

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

(21) **PI 0621245-0 A2**

(22) Data de Depósito: 24/01/2006
(43) Data da Publicação: 04/09/2012
(RPI 2174)



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

(54) Título: PROCESSO CONTÍNUO PARA A CONVERSÃO SELETIVA DE UMA ALIMENTAÇÃO DE OXIGENATO EM PROPILENO

(73) Titular(es): UOP LLC

(72) Inventor(es): Bipin V. Vora, Bryan K. Glover, John Q. Chen, Peter R. Pujado

(74) Procurador(es): MOMSEN LEONARDOS & CIA

(86) Pedido Internacional: PCT US2006002366 de 24/01/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/086839de 02/08/2007

(57) Resumo: "PROCESSO CONTÍNUO PARA A CONVERSÃO SELETIVA DE UMA ALIMENTAÇÃO DE OXIGENATO EM PROPILENO"

A seletividade média do ciclo de propileno de um oxigenato no processo de propileno (OTP) utilizando um catalizador de conversão de oxigenato de função dupla é substancialmente melhorada pelo uso de uma combinação de : 1) movimentação da tecnologia do reator de leito na porção da síntese de hidrocarbonetos do esquema de fluxo OTP no lugar da tecnologia do leito fixo da técnica anterior; 2) um sistema catalítico de função dupla estabilizado hidrotermicamente, compreendendo uma peneira molecular e tendo uma capacidade de função dupla dispersada em uma matriz de alumina modificada por fósforo contendo fósforo instável e/ou ânions de alumínio; e 3) um tempo de ciclo do catalisador em operação de 400 horas ou menos. Estas providências estabilizam o catalizador contra a desativação hidrotérmica e impede o aparecimento de depósitos de coque sobre o catalisador em um nível que não degrade substancialmente a atividade do catalisador de função dupla, a conversão do oxigenato e a seletividade do propileno, dessa forma permitindo a manutenção da produção de um ciclo médio de propileno próximo ou essencialmente nos níveis do início do ciclo.

“PROCESSO CONTÍNUO PARA A CONVERSÃO SELETIVA DE UMA ALIMENTAÇÃO DE OXIGENATO EM PROPILENO”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A invenção atual refere-se geralmente ao uso da tecnologia de estabilização hidrotérmica sobre um sistema catalítico de função dupla usado na zona de reação da síntese de hidrocarbonetos de um processo de oxigenato em propileno (OTP) que opera em temperaturas relativamente elevadas, de preferência, com um diluente de vapor e utiliza tecnologia de reator de leito móvel. O uso deste sistema catalítico de função dupla estabilizado hidrotérmicamente em combinação com um sistema de reator de leito móvel em um processo OTP facilita o controle da desativação do catalisador, não somente durante um ciclo de operação mas também com base em ciclo-a-ciclo, dessa forma permitindo a manutenção de um nível de coque no catalisador de função dupla em um valor que não degrade significativamente a atividade e a seletividade do propileno deste catalisador durante um período prolongado em relação aos resultados relatados na técnica anterior. Estas providências, por seu lado, levam a uma melhoria nítida na produção média de propileno alcançável por este processo de OTP modificado, não somente durante o seu tempo de ciclo do catalisador em operação mas também durante os ciclos subseqüentes, em relação à produção média do ciclo de propileno que é alcançável por um processo da técnica anterior que utilize tecnologia de reator de leito fixo e um sistema catalítico de função dupla desestabilizado.

Uma grande porção da indústria petroquímica mundial está preocupada com a produção de materiais de olefinas leves e seu uso subseqüente na produção de numerosos produtos químicos importantes através de polimerização, oligomerização, alquilação e reações químicas semelhantes bem conhecidas. As olefinas leves incluem etileno, propileno e misturas dos mesmos. A técnica há muito tempo vem buscando uma fonte diferente de petróleo para as quantidades maciças de matérias-primas que são

