



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

(11) PI 0619587-3 B1

(22) Data do Depósito: 06/12/2006

(45) Data de Concessão: 24/05/2016
(RPI 2368)



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

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

(52) CPC: C07C 1/04; C10G 2/32; C10G 2300/1022; C10G 2300/4081

(30) Prioridade Unionista: 09/12/2005 EP 05111870.1

(73) Titular(es): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

(72) Inventor(es): ROBERT MARTIJN VAN HARDEVELD, HANS MICHIEL HUISMAN, LIP PIANG KUEH, THOMAS JORIS REMANS

“MÉTODO PARA INICIAR UM PROCESSO EM ESTADO
ESTACIONÁRIO PARA PRODUZIR HIDROCARBONETOS A PARTIR
DE GÁS DE SÍNTESE, E, PROCESSO PARA PRODUZIR
HIDROCARBONETOS A PARTIR DE UMA ALIMENTAÇÃO
5 HIDROCARBONÁCEA”

CAMPO DA INVENÇÃO

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

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

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
25 hidrocarbonetos parafínicos. Com relação a isto, freqüentemente faz-se
referência a localizações remotas e/ou localizações em alto mar, onde não é
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 conversão de matérias-primas hidrocarbonácea 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 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 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 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 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 ou 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. Na tecnologia anterior, o início de operação de um reator de Fischer-Tropsch é tipicamente realizado a uma temperatura e/ou pressão mais baixas que a temperatura e/ou pressão em estado estacionário de tal reator de maneira a prevenir sobreconversão e seus efeitos indesejados.

Em US 2.904.576, por exemplo, é descrito um procedimento de início de operação para um processo para síntese de hidrocarboneto a partir de gás de síntese usando um catalisador de ferro fluidizado. A atividade inicial do catalisador é modificada colocando o catalisador em contato com gás de síntese em uma pressão relativamente baixa, isto é, não acima de 5 atmosferas, e uma velocidade espacial baixa. A pressão e velocidade espacial são gradualmente aumentadas, uma vez que a atividade do catalisador diminui até que uma pressão e velocidade espacial para efetuar a reação de síntese de hidrocarboneto sejam alcançadas.

Em WO 2005/026292 e WO 2005/026293, 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 mantido a uma temperatura que varia de 150 a 220°C e uma pressão que varia de 1 a 10 bar e é continuamente alimentado com gás inerte para prevenir sedimentação do catalisador. Durante uma fase de condicionamento, 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.

Uma menor temperatura de reação durante o início de operação desvantajosamente reduz a qualidade, em particular a pressão, do vapor produzido no sistema de água fria do reator de síntese de hidrocarboneto durante o início de operação. Vapor de baixa qualidade não pode ser usado para auxiliar no fornecimento tanto de energia quanto força do início de operação para uma ou mais outras reações ou processos, ou como material de alimentação para o mesmo, ou ambos. Desta forma, deseja-se minimizar o período de tempo para o início de operação de um reator de conversão catalítica antes de ele estar a uma temperatura adequada para a produção de vapor de qualidade suficiente que é usado em outras partes do processo, ou outros equipamentos ou unidades (preferivelmente integral) envolvidos no processo.

Uma menor pressão durante o início de operação é uma desvantagem em um processo em linha de vários reatores de síntese de hidrocarboneto, paralelos ou em série, conectados a um sistema de reciclo comum. Se for desejado iniciar a operação de um ou mais dos reatores considerando que os outros reatores operam em condições em estado estacionário, não é desejável iniciar a operação em condições de pressão

reduzida.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Observou-se que um método de início de operação inédito supera as desvantagens mencionadas anteriormente.

5 Desta maneira, a presente invenção fornece um método para iniciar um processo em estado estacionário para produzir hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos a partir de gás de síntese, em que o processo compreende as etapas de:

10 (i) fornecer o gás de síntese; e
 (ii) converter cataliticamente o gás de síntese a uma temperatura elevada e um estado estacionário pressão do reator total para obter os hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos;

15 o método compreendendo misturar o gás de síntese da etapa (i) com um ou mais gases inertes para formar uma corrente de mistura antes de converter cataliticamente o gás de síntese na etapa (ii) na pressão do reator total no estado estacionário e em que, uma vez que a atividade do catalisador que converte o gás de síntese continua no sentido de um estado estacionário, a
20 quantidade de gás(s) inerte(s) na corrente de mistura é reduzida.

