



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

(11) PI 0803533-4 B1

(22) Data do Depósito: 12/09/2008

(45) Data de Concessão: 28/03/2017



(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE PRODUTOS HIDROCARBONETOS

(51) Int.Cl.: C07C 1/20; C10G 3/00; C10G 2/00

(30) Prioridade Unionista: 14/09/2007 DK PA2007 01327

(73) Titular(es): HALDOR TOPSOE A/S

(72) Inventor(es): FINN JOENSEN; BODIL VOSS; NIELS CHRISTIAN SCHIODT

"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE PRODUTOS HIDROCARBONETOS"

Esta invenção refere-se a um processo aperfeiçoado de conversão de uma corrente compreendendo oxigenados e água para obter um produto de hidrocarbonetos utilizável como gasolina.

5 Conhece-se, há várias décadas, o modo de produção de produtos de gasolina de índice elevado a partir de gás de síntese. O processo de síntese conhecido compreende as etapas de (1) síntese de oxigenados de gás de síntese, os oxigenados compreendendo componentes, como metanol, éter dimetílico, etanol, propanol, butanol, outros álcoois superiores e seus éteres, e
10 (2) síntese de produto gasolina a partir dos oxigenados.

 O processo pode ou ocorrer em duas etapas de conversão individuais, isto é, um processo de síntese em duas etapas, onde basicamente somente o produto de oxigenado da primeira etapa, a etapa de síntese de oxigenado, é alimentado para a segunda etapa, uma etapa de síntese de
15 gasolina; ou ele pode ocorrer em um esquema de síntese integrada, onde o produto completo, incluindo reagentes não convertidos, compreendendo gás de síntese, é passado a partir da etapa de síntese do oxigenado para a etapa de síntese de gasolina seguido por resfriamento e separação de uma corrente de produto bruto de hidrocarboneto.

20 No processo de síntese integrado, uma porção do gás de síntese não convertido a partir da separação a jusante do produto hidrocarboneto é reciclada para a etapa de síntese do oxigenado a fim de aumentar a conversão de gás de síntese e prover resfriamento das reações exotérmicas ocorrendo.

 O produto de hidrocarboneto bruto é tipicamente separado de
25 ambos os processos de síntese por resfriamento ou condensação. O produto hidrocarboneto é então submetido a outra purificação, onde a fração principal dos alcanos inferiores tendo quatro ou menos átomos de carbono na fórmula molecular (C_4) são separados dos compostos de gasolina de ponto de

ebulição maior desejados tendo cinco ou mais átomos de carbono na fórmula molecular para obter um produto de gasolina utilizável.

A alimentação para os processos de síntese é de gás de síntese que pode ser produzido a partir de várias fontes de hidrocarbonetos por tecnologias convencionais de gaseificação e reforma, por exemplo gaseificação de carvão.

Na etapa de síntese de gasolina, os oxigenados são convertidos em uma reação altamente exotérmica em hidrocarbonetos e água. A fração primária de hidrocarbonetos tem uma faixa de ebulição característica da gasolina. A fração de gasolina compreende hidrocarbonetos normais e ramificados, olefinas, naftenos e aromáticos mononucleares. Além disso, hidrocarbonetos de menor ponto de ebulição, inclusive alcanos e olefinas leves, são subproduzidos dos quais especialmente propano e butanos representam co-produtos valiosos. Também quantidades menores de etano, metano, hidrogênio e monóxido de carbono são produzidos como subprodutos.

A conversão de oxigenados em gasolina pode ocorrer em um ou mais reatores dispostos em série e/ou em paralelo. O efluente final misturado é literalmente livre de oxigenados.

O esquema de reação global pode ser especificado como:

Oxigenados \rightarrow hidrocarbonetos + água + calor

Os catalisadores empregados para a conversão de oxigenados em gasolina são geralmente selecionados dentre zeólitos. São preferidos os zeólitos com uma relação molar de sílica para alumina de pelo menos 12 e tamanhos de poros formados em até anéis de 12 membros, preferivelmente anéis de 10 membros. Os exemplos destes zeólitos são ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35 e ZSM-38. A fabricação destes zeólitos é bem conhecida. Os catalisadores comerciais são também disponíveis. É

particularmente preferido ZSM-5 em sua forma hidrogênio, isto é HZSM-5. Outros aluminossilicatos são também conhecidos para converter os oxigenados em compostos de gasolina.

5 As pressões de operação em processos de síntese de gasolina integrados estão nas faixas de 25-150 bars e preferivelmente de 30 a 70 bars. Na síntese em duas etapas, a pressão de operação preferida é de 5-50 bars.

10 O rendimento dos compostos de gasolina a partir da conversão de oxigenados depende inter alia em temperatura de operação. Além disso, a conversão efetiva de oxigenados usando catalisadores de zeólito requer uma determinada temperatura mínima dependendo do tipo de zeólito aplicado. As temperaturas de operação típicas são de 250-500°C, preferivelmente cerca de 300-450°C. A temperatura de operação mais preferível quando usando catalisadores com base em HZSM-5 para a conversão de oxigenados em hidrocarbonetos é 350-420°C. O aumento da temperatura de operação acima
15 das temperaturas típicas tem um efeito adverso sobre o rendimento de hidrocarbonetos utilizáveis como constituintes de gasolina.

Os oxigenados sendo alimentados para a etapa de síntese de gasolina estão contidos em uma corrente balanceada por um gás veículo. No processo de síntese integrado, o gás veículo pode conter quantidades
20 consideráveis de componentes de gás de síntese como hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e inertes juntos com subprodutos como hidrocarbonetos inferiores (C₄), enquanto no processo de síntese em duas etapas, o gás veículo principalmente consiste de subprodutos de hidrocarbonetos inferiores.

25 Em um reator adiabático, um rendimento de gasolina elevado é somente obtido quando os oxigenados são substancialmente diluídos em um gás veículo antes de serem alimentados para a etapa de reação de gasolina. A concentração apropriada, tipicamente 3-10%, pode ser predeterminada com

base no aumento de temperatura permitido com os componentes de oxigenados reais em sua representação molar e a distribuição de produto resultante para um dado catalisador por meio de ferramentas de simulação comercialmente disponíveis.

5 A distribuição de produto resultante de uma conversão de oxigenado em hidrocarbonetos compreende mais do que 50 componentes e o rendimento dos produtos de gasolina e sua distribuição está relacionada com condições de operação e composição do meio de reação. No entanto, o rendimento de gasolina é afetado de modo adverso por um aumento na
10 temperatura de operação como acima mencionado.

Assim, um problema principal ligado à conversão de oxigenados em gasolina refere-se ao controle do calor e, assim, evitar um aumento nas temperaturas de operação acima das temperaturas máximas.

15 As características dos catalisadores de zeólitos e catalisadores para gasolina relacionados, como descritos acima, são que ocorrem dois tipos distintos de desativação.

Um tipo de desativação refere-se aos depósitos carbonáceos catalíticos reversíveis, geralmente referidos como coque, gerados durante operação normal sobre a superfície do catalisador o que eventualmente torna
20 o catalisador inativo na formação do hidrocarboneto. O coque é removido do catalisador após o tempo de ciclo de catalisador requerido (período de operação) em um procedimento de regeneração.