necessárias para o suprimento da demanda para estes materiais de olefinas leves. Os oxigenatos são especialmente atrativos, porque eles podem ser produzidos de tais materiais largamente disponíveis, como carvão, gás natural, plásticos reciclados, várias correntes de rejeitos de carvão da indústria e vários produtos e subprodutos da indústria agrícola. A técnica de produção de metanol e outros oxigenatos destes tipos de matérias-primas está bem estabelecida. A técnica anterior revelou essencialmente duas técnicas mais importantes que são discutidas para a conversão de metanol em olefinas leves (MTO). O primeiro destes processos MTO é apresentado na US 4.387.263 que apresenta técnicas de conversão de metanol utilizando um tipo ZSM-5 de sistema catalítico, onde o problema está no reciclo do subproduto de DME. O foco da US 4.387.263 era na etapa de lavagem de DME e de metanol utilizando um solvente de água para recapturar eficientemente e efetivamente o valor das olefinas leves do metanol não reagido e do reagente DME intermediário. Para controlar as quantidades de produtos de hidrocarbonetos C_4^+ indesejáveis produzidos pelos tipos ZSM-5 de sistemas catalíticos, esta última técnica anterior utiliza um material catalítico de peneira molecular não zeolítica. A US 5.095.163; US 5.126.308 e a US 5.191.141 apresentam um aluminofosfato metálico (ELAPO) e mais especificamente, uma peneira molecular de silicoaluminofosfato (SAPO), com uma forte preferência pelo SAPO-34. A tecnologia clássica OTO produz uma mistura de olefinas leves, principalmente etileno e propileno, juntamente com várias olefinas de ponto de ebulição mais elevado. Apesar da tecnologia clássica do processo OTO possuir a capacidade de trocar o produto de olefina mais importante recuperado da mesma a partir de etileno em propileno através de vários ajustes das condições mantidas na zona de reação, a técnica há muito tempo vem buscando uma tecnologia de oxigenato em propileno (OTP) que produza rendimentos melhores de propileno em relação à tecnologia clássica OTO.

A publicação número US 2003/0139635A1 que foi publicada

em 24 de julho de 2003 descreve um processo para produzir seletivamente propileno a partir de uma matéria-prima que é composta de metanol e/ou DME. Três reatores contêm leitos fixos de catalisadores de conversão de oxigenato em um arranjo de fluxo em paralelo com relação à alimentação de oxigenato e em um arranjo de fluxo em série com relação aos efluentes do primeiro reator e do segundo reator. A publicação ensina um sistema catalítico OTP de função dupla do tipo pentasil (i.e. do tipo ZSM-5 ou ZSM-11) tendo um teor de álcali menor do que 380 ppm e um teor de óxido de zinco menor do que 0,1% em peso, ligado com uma restrição no teor de óxido de cádmio da mesma quantidade. Este MTP é adicionalmente descrito por Rothaemel et al. "Demonstrating the New Methanol to Propylene (MTP) process" (apresentado na Conferência Petroquímica ERTC em março de 2003 em Paris, França) como tendo uma porção esperada em operação do ciclo do processo de 500 a 700 horas antes da regeneração in situ tornar-se necessária e mostra uma queda significativa na atividade de conversão durante os primeiros cinco ciclos. O procedimento convencional para compensar a redução de atividade em uma operação catalítica envolve o aumento da temperatura média do reator para tentar-se manter a conversão na faixa visada de mais de 94% da carga de oxigenato.

O problema equacionado pela invenção atual é então o de aumentar a seletividade média de propileno em um processo OTP ao longo do seu tempo de ciclo em operação, e dessa forma diminuir os requisitos de reciclagem de produtos de olefinas diferentes de propileno para compensar a seletividade menor de propileno.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Nós percebemos agora que a seletividade geral de propileno é uma função não somente das condições de reação e do nível médio de coque depositado no catalisador de conversão de OTP durante a porção do ciclo do processo em operação, mas também da estabilidade hidrotérmica do sistema

catalítico de função dupla utilizado quando ele é exposto ao vapor em temperaturas relativamente elevadas. Foi verificado um aglutinante ou material de matriz para os sistemas catalíticos de função dupla da técnica anterior que permite uma estabilidade hidrotérmica significativamente aumentada quando utilizado no modo de operação de leito móvel do processo OTP. Este material de matriz é uma matriz de alumina modificada por fósforo contendo fósforo instável e/ou ânions de alumínio. A seletividade média de propileno em um processo OTP operado no modo de leito móvel pode ser significativamente aumentada se o catalisador de função dupla é composto de uma peneira molecular, conhecida como tendo a habilidade de converter pelo menos uma porção da alimentação de oxigenato em propileno e para converter as olefinas C_2 e C_4+ em propileno, embebido em um material de matriz composto de uma alumina modificada por fósforo contendo fósforo instável e/ou ânions de alumínio que podem migrar para a peneira molecular e estabilizar e/ou reparar e/ou formar uma liga da estrutura básica de trabalho do mesmo quando ele sofre uma desaluminação causada pela exposição ao vapor em temperaturas relativamente elevadas em ambas as porções em operação e na regeneração do ciclo do processo OTP. Foi verificado também que o catalisador de função dupla estabilizado hidrotermicamente da invenção atual pode ser utilizado para melhorar grandemente o desempenho do processo OTP de leito fixo da técnica anterior.