 No método de acordo com a invenção, a pressão do reator total no reator de conversão é mantida completa ou substancialmente constante (isto é geralmente 5 %, preferivelmente em 2 %) durante o início de operação ou período inicial, isto é o período até que a atividade do catalisador no reator
25 de conversão tenha alcançado um estado estacionário. A pressão do reator total durante o início de operação período é completa ou substancialmente a mesma (isto é em 5 %, preferivelmente em 2 %) uma vez que a pressão do reator total no estado estacionário, isto é a pressão do reator total na qual o processo é operado depois do período de início da operação.

Com a adição de um ou mais gases inertes, o gás de síntese pressão tem apenas uma pressão parcial na corrente de mistura que é cataliticamente convertida no método de início de operação. 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 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.

Uma vantagem adicional do método de início de operação de acordo com a invenção é que o início de operação é realizado na mesma pressão do reator total como a pressão do reator total no estado estacionário. Isto significa que este método de início de operação pode vantajosamente ser usado em um processo em linha de vários reatores de síntese de hidrocarboneto, paralelos ou em série, que são conectados a um sistema de reciclo comum. Início de operação de um ou mais reatores em tal alinhamento, considerando que os outros reatores operam em condições em estado estacionário, é possível com o método de início de operação de acordo com a invenção.

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

A presente invenção também fornece um processo para

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

5 No método de acordo com a invenção, um processo de síntese de hidrocarboneto em estado estacionário é iniciado misturando gás de síntese que é fornecido na etapa (i) do processo com um ou mais gases inertes para formar uma corrente de mistura. A corrente de mistura é então colocada em contato com um catalisador de síntese de hidrocarboneto para conversão do
10 gás de síntese na etapa (ii) do processo na pressão do reator total no estado estacionário. Como, durante o início de operação, a atividade do catalisador que converte o gás de síntese continua no sentido de um estado estacionário, isto é a atividade diminui, a quantidade de gás(s) inerte(s) na corrente de mistura é reduzida.

15 Assim, no método de acordo com a invenção, a menor pressão parcial inicial do gás de síntese é aumentada uma vez que o processo para produzir hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos continua no sentido de um estado estacionário. Isto é alcançado pela redução da quantidade de gás(s) inerte(s)
20 na corrente de mistura, cuja redução é preferivelmente para zero, tanto aumentadamente, continuamente quanto uma combinação das duas.

 Uma vez que a atividade do catalisador diminui no início da operação ou período inicial com relação a uma atividade em estado estacionário, a pressão parcial do gás de síntese pode ser aumentada em
25 inúmeros estágios, mas pelo menos de uma maneira em que sua pressão parcial seja mantida próxima, preferivelmente abaixo, da pressão de gás de síntese esperada no reator para conversão catalítica no estado estacionário.

 No método de acordo com a invenção, a etapa de síntese de

hidrocarboneto catalítica durante o início de operação é realizada no mesmo reator de conversão que a etapa de síntese de hidrocarboneto catalítico em estado estacionário.

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 à medida em que o catalisador é usado a partir do início de operação. Assim, a atividade inicial do catalisador pode ser na faixa de 120-1.700, preferivelmente na faixa de 135-140 %, da atividade do catalisador em estado estacionário.

A pressão parcial do gás de síntese inicial no reator de conversão pode ser qualquer pressão adequada menor que a pressão do reator total que satisfaz outras condições de início de operação, ou as condições e/ou

produtos do reator sendo fornecidas pelo tal reator. A pressão parcial inicial do gás de síntese em um reator de conversão pode ser 20-70% menor que a pressão do reator total no estado estacionário usual, preferivelmente 30-60 % menor.

5 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 no estado estacionário. Assim, a pressão parcial do gás de síntese que entra no reator de conversão durante o início de operação é preferivelmente controlada de
10 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
15 volume de reator por hora.

 A quantidade de gás(s) inerte(s) na corrente de mistura durante o início de operação pode ser na faixa de >0-99 %, preferivelmente 20-80 %, mais preferivelmente 30-70 %, e ainda mais preferivelmente 40-60 %, da combinação do(s) gás(s) inerte(s) e o gás de síntese da etapa (i).

20 Um ou mais gases inertes podem ser um ou mais selecionados do grupo que compreende: metano, nitrogênio, etano, propano, dióxido de carbono, gás de exaustão do processo para produzir hidrocarbonetos ou gás de conversão pós reator da etapa (ii), preferivelmente selecionados do grupo que compreende metano, gás de exaustão e gás de conversão pós reator.