Reconhece-se comumente que temperaturas elevadas (acima de 400-425°C) aceleram a formação de coque que desativa o catalisador (H.
25 Schulz et al, "Deactivation of HZSM5 zeolite during methanol conversion: kinetic probing of por exemplo architecture and acidic properties", Catalyst Deactivation 1991, Elsevier, pág. 783), enquanto concentrações moderadas de água retardam a taxa de coqueificação, prolongando o tempo do ciclo (Eric J.

Munson et al, "In Situ Solid-state NMR Study of Methanol-to-Gasoline Chemistry in Zeolite HZSM-5", J. Phys. Chem. 1992, 96, pág. 7740-7746).

Registrou-se também que a pressão parcial de hidrogênio do gás veículo tem um efeito de retardo sobre a taxa de coqueificação (Bauer et al, J. Catal. Vol 164, pág. 146, 1996; L. Fang et al, J. Catal. Vol. 185, pág. 33-42, 1999). Além da desativação do catalisador, o coque também representa perda de potencial de carbono e, assim, menor rendimento.

A taxa de formação de coque depende do zeólito sendo aplicado, os componentes de alimentação e das condições de operação particularmente a temperatura.

Outro parâmetro particular de importância é o teor de aromáticos na corrente de alimentação. Os aromáticos são amplamente considerados como precursores de coque. Descobriu-se que as substâncias de coque encontradas sobre a superfície dos catalisadores de zeólito e em seus sistemas de poros internos são de natureza aromática de alquila e aromática policíclica como descrito por exemplo, por exemplo, Ajit Pradhan et al, (J. of Catalysis 184, 29-38 (1999)) e Sung-Jeng Jong et al (J. of Catalysis 174, pág. 210-218 (1998)). Outros tendem para substâncias de coque que são poliolefínicas e aromáticos pequenos (Catalysis Today, vol. 33, (1997), pág. 353-360; Microporous and Mesoporous Materials, Elsevier, vol. 39 (2000), páginas 275-280).

No entanto, não sendo completamente elucidadas a origem e a natureza do coque, existe, em potencial, uma preocupação focal, onde o nível dos aromáticos no meio de reação pode ser de relevância particular.

O tempo de ciclo do catalisador é definido como a extensão do período durante o qual o catalisador demonstra uma atividade catalítica apropriada. Quando a desativação ocorre, a zona de reação é estreitada. É importante evitar uma ruptura dos oxigenados, como o teor de oxigenados

pode complicar a etapa de separação para obter o produto de gasolina final. Após tal tempo de ciclo, o catalisador deve ser regenerado por queima do coque ou por meio de processo redox apropriado. É uma vantagem se o catalisador puder ser regenerado no reator como usado sob operação normal sem descarga/recarga.

5 O tempo de ciclo de catalisador curto significa que um tipo oneroso de reator deve ser empregado, por exemplo com regeneração contínua do catalisador circulado entre o reator e o regenerador, ou que vários reatores em paralelo devem ser empregados com deslocamento frequente no modo de operação (síntese ou regeneração) e equipado com controle 10 complexo. Um tempo de ciclo de catalisador aumentado se beneficia do processo por uma redução no investimento e aumentada eficiência do processo.

15 Outro tipo de desativação refere-se a uma desaluminação irreversível da armação do zeólito acelerada por uma pressão parcial da água elevada e temperatura elevada, o que por fim requer que o catalisador deva ser substituído.

20 Assim, tanto o controle do calor como a pressão parcial da água devem ser considerados para tanto uma desativação reversível como irreversível.

25 Patente US 4481305, com referência a uma síntese integrada de gasolina, descreve uma solução no problema de controle de calor compreendendo ajustar um assim chamado reciclo de gás interno de modo a limitar o aumento de temperatura durante a etapa de síntese de gasolina individualmente fixada pelo catalisador aplicado. O reciclo interno (assim como o externo convencional) descrito na patente US 4481305 é uma corrente de reciclo de gás de síntese não convertido e/ou inertes após o resfriamento e separação da gasolina. O reciclo interno é reciclado de volta à etapa de síntese

de gasolina, em oposição ao reciclo externo que é retro-reciclado para a etapa de síntese de oxigenado. A temperatura de resfriamento antes da separação é o nível de temperatura apresentado pela água de resfriamento ou refrigerante, isto é, tipicamente de 5-50°C. O ajuste do reciclo influencia, por sua vez, a
5 composição de alimentação.

Um reciclo de gás aumentado leva a exigências aumentadas para as áreas de transferência de calor nas séries respectivas de aquecimento e resfriamento do gás entre as etapas de conversão e a etapa de separação.

Outros meios convencionais de ajuste da composição de
10 alimentação compreendem mudar a temperatura de operação da síntese de oxigenado, a pressão ou a quantidade de água adicionada ao processo na etapa do oxigenado em um processo de gasolina integrado.

Uma temperatura de entrada mínima deve também ser observada porque ela é uma característica de zeólitos que abaixo de um nível de
15 temperatura menor a taxa de conversão para os componentes utilizáveis é proibitivamente baixa.

Os reatores catalíticos aplicados para este serviço devem assim atender às exigências do controle de calor, de outra forma o rendimento dos produtos de gasolina obtidos a partir do processo será insatisfatoriamente
20 baixo, tornando o processo economicamente não atraente.

Ao mesmo tempo, o reator deve ser capaz de suportar as condições de operação durante a regeneração do catalisador instalado dentro do mesmo.

Os reatores de leito fluidizado atendem claramente às exigências
25 do controle de calor, como a temperatura de alimentação pode ser ajustada de modo que a temperatura de saída não exceda o limite de temperatura máximo. Este tipo de reator, além de ser complexo e oneroso, requer um catalisador com uma resistência mecânica elevada.

Os reatores resfriados podem ser usados como uma limitação com relação à estabilidade mecânica de construção durante os ciclos de operação se deslocando de operação normal para regeneração e de volta. Os reatores resfriados são tipicamente operados com um meio de ebulição, isto é, em relação de condução de calor com o leito do catalisador, assim removendo o calor de reação de uma zona de reação exotérmica. O meio de ebulição preferido é água, como água é quimicamente estável. Com maior frequência, o vapor gerado pela remoção de calor pode ser usado para outros fins diretamente.

10 Por outro lado, devido às limitações práticas de pressão, as temperaturas da água de ebulição acima de 325°C são raramente vistas.

Um esquema mecânico simples de reatores resfriados é benéfico para a estabilidade mecânica durante o ciclo de operação / regeneração, se for de todo possível usar o mesmo sem descarregar o catalisador.

15 Os reatores adiabáticos são facilmente aplicáveis para a regeneração do catalisador em turno com operação normal sem o risco de desgaste mecânico. Além disso, os reatores adiabáticos são a escolha preferida sempre que aplicável, porque eles são mais baratos do que qualquer outro tipo de reator.

20 No entanto, reatores adiabáticos existem sem remoção de calor interna e, como previamente mencionado, o calor envolvido deve ser controlado por ajuste da composição de alimentação de modo apropriado. Em tanto a síntese integrada como em 2 etapas, o gás de reciclo é obtido como a fração não condensável do efluente de reator de gasolina subsequente às etapas de resfriamento, condensação, e separação, fornecendo uma fração de hidrocarboneto líquido, uma fração aquosa, e a referida fração gasosa não condensável feita de hidrocarbonetos primariamente inferiores, inertes, hidrogênio e óxidos de carbono, ou uma mistura dos mesmos.

