



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

(21) **PI0619490-7 A2**

(22) Data de Depósito: 06/12/2006
(43) Data da Publicação: 04/10/2011
(RPI 2126)



★ B R P I 0 6 1 9 4 9 0 A 2 ★

(51) *Int.Cl.:*
C10G 2/00
C07C 1/04

(54) Título: MÉTODO PARA INICIAR UM PROCESSO EM ESTADO ESTACIONÁRIO E PROCESSO PARA PRODUZIR HIDROCARBONETOS A PARTIR DE GÁS DE SÍNTESE

(30) Prioridade Unionista: 09/12/2005 EP 05111883.4

(73) Titular(es): Shell Internationale Research Maatschappij B.V.

(72) Inventor(es): Robert Martijn Van Hardeveld

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006069353 de 06/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/065904 de 14/06/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA INICIAR UM PROCESSO EM ESTADO ESTACIONÁRIO E PROCESSO PARA PRODUZIR HIDROCARBONETOS A PARTIR DE GÁS DE SÍNTESE. A presente invenção fornece um Método para iniciar um processo em estado estacionário para produzir hidrocarbonetos a partir de gás de síntese, os hidrocarbonetos sendo hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos, cujo método compreende as etapas de: (i) fornecer o gás de síntese; (ii) converter cataliticamente o gás de síntese em um ou mais reatores de conversão a uma temperatura elevada e uma pressão para obter os hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos; e (iii) usar, pelo menos, uma porção dos hidrocarbonetos gasosos produzidos pela etapa (ii) como uma corrente de reciclo para ser reintroduzida no(s) reator(s) de conversão da etapa (ii), em que, à medida que a atividade do catalisador que converte o gás de síntese continua no sentido de um estado estacionário, a quantidade de corrente de reciclo é reduzida.



“MÉTODO PARA INICIAR UM PROCESSO EM ESTADO ESTACIONÁRIO E PROCESSO PARA PRODUZIR HIDROCARBONETOS A PARTIR DE GÁS DE SÍNTESE”

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção fornece um método para iniciar um processo catalítico para produzir hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos a partir de gás de síntese, geralmente fornecidos a partir de uma alimentação hidrocarbonácea, por exemplo, um processo de Fischer-Tropsch. Em
10 particular a presente invenção fornece um método para iniciar um processo integrado, de baixo custo para a produção de hidrocarbonetos, especialmente normalmente hidrocarbonetos líquidos, a partir de gás natural ou gás associado, em particular em locais remotos bem como em plataformas em alto mar. A presente invenção adicionalmente fornece um processo para produzir
15 hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos a partir de gás de síntese usando um método aqui descrito, bem como hidrocarbonetos quando fornecidos por tal processo.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

20 Sabe-se que muitos documentos descrevem processos para a conversão catalítica de matérias-primas hidrocarbonáceas (gasosas), especialmente metano, gás natural e/ou gás associado a produtos líquidos, especialmente metanol e hidrocarbonetos líquidos, particularmente hidrocarbonetos parafínicos. Com relação a isto, freqüentemente faz-se referência a localizações remotas e/ou localizações em alto mar, onde não é
25 possível nenhum uso direto do gás. Transporte do gás, por exemplo, por meio de uma tubulação, ou na forma de gás natural liquefeito, não é sempre prática. Isto é válido ainda mais no caso de taxas e/ou áreas de produção de gás relativamente pequenas. Reinjeção de gás aumentará o custo da produção de óleo, e pode, no caso de gás associado, resultar em efeitos indesejados na

produção de óleo bruto. A queima de gás associado se tornou uma opção indesejada em vista do esgotamento de fontes de hidrocarboneto e da poluição do ar.

O processo de Fischer-Tropsch pode ser usado para a
5 conversão de matérias-primas hidrocarbonáceas em hidrocarbonetos líquidos e/ou sólidos. Geralmente, a matéria-prima (por exemplo, gás natural, gás associado e/ou metano em leito de carvão, carvão, biomassa, bem como frações de óleo residual (bruto) é convertida em uma primeira etapa em uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (esta mistura é freqüentemente
10 referida como gás de síntese, ou singás). O gás de síntese é então alimentado em um reator onde ele é convertido em uma ou mais etapas sobre um catalisador adequado em temperatura e pressão elevadas nos compostos parafínicos que variam de metano a compostos de alto peso molecular compreendendo até 200 átomos de carbono, ou, em circunstâncias
15 particulares, ainda mais.

Inúmeros tipos de sistemas reatores foram desenvolvidos para realizar a reação de Fischer-Tropsch. Por exemplo, sistemas reatores de Fischer-Tropsch incluem reatores de leito fixo, especialmente reatores de leito fixo multitubulares, reatores de leito fluidizado, tais como reatores de leito
20 fluidizado arrastado e reatores de leito fluidizado fixo, e reatores de leito de lama, tais como colunas de bolha de lama trifásica e reatores em leito de lama.

A reação de Fischer-Tropsch é muito exotérmica e sensível à temperatura, em decorrência do que é necessário cuidadoso controle de temperatura para manter condições de operação ideais e seletividade para o
25 produto hidrocarboneto desejada. De fato, controle de temperatura e operação preciso por todo o reator são os objetivos principais.

O início de um processo como este envolverá material catalisador novo e regenerado. Entretanto, material catalisador quando novo ou regenerado é freqüentemente mais ativo que como ele alcançou uma

atividade em estado estacionário nas condições de reação. Em reações químicas, tal como a reação de Fischer-Tropsch, que é muito exotérmica e sensível à temperatura da forma mencionada anteriormente, um maior nível de atividade de um catalisador no início de operação de um reator tem interesse significativo. Em uma reação de Fischer-Tropsch, a maior atividade pode facilmente resultar em sobreconversão que pode resultar em desativação indesejada do catalisador, por exemplo, devido a maior produção de água ou devido a catalisação do catalisador em decorrência de uma menor razão hidrogênio-para-monóxido de carbono no gás de síntese.

