita quanto a uma descrição dos catalisadores, seu método de síntese e formulação.

[0060] A família MWW de zeólitos é correntemente conhecida incluir vários materiais zeolíticos tais como PSH 3 (descrito na Patente U.S. Nº 4.439.405), MCM-22 (descrito na Patente U.S. Nº 4.954.325), MCM-36 (descrito na Patente U.S. Nº 5.250.277), MCM 49 (descrito na Patente U.S. Nº 5.236.575), MCM 56 (descrito na Patente U.S. Nº 5.362.697), SSZ 25 (descrito na Patente U.S. Nº 4.826.667), ERB-1

(descrito na Patente U.S. Nº EP 029302), ITQ-1 (descrito na Patente U.S. Nº 6.077.498), ITQ-2 (descrito na WO 97/17290), UZM-8 (descrito na Patente U.S. Nº 6.756.030). Destes, os quatro membros significantes de uso como catalisadores de alquilação e transalquilação de aromáticos são MCM-22, MCM-36, MCM-49, e MCM-56 com preferência dada a MCM-22 e MCM-49. Foi descoberto que os catalisadores MCM-22 ou MCM-49 podem ser usados frescos, isto é, não tendo sido anteriormente usados como um catalisador ou alternativamente, catalisador regenerado pode ser usado. O catalisador regenerado pode ser usado depois que o mesmo foi usado em qualquer um dos processos catalíticos para o quais o mesmo é adequado, incluindo o presente processo em que o catalisador tem mostrado por si só permanecer ativo mesmo depois de múltiplas regenerações. Também pode ser possível usar catalisadores de MWW que foram anteriormente usados em outros processos comerciais e para os quais não são mais aceitáveis, por exemplo, catalisador que foi anteriormente usado para a produção de aromáticos tais como etilbenzeno ou cumeno, normalmente usando reações tais como alquilação e transalquilação, como descrito na US 2006/0194998.

[0061] Embora catalisadores de tamanho de poro maior tais como zeólitos Y, USY, ZSM-12, e beta, possam ser usados como o catalisador de transalquilação, especialmente quando eles exibem atividade mais alta (valor alfa mais alto), a seletividade dos zeólitos MWW para os aromáticos menos alquilados os tornam particularmente úteis na produção de gasolina de ponto final baixo. Embora a adição de um fracionador de produto para remover as extremidades pesadas possibilitasse que as especificações de gasolina fossem atingidas, é obviamente desejável evitar os custos de capital e operação aumentados que resultariam de uma tal adição e por esta razão, o uso dos zeólitos de MWW que funcionam tanto no papel de alquilação quanto de transalquilação é preferido. Além disso, diagramas de carregamento de catalisador são simplificados quando do uso apenas dos zeólitos MWW no processo.

[0062] Em razões de aromático:olefina baixas, tipicamente abaixo de 1,5, zeólitos outros que não os zeólitos MWW preferidos tendem a desativar mais rapidamente e eles também têm seletividade mais baixa para os produtos menos

alquilados, com o resultado de que pontos finais de produto altos podem ser encontrados.

[0063] Os catalisadores para o uso no presente processo convencionalmente conterão um material de matriz ou aglutinante de modo a dar resistência adequada ao catalisador assim como para fornecer as características de porosidade desejadas no catalisador. A formulação de catalisador do cristal de zeólito tipicamente será como descrito na US 2006/0194998. As razões de zeólito:aglutinante tipicamente variarão de 20/80 a 80/20 de zeólito/aglutinante com preferência dada para os catalisadores de zeólito mais altos acima de 50/50 no catalisador acabado. O catalisador tipicamente será formado em formas tais como esfera, cilindros, cilindros ocos, pelotas, trilóbulos ou quadrilóbulos; equipamento convencional e técnicas podem ser usadas para este propósito.

[0064] A regeneração de catalisador pode ser convenientemente realizada pelas técnicas de oxidação ao ar similares àquelas usadas com outros catalisadores de zeólito. MCM-22 e outros catalisadores desta família podem ser regeneradas depois do uso catalítico por exemplo, no presente processo e também pode ser recondicionado como descrito na US 2006/0194998.

[0065] Se um leito de proteção é usado, o catalisador nele normalmente será o mesmo catalisador usado no reator de alquilação como uma questão de conveniência de operação mas isto não é requerido: se desejado um outro catalisador ou absorvente para remover contaminantes da alimentação pode ser usado, tipicamente um absorvente de leito de proteção mais barato, por exemplo um catalisador usado de um outro processo ou alumina. O objetivo do leito de proteção é remover os contaminantes da alimentação antes que a alimentação entre em contato com o catalisador de reação e contanto que isto seja obtido, existe ampla variedade de escolha como para catalisadores de leito de proteção e condições úteis para esta finalidade. O volume do leito de proteção normalmente não excederá cerca de 20 % do volume do leito de catalisador total da unidade.

[0066] Embora os catalisadores de zeólito usados no presente processo sejam robustos eles têm sensibilidade a certos contaminantes (os desativadores de zeólito

convencionais), especialmente compostos orgânicos com nitrogênio básico assim como orgânicos contendo enxofre. É portanto preferido remover estes materiais antes de entrar na unidade se a vida de catalisador prolongada deva ser esperada. Se requerido, por exemplo, com a corrente de olefina leve, limpeza com lavagens de remoção de contaminante tais como água, cáustico, MEA ou outras aminas ou líquidos de lavagem aquosos normalmente reduzirão o nível de enxofre a um nível aceitável de cerca de 10 a 20 ppm em peso e o nitrogênio para níveis traço nos quais o mesmo pode ser facilmente tolerado. O catalisador de zeólito não requer a presença de água de modo a manter a atividade e portanto a alimentação pode ser secada antes de entrar na unidade. Os presentes catalisadores de zeólito, entretanto, podem facilmente tolerar 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 de modo que um secador pode ser desejável como pré-tratamento.

[0067] Parâmetros de Processo

[0068] O presente processo é operado sob um regime que mantém o componente aromático – inicialmente a corrente contendo benzeno e subsequentemente, a corrente de benzeno alquilado, na fase líquida: condições supercríticas com respeito a este reagente devem ser evitados de modo a minimizar o consumo de olefina (as condições de fase de vapor podem tender a favorecer reações colaterais indesejáveis tais como a formação de espécies de peso molecular mais alto, polialquilaromáticos, bifenilas, etc. A temperatura e pressão são portanto selecionadas para esta finalidade.

[0069] Em termos gerais, a temperatura (entrada do reator) será de cerca de 120° a 350°C (cerca de 250 a 660°F) e na maioria dos casos entre 150° e 250°C (cerca de 300 a 480°F). As temperaturas de 160° a 220°C (cerca de 375° a 425°F) normalmente será descoberta ser ideal para as alimentações de propileno com uma faixa de 175 a 200°C (cerca de 350 a 390°F), por exemplo aproximadamente 200°C (cerca de 390°F) sendo observada como ideal sob uma pressão apropriada para manter a operação de fase líquida com um aumento de temperatura através de cada

leito de 25°C sendo considerado como um valor ótimo. O uso de temperaturas baixas desta magnitude é favorecido para impossibilitar craqueamento excessivo das alimentações, particularmente de parafinas presentes no reformado que, como mencionado abaixo, pode sofrer isomerização para produtos de octano mais alto. As pressões normalmente serão dependentes das restrições da unidade mas usualmente não excederão cerca de 10.000 kPag (cerca de 1450 psig) com pressões de baixas a moderadas, normalmente não acima de 7.000 kPag (cerca de 1.000 psig) sendo favorecida a partir do equipamento e considerações de operação embora pressões mais altas não sejam desfavoráveis de modo a manter a operação de fase líquida. Pressões na faixa de 3.500 a 4.000 kPag (cerca de 500 a 570 psig) são bastante adequados e são adequados para o uso em muitas unidades de processo em pressão moderada. As velocidades espaciais podem ser bastante altas, dando boa utilização de catalisador. As velocidades espaciais estão normalmente na faixa de 0,25 a 5 LHSV para a alimentação de reformado, na maioria dos casos, 1 a 2 h⁻¹ de LHSV. As condições ideais podem ser determinadas empiricamente, dependendo da composição de alimentação, envelhecimento de catalisador e restrições da unidade.

[0070] A conversão de benzeno deve ser maximizada de modo a reduzir o teor de benzeno no produto final com segurança abaixo dos níveis requeridos para atingir as especificações reguladoras. A conversão de pelo menos 90 % e mais alta é a norma, com conversões tão altas quanto 92 % ou mais alta, por exemplo 95 % sendo obteníveis. Conversões mais baixas (70 a 90 %) são facilmente obteníveis mas podem não produzir redução de benzeno suficiente para produzir gasolina para motores que responde às especificações. A alta conversão de benzeno é favorecida pelo uso de razões de propileno:benzeno mais altas mas é relativamente independente da temperatura e velocidade espacial com a pressão sendo ajustada para manter condições de fase líquida. A alta conversão de olefina é característica da reação com conversão de olefina de pelo menos 95 % (o processo é de passagem única) sendo a norma na prática com 99 % ou mais alta sendo mais desejável.