25

A quantidade de gás de reciclo requerida para obter a diluição apropriada da alimentação do reator de gasolina é significativa: No processo de duas etapas usando uma alimentação de complementação de metanol apenas, uma mistura metanol/água (metanol bruto), opcionalmente equilibrado com relação ao equilíbrio de metanol- éter dimetílico, um fluxo de gás de reciclo próximo a dez vezes o fluxo volumétrico de oxigenado deve ser aplicado representando uma perda parasítica significativa e custos com investimentos ocasionando custos adicionais em trocadores térmicos, que aquecem/resfriam o gás circulante em várias centenas de graus Celsius por ciclo. No entanto, também no processo integrado, pode ser necessário diluir a alimentação de oxigenados por reciclo de gás de síntese não convertido (além da taxa de reciclo ditada pelo grau requerido de conversão de gás de síntese em oxigenado) a fim de limitar o aumento de temperatura no reator de gasolina adiabático.

Com relação ao processo de síntese integrado completo, a taxa de fluxo de gás de reciclo comparável é o total das reciclagens interna e externa como definido acima, o que permite uma conversão ótima de gás de síntese em oxigenados na etapa de síntese de oxigenado e da fixação de uma temperatura de operação do(s) reator(es) de gasolina (adiabático ou o resfriado) dentro da faixa de temperatura como definida pelos limites de temperatura menor e temperatura maior. A minimização da taxa de fluxo de gás de reciclo interno e externo no processo de gasolina irá melhorar a economia do processo através de redução de dimensão do equipamento e no custo de utilidades quando operando o processo.

Assim, seria desejável permitir o controle do nível de temperatura do reator de gasolina enquanto limitando a perda de energia nos ciclos de resfriar/re-aquecer também economizando nos custos de capital por redução do tamanho do equipamento com relação às operações de resfriar/re-

aquecer e, ao mesmo tempo, melhorando a qualidade do produto gasolina.

Assim, é um objetivo da invenção prover um método para converter compostos de oxigenados em produtos de gasolina melhorados em rendimento elevado com perda de energia reduzida e tamanho de equipamento reduzido com relação às operações de reciclo do reator de gasolina.

Além disso, o objetivo geral da presente invenção consiste em prover um processo tendo condições de operação favoráveis ao catalisador convertendo os compostos de oxigenados em produtos de gasolina.

10 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Verificou-se que um efeito sinérgico surge quando reciclando uma quantidade predeterminada do efluente quente sendo retirado de uma etapa de síntese de gasolina em uma ou mais correntes de reciclo diretamente e sem uma etapa de separação em baixa temperatura de um ou mais reatores de gasolina para o lado de alimentação de um ou mais reatores de gasolina. Assim, a diluição desejada do gás de alimentação do reator de gasolina é obtida em um modo mais eficiente, porque o gás de reciclo não é submetido ao resfriamento em temperatura quase ambiente e subsequente reaquecimento até próximo da temperatura de entrada do reator de gasolina. Além disso, com vantagem, o produto de gasolina, obtido do processo por introdução deste reciclo, alcança um índice E médio maior.

Opcionalmente, o efluente quente pode ser submetido a remoção de água a fim de reduzir a concentração de água antes de ser passado para o lado de alimentação dos reatores de gasolina. Assim, o teor de água na alimentação para a etapa de síntese de gasolina é limitado, o que reduz a taxa de desaluminação de catalisadores zeólitos de síntese de gasolina.

Assim esta invenção provê, em sua forma de realização mais ampla, um processo para a preparação de produtos hidrocarbonetos,

compreendendo as etapas de:

(a) prover uma corrente contendo oxigenados;

(b) misturar a referida corrente com uma corrente de reciclo para formar uma corrente de alimentação de gasolina;

5 (c) contatar a corrente de alimentação de gasolina com um ou mais catalisadores de síntese de gasolina para obter uma corrente de efluente compreendendo hidrocarbonetos superiores com ponto de ebulição na faixa de gasolina;

(d) retirar da etapa (c) a corrente de efluente; e

10 (e) dividir uma parte da corrente de efluente para formar a corrente de reciclo, que é opcionalmente ainda reduzida no teor de água ou enriquecida em hidrogênio, então pressurizada e reciclada para a etapa (b).

O efluente quente do reator de síntese de gasolina pode ser parcialmente resfriado por meios convencionais para temperaturas acima dos
15 níveis de temperatura de água de resfriamento típicas, isto é, acima de 50°C antes de ser reciclado, o que pode servir para ajuste da temperatura da alimentação misturada resultante. Se água condensada for separada do reciclo de efluente quente, pode ainda servir para o ajuste do teor de água no reciclo de efluente quente.

20 O reciclo da corrente de efluente quente para o lado de alimentação dos reatores de gasolina envolve um aumento na concentração de compostos condensáveis na zona de entrada dos reatores de gasolina. Os compostos condensáveis são principalmente C₅₊, incluindo aromáticos e hidrocarbonetos C₄ e água.

25 Em potencial, o nível aumentado de aromáticos pode levar à formação de coque aumentada como aromáticos são geralmente acreditados como sendo precursores para a formação de coque como já mencionado. Verificou-se, no entanto, que a adição de componente aromático altamente

substituído como trimetil benzeno para um gás de alimentação contendo oxigenados não leva a um tempo de vida útil reduzido do catalisador de síntese de gasolina operado em condições controladas. Nem a presença de parafinas, olefinas ou naftenos tem efeitos negativos no tempo de ciclo do catalisador. Ao contrário, o efeito obtido com um nível aumentado de hidrocarbonetos providos na corrente de reciclo quente é o do aumento do número de carbono médio do produto hidrocarboneto assim abaixando a volatilidade do produto hidrogênio e aumentando os rendimentos de gasolina.

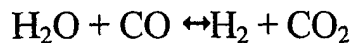
Assim, uma vantagem chave da invenção é que a distribuição de produto de gasolina obtida a partir da conversão da alimentação de oxigenados usando catalisador de zeólito é mais atraente.

Além de prover um nível maior de hidrocarbonetos na entrada do reator de gasolina, o reciclo quente também contém água formada pela formação de hidrocarbonetos a partir dos oxigenados. Pode ser, assim, desejável reduzir o teor de água na corrente de reciclo quente.

Um modo para reduzir o nível de água na corrente de reciclo quente consiste em usar, pelo menos como parte do reciclo, uma corrente de reciclo, em que o teor de água foi reduzido, por exemplo, por resfriamento da corrente de reciclo a abaixo do ponto de orvalho com relação à água, assim reduzindo o teor de água.