Assim é necessária uma maneira de usar a maior atividade inicial de material catalisador novo até que o processo de reação alcance um estado estacionário. Vários procedimentos de início de operação foram propostos na tecnologia anterior para superar a maior atividade inicial do catalisador.

Em WO 2005/026292 e WO 2005/026293, por exemplo, é descrito um método para início de operação de um processo de síntese de hidrocarboneto em uma coluna de bolha de lama. O método de início de operação compreende um procedimento específico para carregar as partículas de catalisador no reator de conversão. No final da fase de carregamento, o reator é continuamente alimentado com gás inerte para prevenir sedimentação do catalisador. Durante uma fase de condicionamento subsequente, a temperatura é levada para valores adequados para condicionamento, o gás inerte é gradualmente substituído por gás de síntese até uma concentração que varia de 5-50 % em volume e esta concentração é mantida por 24-72 horas. Então, a pressão e temperatura são gradualmente aumentadas até valores de regime em estado estacionário e a concentração de gás inerte gradualmente reduzida a zero.

Em WO03/068715 é descrito um processo para iniciar a operação de um reator de Fischer-Tropsch em que gás de síntese é

inicialmente alimentado para o reator em uma vazão abaixo da vazão em estado estacionário e com uma razão molar H_2/CO acima da razão em estado estacionário. A vazão do gás de síntese é então aumentada e a razão molar H_2/CO no gás de síntese diminuída para os valores em estado estacionário.

5 Em US 2.602.810 é descrito um processo de Fischer-Tropsch usando, em condições em estado estacionário, uma corrente de alimentação de reator com uma razão molar H_2/CO muito alta, isto é pelo menos 15, combinando gás de síntese com uma corrente de reciclo rica em hidrogênio. O reator é iniciado pressionando-o com hidrogênio, e então iniciando o reciclo.

10 O reator é então levado para uma temperatura necessária para a iniciação da reação de conversão. Gás de síntese é então alimentado para o reator em uma baixa vazão e hidrogênio em uma alta vazão. Durante o início de operação, a vazão de gás de síntese é aumentada diminuindo ao mesmo tempo a vazão do hidrogênio.

15 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Um método de início de operação inédito para um processo em estado estacionário para produzir hidrocarbonetos a partir de gás de síntese foi observado, em que a pressão parcial do gás de síntese inicial na corrente de alimentação é reduzida enquanto que a vazão de gás de síntese e a razão

20 molar H_2/CO na corrente de alimentação para o reator pode ser mantida constante.

Desta maneira, a presente invenção fornece um Método para iniciar um processo em estado estacionário para produzir hidrocarbonetos a partir de gás de síntese, os hidrocarbonetos sendo hidrocarbonetos

25 normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos, em que o processo compreende as etapas de:

(i) fornecer o gás de síntese;

(ii) converter cataliticamente o gás de síntese em um ou mais reatores de conversão a uma temperatura e uma pressão elevadas para obter os

hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos; e

(iii) usar pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos gasosos produzidos para a etapa (ii) como uma corrente de reciclo a ser reintroduzida no(s) reator(s) de conversão da etapa (ii);

o método que compreende misturar uma corrente de hidrogênio com a corrente de reciclo da etapa (iii) antes de sua reintrodução no(s) reator(s) de conversão da etapa (ii), em que à medida que a atividade do catalisador que converte o gás de síntese continua no sentido de um estado estacionário, a quantidade de corrente de reciclo é reduzida.

Com a adição de uma corrente de reciclo com hidrocarbonetos produzida pela etapa (ii) e opcionalmente material(s) inerte adicional, o gás de síntese no(s) reator(s) de conversão terá somente uma pressão parcial. Durante o início de operação, a razão da corrente de reciclo/corrente de gás de síntese que entra no(s) reator(s) de conversão é maior que a que é usada como o material catalisador no reator alcançou um estado estacionário de conversão catalítica do gás de síntese. Com uma maior proporção de corrente de reciclo na corrente de alimentação para a etapa (ii) durante o início de operação, o nível de material inerte na corrente de alimentação é aumentado, assim reduzindo adicionalmente a pressão parcial do gás de síntese. Isto reduz a sobreconversão que de outra forma ocorreria pelo uso de pressão de gás de síntese completa que age em material catalisador novo ou regenerado. Assim, a presente invenção simula a conversão catalítica de monóxido de carbono no reator de conversão em condições em estado estacionário, isto é a “conversão catalítica normalizada”, depois do período de maior atividade inicial do catalisador novo ou regenerado.

Além disso, usando uma menor pressão parcial inicial de gás de síntese no reator, não é necessário nenhum abaixamento de temperatura de reação, para de outra maneira compensar a maior atividade inicial do

catalisador. Assim, vapor de alta qualidade é produzido e o período durante o qual ele ainda não é produzido é minimizado. Além disso, uma temperatura relativamente alta tem um efeito positivo na prevenção de condensação de água no reator.

5 Usando uma menor pressão parcial inicial de gás de síntese no reator de conversão, também haverá uma menor pressão parcial de água.

O uso de uma corrente de reciclo da etapa (ii) para a adição de material inerte para a corrente de alimentação é particularmente vantajosa em uma situação em que um reator é iniciado ao lado de um ou mais reatores que
10 já estão na corrente, uma vez que tal corrente de reciclo está então imediatamente disponível.