O objetivo principal da invenção atual é apresentar uma solução realista e tecnicamente viável para o problema da perda de seletividade de propileno durante o ciclo em operação, assim como a perda de ciclo-a-ciclo causada pela regeneração do processo da técnica anterior OTP de leito fixo quando operado com um diluente de vapor e com um sistema catalítico de função dupla sensível ao vapor. Um objetivo secundário é melhorar a economia deste processo OTP da técnica anterior para controlar a deposição de coque sobre este catalisador de função dupla para manter a

conversão de oxigenato e a seletividade do propileno em níveis elevados em relação à técnica anterior. Um terceiro objetivo é evitar a desativação severa pela deposição de coque do catalisador OTP de função dupla para minimizar a severidade da etapa de regeneração que é requerida para a atividade do catalisador, dessa forma minimizando os danos hidrotérmicos e prolongando a vida do catalisador. Um objetivo mais geral é combinar a tecnologia de leito móvel e a tecnologia do catalisador de estabilização hidrotérmica para produzir um processo OTP mais eficiente.

A invenção atual é um processo OTP para a conversão seletiva de uma alimentação de oxigenato em propileno utilizando tecnologia de catalisador de função dupla estabilizado hidrotermicamente e tecnologia de leito móvel para manter o desempenho do catalisador próximo ou essencialmente nos níveis de início-do-ciclo do ciclo inicial, assim como nos ciclos subseqüentes, dessa forma aumentando o rendimento médio do ciclo de propileno e minimizando a ruptura do oxigenato dentro da corrente de produto. Na primeira etapa do processo, são contatados uma alimentação de oxigenato e um diluente em uma quantidade correspondente a 0,1:1 a 5:1 moles de diluente por mol de oxigenato, com um catalisador de função dupla contendo uma peneira molecular, conhecido como tendo a habilidade de converter pelo menos uma porção do oxigenato em propileno e para converter as olefinas C_2 e C_4+ em olefinas C_3 , dispersadas em uma matriz modificada por fósforo contendo fósforo instável e/ou ânions de alumínio. Esta etapa é executada em uma zona de reação OTP contendo pelo menos um reator de leito fixo ou de leito móvel operado nas condições efetivas de conversão de oxigenato para converter seletivamente o oxigenato em propileno e para converter qualquer etileno ou olefinas pesadas recicladas para o mesmo em propileno. Uma corrente efluente é então retirada da zona de reação OTP contendo grandes quantidades de um produto de olefina C_3 e um subproduto de água e quantidades menores de uma olefina C_2 , olefinas C_4+ ,

hidrocarbonetos C_1 a C_4+ saturados e quantidades menores de oxigenato não reagido, subprodutos de oxigenato, hidrocarbonetos altamente insaturados (tais como dienos e hidrocarbonetos acetilênicos) e hidrocarbonetos aromáticos. Na segunda etapa, esta corrente de efluente é passada para uma

5 zona de separação e é resfriada e separada em uma fração de vapor rica em olefinas C_3 , uma fração de água contendo oxigenato não reagido e subprodutos de oxigenatos e uma fração de hidrocarbonetos líquidos contendo olefinas mais pesadas, hidrocarbonetos saturados mais pesados e quantidades menores de hidrocarbonetos altamente insaturados e hidrocarbonetos

10 aromáticos. Pelo menos uma porção da fração de água recuperada nesta etapa de separação é então reciclada para a etapa de conversão de oxigenato para produzir pelo menos uma porção do diluente utilizado na mesma. A fração de vapor recuperada nesta etapa de separação é adicionalmente separada em uma segunda zona de separação, em uma fração rica em olefinas C_2 , uma fração de

15 produto rico em olefinas C_3 e uma primeira fração rica em olefinas C_4+ contendo pequenas quantidades de hidrocarbonetos altamente insaturados. Pelo menos uma porção da fração rica em olefinas C_2 pode ser recuperada como um produto ou opcionalmente pode ser reciclada para a zona de reação OTP. A fração de produto rico em olefinas C_3 é então recuperada como uma

20 corrente principal do produto e pelo menos uma porção da primeira fração rica em olefinas C_4+ é colocada em uma etapa de tratamento opcional seletivo de hidrogênio ou diretamente reciclada para uma etapa de conversão OTP. A etapa opcional de tratamento seletivo com hidrogênio é projetada para converter seletivamente os compostos altamente insaturados contidos nesta

25 corrente rica em olefinas C_4+ na olefina correspondente, dessa forma eliminando os precursores de coque da etapa de conversão OTP. Esta etapa opcional de hidrotratamento catalítico é executada através do contato de pelo menos uma porção desta primeira corrente rica em olefinas $4+$ e hidrogênio com um catalisador de hidrogenação contendo metal em condições seletivas

de hidrogenação efetivas para converter os hidrocarbonetos altamente insaturados contidos na mesma na olefina correspondente e para produzir uma fração rica em olefinas C_4+ hidrotratada seletivamente. Pelo menos uma porção desta última fração é então reciclada para a etapa de conversão OTP para converter estes materiais olefinicos mais pesados em quantidades adicionais do produto desejado de propileno.