[0071] A reação é realizada no modo de uma passada (passagem única) para a corrente de aromático. A presença dos produtos polialquilados pesados no reciclo inibe a conversão de benzeno e deste modo o reciclo é inadequado para se obter níveis de benzeno de menos do que 1 por cento no produto. É levantada a hipótese de que a espécie polialquilada pode tornar-se preferencialmente absorvida no catalisador e assim impedir o acesso aos sítios ativos no zeólito pelo benzeno. O reciclo de benzeno não reagido do separador de produto a seguir de uma reação em conversão relativamente baixa também foi descoberto ser uma opção não atraente visto que a presença de co-ebulidores de benzeno na corrente de reciclo indevidamente aumenta o tamanho do equipamento. Assim, alta conversão na operação de passagem única é a opção preferida.

[0072] A reação de alquilação é acentuadamente exotérmica com liberação de calor de cerca de 2300 kJ/kg (1000 BTU/lb) de propileno; de modo a evitar uma exoterma indesejável, o esfriamento é fornecido, na forma de olefina esfriada injetada entre leitos ou estágios, pelo esfriamento interestágio, por exemplo pelo trocador de calor esfriado com água, trocador de calor esfriado ao ar, trocador de calor de alimentação, ou pelo uso de projeto de reator adequado. Por exemplo, um reator tubular esfriado com água do tipo habitualmente usado para a reação de Poligas (polimerização de olefina leve em catalisador SPA) pode ser usado para manter um perfil de temperatura desejado no reator. Se a extinção de olefina é usada, a temperatura da corrente de olefina deve ser pelo menos 20°C mais baixa do que aquela da corrente de reagente no ponto de injeção. A operação de leito múltiplo normalmente será usada de modo a lidar com a liberação de calor e tipicamente, de um a seis leitos serão usados embora pelo menos dois, por exemplo, três ou quatro ou ainda mais, normalmente serão adequados contanto que medidas adequadas sejam tomadas para controlar a exoterma de leito excessiva. A operação de leito múltiplo também foi descoberto ter um efeito favorável na conversão de benzeno com pontos de injeção múltiplos levando à conversão mais alta de benzeno em uma razão fixa de propileno para aromático; embora a conversão de benzeno possa ser levada a níveis de cerca de 80 por cento em uma razão de propileno:

aromático de 1,3:1 usando um ponto de injeção de olefina único, a mesma conversão pode ser obtida em uma razão de menos do que 1,0 quando do uso de pontos de injeção múltiplos, por exemplo três.

[0073] Se enxofre estiver presente na alimentação de olefina, por exemplo no gás de exaustão de FCC, na forma de vários compostos contendo enxofre por exemplo mercaptanas, o seu efeito como um veneno de catalisador é improvável ser significativo visto que nas temperaturas mais altas preferidas de cerca de 180°C ou mais alta, por exemplo 200°C, 220°C, os compostos de enxofre são dessorvidas do zeólito.

[0074] A razão entre os componentes da alimentação de olefina e aromático é normalmente escolhida para se alcançar o objetivo do processo desejado de redução de benzeno em alta conversão enquanto se mantém o consumo de olefina em um nível baixo compatível com a obtenção da conversão de benzeno, conversão de olefina e outros objetivos. Na química de alquilação do reformado, propileno é o reagente limitante e sempre reage até a conclusão. Portanto, quando a razão de propileno para aromático é aumentada, a conversão de benzeno aumenta e não existe nenhuma oportunidade para o reciclo de propileno não reagido. No geral, é preferido que a razão de olefinas para benzeno deve ser maior do que 1:1 molar embora operar abaixo de 1:1 não danificará o catalisador. Na maioria dos casos, a razão molar deve ser de pelo menos 1,25:1 de olefina:benzeno e para os níveis de conversão de benzeno mais altos, razões de pelo menos 2:1, ainda tão alto quanto 3:1 pode ser necessário embora os níveis de conversão acima de 90 por cento, por exemplo 95 % ou mais alta possam ser obtidos com razões de aproximadamente 1,3 a 1,5, especialmente quando lugar é feito para pontos múltiplos de injeção de olefina.

[0075] Os pontos múltiplos de injeção de olefina ao longo do trajeto de reação, preferivelmente três ou mais, são desejáveis do ponto de vista de reduzir o volume de polialquilados pesados que entram em ebulição acima da faixa de ebulição da gasolina, tipicamente, benzenos C8 e mais altos. As Figuras 8A e 8B mostram o efeito do número de pontos de injeção sobre a distribuição de produto. A Figura 8A

compara a análise 2D-GC/MS de duas rodadas de unidade piloto e a Figura 8B salienta as moléculas pesadas que são difíceis de distinguir na Figura 8A. Os dados foram obtidos usando a mesma alimentação de refinato de sulfolano que conteve 24,9 por cento em peso de benzeno e 5 por cento em peso tolueno em cada caso. A conversão de benzeno em cada caso foi similar (85 %, 82 %). O produto fabricado com a injeção única de olefina conteve menos benzeno C₃ e mais de cada molécula detectável mais pesada do que benzeno C₅ do que o produto de injeção múltipla de olefina; a redução de benzeno C₆ é muito significativa considerando a sua proporção no produto inteiro.

[0076] A Figura 9 dando os resultados resumidos de um estudo de usina piloto similar usando um, dois e três pontos de injeção de olefina com alimentações idênticas (reformado sintético de hexano tipo químico misturado com 11,2 % em peso de benzeno e 7,4 % em peso de tolueno), mostram que uma tendência similar ocorreu. A figura dá três conjuntos de dados de 2D-GC/MS a partir do estudo em conversões de benzeno similares. Os resultados na figura mostram que para as moléculas de benzeno C₆ e mais pesadas, os três experimentos de injeção de olefina produziram menos moléculas pesadas do que os experimentos de injeção de olefina única e injeção de olefina dupla embora o experimento de injeção de olefina única fosse operado na conversão de benzeno mais baixa que por si só seria esperado resultar na quantidade mínima de espécies de peso molecular pesado. Entretanto, como indicado na figura, a conversão de benzeno mais baixa de fato teve o número mais alto de componentes de ebulição alta, ilustrando ainda que a produção de pesados pode ser reduzida com pontos múltiplos de injeção de olefina. A análise de resultados dos estudos comparativos usando pontos únicos e múltiplos de injeção de olefina mostraram que as moléculas presentes nos produtos foram idênticas, embora existissem em concentrações diferentes com moléculas de peso molecular significativamente menos altos quando pontos múltiplos de injeção são usados; nenhum poli-aromático foi detectado no estudo usando o reformado sintético. A operação com pontos múltiplos de injeção de olefina favorece produtos mais leves: com pontos múltiplos de injeção de olefina, a formação de isopropil

benzeno aumenta, e a formação de di e tri-isopropil benzenos pesados diminui. Também, menos propileno é requerido para se obter a conversão de benzeno desejada no regime de conversão baixo (em torno de 80 %) quando pontos múltiplos de injeção de olefina são usados de modo que existe um benefício significativo operando com injeções múltiplas em conversão de benzeno baixa (~80 %) embora este benefício seja menos perceptível em alta conversão de benzeno (~95 %) quando as curvas de reator único e reator múltiplo convergem. A formação de produtos de alquilação de ebulição alta, entretanto, pode ser suprimida pelo uso de pontos múltiplos de injeção de olefina mesmo em altas conversões de benzeno e assim a opção de injeção múltipla permanece o modo preferido de operação independente da conversão.

[0077] Os pontos múltiplos de injeção aqui aludidos são dispostos ao longo do trajeto de reação, isto é, em intervalos entre a entrada para o primeiro leito de catalisador ou reator e o ponto onde o efluente de reação deixa o último leito de catalisador ou reator para a olefina. Eles estão convenientemente localizados entre os leitos de catalisador ou entre reatores sucessivos, dependendo do equipamento de processo usado.

[0078] Pelo ajuste apropriado das condições de reação, a distribuição de produto pode ser modificada: tempos de contato de alimentação/catalisador mais curtos tendem a uma distribuição de produto com oligômeros com peso molecular mais baixo enquanto que tempos de contato relativamente mais longos levam a pesos moleculares mais altos (produtos de ebulição mais altos). Assim, aumentando-se o tempo de contato de alimentação/catalisador, é possível produzir produtos na faixa de ebulição de destilado intermediária, por exemplo, um diesel rodoviário aromático assim como estoques de mistura de querosene de jato. O tempo de contato de alimentação/catalisador global pode ser obtido operando-se em velocidade espacial baixa ou fornecendo-se reciclo ao reator.