Entretanto, a introdução de uma quantidade variada de material inerte de volta na etapa (ii) pode afetar a razão molar hidrogênio para monóxido de carbono (H_2/CO) na corrente de alimentação que entra no(s)
15 reator(s) de conversão. Assim, a presente invenção fornece um método que a razão molar H_2/CO na corrente de alimentação pode ser ajustada misturando uma corrente de hidrogênio com a corrente de reciclo.

A presente invenção também fornece um processo para produzir hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de
20 forma opcional, normalmente sólidos a partir de gás de síntese usando um método aqui descrito, bem como hidrocarbonetos quando fornecidos por um processo como este.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

No método de acordo com a invenção, um processo em estado
25 estacionário de síntese de hidrocarboneto é iniciado fornecendo gás de síntese e uma corrente de reciclo misturada com uma corrente de hidrogênio para um reator para converter cataliticamente o gás de síntese. Uma vez que a atividade do catalisador que converte o gás de síntese continua no sentido de um estado estacionário, a quantidade de corrente de reciclo é reduzida.

O processo em estado estacionário para o qual o método de início de operação é aplicado compreende as seguintes etapas:

(i) fornecer o gás de síntese;

(ii) converter cataliticamente o gás de síntese em um ou mais reatores de conversão a uma temperatura e uma pressão elevadas para obter os hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos; e

(iii) usar pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos gasosos produzidos para a etapa (ii) como uma corrente de reciclo a ser reintroduzida no(s) reator(s) de conversão da etapa (ii).

O corrente de reciclo na etapa (iii) compreende um ou mais hidrocarbonetos gasosos produzidos pela etapa (ii). Referência aqui a hidrocarbonetos gasosos é a hidrocarbonetos que são gasosos nas condições de temperatura e pressão nas quais os hidrocarbonetos são reutilizados. Isto será tipicamente a temperatura ambiente a pressão na qual etapa (ii) é operada. Exemplos de tais hidrocarbonetos gasosos são metano, etano e propano. Estes hidrocarbonetos são materiais inertes no sentido de que eles são “inertes” com relação à etapa de conversão catalítica (ii). A corrente de reciclo pode compreender tais hidrocarbonetos gasosos em qualquer porção ou combinação de porções. A corrente de reciclo pode compreender materiais inertes adicionais. Tais materiais são bem conhecidos na tecnologia, e incluem nitrogênio e dióxido de carbono.

Preferivelmente, a quantidade total de material inerte na corrente de reciclo, isto é incluindo os hidrocarbonetos produzidos pela etapa (ii), é na faixa de 10 a 70 % em volume, mais preferivelmente 20 a 60 % em volume.

O gás de síntese fornecido pela etapa (i) e a corrente de hidrogênio misturada com a corrente de reciclo durante o início de operação já pode incluir materiais que podem ser definidos como material inerte. A

quantidade total de gás(s) inerte no gás de síntese, corrente de reciclo e corrente de hidrogênio combinados durante o início de operação pode ser na faixa de >0 a 99 % em volume, preferivelmente 20 a 80 % em volume, mais preferivelmente 30 a 70 % em volume, e ainda mais preferivelmente 40 a 60 % em volume, da combinação do gás de síntese, corrente de reciclo e corrente de hidrogênio.

No método de acordo com a invenção, a quantidade de corrente de reciclo durante o início de operação é maior comparada à quantidade de corrente de reciclo durante operação em estado estacionário do processo, isto é uma vez que a atividade do catalisador que converte o gás de síntese continua no sentido de um estado estacionário, a quantidade de corrente de reciclo é reduzida. A pressão parcial do gás de síntese é assim aumentada, uma vez que a atividade do catalisador que converte o gás de síntese continua no sentido de um estado estacionário. A pressão parcial do gás de síntese pode ser aumentada em inúmeros estágios, mas pelo menos de uma maneira em que sua pressão parcial seja mantida próxima, preferivelmente abaixo, da pressão parcial esperada do gás de síntese no reator para conversão catalítica no estado estacionário.

A pressão parcial inicial de gás de síntese em um reator de conversão pode se qualquer quantidade adequada menor que a pressão parcial em estado estacionário de gás de síntese que se adapta a outras condições de início de operação, ou as condições e/ou produtos do reator sendo fornecidas por tal reator. A pressão parcial inicial do gás de síntese em um reator de conversão é preferivelmente 30-80 % da pressão parcial em estado estacionário do gás de síntese, mais preferivelmente 40-60 %.

Em geral, a pressão parcial inicial do gás de síntese que entra no(s) reator(s) de conversão durante o período de início de operação é na faixa de 20-70 % da pressão do reator total, preferivelmente 30-60 %.

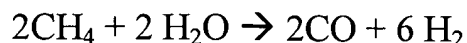
A vazão real de gás de síntese que entra no reator de síntese

preferivelmente não altera, ou não altera significativamente, durante este período inicial, mas sua pressão parcial será tal como para simular ao máximo possível o rendimento espaço-tempo no estado normal ou de equilíbrio. Assim, a razão da corrente de reciclo/gás de síntese que entra no reator de conversão durante o início de operação é preferivelmente controlada de maneira tal que o rendimento espaço-tempo de um reator de conversão durante a fase inicial ou de início de operação seja mantido no mesmo valor que durante operação em estado estacionário. Rendimento espaço-tempo expressa o rendimento como um peso de hidrocarbonetos C1+ produzidos por volume de reator por hora.