A invenção envolve um processo para a conversão seletiva de uma alimentação de oxigenato em propileno conforme descrito acima, onde o catalisador com função dupla contém uma peneira molecular zeolítica tendo uma estrutura correspondendo ao ZSM-5 ou ZSM-11 ou que contém uma peneira molecular ELAPO tendo uma estrutura correspondente a SAPO-34 ou uma mistura destes materiais.

De preferência, a zona de reação OTP contém pelo menos três reatores de leito móvel que são ligados em uma configuração de fluxo em série ou fluxo em paralelo com relação à alimentação de oxigenato e em uma configuração de fluxo em série com relação à corrente de partículas catalíticas que passam através do mesmo.

É preferível que a alimentação de oxigenato contenha metanol ou dimetil éter ou uma mistura dos mesmos. Nesta realização, o processo atual é referido aqui como uma realização de metanol em propileno (MTP).

É obtido um rendimento elevado de propileno quando a fração de hidrocarbonetos líquidos recuperada nesta primeira etapa de separação é adicionalmente separada em uma segunda fração rica em olefinas C_4+ e uma fração de produto de nafta e pelo menos uma porção da segunda fração rica em olefinas C_4+ é colocada diretamente na etapa de conversão OTP ou na etapa opcional de tratamento seletivo de hidrogênio e posteriormente o produto resultante tratado com hidrogênio é reciclado para a etapa de conversão OTP para converter estas olefinas mais pesadas em propileno.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

A figura é um diagrama de fluxo de processo de uma realização preferida da invenção atual.

DEFINIÇÕES DOS TERMOS E DAS CONDIÇÕES

Os seguintes termos e condições são utilizados na especificação atual com os seguintes significados: (1) uma "Porção" de uma corrente significa uma parte de uma cota que tem a mesma composição que toda a corrente ou uma parte que é obtida eliminando-se um componente rapidamente separável da mesma (por exemplo, se a corrente contém hidrocarbonetos em mistura com vapor, então depois da condensação de uma grande parte do vapor, ela contém uma porção aquosa e uma porção de hidrocarbonetos). (2) Uma corrente "de topo" significa o produto de topo líquido recuperado da zona especificada depois do reciclo de qualquer porção para a zona de refluxo ou por qualquer outra razão. (3) Uma corrente de "fundo" significa a corrente líquida de fundo da zona especificada obtida depois do reciclo de qualquer porção para fins de reaquecimento e/ou recolocação em ebulição e/ou após qualquer separação de fase. (4) O termo "olefinas leves" significa etileno, propileno e misturas dos mesmos. (5) O termo "olefina pesada" significa uma olefina tendo um peso molecular maior do que o propileno. (6) A expressão processo "OTP" significa um processo para a conversão de um oxigenato em propileno e em uma realização preferida, quando o oxigenato é metanol o processo OTP é referido aqui como um processo MTP. (7) O termo "oxigenato" significa um hidrocarboneto alifático substituído no oxigênio, contendo 1 a 10 átomos de carbono. (8) O termo "tempo do ciclo do catalisador em operação" significa a duração do tempo da partícula catalítica exposta à alimentação nas condições de conversão antes de ser retirada da zona de reação para regeneração. (9) O termo "rendimento médio do ciclo de propileno" significa o rendimento total de propileno durante o tempo de ciclo do catalisador em operação dividido pela quantidade total de alimentação de oxigenato convertida durante o tempo

do ciclo de operação do catalisador. (10) O termo "função dupla" significa que o catalisador OTP catalisa tanto as reações OTP como as reações de conversão de olefinas necessárias para converter as olefinas C_2 e C_4+ em propileno. (11) O termo "fósforo instável e/ou ânions de alumínio" significa

5 que um ou ambos estes ânions são rapidamente capazes de migração e/ou movimentação para dentro da estrutura da peneira molecular associada.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A corrente de alimentação carregada no processo atual OTP é composta de um ou mais oxigenatos. A matéria prima de oxigenato, de

10 preferência, contém pelo menos um átomo de oxigênio e 1 a 10 átomos de carbono, e mais de preferência, contém 1 a 4 átomos de carbono. Os oxigenatos adequados incluem álcoois menores de cadeia linear ou ramificada, e suas contrapartes insaturadas. Os representativos de compostos adequados de oxigenato incluem metanol, dimetil éter (DME), etanol, dietil

15 éter, metil éter, formaldeído, dimetil cetona, ácido acético, e misturas dos mesmos. Uma corrente de alimentação preferida contém metanol ou dimetil éter e misturas dos mesmos.