25 O termo “gás inerte” da forma aqui usada pode ser 100 % inerte em si para um processo ou reação de Fischer-Tropsch. O termo também cobre uma corrente de gás contendo um ou mais gases inertes como estes. Exemplos de tais correntes são gás de exaustão do processo para produzir hidrocarbonetos ou gás de conversão pós reator da etapa (ii), cujas correntes

de gás podem incluir um ou mais gases que são inertes para um processo de Fischer-Tropsch.

O método da presente invenção é particularmente adequado para processos que envolvem mais que um reator de conversão de hidrocarboneto, opcionalmente 2-10 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/são preferivelmente conectado(s), 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 modalidade preferida 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 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 ele alcançar um estado estacionário. Tal 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 possa ser então aumentada em todos os reatores de conversão para a pressão do reator total no estado estacionário.

Na presente invenção, um ou mais dos reatores de conversão
5 envolvidos no método da presente invenção podem ter um sistema ou arranjo de reciclo de produto de gás, mais preferivelmente os reatores de conversão têm uma reciclagem de gás comum. Com um reciclo comum, preferivelmente todos os reatores de conversão ao qual o método se aplica têm a mesma pressão do reator total.

10 Uma vez que o método de acordo com a invenção a pressão do reator total durante o início de operação é essencialmente a mesma que durante a operação em estado estacionário, gás pode ser reutilizado durante o início de operação por meio de tal reciclo comum, mesmo se pelo menos um outro reator opera em estado estacionário. Em uma modalidade alternativa,
15 qualquer material reutilizado preparado por todo e qualquer reator de conversão iniciado pelo presente método é inicialmente tanto não reutilizado quanto ou queimado.

A presente invenção é particularmente adequada para processos integrados. Um outro produto usual da reação de Fischer-Tropsch é
20 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
25 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 acionadas por turbinas movidas a vapor, que geralmente requerem vapor de qualidade suficiente, geralmente pressão, como uma fonte de energia.

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 equipamento, ou em estado estacionário. Em condições de uma alta pressão do reator total no estado estacionário, por exemplo, 45 bar (absoluta) ou maior, e assim também uma alta pressão do reator total no início de operação, 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 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 predominantes. Se uma menor temperatura inicial for usada em qualquer um dos reatores de conversão, a temperatura inicial pode ser na faixa de $>0-30^{\circ}\text{C}$ menor que a temperatura no estado estacionário, preferivelmente $5-15^{\circ}\text{C}$ 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, todo e qualquer reator de conversão para o qual a invenção se aplica tem o mesmo rendimento espaço-tempo (STY).

Da forma mencionada anteriormente, o rendimento espaço-tempo de um reator durante a fase inicial ou de início de operação é preferivelmente mantido no mesmo valor que o rendimento espaço-tempo de um reator durante operação em estado estacionário.

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 igual ou maior que a temperatura no estado estacionário.

Da forma mencionada anteriormente, o processo ao qual o presente início de operação invenção 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
5 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, usa o método para iniciar com uma menor pressão inicial de gás de síntese para a etapa (ii).

Em uma situação como esta, o processo para produzir
10 hidrocarbonetos em pelo menos um dos reatores de conversão remanescentes para a etapa (ii) poderia já estar operando de maneira tal que o método da presente invenção seja posto em operação em um ou mais reatores adicionais que convertem cataliticamente.

Na etapa (i) do processo de produzir hidrocarbonetos é
15 fornecido gás de síntese. 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,
20 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 uma mistura gasosa compreendendo monóxido de carbono e hidrogênio, pode acontecer de acordo com vários processos
25 estabelecidos. 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.

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. Se

desejado, hidrogênio adicional pode ser adicionado ao gás de síntese produzido por meio de oxidação ou reforma parcial de maneira a obter a razão molar H_2/CO desejada. Tal hidrogênio adicional pode ser preparado por reforma de metano em vapor, preferivelmente em combinação com a reação de deslocamento de gás por água. Qualquer monóxido de carbono e dióxido de carbono produzido juntamente com o hidrogênio em tal etapa de reforma de metano em vapor pode ser usado na reação de síntese de hidrocarboneto ou reutilizado para aumentar a eficiência do carbono.

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 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 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).

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.

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 (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 parafinicos de maior faixa de ebulição, se 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 preferivelmente compreende adicionalmente:

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

O hidrocraqueamento catalítico é realizado colocando os hidrocarbonetos parafinicos em temperatura e pressão elevadas e na presença 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 selecionados dos grupos VIB e VIII dos (mesmos) elementos da tabela periódica. Preferivelmente, os catalisadores de hidrocraqueamento 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 hidrocraqueamento são os que compreendem platina. A quantidade de metal cataliticamente ativo presente no catalisador de hidrocraqueamento 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 hidrocraqueamento catalítico são conhecidas na tecnologia. Tipicamente, o hidrocraqueamento é efetuado a uma temperatura na faixa de cerca de 175 a 400°C. Pressões parciais de hidrogênio típicas aplicadas no processo de hidrocraqueamento são na faixa de 10 a 250 bar.