No método de acordo com a invenção, uma corrente de hidrogênio é misturada com a corrente de reciclo durante o início de operação. A mistura de hidrogênio fornece variações mínimas da razão molar H_2/CO da corrente de alimentação que entra no(s) reator(s) de conversão. Preferivelmente, a corrente de hidrogênio é misturada em uma quantidade tal que a razão molar H_2/CO na corrente de alimentação para a etapa de conversão de gás de síntese (ii) seja mantida substancialmente constante, isto é geralmente em 5 %, preferivelmente em 2 %, durante o início de operação. Preferivelmente, a razão molar H_2/CO na corrente de alimentação durante o início de operação é mantida no mesmo valor que durante operação em estado estacionário. Depois do início da operação, a quantidade de corrente de hidrogênio misturada com a corrente de reciclo é preferivelmente reduzida a zero.

A corrente de hidrogênio pode ser hidrogênio puro, isto é com > 99 % de pureza e sem monóxido de carbono. Alternativamente a corrente de hidrogênio pode somente precisar ser suficientemente pura para fornecer o efeito pretendido da invenção. Fontes de hidrogênio parcial, substancialmente ou completamente puro são conhecidas na tecnologia. Uma fonte particularmente adequada é Reforma de Corrente de Metano (SMR), que

fornece uma corrente de hidrogênio com uma alta razão H_2/CO por meio da reação:



O metano na reação anterior pode ser fornecido a partir de gás natural, por exemplo, o mesmo gás natural que é usado para formar o gás de síntese. Embora a reação anterior dê uma razão molar H_2/CO teórica de 3, de fato reações secundárias, tal como a reação de deslocamento de água-gás entre monóxido de carbono e água, aumentam o teor de hidrogênio e assim aumentam a razão molar H_2/CO .

Preferivelmente, onde uma corrente de produto SMR é usada, ela é usada diretamente como a corrente de hidrogênio, sem nenhum tratamento adicional, por exemplo, purificação. Opcionalmente, algum CO em qualquer processo de fabricação de hidrogênio, tal como SMR, pode ser removido.

Em uma modalidade da presente invenção, a corrente de hidrogênio tem uma razão molar H_2/CO maior que 3, preferivelmente na faixa de 4 a 8, mais preferivelmente 5 a 7.

Preferivelmente, a pressão em um reator de conversão é completa ou substancialmente constante, isto é, geralmente 5 %, preferivelmente em 2 %, durante o período de início de operação ou inicial, até que a atividade do catalisador no reator de conversão tenha alcançado um estado estacionário de conversão do gás de síntese.

O termo “estado estacionário” da forma aqui usada é um termo bem conhecido na tecnologia, e diz respeito a um valor ou posição constante ou regular, relativo ao material envolvido durante um período de tempo. Variações menores em todas as reações químicas são comuns mesmo para um processo em estado estacionário, mas um processo em estado estacionário é bem conhecido na tecnologia em que a produção ou resultado esperado é relativamente previsível ao longo do tempo. Tais condições podem ou não

também ser ideais, ou fornecer resultados ideais.

Uma outra definição de “estado estacionário” diz respeito às condições globais e individuais, incluindo pressões e temperaturas, do planejamento do equipamento de síntese de hidrocarboneto. Tais condições são condições fundamentais ajustadas para o equipamento, e sua seleção pode ser reconhecida pelo versado na tecnologia.

O termo “estado estacionário” é similarmente aqui usado com relação à pressão e temperatura e atividade do catalisador. Em um reator de conversão, pressão é normalmente relacionada à do topo do reator.

Com relação à atividade do catalisador, catalisador novo ou regenerado quando primeiramente usado pode ter até 70 % ou mais atividade da atividade esperada ou planejada ou em estado estacionário. Esta atividade elevada naturalmente reduz, uma vez que o catalisador é usado a partir do início de operação. Assim, a atividade inicial do catalisador pode ser na faixa de 120-170 %, preferivelmente na faixa de 135-140 %, da atividade do catalisador em estado estacionário.

Assim, a presente invenção se estende até fornecer um método para iniciar reatores novos, ou iniciar reatores reativados, ou iniciar reatores novos ou reativados ao lado de reatores de corrida existentes (oscilação). Em circunstâncias de oscilação, uma corrente de reciclo pode ser imediatamente disponível, e uma fonte de hidrogênio para a corrente de hidrogênio também pode ser imediatamente disponível de um processo conectado ou associado ao equipamento de síntese de hidrocarboneto geral.

A presente invenção é particularmente adequada para processos integrados. Um outro produto usual da reação de Fischer-Tropsch é o fornecimento de vapor, e um efeito adicional da presente invenção é fornecer vapor em tempo mínimo de qualidade suficiente para uso em outras partes do processo, ou processos subsidiários ou outros conectados, unidades ou equipamentos, tal como uma unidade de separação de ar (ASU). Um ASU

como este pode, por exemplo, ser usado para fornecer ar enriquecido com oxigênio ou oxigênio substancialmente puro para a oxidação parcial de uma matéria-prima hidrocarbonácea de maneira a fornecer gás de síntese (etapa (i) do processo para produzir hidrocarbonetos). ASUs são freqüentemente
5 impulsioneados por turbinas movidas a vapor, que geralmente requerem vapor de qualidade suficiente, geralmente pressão, como uma fonte de força.

Preferivelmente, a temperatura inicial para a conversão catalítica do gás de síntese, isto é a temperatura no início de operação, é completa ou substancialmente a mesma que a temperatura proposta pelo
10 equipamento, ou em estado estacionário. Em condições de uma alta pressão do reator total no início da operação, por exemplo, 45 bar (absoluta) ou maior, pode ser vantajoso iniciar o método com uma temperatura inicial que é menor que a temperatura proposta pelo equipamento ou em estado estacionário de maneira a evitar sobreconversão. A temperatura pode então ser ajustada para a
15 temperatura no estado estacionário assim que a atividade do catalisador diminuir para um nível tal que sobreconversão não ocorra na pressão do reator total e pressão parcial de gás de síntese predominante. Se uma menor temperatura inicial for usada em qualquer um dos reatores de conversão, a temperatura inicial pode ser na faixa de $>0-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ menor que a temperatura no
20 estado estacionário, preferivelmente $5-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ menor.