Na etapa de conversão da invenção atual, a alimentação de oxigenato é convertida cataliticamente e seletivamente em propileno e

20 subprodutos de hidrocarbonetos contendo radicais alifáticos tais como - mas não limitados a - metano, etano, etileno, propano, butileno, butano e quantidades limitadas de outros alifáticos com número de carbonos maior, através do contato da matéria-prima com um catalisador OTP de função dupla em condições OTP efetivas. Esta etapa de conversão OTP também forma

25 quantidades menores de hidrocarbonetos altamente insaturados, tais como dienos e hidrocarbonetos acetilênicos, e hidrocarbonetos aromáticos. A presença de um diluente é uma opção útil para manter a seletividade do catalisador OTP para produzir olefinas mais leves, especialmente propileno. O uso de um diluente, como vapor, pode produzir certas vantagens de custo

de equipamento e de eficiência técnica, assim como reduzir a pressão parcial dos reagentes de oxigenato, dessa forma aumentando a seletividade em olefinas. A alteração de fase entre vapor e água líquida também pode ser utilizada como vantagem na transferência de calor entre a matéria-prima e o efluente do reator, e a separação do diluente do produto requer somente uma etapa simples de condensação para separar água dos produtos de hidrocarbonetos.

Conforme mencionado anteriormente, a quantidade de diluente utilizada estará na faixa de 0,1:1 a 5:1 moles de diluente por mol de oxigenato, e de preferência, 0,5:1 a 2:1 para reduzir a pressão parcial dos oxigenatos para um nível que favoreça a produção de propileno. Todas as realizações da invenção atual vizam a reciclagem pelo menos de uma certa corrente de subproduto pesado olefínico que contém quantidades significativas de olefinas diferentes de propileno e hidrocarbonetos saturados. Estas correntes de reciclo fornecerão portanto um diluente saturado de hidrocarbonetos para a zona de reação OTP e portanto a quantidade de diluente que deve ser adicionada na zona de reação OTP para se conseguir que a relação molar visada entre o diluente e o oxigenato diminua tão logo a zona de reação OTP comece a funcionar. No caso mais preferido, onde é utilizado vapor como o diluente, a quantidade de vapor colocada na zona de reação OTP durante a partida irá diminuir em proporção à quantidade de hidrocarbonetos saturados e outros materiais inertes que são reciclados para esta zona de reação.

As condições de conversão utilizadas na zona de reação OTP de acordo com a invenção atual são cuidadosamente escolhidas para favorecerem a produção de propileno a partir dos oxigenatos. Uma faixa de temperatura de conversão de oxigenato de 350 ° a 600 ° C é efetiva para a conversão de oxigenatos com catalisadores conhecidos de conversão de oxigenato. As temperaturas mais baixas nesta faixa favorecem a produção de

propileno e as temperaturas mais elevadas nesta faixa favorecem a produção de etileno em detrimento de propileno. As temperaturas de entrada preferidas para a zona de reação OTP variam de 350 ° a 500 ° C e mais de preferência de 400 ° a 500 ° C. O aumento de temperatura através de cada um dos reatores OTP, de preferência, é mantido em uma faixa de 10 ° a 80 ° C, para minimizar a desativação hidrotérmica e para evitar a aceleração da deposição de coque sobre o catalisador que acontece quando a temperatura do final dos reatores individuais é elevada a níveis além daqueles considerados pela invenção atual. A maioria dos métodos conhecidos para controlar o aumento de temperatura em uma zona de reação envolve a utilização de leitos múltiplos de catalisador em reatores separados com resfriamento interno do leito ou entre os leitos utilizando meios de troca de calor apropriados e/ou a adição de quantidades relativamente resfriadas de correntes de reciclo, ou porções da alimentação de oxigenato e/ou diluentes que são utilizados na zona. A invenção atual considera o uso de reações de conversão de olefinas mais leves e/ou mais pesadas que são fracamente endotérmicas para auxiliar a controlar os aumentos da temperatura do reator para uma faixa especificada. O modo preferido de operação da invenção atual utiliza pelo menos três reatores de leito móvel com o resfriamento entre os leitos sendo obtido pelo menos em parte através do uso de correntes de reciclo relativamente frias para produzirem quantidades adicionais de reagentes e diluente.