O processo de síntese de hidrocarboneto pode ser operado em um modo de passagem único (“uma vez através”) ou em um modo de reciclo.

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 pode ser usado, 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 normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos, caracterizado pelo fato de que o processo compreende as etapas de:

(i) fornecer o gás de síntese; e

(ii) converter cataliticamente o gás de síntese a uma temperatura elevada e uma pressão do reator total no estado estacionário para obter os hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos;

o método compreendendo misturar o gás de síntese da etapa (i) com um ou mais gases inertes para formar uma corrente de mistura antes de converter cataliticamente o gás de síntese na etapa (ii) na pressão do reator total no estado estacionário e 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 gás(s) inerte(s) na corrente de mistura é reduzida;

em que a etapa (ii) é realizada em pelo menos 3 reatores de conversão;

em que o método para iniciar com uma corrente de mistura de gás de síntese e um ou mais gases inertes é usado em pelo menos dois, mas não todos dos reatores de conversão, e o método para iniciar com uma corrente de mistura não é usado nos reatores de conversão remanescentes;

em que um ou mais dos reatores de conversão remanescentes já estão convertendo gás de síntese cataliticamente; e

em que todos os reatores de conversão têm um sistema de reciclo de gás comum.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa (ii) é realizada em 4 a 15 reatores.

3. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o método para iniciar com uma corrente de mistura de gás de síntese e um ou mais gases inertes é usado em entre 25 a 75% dos reatores, e o método para iniciar com uma corrente de mistura não é usado nos reatores de conversão remanescentes.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que um ou mais gases inertes são e/ou são parte de um ou mais selecionados do grupo que compreende: metano, nitrogênio, etano, propano, gás de exaustão e gás de síntese após conversão.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a quantidade inicial de gás(s) inerte(s) na corrente de mistura é na faixa de >0-99%, da combinação do(s) gás(s) inerte(s) e o gás de síntese da etapa (ii).

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a atividade do catalisador que converte o gás de síntese continua no sentido de um estado estacionário, a quantidade de gás(s) inerte(s) na corrente de mistura é reduzida a zero, tanto aumentadamente, continuamente quanto em uma combinação dos mesmos.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a pressão parcial inicial do gás de síntese na corrente de mistura é na faixa de 30-60% menor que a pressão do reator total.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o sistema de reciclo é aberto para um ou mais dos reatores de conversão quando o método inicia.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a atividade do catalisador na etapa (ii) no início de operação é 120-170% da atividade do catalisador em estado estacionário.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 9, 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).

11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a pressão do reator total no estado estacionário é na faixa de 10 a 100 bar (absoluta).

12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a etapa (ii) é realizada em um ou mais reatores de conversão de leito fixo.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o processo compreende adicionalmente:
etapa (iii) hidrocraquear cataliticamente hidrocarbonetos parafínicos de maior faixa de ebulição produzidos na etapa (ii).

14. Processo para produzir hidrocarbonetos a partir de uma alimentação hidrocarbonácea, os hidrocarbonetos sendo normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos, o processo inclui o método como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o gás de síntese é fornecido na etapa (i) através da oxidação e/ou reforma parcial de uma matéria-prima hidrocarbonácea.

RESUMO

“MÉTODO PARA INICIAR UM PROCESSO EM ESTADO ESTACIONÁRIO PARA PRODUZIR HIDROCARBONETOS A PARTIR DE GÁS DE SÍNTESE, E, PROCESSO PARA PRODUZIR
5 HIDROCARBONETOS A PARTIR DE UMA ALIMENTAÇÃO HIDROCARBONÁCEA”

A presente invenção fornece um método para iniciar um processo em estado estacionário para produzir hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos a
10 partir de gás de síntese, cujo método compreende as etapas de: (i) fornecer o gás de síntese; (ii) converter cataliticamente o gás de síntese a uma temperatura elevada e uma pressão do reator total no estado estacionário para obter os hidrocarbonetos normalmente gasosos, normalmente líquidos e, de forma opcional, normalmente sólidos, o método compreendendo misturar o
15 gás de síntese da etapa (i) com um ou mais gases inertes para formar uma corrente de mistura antes de converter cataliticamente o gás de síntese na etapa (ii) na pressão de reator total no estado estacionário e 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 gás inerte na corrente de
20 mistura é reduzida.