Preferivelmente, o regime de temperatura usado em cada reator de conversão ao qual o método da presente invenção se aplica é completa ou substancialmente o mesmo ou similar. Também preferivelmente,
25 todo e qualquer reator de conversão para o qual a invenção se aplica tem o mesmo rendimento espaço-tempo (STY).

Onde a conversão catalítica de gás de síntese na etapa (ii) fornece vapor, a presente invenção inclui o fornecimento de usar o vapor obtido na etapa (ii)) para gerar energia no fornecimento do gás de síntese para a etapa (i), uma vez que a temperatura é aproximadamente a mesma ou acima

da temperatura no estado estacionário.

A presente invenção fornece o uso de uma corrente de hidrogênio para influenciar a razão molar H_2/CO em uma corrente de alimentação em um reator de Fischer-Tropsch. Da forma mencionada anteriormente, o hidrogênio pode não ser hidrogênio puro, e pode ser fornecido por vários processos, tal como o processo SMR descrito anteriormente. De fato, o uso de processo SMR fornece um benefício adicional para a presente invenção. Ele fornece um processo integrado para produção de gás de síntese e conversão de matérias-primas carbonáceas a produtos hidrocarbonáceos (incluindo, por exemplo, parafinas leves e pesadas, metanol e similares). Uma das vantagens de um processo integrado como este é a capacidade de ajudar no equilíbrio das necessidades/saídas de energia de várias etapas de um sistema global de equipamento de Fischer-Tropsch, e assim melhorar a eficiência global (em termos de eficiência de carbono e eficiência térmica) do processo de Fischer-Tropsch como um todo.

O método da presente invenção é usado para processos que envolvem mais que um reator de conversão de hidrocarboneto, preferivelmente 2 a 10 reatores. Tais reatores podem estar em um arranjo ou sistema com um ou mais outros reatores de conversão.

No método da presente invenção, pelo menos o(s) reator(s) de conversão ao(s) qual(s) a invenção se aplica é preferivelmente conectado, tanto em paralelo, em série quanto ambos.

Na presente invenção, o método de usar uma menor pressão inicial de gás de síntese em um reator é preferivelmente usado em todos os reatores de conversão para o qual a invenção se aplica. O método pode ser aplicado a cada reator de conversão de uma maneira simultânea. Este arranjo pode ser adequado onde o catalisador no(s) reator(s) de conversão é pré-ativado, e não requer ativação *in situ*.

Em uma outra modalidade da presente invenção, cada reator

de conversão para o qual a invenção se aplica é iniciado em um tempo diferente. De uma maneira, o método é desta forma aplicado seqüencialmente a cada reator de conversão relevante. Este arranjo pode ser adequado onde cada reator de conversão se submete a ativação de catalisador *in situ*. Este

5 arranjo é particularmente adequado onde fontes são somente capazes ou somente adequadas para fornecer ativação de catalisador de um ou dois reatores de conversão em um tempo.

Geralmente, um reator de conversão leva inúmeras semanas desde seu início de operação antes de alcançar um estado estacionário. Tal

10 período pode ser na faixa de 1-8 semanas ou mais, mais normalmente 2-5 semanas. Onde o arranjo é para aplicar o método a presente invenção a inúmeros reatores de conversão seqüencialmente, então haverá períodos de tempo cumulativos antes de todos os reatores de conversão terem alcançado um estado estacionário, de maneira tal que menor pressão do gás de síntese

15 possa ser então aumentada em todos os reatores de conversão para a pressão total do estado estacionário.

A presente invenção pode envolver um processo de conversão de múltiplos estágios que pode envolver dois, três ou mais estágios de conversão, preferivelmente dois. Cada estágio compreende pelo menos dois

20 reatores paralelos de conversão. Geralmente, o nível de conversão de CO para cada estágio de um processo de múltiplos estágios da presente invenção é aproximadamente o mesmo.

Em um processo de múltiplos estágios, uma corrente de hidrogênio pode ser adicionada a uma corrente de reciclo para um, mais que

25 um, ou cada estágio, influenciar na razão molar H_2/CO no singás de entrada para o(s) estágio(s) relevante(s). O tipo e quantidade de corrente de hidrogênio para cada estágio relevante podem ser os mesmos ou diferente do tipo e quantidade de corrente de hidrogênio(s) para cada outro estágio.

Preferivelmente, a conversão de CO por estágio para cada

estágio de um processo de conversão de múltiplos estágios é na faixa de 70-95 %, e mais preferivelmente cerca de 80-95 %.

Na presente invenção, um ou mais dos reatores de conversão envolvidos no método da presente invenção têm um sistema ou arranjo de reciclo de produto de gás, mais preferivelmente os reatores de conversão têm um reciclo de gás comum. Com um reciclo comum, preferivelmente todos os reatores de conversão ao qual o método se aplica operam na mesma pressão do reator total. Em um processo de múltiplos estágios, todos os reatores de conversão em um estágio preferível têm um sistema de reciclo comum. Mais preferivelmente, cada estágio tem um sistema de reciclo comum.

Da forma mencionada anteriormente, o processo ao qual a presente invenção de início de operação se aplica pode envolver inúmeros reatores de conversão. Em uma modalidade, o processo para produzir hidrocarbonetos convertendo cataliticamente gás de síntese pode ser usado em pelo menos três, preferivelmente 4 a 15, mais preferivelmente 6 a 10 reatores de conversão, e não todos dos reatores de conversão, opcionalmente entre 25-75 % dos reatores, preferivelmente entre 40-60 % dos reatores, uso do método para iniciar da presente invenção. Em tal uma situação, o processo para produzir hidrocarbonetos em pelo menos um dos reatores de conversão remanescentes da etapa (ii) já pode ser operando de maneira tal que o método da presente invenção seja operado com um ou mais reatores que convertem cataliticamente adicionais.