A etapa de conversão de oxigenato em propileno é executada efetivamente em uma larga faixa de pressões, incluindo pressões totais de entrada entre 10,1 kPa até 10,1 MPa, mas é bem conhecido que a formação de olefinas mais leves como propileno são favorecidas em condições de pressão mais baixas. É portanto preferível utilizar-se uma pressão de entrada de 101,3 a 304 kPa e são obtidos resultados melhores a 136 a 343 kPa.

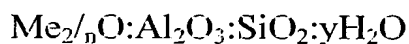
O tempo de contato dos reagentes com o catalisador de função dupla é normalmente medido em termos relativos de uma velocidade espacial

horária pesada (WHSV) que é calculada com base na vazão horária mássica da soma da massa dos reagentes de oxigenato passados na zona de conversão OTP mais a massa de qualquer material de hidrocarbonetos reativos presentes na corrente de alimentação ou qualquer das correntes de reciclo divididas pela massa do catalisador de função dupla presente na zona de conversão OTP. A WHSV na zona de conversão OTP varia de 0,1 a 100 h⁻¹, com uma faixa preferida sendo de 0,5 a 20 h⁻¹, com os melhores resultados normalmente obtidos na faixa de 0,5 a 10 h⁻¹.

Na etapa de conversão de oxigenato em propileno, é preferível utilizar-se um sistema catalítico estabilizado hidrotermicamente de função dupla tendo a capacidade de conversão de oxigenatos em propileno, assim como a capacidade de conversão de olefinas diferentes de propileno, em propileno. Qualquer material catalítico conhecido que tenha a capacidade de catalisar estas duas reações é um ingrediente adequado para uso do sistema catalítico da invenção atual. O catalisador preferido de função dupla contém uma peneira molecular como o ingrediente ativo, e mais especificamente, a peneira molecular tem poros relativamente pequenos. As peneiras moleculares com poros pequenos preferidas são definidas como tendo poros com pelo menos uma porção, de preferência, uma grande porção das quais tendo um diâmetro médio efetivo caracterizado de tal forma que a capacidade de adsorção (medida pelo método de adsorção gravimétrico standard de McBain-Bakr utilizando as mencionadas moléculas de adsorvato) mostram uma boa adsorção de oxigênio (diâmetro médio cinético de 0,346 nm) e uma adsorção negligível de isobutano (diâmetro médio cinético de 0,5 nm). Mais de preferência, o diâmetro médio efetivo é caracterizado por uma boa adsorção de xenônio (diâmetro médio cinético de 0,4 nm) e uma adsorção negligível de isobutano, e mais de preferência, por uma boa adsorção de n-hexano (diâmetro cinético médio de 0,43 nm) e uma adsorção negligível de isobutano. A adsorção negligível de um determinado adsorvato é a adsorção

de menos de 3% em peso do catalisador, enquanto que em uma boa adsorção é uma quantidade maior do que este valor de referência neste teste. Certas das peneiras moleculares úteis na invenção atual têm poros com um diâmetro médio efetivo menor do que 5 Å. O diâmetro médio efetivo dos poros dos catalisadores preferidos é determinado através de medições descritas em D. W. Breck, ZEOLITE MOLECULAR SIEVES por John Wiley & Sons, New York (1974) incorporada aqui como referência na sua integridade. O termo "diâmetro efetivo" é utilizado para significar que ocasionalmente os poros são de forma irregular, por exemplo, elíptica, e portanto as dimensões dos poros são caracterizadas pela moléculas que podem ser adsorvidas, ao invés das dimensões reais. De preferência, os catalisadores com poros pequenos têm uma estrutura uniforme de poros, por exemplo, poros com tamanho e formato substancialmente uniforme. Os catalisadores de função dupla adequados poderão ser escolhidos entre as peneiras moleculares zeolíticas e as peneiras moleculares não zeolíticas.

As peneiras moleculares zeolíticas na forma calcinada poderão ser representadas pela fórmula geral:



onde Me é um cátion, x tem um valor de 2 a infinito, n é a valência do cátion e y tem um valor de 2 a 100 ou mais, e mais tipicamente, 2 a 25.