[0079] Produto de Alquilação

[0080] O produto de alquilação compreenderá alquilbenzenos, principalmente mono-alquilbenzenos e di-alquilbenzenos com quantidades mais baixas dos tri-

alquilbenzenos e tetra-alquilbenzenos, em que os grupos alquila são determinados pelas espécies de alquilação presentes na corrente de olefina leve. Com as correntes de propileno preferidas, os produtos de alquilação no efluente do reator junto com parafinas leves e cicloparafinas, compreenderão depois cumeno (isopropilbenzeno), di-isopropilbenzeno, tri-isopropilbenzeno e um pouco de tetra-isopropil-benzeno. O propileno preferencialmente realizará a substituição eletrofílica no benzeno e tolueno com conversão mais baixa de xilenos devido em parte aos efeitos estéricos. Em termos composicionais, os produtos de alquilação de benzeno/propileno serão como segue como porcentagens de todos os propilbenzenos no efluente de reator:

[0081] Tabela 6

[0082] Produtos de Alquilação

	Faixa Ampla	Faixa Preferida
isopropilbenzeno	25 a 75 %	40 a 60 %
di-isopropilbenzeno	20 a 60 %	30 a 50 %
tri-isopropilbenzeno	5 a 20 %	5 a 10 %

[0083] A proporção destes produtos no efluente do reator, naturalmente, variará de acordo com a composição da alimentação de reformado assim como nas condições de reação usadas: como a proporção de diluentes tais como parafinas aumenta de modo que a proporção de produtos de reação de alquilbenzeno diminuirá. Os produtos polialquilados são desejáveis pela sua influência favorável sobre o octano do produto como mostrado na seguinte Tabela 7 que dá os dados de octano de componente puro estimados para o benzenos mono-, di- e tri-alquilados (alquila = isopropila).

[0084] Tabela 7

[0085] Octano Produto de Alquilação

Componente	Mistura de RON	Mistura de MON
Benzeno	99	91
Iso-Pr-BZ	132	124
Di-Iso-Pr-BZ	132*	124*

Tri-Iso-Pr-BZ estimado	132*	124*
---------------------------	------	------

[0086] Durante o curso da reação de alquilação, a proporção de polialquilados aumenta progressivamente com o aumento da conversão de benzeno. A proporção de benzeno na mistura de reação diminui monotonicamente com a conversão enquanto que a proporção do produto mono-alquilado inicial aumenta até um máximo na conversão de níveis de benzeno entre cerca de 65 e 85 por cento em peso depois do que a mesma diminui muito repentinamente conforme a proporção do produto di-alquilado ao contrário aumenta do seu início em torno de 20 a 30 por cento. A conversão com um aumento significativo na proporção deste produto sendo observada na conversão de benzenos de pelo menos 80 por cento de modo que quando a conversão de benzeno atinge 90 por cento ou mais, a quantidade do produto de di-isopropila é comparável com aquela do mono-propila; o produto tri-alquilado permanece em um nível baixo até altos níveis de conversão em torno de 80 por cento em peso são atingidos ponto no qual, a quantidade deste produto na mistura notavelmente aumenta embora apenas atinja níveis baixos, tipicamente em torno de 0,02 por cento em peso na maior parte na conversão de benzenos acima de 90 por cento. Na conversão de benzenos de 95 por cento ou mais alta, a proporção do produto de di-isopropila pode ser mais alta do que aquela do mono-isopropila.

[0087] O produto da faixa de ebulição da gasolina para motor do processo assim como da gasolina misturada final que o contém como um componente de mistura é caracterizado pela presença destas espécies polialquiladas que não são nativas nem das naftas de operação direta nem da gasolina FCC e, naturalmente, não são nativas de outros componentes de mistura de gasolina tais como alquilado (de isoparafinas e olefinas), hidrocraqueado e gasolina polimérica. Por esta razão, as gasolinas com alto octano fabricadas a partir destes produtos de alquilação como componentes de mistura são vistos como novos tipos de gasolina para motor. Nos produtos de alquilação direta, as quantidades da espécie polialquilada serão como mostradas na Tabela 6 acima, isto é, isopropilbenzeno de 25 a 75 %, tipicamente de

40 a 60 %, di-isopropilbenzeno de 20 a 60 %, tipicamente de 30 a 50 % e tri-isopropilbenzeno de 5 a 20 %, tipicamente de 5 a 10 % (porcentagens em peso). As gasolinas de motor acabadas terão quantidades correspondentes dependendo da quantidade deste componente usado na mistura, com proporções mais altas usadas nos tipos de octano mais altos (usualmente de 80 ou 83 octanos na bomba nos Estados Unidos) para se obter octano na especificação. Como uma medida típica, a proporção de reformado e o presente reformado alquilado comporão cerca de 10 a 25 por cento em peso de regular (87 octanos na bomba) e 15 a 35 por cento em peso de premium (93 octanos na bomba) com figuras intermediárias para tipo intermediário (90 octanos na bomba).

[0088] Um aspecto notável do presente processo é que o índice de octano do produto de alquilação é maior do que foi esperado a partir de uma consideração da espécie aromática presente: um aumento de alguns 12 por cento pode ser obtido e aumentos de pelo menos 5, 8, ou 10 por cento são demonstrados. É levantada a hipótese de que as parafinas de cadeia reta ou levemente ramificada presentes no reformado são isomerizadas na presença do catalisador para produzir iso-parafinas de número de octano mais alto e que estas, mesmo se presentes em apenas quantidades menores podem realizar uma contribuição positiva para o octano do produto. Tipicamente, a razão de normal para iso-parafinas na alimentação e produto, respectivamente, diminui de cerca de 0,5 até levemente menos do que 0,4 para parafinas C5, permanece relativamente constante para parafinas C6 e diminui de cerca de 0,2 até um valor mais baixo de cerca de 1,8 aproximadamente para C7s. os deltas de octano tipicamente variam de 8 a 14 (RON) e de 7 a 12 (MON) com alimentações de refinaria normais.

[0089] As melhorias de octano na bomba $((R+M)/2)$ de 2 a 5 números podem ser obtidas para o produto alquilado. (Todos os números de octano nesta especificação são “limpos”, isto é, R é R+0 e M é M+0).

[0090] Uma outra característica notável da presente invenção é que a alquilação causa uma expansão de volume do produto na faixa de ebulição da gasolina, tipicamente da ordem de 5 por cento mas possivelmente variando de cerca de 2 até

cerca de 8 por cento (em volume) da alimentação aromática. Em um caso típico, uma unidade de taxa de entrada nominal de 6.000 m³/dia (37.735 KBD) para a alimentação de aromático pode ser esperada produzir 6.345 m³/dia (39.906 KBD) de produto de alquilação na faixa de ebulição da gasolina, representando um aumento útil de volume de produto de gasolina.

[0091] Exemplos

[0092] Exemplos 1 a 3

[0093] Três amostras de reformado foram alquiladas com uma corrente de propileno. As correntes de reformado foram uma fração leve com 27 % em peso de benzeno, uma fração leve com 52 % em peso de benzeno e um reformado de faixa completa com apenas 5 % em peso de benzeno. As suas composições são apresentadas nas Tabelas abaixo. A corrente de propileno foi uma corrente de tipo petroquímico de 99 por cento em peso de propileno e 1 por cento em peso de propano.

[0094] A alquilação foi realizada em uma planta piloto sob as condições descritas abaixo usando um catalisador de MCM-49 (80/20 zeólito/alumina) 1,27 mm (0,05 polegada) quadrilóbulo. Este mesmo tipo de catalisador também foi usado em todos os Exemplos abaixo. Uma faixa de conversão de benzenos foi obtida com as alimentações de reformado diferentes.

[0095] A Tabela 8 mostra as condições de operação para os estudos de unidade piloto com as três alimentações de reformado diferentes. Todos os estudos foram operados no modo de uma passada com uma temperatura de entrada de 205°C (400°F) e 6550 a 7000 kPag (950 a 1000 psig) de pressão do reator.

[0096] Estas unidades piloto foram ajustadas com um ponto de injeção de propileno localizado na entrada do reator.