Na etapa (i) do processo de produzir hidrocarbonetos, gás de síntese é fornecido. O gás de síntese pode ser fornecido por qualquer meio, processo ou arranjo adequado. Isto inclui oxidação e/ou reforma parcial de uma matéria-prima hidrocarbonácea da forma conhecida na tecnologia. A matéria-prima hidrocarbonácea pode ser uma matéria-prima gasosa ou sólida. Matérias-primas sólidas adequadas são, por exemplo, carvão e biomassa, preferivelmente biomassa lignocelulósica. Matérias-primas gasosas adequadas

são conhecidas na tecnologia e incluem gás natural, gás associado, metano ou uma mistura de hidrocarbonetos C_1 - C_4 . A oxidação parcial de matérias-primas gasosas, produzindo misturas especialmente de monóxido de carbono e hidrogênio, pode acontecer de acordo com vários processos estabelecidos.

- 5 Estes processos incluem o processo de gasificação de concha. Uma pesquisa abrangente deste processo pode ser encontrada no Oil and Gas Journal, 6 de setembro de 1971, pp 86-90.

10 A razão molar H_2/CO do gás de síntese que é fornecida na etapa (i) é adequadamente entre 1,5 e 2,3, preferivelmente entre 1,8 e 2,1. A razão molar H_2/CO de gás de síntese produzido por meio de oxidação ou reforma parcial pode ser ajustada antes de considerar as correntes de reciclagem e hidrogênio, por exemplo introduzindo dióxido de carbono e/ou vapor no processo de oxidação parcial ou misturando hidrogênio adicional com o gás de síntese produzido.

- 15 Se o gás de síntese for fornecido por oxidação parcial de uma matéria-prima hidrocarbonácea, um gás contendo oxigênio molecular é necessário para a oxidação parcial da matéria-prima. Este gás contendo oxigênio molecular pode ser ar, ar enriquecido com oxigênio, ou ar substancialmente puro. Produção de oxigênio ou ar enriquecido com oxigênio
20 tipicamente envolve compressão de ar e separação de ar, normalmente por meio de técnicas criogênicas, mas um processo a base de membrana também pode ser usado, por exemplo, o processo da forma descrita em WO 93/06041. Uma turbina normalmente fornece a força para conduzir pelo menos um compressor ou separador de ar da unidade de compressão/separação de ar. Se
25 necessário, uma unidade de compressão adicional pode ser usada entre o processo de separação de ar e o fornecimento de gás de síntese (etapa (i)). A turbina e/ou a unidade de compressão adicional opcional são preferivelmente conduzidas pelo vapor gerado na etapa (ii).

Se desejado, (pequenas) quantidades adicionais de hidrogênio

podem ser preparadas por reforma de metano a vapor, preferivelmente em combinação com a reação de deslocamento de água. Qualquer monóxido de carbono e dióxido de carbono produzido juntamente com o hidrogênio pode ser usado na reação de síntese de hidrocarboneto ou reutilizado para aumentar a eficiência do carbono. Produção adicional de hidrogênio pode ser uma opção.

O processo de conversão de gás de síntese catalítico em estado estacionário pode ser realizado em condições de síntese convencional conhecidas na tecnologia. Tipicamente, a conversão catalítica pode ser efetuada a uma temperatura na faixa de 100 a 600 °C, preferivelmente de 150 a 350 °C, mais preferivelmente de 180 a 270 °C. Pressões de reator totais típicas para os processos de conversão catalítica são na faixa de 1 a 200 bar absoluta, mais preferivelmente de 10 a 100 bar absoluta, ainda mais preferível de 20 a 70 bar absoluta.

Catalisadores usados na etapa (ii) do processo para produzir hidrocarbonetos são conhecidos na tecnologia e são normalmente referidos como catalisadores de Fischer-Tropsch. Catalisadores para uso no processo de síntese de hidrocarboneto de Fischer-Tropsch freqüentemente compreendem, como o componente cataliticamente ativo, um metal do grupo VIII da versão anterior da IUPAC dos elementos da tabela periódica tal como descrito na 68a edição do Handbook of Chemistry and Physics (CPC Press). Metais cataliticamente ativos particulares incluem rutênio, ferro, cobalto e níquel. Cobalto é um metal cataliticamente ativo preferido.

Depende do catalisador e das condições de processo usadas em uma reação de Fischer-Tropsch cujos produtos hidrocarboneto são obtidos. Preferivelmente, um catalisador de Fischer-Tropsch é usado, que produz quantidades substanciais de parafinas, mais preferivelmente parafinas substancialmente não ramificadas. Um catalisador mais adequado para este propósito é um catalisador de Fischer-Tropsch contendo cobalto.

Os hidrocarbonetos produzidos no processo mencionado na presente descrição são adequadamente hidrocarbonetos C_{3-200} , mais adequadamente hidrocarbonetos C_{4-150} , especialmente hidrocarbonetos C_{5-100} , ou misturas destes.

5 Estes hidrocarbonetos ou misturas destes são líquidos ou sólidos em temperaturas entre 5 e 30 °C (1 bar), especialmente em cerca de 20 °C (1 bar), e normalmente são de natureza parafínica, enquanto que até 30 % em peso, preferivelmente até 15 % em peso, tanto de olefinas quanto de compostos oxigenados podem estar presentes. Tipicamente, principalmente
10 (pelo menos 70 % em peso, preferivelmente 90 % em peso) de hidrocarbonetos C_5+ são formados.