Alternativamente, o teor de água na corrente de reciclo pode ser reduzido por adição de uma etapa de processo compreendendo qualquer método convencional de redução do teor de água em uma corrente de processo. A corrente de reciclo compreende, além dos hidrocarbonetos, componentes gasosos como hidrogênio, óxidos de carbono e nitrogênio. Se a corrente de reciclo contém monóxido de carbono em excesso em relação à reação de deslocamento do equilíbrio água gás (WGS), o teor de água pode ser reduzido de modo benéfico ao se submeter a corrente de reciclo a um

catalisador ativo na reação WGS:



Os catalisadores preferidos para a etapa WGS são os com uma baixa seletividade para a hidrogenação de olefinas, especialmente olefinas inferiores como olefinas C2 a C4 que, quando da hidrogenação, são tornadas essencialmente não reativas com relação à formação de hidrocarbonetos superiores, assim reduzindo a produtividade da gasolina. Muitos catalisadores de WGS também catalisam a formação de metanol que, no presente contexto, é ainda desejável, porque ela aumenta a conversão de gás de síntese. A seletividade para compostos de oxigenados é de menor importância e pode, como evidente, mesmo ser desejável. Os catalisadores apropriados para a reação WGS no processo da invenção são os do tipo de óxido Zn/Cr. Os exemplos destes catalisadores são os catalisadores SMK e SMKCR (fornecidos por Haldor Topsoe A/S, Dinamarca) e o catalisador ICI 26-1.

Uma vantagem adicional ao submeter a corrente de reciclo quente a uma etapa WGS é que a corrente de reciclo se torna enriquecida em hidrogênio o que, como acima mencionado, é conhecido como reduzindo a taxa de coqueificação de catalisadores de zeólito. Assim, a inclusão de uma etapa WGS no processo é efetiva no enriquecimento de hidrogênio do meio de reação no reator de gasolina e reduz a taxa de desativação do catalisador de zeólito.

Além disso, o enriquecimento da corrente de reciclo em hidrogênio e CO₂ significa que, em um esquema de processo, onde os produtos de gasolina e hidrocarbonetos são separados dos inertes e, opcionalmente, gás de síntese não convertido, pelo menos uma porção da corrente assim tratada sendo enriquecida em hidrogênio pode ser empregada ou para a hidrogenação de olefinas em plantas de hidrotreamento de instalações e serviços diversificados ou como um combustível, por exemplo

em uma turbina a gás.

A alimentação para os processos de duas etapas ou integrados de síntese de gasolina compreende gás de síntese (primariamente monóxido de carbono, hidrogênio, dióxido de carbono, e quantidades menores de inertes).

5 O gás de síntese pode ser gerado em um gaseificador de carvão em cujo caso é denominado gás de carvão. O gás de carvão é bastante rico em monóxido de carbono com relação típica de monóxido de carbono para hidrogênio de 1-2.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

10 Os aspectos e as vantagens acima da invenção serão ilustrados pela seguinte descrição por referência aos desenhos, em que

A figura 1 mostra um processo de síntese de gasolina em duas etapas comparativo,

A figura 2 mostra um processo de síntese de gasolina integrado comparativo incluindo reciclo;

15 A figura 3 mostra os elementos chaves das formas de realização do processo da invenção envolvendo a seção de síntese de gasolina alimentada por uma corrente contendo oxigenados proveniente de um processo integrado de síntese de gasolina ou em duas etapas, das quais os exemplos são dados nas figuras 1 e 2; e

20 A figura 4 mostra uma gasolina convencional de base proveniente de processo de gás de carvão usado no exemplo comparativo 1 e as modificações da invenção indicadas do mesmo formando as bases usadas nos exemplos 2 e 3 da invenção. As modificações indicadas envolvem a inclusão da corrente de reciclo 44/48 (linha espessa) (exemplo 2), e outros
25 benefícios podem ser obtidos através da inclusão adicional de etapa de conversão de deslocamento do equilíbrio de água gás 45 (caixa pontilhada) (exemplo 3).

Com referência à figura 1, o gás de síntese 1 é alimentado para a

etapa de síntese do oxigenado 5, onde a conversão catalítica de gás de síntese em metanol, éter dimetílico e/ou álcoois superiores tendo dois ou mais átomos de carbono por molécula ocorre. Opcionalmente, água 3 e/ou uma corrente compreendendo álcoois superiores 4 é adicionada para a etapa de síntese de oxigenado 5. Se a corrente compreendendo álcoois superiores 4 contém aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos, então estes são convertidos de modo benéfico em álcoois superiores sobre um número selecionado de catalisadores de oxigenados. Gás de purga 6, compreendendo gás de síntese não convertido e inertes é removido da etapa de síntese de oxigenados 5. O efluente 7 da etapa de síntese de oxigenados 5 contém o produto bruto dos oxigenados sintetizados apenas (além de água e gases dissolvidos) e é misturado com a corrente de gás de reciclo 24 e transferido como corrente 10 para a etapa de síntese de gasolina 12 como a alimentação do reator de gasolina. Após conversão dos oxigenados em hidrocarbonetos, a corrente deixando a etapa de síntese de gasolina 12 compreende produto bruto de gasolina 14, que é resfriado e separado em um separador VLL 17. O produto de gasolina bruto 19 é removido do separador VLL 17 e água em linha 18. A fase de gás 20 do separador VLL 17 é dividida em um gás de purga 22 compreendendo alcanos inferiores e uma corrente de gás de reciclo restante 24, que é reciclada e misturada com a corrente de efluente de oxigenados 7.

A figura 2 mostra um processo de síntese de gasolina integrado comparativo incluindo reciclo do efluente resfriado do reator de síntese de gasolina.

Os números de referência usados na figura 1 são também aplicados nesta figura. Este processo difere do processo descrito na figura 1 em que o efluente completo 8 do reator de síntese de oxigenado, incluindo reagentes não convertidos compreendendo gás de síntese, é passado do reator de síntese de oxigenado para o reator de síntese de gasolina seguido por

resfriamento e separação de uma corrente de produto bruto de hidrocarbonetos.

O efluente 8 do reator de síntese de oxigenados 5 assim inclui ambos os oxigenados e reagentes não convertidos compreendendo gás de síntese. O efluente 8 é opcionalmente misturado com uma corrente de reciclo 30 primariamente compreendendo gás de síntese não convertido, inertes e hidrocarbonetos C₄ e transferido na linha 10 para a etapa de síntese de gasolina 12 para conversão em hidrocarbonetos. O efluente contendo produto de gasolina bruto 14 é então resfriado e/ou separado na unidade 17. O produto de gasolina bruto 19 é removido do separador de VLL 17 e água em linha 18 equilibrada por corrente 20. A corrente 20 é dividida em duas correntes, corrente 22 para a purga de gás inerte a partir do circuito de síntese e corrente de reciclo 24, que é transferida para o reator de síntese de oxigenados 5 e, opcionalmente, para a etapa de síntese de gasolina 12 via linha 30, como mencionado.

Uma etapa de remoção de gás ácido (AGR) 2 pode ser opcionalmente adicionada para reduzir o teor de gases ácidos como dióxido de carbono na alimentação para a etapa de síntese de oxigenados 5. A remoção de gás ácido pode opcionalmente ser inserida somente na parte da corrente de gás de reciclo retornada para a etapa de síntese de oxigenados (não mostrado).

A figura 3 ilustra uma forma de realização da invenção. O efluente da etapa de síntese de oxigenados 7 da figura 1 ou etapa 8 da figura 2, opcionalmente misturados com mistura 10 de gás de reciclo 30, é misturado com uma corrente de reciclo 48 do lado do efluente da etapa de síntese de gasolina 12 formando uma mistura 11. A alimentação de etapa de síntese de gasolina 11 entra na etapa de síntese de gasolina 12 para conversão. O efluente 14 da etapa de síntese de gasolina 12 contém produto de gasolina

bruto, água e produto hidrocarboneto leve e gás de síntese condicionalmente não convertido, se se aplicar uma síntese de gasolina integrada.