[0097] Tabela 8

[0098] Condições de Operação para a Alquilação de Reformado

Condições de Operação	Reformado Leve (27 % de Benzeno)	Reformado Leve (52 % de Benzeno)	Reformado total (5 % de Benzeno)

Temp. de entrada, °C/°F	205/400	205/400	205/400
Pressão do Reator, kPag/psig	7000/1000	6550/950	6550/950
LHSV do Reformado, h ⁻¹	1,3	1,1-4,5	1,8

[0099] A conversão de benzeno foi controlada pela quantidade de propileno alimentado na razão para os aromáticos no reformado. A conversão é calculada com base em uma razão de moles de benzeno reagidos para moles de benzeno alimentados. A Figura 2 mostra as conversões de estado constante obtidas para as várias alimentações durante estes estudos piloto. O estudo no reformado leve com benzeno concentrado a 27 % em peso obteve uma faixa de conversões de 73 a 96 %. O estudo no reformado leve com benzeno concentrado a 52 % em peso obteve uma faixa de conversões de 50 a 89 %. O estudo no reformado de faixa completa com uma concentração de benzeno de 5 % em peso foi ajustado a 90 % de conversão.

[00100] A Tabela 9 lista a conversão de benzenos com a razão de propileno para aromáticos correspondente (P:A, molar). Para aumentar a conversão para níveis muito altos, a razão P:A teve que ser aumentada mais severamente.

[00101] Tabela 9

[00102] Conversão de benzeno vs Razão P:A

Reformado Leve (27 % em peso de Benzeno)		Reformado Leve (52 % em peso de Benzeno)		Reformado Completo (5 % em peso de Benzeno)	
Conv. de BZ %	P:A	Conv. de BZ %	P:A	Conv. de BZ %	P:A
73	0,93	50	0,49	90	2,78
77	1,01	57	0,61	-	-
84	1,45	77	1,02	-	-
96	2,9	89	1,42	-	-

[00103] Visto que o propileno é alimentado em uma razão mais alta para aromáticos, as moléculas de aromático tornam-se mais pesadas com os grupos iso-propila. Os pontos de ebulição do teor de aromático sobe. As Figuras 3 e 4 mostram as curvas de destilação do ASTM D 86 como P:A e conversão aumentadas para as duas alimentações de reformado leve.

[00104] Exemplo 4 e 5

[00105] As vantagens de usar injeção de olefina interestágio foram demonstradas usando unidades de usina piloto com um reator com uma injeção de olefina ou três reatores com três pontos de injeção de olefina, uma antes de cada reator com o reformado fluindo através dos reatores em série.

[00106] A unidade piloto operou com as condições de fase líquida, passagem única mostradas na Tabela 10, usando uma razão de aromático:olefina constante de 0,72:

[00107] Tabela 10

[00108] Condições de Operação de Unidade

T entrada, °C (°F)	204 (400)
Pressão, kPag (psig)	4140 (600)
WHSV de Reformado	2,7
Alimentação	
Benzeno (% em peso)	24,9
Tolueno (% em peso)	4,9
Equilíbrio	Rafinado de Sulfolano
Razão de Aromático:Olefina	0,72

[00109] A Figura 5 mostra a melhora na conversão com três pontos de injeção de olefina comparada com uma configuração de injeção única. Embora a taxa de alimentação de propileno global seja mantida constante entre as duas configurações, as três configurações de injeção de olefina apresentam uma melhora na conversão de benzeno na mesma razão molar de aromático para propileno (A:P). As Destilações Simuladas (ASTM D 2887) mostram que o produto de reação da configuração de injeção de três pontos exibe uma temperatura mais baixa de 91 a

100 % mais baixa com uma diferença favorável de aproximada 17°C (30°F) a 100 % mais baixa, indicando o potencial para produzir um produto de gasolina com um ponto final mais baixo e T90 mesmo com a conversão mais alta resultando da configuração de 3 pontos de injeção.

[00110] Os dados da configuração de três reatores foram comparados com uma segunda unidade piloto de reator único, conduzido em condições unitárias similares exceto quanto a uma pressão de 7000 kPag (1000 psig) e a mesma conversão. Os resultados são observados na Figura 6 com uma confirmação das vantagens de uma configuração de três reatores (três pontos de injeção) (os dados da Figura 6 para o reator único são uma destilação simulada convertida para D86 para facilidade de comparação).

[00111] Os dados da segunda unidade de reator único (7000 kPag) quando comparados com os resultados da unidade de três reatores (4140 kPag) mostraram que o ponto de ebulição final do produto alquilado foi significativamente mais baixo para a configuração de três reatores (250°C/482°F como contra 278°C/533°F). Ao mesmo tempo, esta unidade de três reatores teve um consumo de propileno de 0,6 WHSV comparado com 1,0 WHSV para a configuração de reator único e houve uma redução do volume de produto de alquilação que entra em ebulição acima de 225°C (437°F): 10 % de 225°C+ para o reator único e 4 % de 225°C+ para os três reatores, indicando que o ponto final do produto pode ser eficazmente controlado por esta técnica de injeção de olefina de ponto múltiplo. As vantagens são esperadas ser observadas para qualquer número de pontos de injeção de propileno maiores do que um.

[00112] Exemplos 6 a 11

[00113] Estes Exemplos mostram que a alquilação do reformado fornece um valor de octano aumentado para o produto. Os estudos da unidade piloto demonstraram um delta de octano positivo, a magnitude da qual depende da conversão de benzeno e ponto de fração de produto. A unidade piloto, a partir da qual os dados foram apresentados, está em uma configuração de injeção de olefina única, de uma passada. A unidade foi conduzida de acordo com a seguinte Tabela 11.

[00114] Tabela 10

[00115] Condições de Operação de Unidade

Condições da Unidade	
T entrada, C (F)	204 (400)
Pressão, kPag (psig)	7.000 (1.000)
WHSV do Reformado	2,7
Alimentação	
Benzeno (% em peso)	24,9
Tolueno	4,9
Equilíbrio	Rafinado de Sulfolano

[00116] Os dados na Tabela 12 abaixo mostram dados de octano registrados na usina piloto. Todas as análises de octano foram conduzidas pelos testes de motor via D2699 e ASTM D2700 . Os resultados mostram que a magnitude do aumento em octano (tanto RON quanto MON) é dependente da conversão de benzeno; a sensibilidade, entretanto, aumenta levemente com a conversão.

[00117] Tabela 12

[00118] Aumento de Octano no Reformado com a Alquilação

Ex.		P:A	RON	MON	Δ RON	Δ MON	$\frac{(R+M)}{2}$	R - M
	Alimentação		73	72,6			72,8	0,4
	Conv. de BZ (% molar)							
6	73	0,92	81,9	79,9	8,9	7,3	80,9	2
7	77	1,01	83,1	80,9	10,1	8,3	82	2,2
8	84	1,5	84,1	81,5	11,1	8,9	82,8	2,6
9	95	2,16	85,9	82,8	12,9	10,2	84,3	3,1
10	96	2,96	85,2	82,7	12,2	10,1	83,9	2,5
11	96	3,04	85,4	83	12,4	10,4	84,2	2,4
	96 % de Conv. de		74,4	72,8	1,4	0,2	73,6	1,6

	Fração a 200°C							
	96 % de Conv. de Fração a 225°C		81,7	79,2	8,7	6,6	80,4	2,5

[00119] A Figura 7 mostra a RON e MON medidas para a alimentação e para as frações selecionadas do produto de conversão a 96 % de benzeno. Os testes de motor foram conduzidos em efluente de reator completo e produto que foi destilado em laboratório para remover material acima de 200°C e 225°C. O ganho de octano é uma função forte da temperatura do ponto de fração com o efluente de reator de faixa completa demonstrando um aumento médio de (RON+MON)/2 de aproximadamente 11,5 acima da alimentação não alquilada com aumentos menores para as frações de ebulição mais baixas, indicando o potencial para a melhora de octano com o tipo crescente de alquilação conforme a alquilação ocorre em série produzindo anéis aromáticos altamente substituídos que contribuem amplamente para o aumento de octano. A sensibilidade do produto aumenta com a conversão mais alta de benzenos embora este efeito pode ser reduzido pelo fracionamento do produto com a possibilidade de compensação pelo uso do ponto de fração mais alto que ainda está dentro da especificação de ponto final de gasolina para motores (225°C).

[00120] Exemplos 12 e 13

[00121] A unidade piloto gradual foi conduzida de acordo com a Tabela 13:

[00122] Tabela 13

[00123] Condições de Operação da Unidade

T entrada, C (F)	204 (400)
Pressão, kPag (psig)	4,137 (600)
WHSV do Reformado	2,7
Alimentação	

Benzeno (% em peso)	24,9
Tolueno	4,9
Equilíbrio	Rafinado de Sulfolano

[00124] Os produtos de faixa completa foram submetidos à análise de octano mais uma vez de acordo com o ASTM D 2699 e ASTM D 2700. A Tabela 14 mostra que a injeção de olefina gradual apresenta aumentos de octano similares para uma alimentação e condições de unidade similares.