Uma parte dos hidrocarbonetos produzidos na etapa (ii) pode ferver acima da faixa do ponto de ebulição dos assim denominados destilados intermediários. Os hidrocarbonetos parafínicos de maior faixa de ebulição, se
15 presentes, podem ser isolados e submetidos a uma etapa de hidrocraqueamento catalítico, que é conhecida *per se* na tecnologia, para produzir os destilados intermediários desejados.

Desta forma, o processo de síntese de hidrocarboneto ao qual o método de início de operação de acordo com a invenção é aplicado
20 preferivelmente compreende adicionalmente a etapa de:

(iv) hidrocraquear cataliticamente hidrocarbonetos parafínicos de maior faixa de ebulição produzidos na etapa (ii).

O hidrocraqueamento catalítico é realizado colocando os hidrocarbonetos parafínicos em temperatura e pressão elevadas e na presença
25 de hidrogênio em contato com um catalisador contendo um ou mais metais com atividade de hidrogenação, e suportados em um veículo com acidez ajustada. Catalisadores de hidrocraqueamento adequados são conhecidos na tecnologia e incluem catalisadores compreendendo metais seleccionados dos grupos VIB e VIII dos (mesmos) elementos da tabela periódica.

Preferivelmente, os catalisadores de hidrocrackeamento contêm um ou mais metais nobres do grupo VIII. Metais nobres preferidos são platina, paládio, ródio, rutênio, irídio e ósmio. Catalisadores mais preferidos para uso no estágio de hidrocrackeamento são os que compreendem platina. A quantidade de metal cataliticamente ativo presente no catalisador de hidrocrackeamento pode variar em amplos limites e é tipicamente na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 5 partes em peso por 100 partes em peso do material veículo.

Condições adequadas para o hidrocrackeamento catalítico são conhecidas na tecnologia. Tipicamente, o hidrocrackeamento é efetuado a uma temperatura na faixa de cerca de 175 a 400 °C. Pressões parciais de hidrogênio típicas aplicadas no processo de hidrocrackeamento são na faixa de 10 a 250 bar.

O processo de síntese de hidrocarboneto pode ser operado em um modo de passagem única (“passagem uma vez”) ou em um modo de reciclagem. Conforme mencionado anteriormente, o processo pode ser realizado em um ou mais reatores, tanto em paralelo quanto em série. Reatores de leito de lama, reatores de leito multifase agitado e reatores de leito fixo podem ser usados, o reator de leito fixo sendo a opção preferida, embora o método da presente invenção também seja particularmente adequado para um equipamento de Fischer-Tropsch usando um ou mais reatores de leito de lama, uma vez que é importante em reatores de leito de lama minimizar distúrbios e variações na pressão usada em tais reatores.

Qualquer porcentagem mencionada nesta descrição é calculada com base no peso ou volume total da composição, a menos que indicado de forma diferente. Quando não mencionado, porcentagens são consideradas porcentagem em peso. Pressões são indicadas em bar absoluta, a menos que indicado de forma diferente.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para iniciar um processo em estado estacionário para produzir hidrocarbonetos a partir de gás de síntese, os hidrocarbonetos sendo hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(i) fornecer o gás de síntese;

(ii) converter cataliticamente o gás de síntese em um ou mais reatores de conversão a uma temperatura e uma pressão elevadas para obter os hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos; e

(iii) usar pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos gasosos produzidos para a etapa (ii) como uma corrente de reciclo a ser reintroduzida no(s) reator(s) de conversão da etapa (ii);

o método compreendendo misturar uma corrente de hidrogênio com a corrente de reciclo da etapa (iii) antes de sua reintrodução no(s) reator(s) de conversão da etapa (ii), em que à medida que a atividade do catalisador que converte o gás de síntese continua no sentido de um estado estacionário, a quantidade de corrente de reciclo é reduzida.

2. Método de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a corrente de reciclo compreende material inerte em um quantidade na faixa de 10 a 70 % em volume preferivelmente de 20 a 60 % em volume.

3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a pressão parcial inicial do gás de síntese que entra no(s) reator(s) de conversão é na faixa de 20 a 70 %, preferivelmente de 30 a 60 % da pressão do reator total.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a corrente de hidrogênio tem uma

razão molar H_2/CO maior que 3, preferivelmente na faixa de 4 a 8, mais preferivelmente de 5 a 7.

5 5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a corrente de hidrogênio é fornecida por um processo de reforma de metano a vapor.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o vapor de hidrogênio é hidrogênio puro.

10 7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a etapa (ii) é realizada em pelo menos dois reatores de conversão, preferivelmente 2 a 10 reatores.

15 8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a etapa (ii) é realizada em pelo menos 3 reatores de conversão, preferivelmente 4 a 15 reatores, mais preferivelmente 6 a 10 reatores, em que o método para iniciar com uma mistura de hidrogênio e uma corrente de reciclo é usado em pelo menos um, mas não em todos os reatores de conversão, preferivelmente entre 25-75 % dos reatores, mais preferivelmente entre 40-60 % dos reatores.

20 9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que um ou mais dos reatores de conversão remanescentes já estão convertendo cataliticamente gás de síntese.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 9, caracterizado pelo fato de que a corrente de reciclo é usada em mais que um dos reatores de conversão.

25 11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 10, caracterizado pelo fato de que todos os reatores de conversão têm um sistema de reciclo comum.

12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o processo para a produção de

produtos de hidrocarboneto é um processo de múltiplos estágios que envolve 2 a 4 estágios, preferivelmente 2 estágios.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que todos os reatores de conversão de cada estágio têm um sistema de reciclo comum.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que qualquer vapor obtido na etapa (ii) é usado para gerar energia no fornecimento do gás de síntese para a etapa (i).