As etapas características da invenção é que uma ou mais correntes de reciclo do lado de efluente da etapa de síntese de gasolina são recicladas e misturadas com a corrente 10, como descrito acima. A corrente 5 parcial 40 é opcionalmente dividida do efluente 14 e é ainda opcionalmente resfriada/aquecida ou processada e reciclada por meio de aumento de pressão para um ou mais pontos de alimentação para a etapa de síntese de gasolina 12. O restante do efluente 14 é ainda resfriado e opcionalmente água ou água e 10 hidrocarbonetos na linha 50 é separada por meios convencionais na unidade 15 fixando pelo menos uma temperatura menor e/ou um teor de água menor do efluente 16, que é assim passado para a separação de VLL 17, como pode ser visto nas figuras 1 e 2.

Uma corrente de reciclo 42 é dividida do restante do efluente de 15 gasolina deixando uma corrente de efluente líquida 16. A corrente de reciclo 42 é ainda opcionalmente resfriada/aquecida ou processada e reciclada por meio de aumento de pressão para um ou mais pontos de alimentação para a etapa de síntese de gasolina 12. A corrente de produto de gasolina 16 20 compreende gasolina e hidrocarbonetos inferiores e também pode conter alguma água que pode não ter sido removida previamente, e condicionalmente pode conter quantidades significantes de gás de síntese se se aplicar uma síntese de gasolina integrada.

As taxas de fluxo de correntes 40 e 42 podem ser 25 individualmente 0, mas a soma é positiva. Com vantagem, o uso de um reciclo na etapa de síntese de gasolina 12 reduz a necessidade para reciclo do gás 24 em torno do reator de síntese de oxigenado (referência é feita às figuras 1 e 2). Em alguns casos, a corrente de reciclo 24 para o reator de síntese de oxigenado pode não ser necessária se um grau suficientemente

elevado de conversão de gás de síntese para oxigenados for obtido.

O reciclo de corrente parcial 40 e corrente de reciclo 42 pode servir como meio de ajuste do resfriamento e/ou alimentação para a etapa de síntese de gasolina 12, assim provendo um rendimento melhorado e/ou uma taxa de alimentação de reator de gasolina menor. A etapa de síntese de gasolina 12 pode consistir de um ou mais reatores de síntese de gasolina.

A corrente parcial 40 e a corrente de reciclo 42 são correntes de reciclo quentes que podem ser individualmente resfriadas ou de outra forma processada, por exemplo por conversão em um reator de deslocamento de água gás 45. O teor d' água é assim reduzido. Um aumento de pressão nas duas correntes de reciclo pode ser provido usando compressores e ejetores (não mostrados). A unidade 15 para resfriamento e/ou separação de efluente de gasolina resfriado inclui meios convencionais como resfriamento direto/indireto, membrana de fase, separação evaporativa e lavagem. A síntese de gasolina ocorrendo na etapa de síntese de gasolina 12 pode ser realizada em um modo convencional.

O reciclo do efluente de reator de gasolina quente (em vez do gás obtido após resfriamento e condensação para temperatura quase ambiente) provê várias vantagens.

Uma vantagem principal é que somente uma fração do efluente do reator de gasolina precisa ser resfriada a temperatura quase ambiente (0-50°C) reduzindo tanto o tamanho como a carga dos trocadores térmicos, resfriadores e refrigerantes. Adicionalmente, a quantidade de gás de reciclo que deve ser re-aquecida a níveis próximos dos da temperatura de entrada do reator de gasolina é reduzida.

Uma vantagem adicional do reciclo quente é que ele aumenta a concentração de condensáveis (hidrocarbonetos e água) no efluente do reator de gasolina, assim aumentando o ponto de orvalho do efluente do reator de

gasolina. Quando o ponto de condensação a jusante do reator de gasolina é alcançado em uma maior temperatura, o valor calorífico recuperado na etapa de condensação é aumentado e pode ser usado para, por exemplo, geração de vapor.

5 Ainda uma vantagem adicional no estabelecimento de um reciclo quente da etapa de síntese de gasolina consiste no fato de que a distribuição de produto dos produtos de gasolina será deslocada de modo favorável em direção a compostos de maior ponto de ebulição melhorando, inter alia, as características de pressão do vapor do produto de gasolina final.

10 Os ejetores estão sofrendo das limitações porque uma grande queda de pressão é encontrada se a taxa de fluxo de sucção for grande em comparação com a taxa de fluxo principal. Em uma forma de realização específica da invenção, a necessidade para que a taxa de fluxo de gás através da etapa de síntese de gasolina seja reduzida a um nível onde um ejetor irá
15 acompanhar as necessidades através do reciclo sem perda proibitiva de pressão. O ejetor pode ser colocado a montante da etapa de síntese de gasolina 12 e a jusante da etapa de síntese do oxigenado 5.

 Em outra forma de realização específica da invenção, a necessidade para reciclo de gás não convertido para a etapa de síntese de
20 oxigenado é evitada, o que significa que a queda de pressão permitida deve somente está de acordo com a pressão de operação apropriada da etapa de síntese de gasolina como descrito.

 As vantagens particulares por emprego de um ejetor são que a energia necessária para reciclar o gás não convertido é reduzida ou eliminada
25 e que o reciclo do efluente quente (produto de gasolina bruto) da etapa de síntese de gasolina serve como um meio de aquecimento direto da alimentação para a etapa de síntese de gasolina.

 A figura 4 mostra os esquemas do processo básicos do processo

de gás de carvão para gasolina usado nos exemplos 1-3. Para a facilidade de compreensão, as modificações da invenção foram indicadas por meio de uma linha espessa 44/48 e uma caixa pontilhada WGS 45. Assim, uma forma de realização (exemplo 1) do processo é o processo de síntese de gasolina integrado convencional alimentado com gás de carvão sendo rico em monóxido de carbono e que inclui, como para as correntes de reciclo, somente o reciclo 24 de efluente resfriado (temperatura de separação até 50°C) de uma unidade de separação VLL a jusante do reator de síntese de gasolina. AS formas de realização da invenção (exemplos 2 e 3) exclusivamente também incluem o reciclo de efluente quente 44/48 (linha espessa), cujas vantagens foram descritas acima. No exemplo 3 é incluído o uso de conversão de deslocamento água gás no reciclo de efluente quente (caixa pontilhada WGS 45).

O gás de carvão 1 é misturado com gás de reciclo 24 e alimentado para a etapa de síntese de oxigenado 5, onde a conversão catalítica de gás de síntese para oxigenados ocorre. Antes de entrar na etapa de síntese de oxigenados 5, o gás de carvão é submetido a uma etapa de remoção de gás ácido 2, onde os gases ácidos, como dióxido de carbono, são removidos. A remoção de gás ácido pode compreender as correntes de gás de reciclo e de gás de carvão combinadas (como mostrado na figura 4) ou pode opcionalmente compreender somente a corrente de gás de reciclo, (opção não mostrada na figura 4). Opcionalmente, água na linha 3 é adicionada para a etapa de síntese do oxigenado 5. O efluente 8 é opcionalmente misturado com corrente de reciclo 30 e com corrente de reciclo 48 e transferido para o reator de síntese de gasolina 12 para conversão em hidrocarbonetos. Nos casos das formas de realização da invenção (exemplos 2 e 3), o efluente do reator de gasolina quente 14 é dividido em corrente de reciclo quente 44 e a corrente restante 16 é resfriada e separada em produto de gasolina bruto 19, água 18 e

uma fase de gás 20 em separador VLL 17. De outra forma na forma de realização convencional (exemplo 1), o efluente do reator de gasolina quente 14 é simplesmente resfriado antes de ser separado em correntes 18, 19 e 20, no separador de VLL 17.