[00125] Tabela 14

[00126] A Octano do Reformado Aumenta com a Alquilação de Injeção de Olefina Gradual

Ex.	Conv. de Benzeno (% molar)	P:A	RON	MON	Δ RON	Δ MON
	Alimentação		73	72,6		
12	82	0,87	82,2	79,7	9,2	6,7
13	95	1,41	85,5	82,9	12,5	9,9

[00127] Exemplo 14

[00128] Este Exemplo mostra que níveis extremamente baixos de benzeno residual podem ser atingidos pelo uso de pontos múltiplos de injeção de olefina.

[00129] Um reformado leve, reforçado com benzeno contendo 20,1 por cento em peso de benzeno e 5,9 % em peso de tolueno foi usado como alimentação para a unidade piloto durante este estudo. O mesmo conteve 20,1 % em peso de benzeno. O equilíbrio foi uma mistura de parafinas reformadas primariamente C5-C7. O propileno foi propileno de tipo de refinaria de aproximadamente 70/30 % em peso de propileno/propano.

[00130] As rodadas experimentais usaram três pontos de injeção de propileno exceto que a Rodada 2-6-1 foi simulada pelo produto de reprocessamento coletado durante a Rodada 2-3-3. Todas as rodadas foram fabricadas com uma temperatura de entrada de 204°C (400°F) e 4140 kPag (600 psig). A carga de catalisador foi de 63 g/178,8 cc. Os resultados são mostrados na Tabela 15 abaixo.

[00131] Tabela 15

[00132] Comparação de Conversão Alta

Rodada N°	2-3-1	2-3-2	2-3-3	2-6-1
Injeções C ₃ =	3	3	3	6
LHSV do Reformado, h ⁻¹	1,5	2,1	2,1	2,1
WHSV do Reformado, h ⁻¹	3,4	4,9	4,9	5,0
LHSV C ₃ =, h ⁻¹	0,4	0,4	0,4	0,7
WHSV C ₃ , h ⁻¹	0,6	0,4	0,5	0,9
P:A fresco, molar	1,37	0,68	0,69	1,37
Benzeno no Produto, porcentagem em peso	0,29	3,88	4,62	0,05
Conversão de benzeno, molar	0,98	0,78	0,74	1,00

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir um produto de hidrocarboneto da faixa de ebulição da gasolina de teor de benzeno baixo a partir de uma corrente de alimentação de reformado leve aromático contendo benzeno, tendo um teor de benzeno de 15 a 60 por cento em peso, caracterizado pelo fato de que compreende alquilar a corrente de alimentação de reformado aromático na presença de um catalisador zeolítico MWW em pelo menos dois leitos de catalisador fixos em série em uma operação de passagem única com uma corrente de alimentação olefínica contendo propileno que compreende pelo menos 50 por cento em peso de propileno injetado na entrada de cada leito de catalisador sob condições de temperatura e pressão elevadas para converter pelo menos 70 por cento em peso do benzeno na alimentação em alquilbenzenos;

em que a temperatura (entrada para o primeiro leito de catalisador) é de 120 a 250 °C;

em que a pressão é suficiente para manter as condições de fase líquida e de pelo menos 2500 kPag;

em que a razão molar da alimentação olefínica contendo propileno para a alimentação de aromático é de 1,0:1 a 2:1;

em que uma porção da corrente de alimentação contendo propileno injetado adiante de cada leito de catalisador e a corrente de alimentação contendo propileno está em uma temperatura no ponto de injeção subsequente ao primeiro leito de catalisador abaixo da temperatura da corrente de reagente remanescente no mesmo ponto de injeção para fornecer extinção para a reação.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a conversão de propileno é de pelo menos 97 por cento em peso.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a temperatura (entrada para o primeiro leito de catalisador) é de 200 a 225 °C.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pressão é suficiente para manter as condições de fase líquida e de pelo menos 4000 kPag.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o teor de benzeno da alimentação de reformado é de 20 a 50 por cento em peso.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador zeolítico MWW é um catalisador de MCM-22.

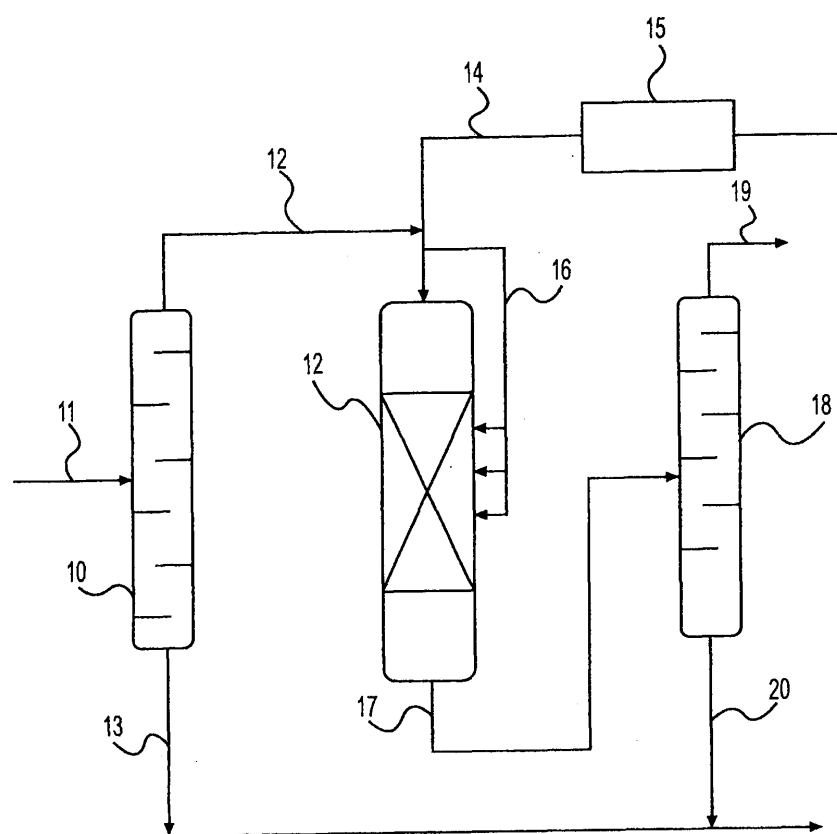
7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos 90 por cento em peso do benzeno é convertido na alimentação em alquilbenzenos.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos 95 por cento em peso do benzeno é convertido na alimentação em alquilbenzenos.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a temperatura da corrente de alimentação contendo propileno está pelo menos 10°C abaixo da temperatura da corrente de reagente remanescente no ponto de injeção da corrente de alimentação contendo propileno.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um produto de hidrocarboneto da faixa de ebulição da gasolina tendo uma concentração de benzeno não maior que 1 por cento em volume é produzido a partir de uma alimentação tendo uma concentração de benzeno de pelo menos 20 por cento em peso e no qual alquilação ocorre na fase líquida com uma corrente de alimentação olefínica contendo propileno que compreende pelo menos 60 por cento em peso de propileno injetado entre leitos de catalisador em uma temperatura de entrada de reator de 200 a 250°C e uma pressão suficiente para manter as condições de fase líquida e de 4.000 a 10.000 kPag (entrada de reator), a uma velocidade espacial de 1 a 5 LHSV h⁻¹ com uma razão em peso de corrente olefínica contendo propileno para corrente de alimentação de aromático de 0,8 a 3,0, para converter pelo menos 90 por cento em peso do benzeno na alimentação para propilbenzenos e produzir um efluente do reator de alquilação que tenha uma T90 não maior que 230°C e com um índice de octano (RON+MON)/2 não menor do que 82.

11. Gasolina para motor obtida pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de que tem um teor de benzeno não maior que 1,0 por cento em volume, e pontos finais (ASTM D 86) não maior que 225 °C, uma T90 (ASTM D 86) não maior que 185 °C e compreendendo 25 a 75 por cento em peso de iso-propilbenzeno, 20 a 60% em peso de di-isopropilbenzeno e 5 a 20% em peso de tri-isopropilbenzeno, com base no total de propilbenzenos presentes.