Os zeólitos que poderão ser utilizados incluem chabazita - também referida como zeólito D, clinoptilolita, erionita, ferrierita, mordenita, zeólito A, zeólito P, ZSM-5, ZSM-11, e MCM-22. Os zeólitos tendo um alto teor de sílica (i.e. aqueles tendo uma estrutura de relação entre sílica e alumina maior do que 100 e tipicamente maior do que 150 com bons resultados obtidos em uma relação molar entre sílica e alumina de 150:1 a 800:1) são especialmente preferidos. Tal zeólito com teor de sílica elevado tendo a estrutura do ZSM-5 é a silicalita, porque o termo utilizado aqui inclui

ambas a sílica polimorfa apresentada na US 4.061.724 e também o silicato F apresentado na US 4.073.865. Os zeólitos preferidos para uso na invenção atual têm a estrutura de ZSM-5 ou ZSM-11.

O catalisador de função dupla zeolítico mais preferido para uso na invenção atual é um zeólito tendo a configuração estrutural do ZSM-5 ou ZSM-11, algumas vezes referido na literatura como tendo uma estrutura "do tipo pentasil" e apresentada na US 2003/01139635A1. Um zeólito de boro-silicato tendo a configuração estrutural ZSM-5 ou ZSM-11 é apresentado como um catalisador de função dupla especialmente preferido na US 4.433.188. O uso da função dupla de um sistema catalítico ZSM-5 é apresentado na US 4.579.999, onde uma zona de conversão de metanol em olefinas é também carregada com uma corrente de reciclo contendo etileno e uma corrente de gasolina separada C₅+ rica em olefinas para aumentar o rendimento de C₃ em olefinas C₄ no primeiro estágio da zona de reação MTO apresentado na mesma. O uso de um catalisador zeolítico tendo a configuração estrutural da mordenita é apresentado na GB-A-2171718.

As peneiras moleculares não zeolíticas incluem peneiras moleculares que têm um tamanho de poros efetivo apropriado e são incluídas em uma composição química empírica, em base anidra, expressa pela fórmula empírica:



onde EL é um elemento escolhido do grupo consistindo de silício, magnésio, zinco, ferro, cobalto, níquel, manganês, cromo e misturas dos mesmos, x é a fração molar de EL e é pelo menos 0,005, y é a fração molar de alumínio e é pelo 0,01, z é a fração molar de fósforo e é pelo menos 0,01 e $x + y + z = 1$. Quando EL é uma mistura de metais, x representa a quantidade total da mistura de elementos presente. Os elementos preferidos (EL) são silício, magnésio e cobalto, com o silício sendo especialmente preferido.

A preparação de vários ELAPOs poderá ser encontrada na US 5.191.141 (ELAPO); US 4.554.143 (FeAPO); US 4.440.871 (SAPO); US 4.853.197 (MAPO, MnAPO, ZnAPO, CoAPO); US 4.793.984 (CAPO); US 4.752.651 e US 4.310.440. Geralmente, as peneiras moleculares ELAPO são sintetizadas pela cristalização hidrotérmica a partir de uma mistura de reação contendo fontes reativas de EL, alumínio, fósforo e um agente padrão. As fontes reativas de EL são os sais metálicos, como os sais de cloreto e nitrato. Quando EL é silício, uma fonte preferida é sílica defumada, coloidal ou precipitada. As fontes reativas preferidas de alumínio e fósforo são alumina pseudo-boemita e ácido fosfórico. Os agentes padrão preferidos são aminas e compostos amônio quaternários. Um agente padrão especialmente preferido é o hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH). Estes materiais ELAPO são conhecidos como catalisando, tanto a conversão direta de oxigenatos em olefinas leves como a interconversão de olefinas para o produto de olefina desejado conforme pode ser visto dos ensinamentos combinados da US 4.677.243 e da US 4.527.001. A US 6.455.749 tem ensinamentos específicos sobre o uso de catalisador de silicoaluminofosfato (SAPO) como um catalisador de função dupla e especificamente tem uma preferência pelo SAPO-34. Além disso, a US 6.455.749 contém um ensinamento razoavelmente claro de ambos o uso de um sistema catalítico do tipo SAPO-34 e de um tipo de sistema catalítico de ZSM-5 ligado com sílica para uso na interconversão de olefinas C₄ em outras olefinas.