15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o processo compreende adicionalmente a etapa de:

(iv) hidrocraquear cataliticamente hidrocarbonetos parafínicos de maior faixa de ebulição produzidos na etapa (ii).

16. Processo para produzir hidrocarbonetos a partir de uma alimentação hidrocarbonácea, os hidrocarbonetos sendo normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos, caracterizado pelo fato de que o processo inclui um método como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 15.

17. Hidrocarbonetos, caracterizados pelo fato de que são fornecidos a qualquer hora por um processo como definido na reivindicação 16.

RESUMO

“MÉTODO PARA INICIAR UM PROCESSO EM ESTADO ESTACIONÁRIO E PROCESSO PARA PRODUZIR HIDROCARBONETOS A PARTIR DE GÁS DE SÍNTESE”

5 A presente invenção fornece um Método para iniciar um processo em estado estacionário para produzir hidrocarbonetos a partir de gás de síntese, os hidrocarbonetos sendo hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos, cujo método compreende as etapas de: (i) fornecer o gás de síntese; (ii) converter
10 cataliticamente o gás de síntese em um ou mais reatores de conversão a uma temperatura elevada e uma pressão para obter os hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos; e (iii) usar, pelo menos, uma porção dos hidrocarbonetos gasosos produzidos pela etapa (ii) como uma corrente de
15 reciclo para ser reintroduzida no(s) reator(s) de conversão da etapa (ii), em que, à medida que a atividade do catalisador que converte o gás de síntese continua no sentido de um estado estacionário, a quantidade de corrente de reciclo é reduzida.

A requerente apresenta novas vias das páginas 1 e 6 do relatório descritivo e também da página 3 das reivindicações para conformar o pedido com o Relatório Preliminar Internacional sobre Patenteabilidade.

“MÉTODO PARA INICIAR UM PROCESSO EM ESTADO ESTACIONÁRIO E PROCESSO PARA PRODUZIR HIDROCARBONETOS A PARTIR DE GÁS DE SÍNTESE”

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção fornece um método para iniciar um processo catalítico para produzir hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos a partir de gás de síntese, geralmente fornecidos a partir de uma alimentação hidrocarbonácea, por exemplo, um processo de Fischer-Tropsch. Em
10 particular a presente invenção fornece um método para iniciar um processo integrado, de baixo custo para a produção de hidrocarbonetos, especialmente normalmente hidrocarbonetos líquidos, a partir de gás natural ou gás associado, em particular em locais remotos bem como em plataformas em alto mar. A presente invenção adicionalmente fornece um processo para produzir
15 hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos a partir de gás de síntese usando um método aqui descrito.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

20 Sabe-se que muitos documentos descrevem processos para a conversão catalítica de matérias-primas hidrocarbonáceas (gasosas), especialmente metano, gás natural e/ou gás associado a produtos líquidos, especialmente metanol e hidrocarbonetos líquidos, particularmente hidrocarbonetos parafínicos. Com relação a isto, freqüentemente faz-se referência a localizações remotas e/ou localizações em alto mar, onde não é
25 possível nenhum uso direto do gás. Transporte do gás, por exemplo, por meio de uma tubulação, ou na forma de gás natural liquefeito, não é sempre prática. Isto é válido ainda mais no caso de taxas e/ou áreas de produção de gás relativamente pequenas. Reinjeção de gás aumentará o custo da produção de óleo, e pode, no caso de gás associado, resultar em efeitos indesejados na

catalisador. Assim, vapor de alta qualidade é produzido e o período durante o qual ele ainda não é produzido é minimizado. Além disso, uma temperatura relativamente alta tem um efeito positivo na prevenção de condensação de água no reator.

5 Usando uma menor pressão parcial inicial de gás de síntese no reator de conversão, também haverá uma menor pressão parcial de água.

 O uso de uma corrente de reciclo da etapa (ii) para a adição de material inerte para a corrente de alimentação é particularmente vantajosa em uma situação em que um reator é iniciado ao lado de um ou mais reatores que
10 já estão na corrente, uma vez que tal corrente de reciclo está então imediatamente disponível.

 Entretanto, a introdução de uma quantidade variada de material inerte de volta na etapa (ii) pode afetar a razão molar hidrogênio para monóxido de carbono (H_2/CO) na corrente de
15 alimentação que entra no(s) reator(s) de conversão. Assim, a presente invenção fornece um método que a razão molar H_2/CO na corrente de alimentação pode ser ajustada misturando uma corrente de hidrogênio com a corrente de reciclo.

 A presente invenção também fornece um processo para
20 produzir hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos a partir de gás de síntese usando um método aqui descrito.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

 No método de acordo com a invenção, um processo em estado
25 estacionário de síntese de hidrocarboneto é iniciado fornecendo gás de síntese e uma corrente de reciclo misturada com uma corrente de hidrogênio para um reator para converter cataliticamente o gás de síntese. Uma vez que a atividade do catalisador que converte o gás de síntese continua no sentido de um estado estacionário, a quantidade de corrente de reciclo é reduzida.

produtos de hidrocarboneto é um processo de múltiplos estágios que envolve 2 a 4 estágios, preferivelmente 2 estágios.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que todos os reatores de conversão de cada estágio têm um sistema de reciclo comum.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que qualquer vapor obtido na etapa (ii) é usado para gerar energia no fornecimento do gás de síntese para a etapa (i).

15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o processo compreende adicionalmente a etapa de:

(iv) hidrocraquear cataliticamente hidrocarbonetos parafinicos de maior faixa de ebulição produzidos na etapa (ii).

16. Processo para produzir hidrocarbonetos a partir de um gás de síntese, os hidrocarbonetos sendo normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos, caracterizado pelo fato de que o processo inclui um método como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 15.