**FIG. 1**

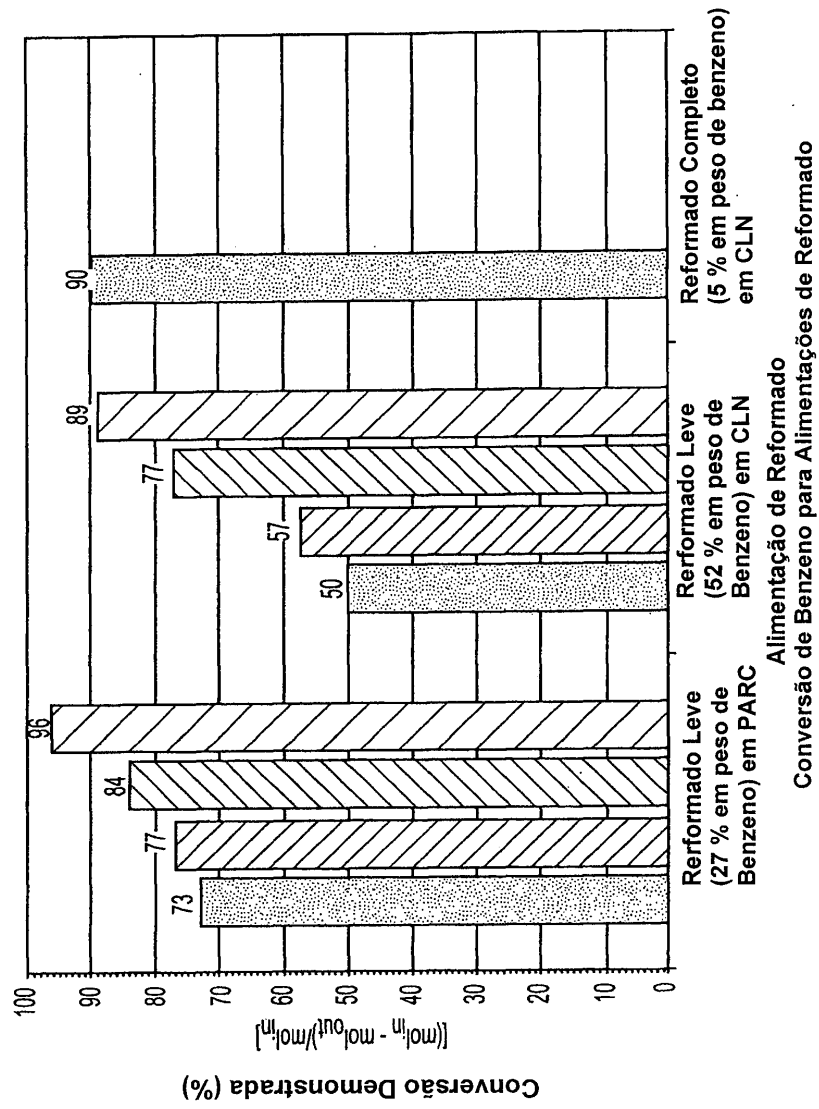
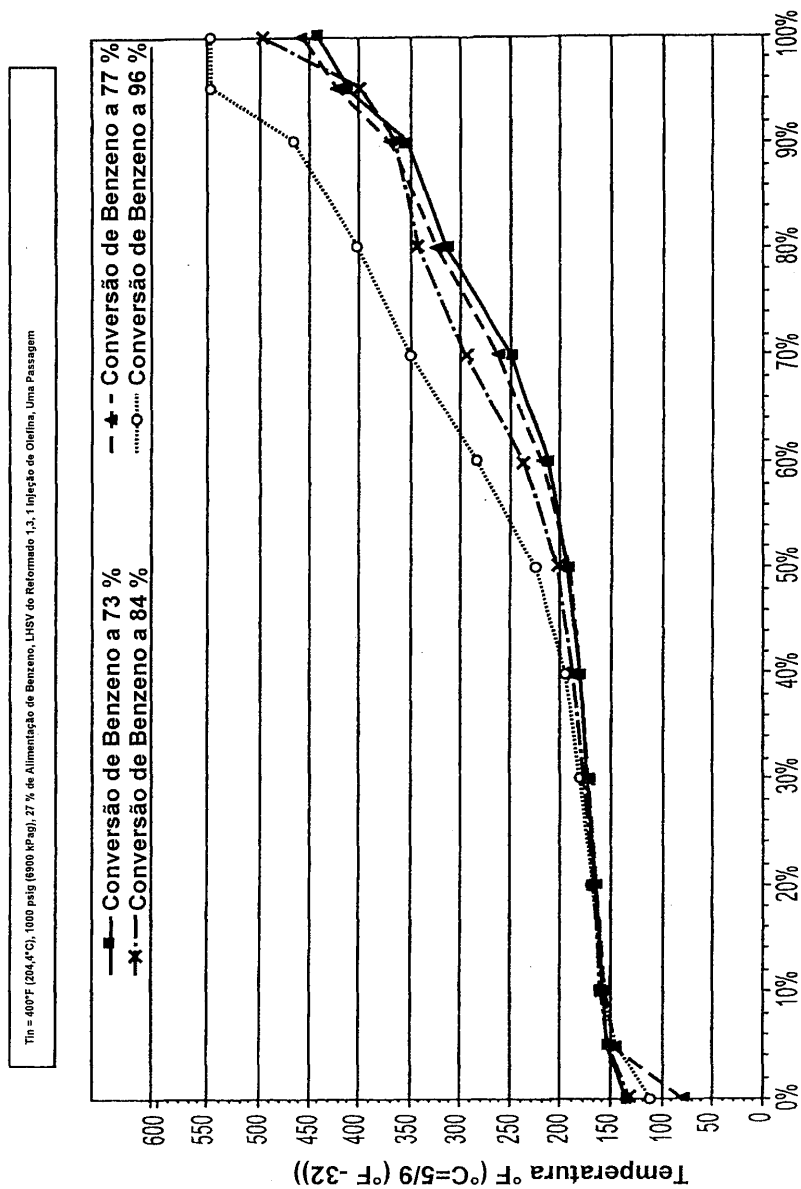
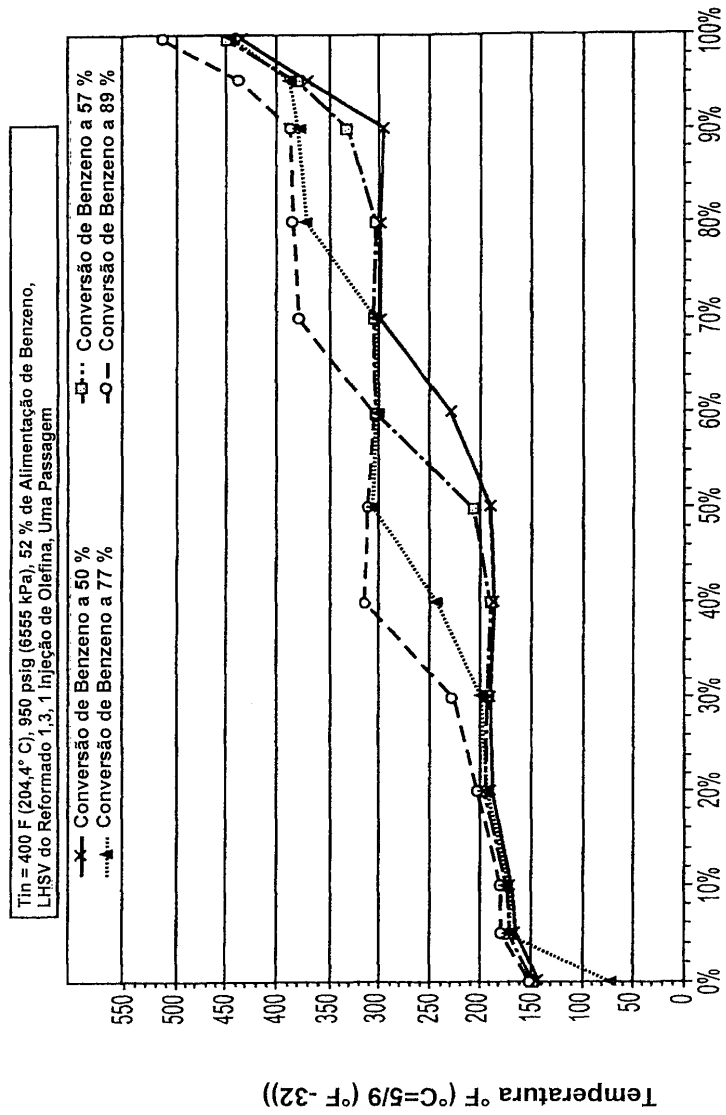