5 A corrente de reciclo quente 44, quando empregada, é ainda opcionalmente resfriada/aquecida e/ou processada e reciclada por meio de aumento de pressão para um ou mais pontos de alimentação para a etapa de síntese de gasolina 12 ou para efluente de oxigenados e mistura de reciclo 10. O processamento da corrente de reciclo 44 pode compreender (como no
10 exemplo 1) passar o mesmo para o reator de deslocamento água gás 45 para prover uma corrente de reciclo 48 reduzida em água e monóxido de carbono e enriquecida em hidrogênio e dióxido de carbono.

 A corrente 20, compreendendo reagentes não convertidos, é transferida da unidade 17 e reciclada como corrente de reciclo após remoção
15 de gás de purga 22 para a etapa de síntese de oxigenados 5 via etapa de remoção de gás ácido 8. Opcionalmente, a corrente de reciclo 30 é dividida da corrente de reciclo 24 e transferida para efluente 8, que é misturado com corrente de reciclo 48 e introduzido na etapa de síntese de gasolina 12.

EXEMPLOS

20 Exemplo 1 (comparativo)

 Este exemplo não é uma forma de realização da presente invenção. A referência é feita à figura 4, onde, neste exemplo específico, o reciclo da invenção da corrente de efluente de gasolina 44 é omitido.

25 Gás de carvão 1 com a composição especificada encontrada na tabela 1 a 59,7 bars é misturado com uma corrente dividida de gás de reciclo 24 e passado para a unidade de remoção 2 de CO₂. O teor de CO₂ é reduzido a 0,01% no gás de carvão purificado. CO₂ é removido a fim de aumentar o grau de conversão de gás de síntese. Água 3 é adicionada para o processo de

síntese integrado a fim de ajustar a composição de gás de síntese para o ótimo requerido para a conversão em oxigenados. Na etapa de síntese de oxigenados 5, o gás de síntese é eficientemente convertido a uma mistura de oxigenados. A corrente de reciclo 30 sendo uma corrente dividida de corrente de reciclo 24 é misturada com o efluente 8 da etapa de síntese de oxigenados 5 sendo rico em oxigenados.

A composição de oxigenados contidos na mistura 10 é tal (ajustado pela taxa de reciclo na corrente 30) que a síntese de gasolina pode ser conduzida adiabaticamente de uma temperatura de 325°C. O rendimento desejado de componente C₅₊ de 78% em uma base em peso na síntese ajusta a temperatura máxima na síntese de gasolina a 395°C.

Tabela 1 mostra composições de gás obtidas nas várias posições:

Tabela 1

No. corrente	1	3	10	19	22	24
Descrição corrente	Gás de carvão	Água	Ali. sint. Gasolina	Produto gasolina	Gás de purga	Gás de reciclo
Compos. (mols %)						
H ₂	37,44		17,08	0,77	17,94	17,94
CO	45,35		17,03	1,91	17,86	17,86
CO ₂	15,93		19,43	12,21	20,07	20,07
N ₂	0,60		26,03	2,55	27,13	27,13
H ₂ S	0,58		0	0	0	0
H ₂ O	0,1	100	0,11	-	0,1	0,1
MeOH	0		0,28	0	0	0
DME	0		3,75	0	0	0
HA	0		0,1	0	0	0
C ₅₊	0		0,65	54,21	0,69	0,69
C ₄₋	0		15,54	28,35	16,21	16,21
Taxa fluxo kmol/h	1000	51,7	3398	57,9	16,7	3237

Exemplo 2

Este é um exemplo da invenção demonstrando os benefícios obtidos por inclusão de um reciclo de efluente quente 44 da etapa de síntese de gasolina. A experiência do exemplo 1 foi repetida com os mesmos valores alvos em rendimento de gasolina como especificado no exemplo 1. Diferente do exemplo 1, um reciclo de efluente quente é introduzido. A corrente de reciclo 44 é resfriada, comprimida, e formando o efluente quente pressurizado 48, que é misturado com a mistura de efluente de oxigenado/ gás de reciclo 10 para formar a corrente 11, que é alimentada para a etapa de síntese de gasolina 12.

A tabela 2 abaixo resume os resultados obtidos por operação do processo deste exemplo.

Tabela 2

Posição	1	3	11	19	22	24
Descrição corrente	Gás de carvão	Água	Ali. sint. Gasolina	Produto gasolina	Gás de purga	Gás de reciclo
Compos. (mols %)						
H ₂	37,44		13,94	0,74	16,90	16,90
CO	45,35		15,70	2,05	18,92	18,92
CO ₂	15,93		17,31	12,47	20,05	20,05
N ₂	0,60		22,18	2,55	26,57	26,57
H ₂ S	0,58		0	0	0	0
H ₂ O	0,1	100	8,84	-	0,1	0,1
MeOH	0		0,29	0	0	0
DME	0		4,25	0	0	0
HA	0		0,1	0	0	0
C ₅₊	0		2,46	53,29	0,70	0,70
C ₄₋	0		14,93	29,0	16,76	16,76
Taxa fluxo kmol/h	1000	51,0	3013	57,2	17,1	850

Deve ser notado que o fluxo em mols do componente de

compostos C_{5+} é um pouco menor em comparação com o exemplo 1. Isto é devido ao fato de que o peso molar médio do C_{5+} contido no produto é aumentado por aplicação do reciclo de efluente quente, como descrito acima.

5 Como é evidente da tabela 2, as taxas de fluxo da corrente de reciclo 24 são fortemente reduzidas, mas também a taxa de fluxo para a corrente da etapa de síntese de gasolina 11 é reduzida. Isto é devido à capacidade térmica relativa aumentada da corrente de alimentação, isto é corrente 4, para a etapa de síntese de gasolina. O nível de água na alimentação é aumentado de 0,11% a 8,84% reduzindo a tendência de desativação reversível (coqueificação) do catalisador. No entanto, esta concentração de água aumentada pode aumentar a tendência de desativação irreversível (desaluminação) dependendo do catalisador de síntese de gasolina aplicado e a temperatura e pressão de síntese.

15 A título de outro exemplo 3, será demonstrado como o nível d' água pode ser reduzido na composição de entrada para a etapa de síntese de gasolina.

Exemplo 3

20 O exemplo 2 acima é repetido com a exceção de que uma etapa WGS 45 é incluída no reciclo de efluente quente 44/48 para a entrada da etapa de síntese de gasolina 12. A corrente de reciclo 44 (a 395°C) do efluente de gasolina é passada sobre um reator WGS 45 contendo catalisador de deslocamento água gás convertendo água com monóxido de carbono para formar hidrogênio e dióxido de carbono. A corrente de efluente pressurizada 48 é, assim, misturada com a mistura de efluente de oxigenados/ reciclo 10 para formar a alimentação da etapa de síntese de gasolina 11.

25 Os resultados obtidos neste esquema de processo são resumidos na tabela 3 abaixo.

Tabela 3

Posição	1	3	11	19	22	24
Descrição corrente	Gás de carvão	Água	Ali. sint. Gasolina	Produto gasolina	Gás de purga	Gás de reciclo
Compos. (mols %)						
H ₂	37,44		19,40	0,98	22,77	22,77
CO	45,35		8,98	1,13	10,41	10,41
CO ₂	15,93		18,30	12,56	20,27	20,27
N ₂	0,60		24,95	2,72	28,58	28,58
H ₂ S	0,58		0	0	0	0
H ₂ O	0,1	100	4,76	-	0,1	0,1
MeOH	0		0,28	0	0	0
DME	0		4,25	0	0	0
HA	0		0,1	0	0	0
C ₅₊	0		2,62	53,43	0,65	0,65
C ₄₋	0		16,06	29,18	17,22	17,22
Taxa fluxo kmol/h	1000	5,0	3023	57,2	15,5	850

Os catalisadores usados na etapa WGS são selecionados a partir dos catalisadores WGS apropriados como descrito.

5 Nota-se que o peso molar médio de C₅₊ contido no produto é aumentado por aplicação do reciclo de efluente quente abaixando a taxa de fluxo molar do componente em rendimento de C₅₊ constante (base de peso).

Exemplo 4

10 (a) Em uma experiência de linha de base, metanol (0,07 ml/min, base de líquido) diluído em nitrogênio (100 ml/min) foi continuamente alimentado na fase de gás para um reator tubular carregado com 0,5 g de zeólito H-ZSM₅ fornecido por Zeochem AG (PZ- 2/100 H), a uma temperatura de entrada de 350°C e uma pressão de 15 bars manométricos. Ao introduzir a alimentação de metanol em uma taxa elevada (WHSV= 5,7 g/g h), o tempo de ciclo, isto é, o tempo decorrido até a formação do coque sobre

o zeólito leva a produção de hidrocarboneto a declinar e eventualmente cessar e metanol e éter dimetílico são notados no efluente, foi de 68 h, \pm 2 h.

(b) Experimento (a) foi repetido com catalisador novo exceto que m-xileno e água, cada em uma quantidade de 10% em peso, foram adicionados à alimentação de metanol. Xilenos representam uma fração significativa, tipicamente 5-10 % em peso do produto hidrocarbonetos resultando da conversão de metanol sobre H-ZSM-5 sob condições de reação típicas. O fluxo de líquido volumétrico foi aumentado de modo que a taxa de alimentação de metanol foi igual que no exemplo (a). O tempo decorrido até ruptura de metanol e éter dimetílico foi de 82 h, \pm 2h.

(c) Experimento (b) foi repetido com catalisador novo exceto que tolueno foi substituído com m-xileno. O tempo decorrido até ruptura de metanol e éter dimetílico foi de 66h, \pm 2h.

(d) Experimento (b) foi repetido com catalisador novo exceto que 1,2,4- trimetilbenzeno foi substituído por m-xileno. O tempo decorrido até ruptura de metanol e éter dimetílico foi de 80 h, \pm 2h.

(e) Experimento (b) foi repetido com catalisador novo exceto que uma mistura de hidrocarbonetos foi substituída por m-xileno. A mistura de hidrocarbonetos compreendia os constituintes principais de um produto de hidrocarbonetos obtido por conversão de metanol sobre H-ZSM_5 (quantidades em % em peso): 2-metilbutano 15,3, 1-penteno 5,1, 2,3- dimetil butano 0,6, 2- metilpentano 9,0, 3-metilpentano 5,8, metilciclopentao 7,5, benzeno 0,1, 2,3-dimetilpetano 3,2, metilciclohexano 11,5, tolueno 2,6, octano (isômeros) 7,7, etilciclohexano 2,6, o-xileno 1,3, m-xileno 2,6, p-xileno 3,8, 1,3,5- trimetilbenzeno 10,2, 1,2,4- trimetilbenzeno 10,2, 1,2,3-trimetilbenzeno 0,3, 1,2,4,5-tetrametilbenzeno 6,4. Não foi adicionada água a esta mistura . Para estimular a presença de hidrocarbonetos leves presentes no reciclo de efluente quente, o gás veículo nitrogênio foi misturado para obter 1

% em volume de propeno. O tempo decorrido até ruptura de metanol e éter dimetílico foi de 84 h, \pm 2h.

Os resultados nas experiências (a) a (e) demonstram que a alimentação simultânea de oxigenados (metanol) e produto hidrocarboneto pesado, como este irá resultar da mistura da corrente de alimentação contendo oxigenado com o reciclo de efluente quente do reator de gasolina, não tem efeito negativo sobre a taxa de coqueificação do zeólito, ao contrário foi verificado ter um efeito benéfico.

No exemplo 4(e), o rendimento de hidrocarbonetos tendo um índice de carbono de ou acima de 5 foi significativamente melhorado.

Verificou-se ainda que o teor de aromáticos, principalmente tri- e tetrametilbenzenos tendo índices de octano elevados, da fração de hidrocarbonetos produzida foi significativamente maior (30-35 % em peso) do que o teor de aromáticos dos outros produtos de hidrocarbonetos obtidos (25-30 % em peso). Outra vantagem de estabelecer um reciclo do efluente quente para o lado de alimentação do reator de gasolina é, assim, que o índice de octano do produto obtido aumenta.

A reciclagem de parte do efluente quente para o lado de alimentação da etapa de síntese de gasolina tem ainda a vantagem de que as olefinas leves presentes na corrente de reciclo, que são intermediários reativos na alimentação de metanol, são retornadas para o reator de gasolina onde elas ainda reagem, por exemplo por alquilação por oxigenados, assim aumentando o número de carbono médio do produto hidrocarboneto, isto é, aumentando a quantidade de componentes de maior ponto de ebulição.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparação de produtos hidrocarbonetos, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

(a) prover uma corrente contendo oxigenados;

5 (b) misturar a referida corrente com uma corrente de reciclo para formar uma corrente de alimentação de gasolina;

10 (c) contatar a corrente de alimentação de gasolina com um ou mais catalisadores de síntese de gasolina para obter uma corrente de efluente compreendendo hidrocarbonetos superiores com ponto de ebulição na faixa de gasolina;

(d) retirar da etapa (c) a corrente de efluente; e

(e) dividir uma parte da corrente de efluente para formar a corrente de reciclo, que é opcionalmente ainda reduzida no teor de água ou enriquecida em hidrogênio, então pressurizada e reciclada para a etapa (b).

15 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o efluente da etapa (d) é resfriado a uma temperatura de acima de 50°C e opcionalmente separado a montante da divisão o efluente.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a separação é conduzida por separação de fase.

20 4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura de alimentação de gasolina é contatada com o catalisador de gasolina em um modo adiabático.

25 5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de reciclo é pressurizada por meio de um ejetor e a corrente contendo oxigenado da etapa (a) atua como a corrente principal.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente contendo oxigenado ainda contém monóxido de carbono e a corrente de reciclo na etapa (e) é submetida a uma reação de

deslocamento do equilíbrio água gás.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que as etapas (a) a (c) são realizadas na presença de gás de síntese.