FIG. 2



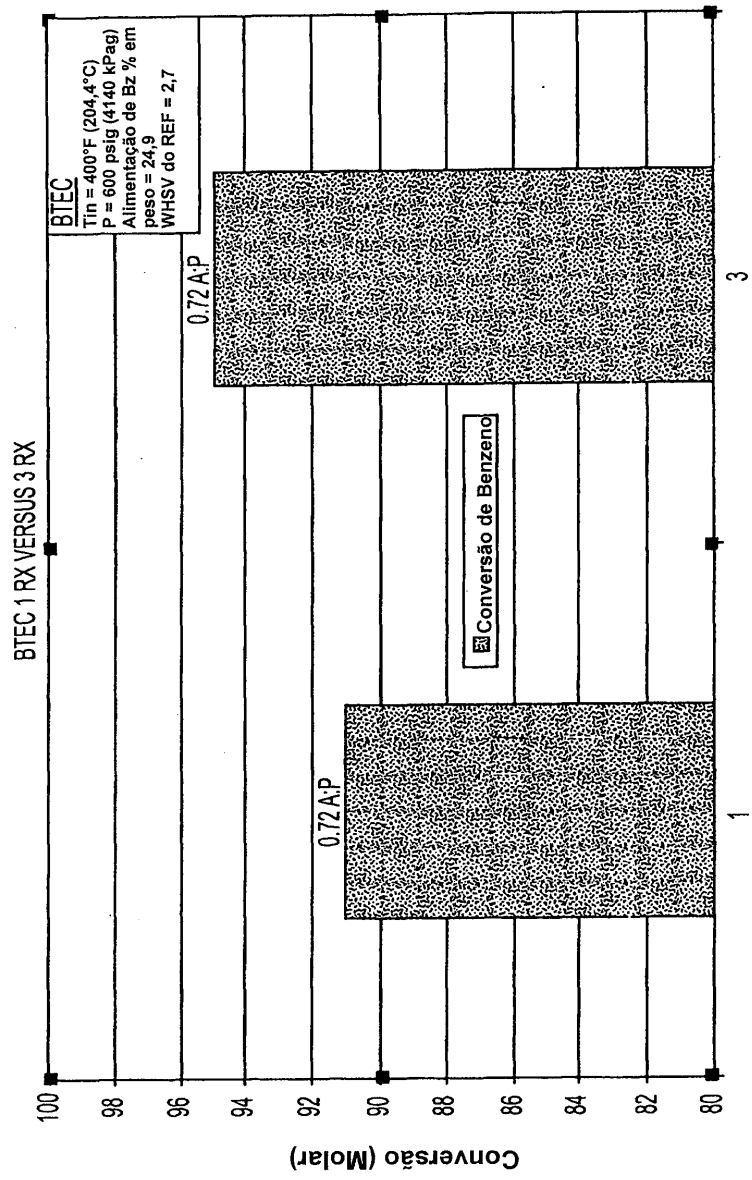
LV % SEM
Curvas D86 vs. Conv. de Benzeno Para Reformado LT. (27 % em peso de BZ)

FIG. 3



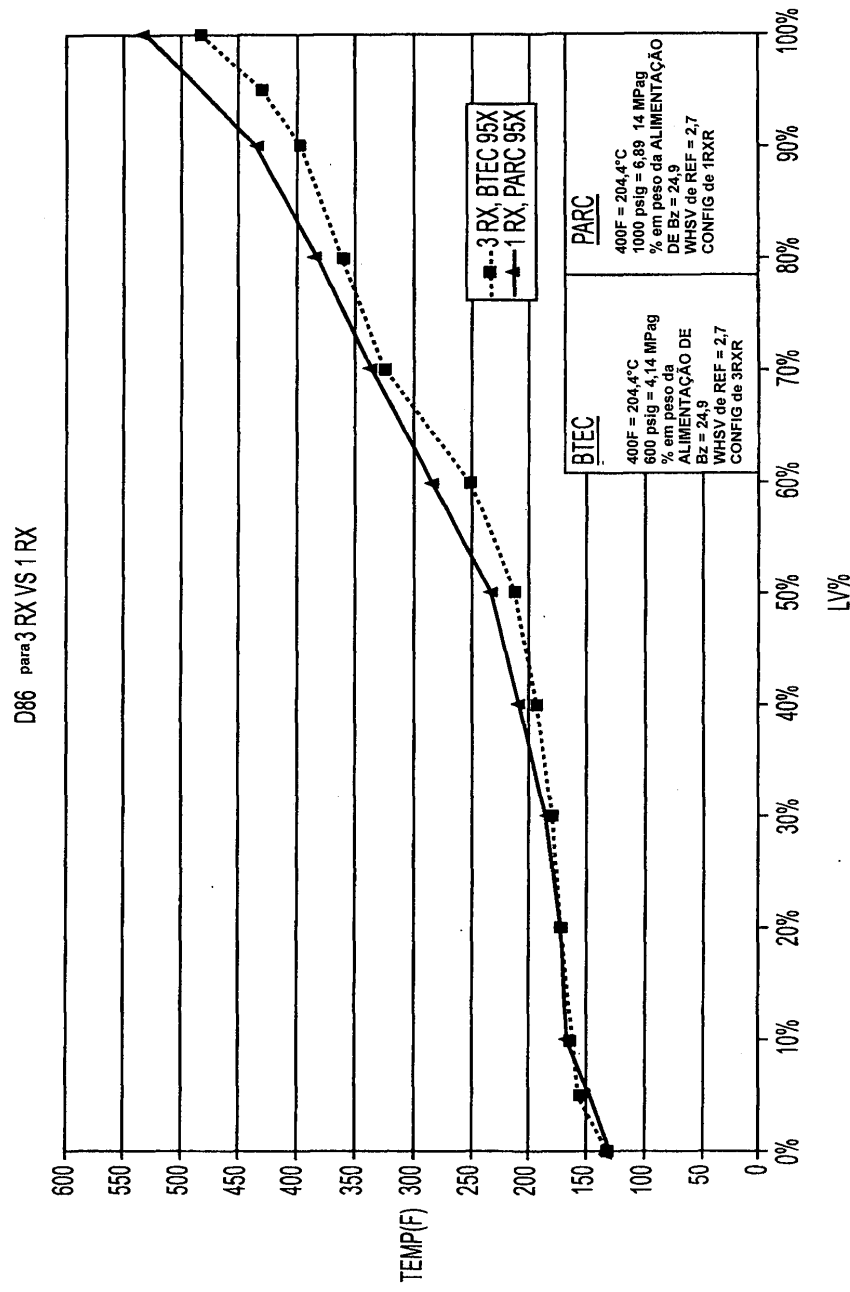
Curvas D86 vs. Conv. de Benzeno Para Reformado LT. (52 % em peso de BZ)

FIG. 4



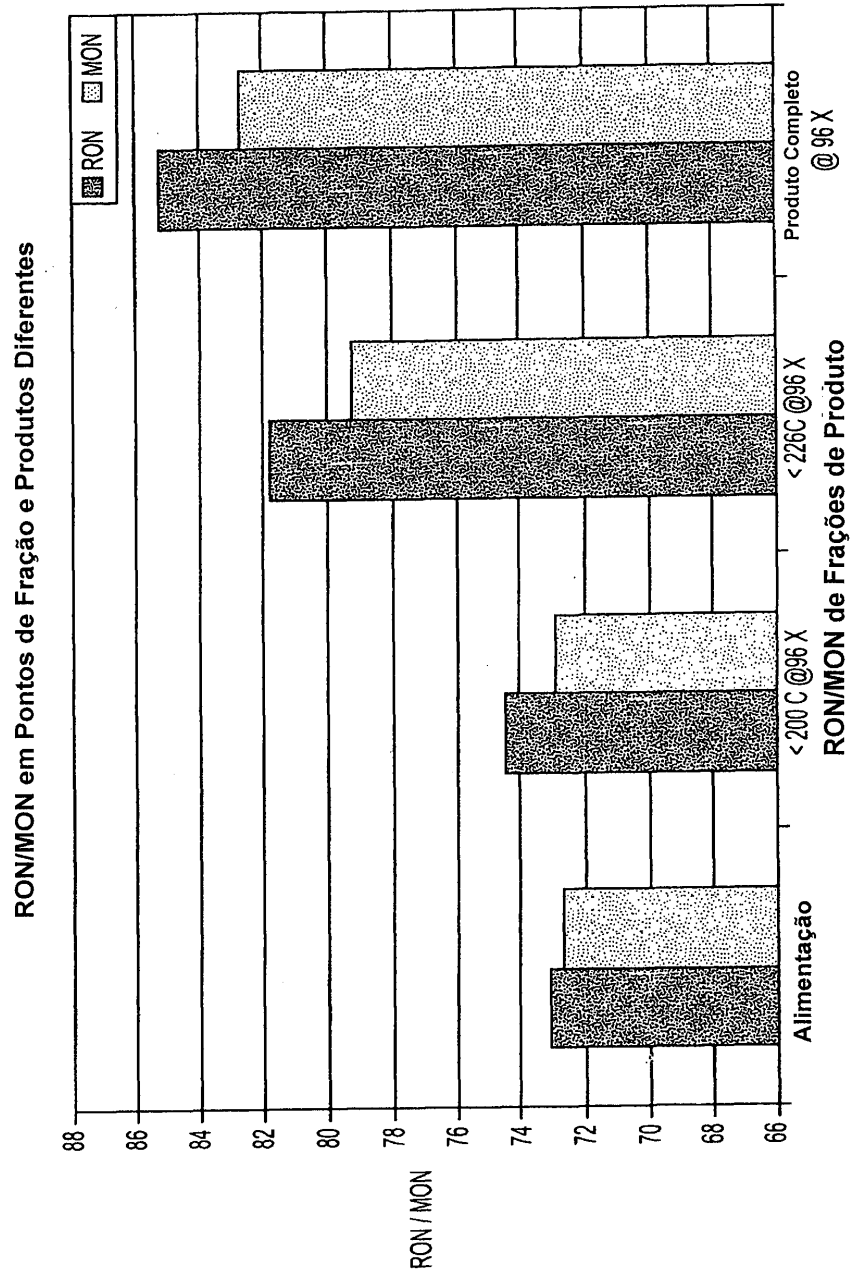
de Pontos de Injeção de Propileno
Conversão em Vazão de Propileno Constante

FIG. 5



Resultados da Destilação D86 Para a Configuração 3 Versus 1 Reator

FIG. 6



RON/MON de Frações de Produto

FIG. 7

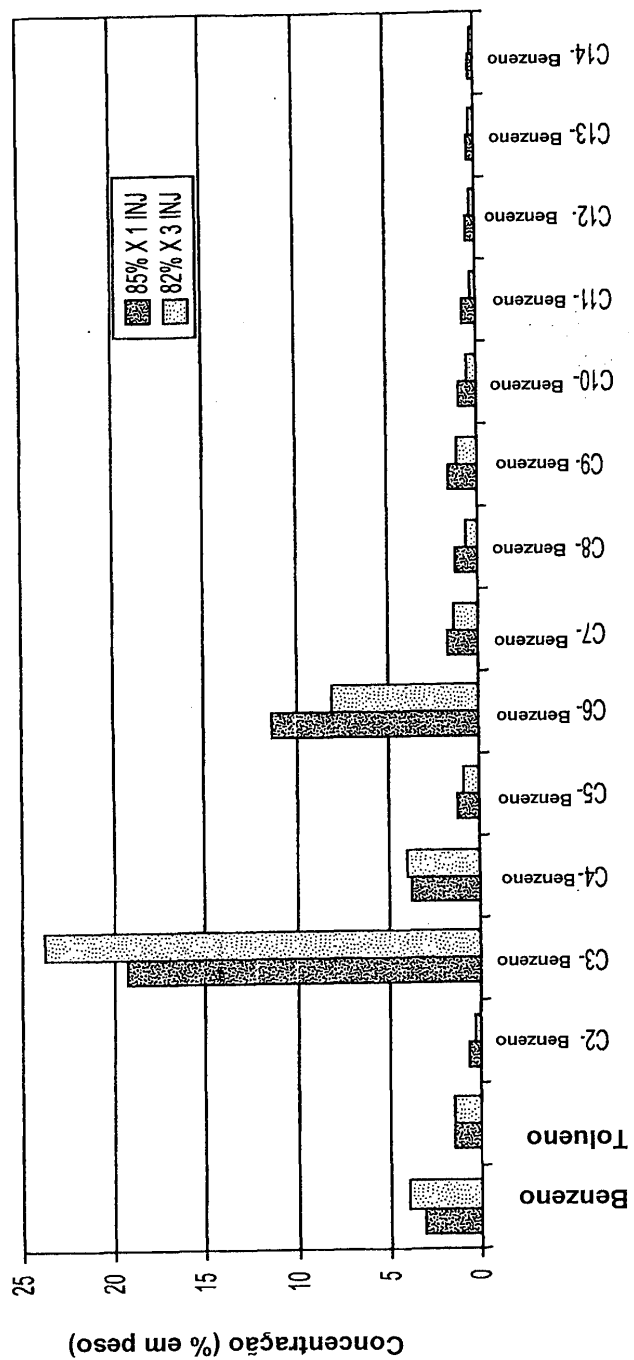
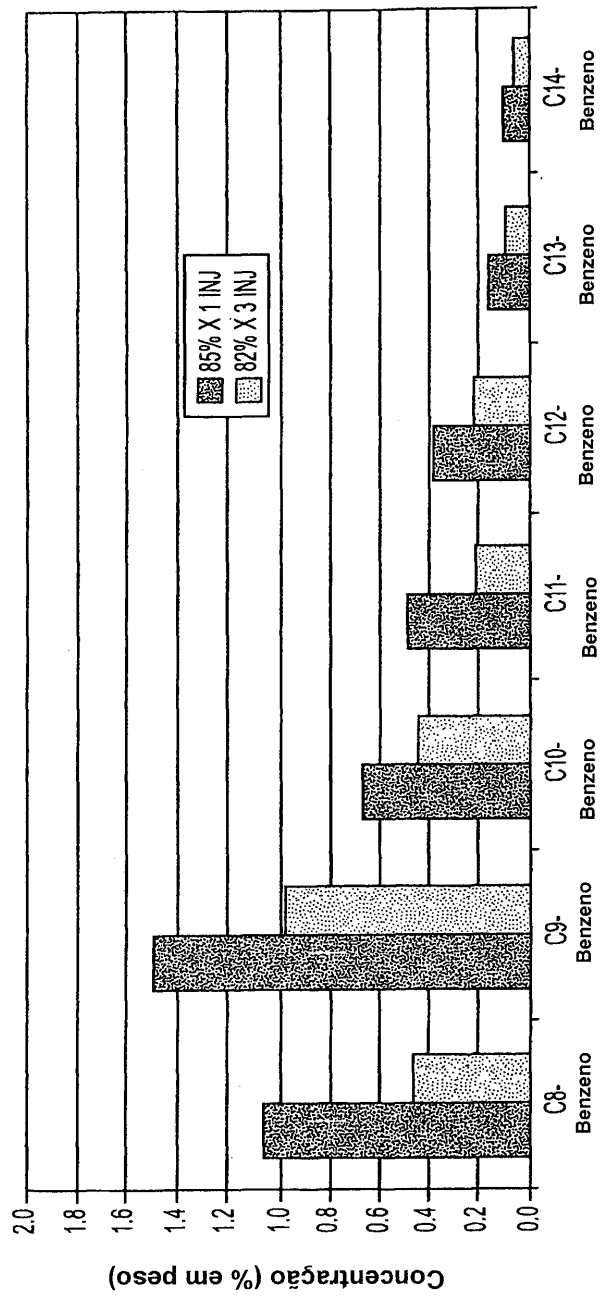


FIG. 8A

**FIG. 8B**

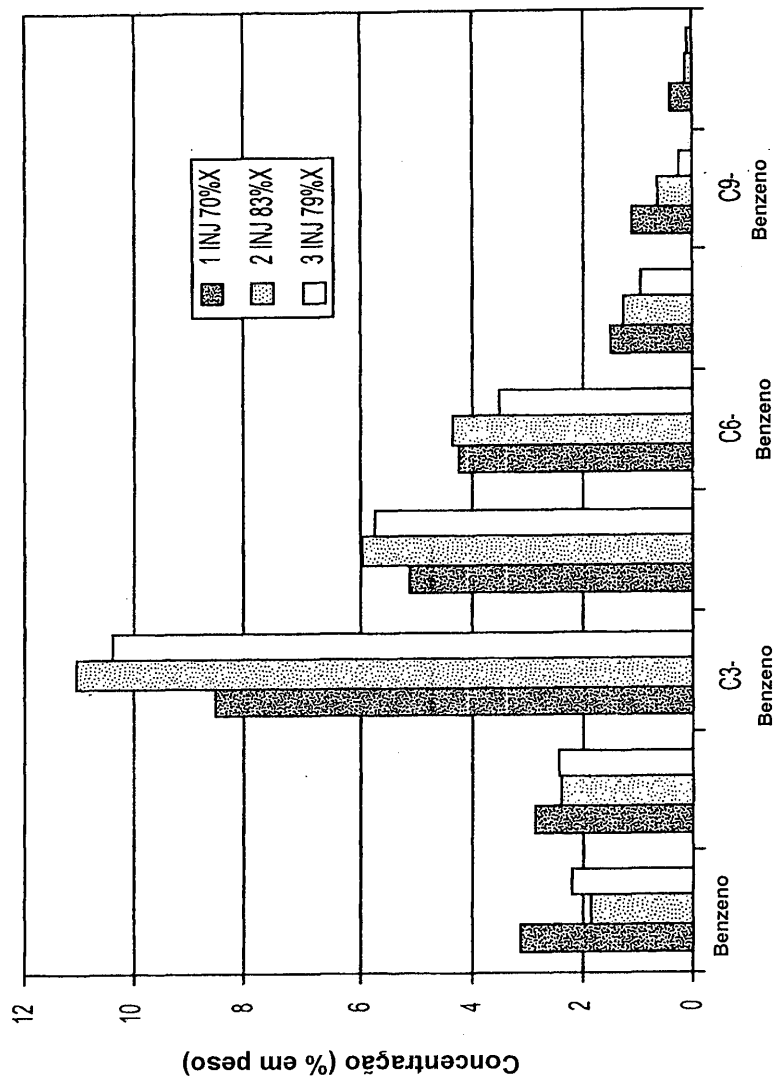


FIG. 9