FIGURAS

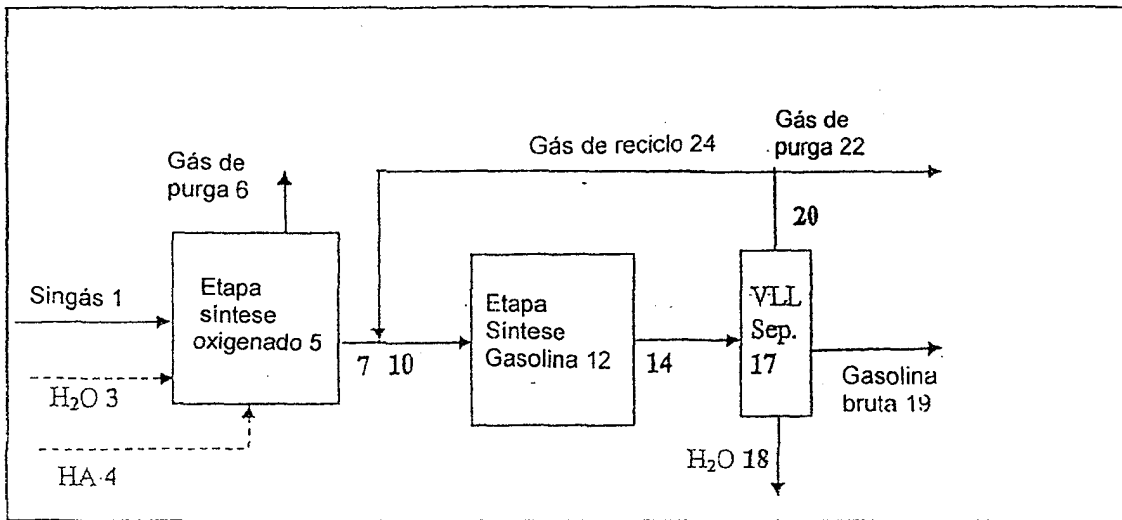


Fig 1

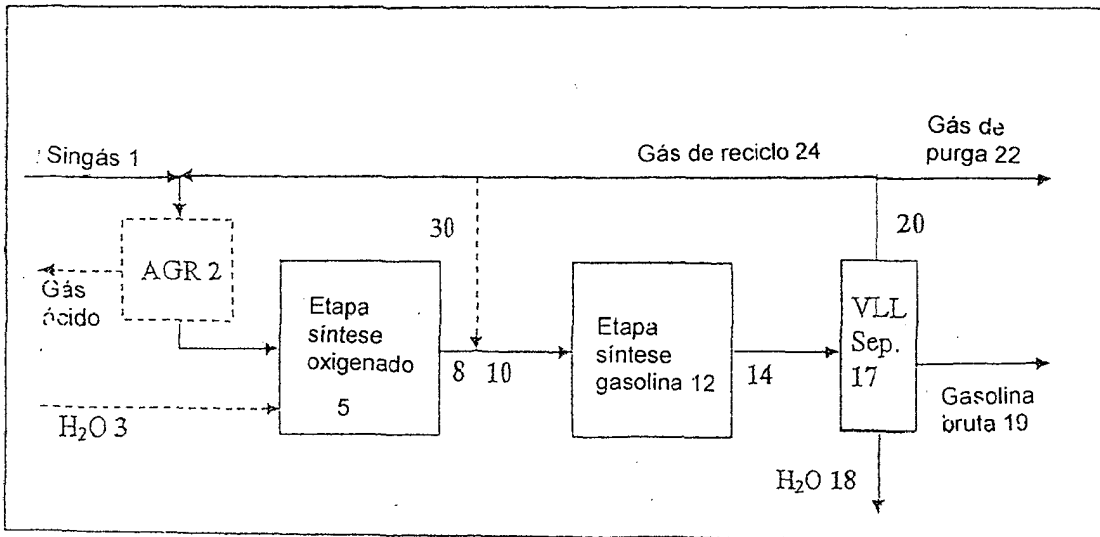


Fig 2

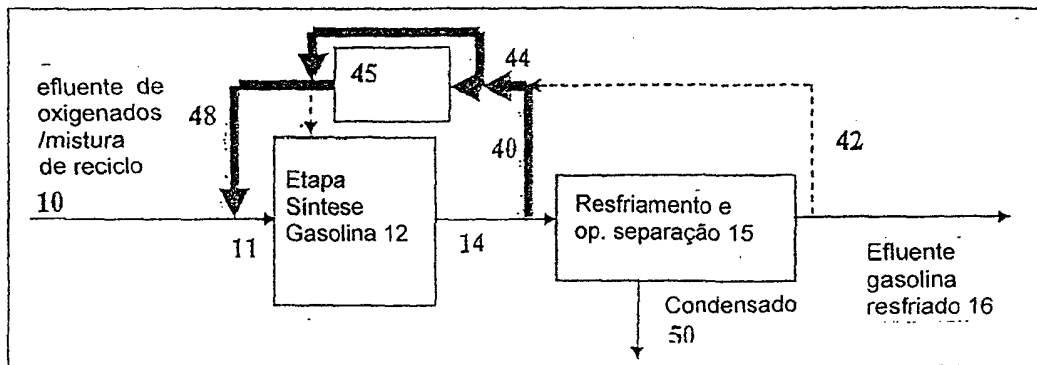


Fig 3

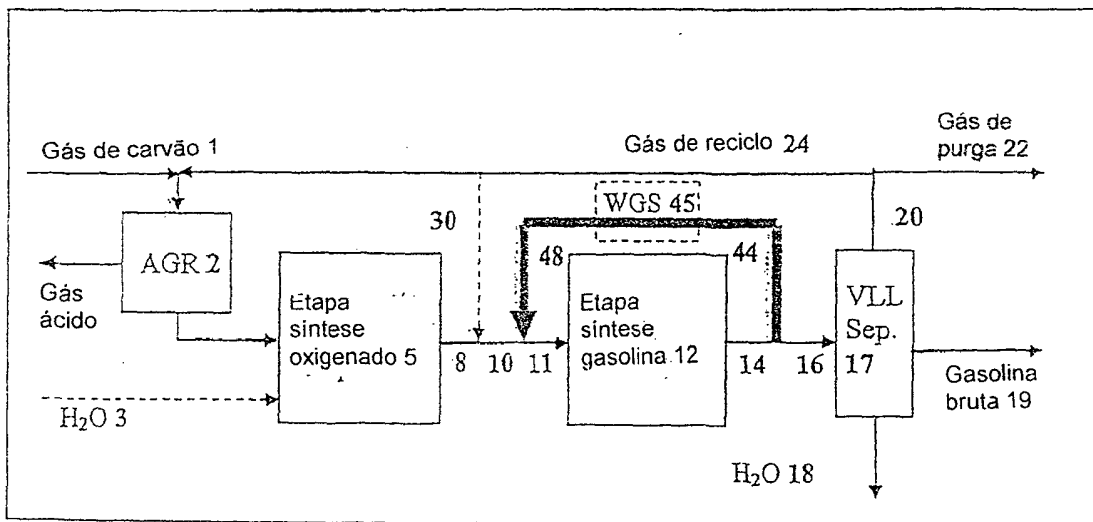


Fig. 4