Os melhores resultados na nossa invenção com um sistema catalítico não zeolítico são obtidos quando é utilizado o SAPO-34 como o catalisador de função dupla, enquanto que os melhores resultados com um material zeolítico são obtidos com um tipo de material altamente silicoso de ZSM-5 ou ZSM-11 tendo uma relação molar de estrutura entre sílica e alumina de 150 a 800:1 e mais de preferência, de 400:1 a 600:1. Uma realização especialmente preferida da nossa invenção é o uso de uma mistura

de um sistema catalítico zeolítico com um sistema catalítico não zeolítico. Esta realização de catalisadores misturados pode ser feita utilizando-se uma mistura física de partículas contendo o material zeolítico com partículas contendo o material não zeolítico ou o catalisador pode ser formulado misturando-se os dois tipos de material na matriz de alumínio modificada por fósforo para formar partículas tendo ambos os ingredientes presentes na mesma. Em qualquer caso, a combinação preferida é uma mistura de ZSM-5 ou ZSM-11 com SAPO-34 em quantidades relativas, tais que o ZSM-5 ou o ZSM-11 são compostos de 3 a 95% em peso da porção de peneira molecular da mistura com um valor de 50 a 90% em peso sendo especialmente preferido.

Uma realização preferida da invenção é uma na qual o teor dos elementos (EL) do ELAPO varia de 0,005 a 0,05 de fração molar. Se o EL é mais de um elemento, então a concentração total de todos os elementos é entre 0,005 e 0,05 de fração molar. Uma realização especialmente preferida é uma na qual o EL é silício (usualmente referido como SAPO). Os SAPOS que podem ser usados na invenção presente são quaisquer daqueles descritos na US 4.440.871; US 5.126.308, e US 5.191.141. Uma das estruturas cristalográficas específicas descritas na patente '871, o SAPO-34 (i.e., o tipo de estrutura 34) é o preferido. A estrutura do SAPO 34 é caracterizada pelo fato de adsorver xenônio mas não adsorver isobutano, indicando que tem abertura de poros de 4,2 Å. Outro SAPO, o SAPO-17, apresentado na patente '871 é também preferido. A estrutura do SAPO-17 é caracterizada pelo fato de adsorver oxigênio, hexano e água, mas não adsorver isobutano, indicando que tem uma abertura de poros maior do que 4,3 Å e menos de 5,0 Å.

O ingrediente preferido de peneira molecular é incorporado ou dispersado em uma matriz de alumina modificada por fósforo contendo fósforo instável e/ou ânions de alumínio para formar partículas sólidas porosas hidrotermicamente estabilizadas. As quantidades relativas de peneira

molecular para o material de matriz de alumina, de preferência, são estabelecidas de forma que o ingrediente de peneira molecular esteja presente em uma quantidade correspondendo a 10 a 75% em peso das partículas, com o restante sendo esta matriz única de alumina. São obtidos melhores resultados quando a porção de peneira molecular constitui 50 a 70% em peso de partículas do catalisador resultante. Para facilitar a movimentação do catalisador resultante de dupla função para os reatores de leito móvel, assim como para a zona de regeneração associada, é altamente preferível que estas partículas tenham um formato esférico ou mais próximo do esférico. O diâmetro destas partículas de catalisador, de preferência, é de 0,5 a 7 mm com os melhores resultados usualmente sendo obtidos com partículas esféricas tendo um diâmetro de 1,6 mm.

A matriz modificada por fósforo utilizada na invenção atual deve ser diferenciada dos materiais de matriz de alumino- fosfato (i.e., AlPO_4) que são sugeridos na técnica anterior. Conforme é explicado na EP-A-1396481, a alumina é bastante inerte e não é ácida em natureza e não produzirá ânions de alumínio que podem realuminar o catalisador. Em contraste nítido, o material de matriz de alumina modificada por fósforo utilizado na invenção atual contém ambos o fósforo e os ânions de alumínio que são somente ligados conjuntamente de forma solta, e um ou ambos podem sofrer migração ou dispersão na peneira molecular ligada nas condições de conversão OTP e de regeneração. Estes ânions são então disponíveis para reparar, ligar e/ou estabilizar a estrutura básica da peneira molecular contra o mecanismo bem conhecido de desaluminação da destruição ou modificação da estrutura básica da peneira molecular que é induzida pela exposição ao vapor em temperaturas correspondendo àquelas utilizadas na zona de reação OTP e na zona de regeneração.

O material de matriz de alumínio modificado por fósforo usado na invenção atual, de preferência, é fabricado com hidrogel utilizando-

se o método de gota de óleo de acordo com os ensinamentos da US 4.269.717. O hidrosol preferido é um hidrosol de cloreto de alumínio preparado para conter ânions de alumínio em uma proporção em peso em relação aos ânions de cloreto de 0,7:1 a 1,5:1. O ingrediente de peneira molecular, de preferência, é adicionado no hidrosol antes do gotejamento.

Uma característica especialmente preferida da invenção atual é aplicar vapor no pó de peneira molecular antes de ele ser adicionado na matriz de alumina modificada por fósforo em condições que correspondem à temperatura máxima e à pressão parcial do vapor que são esperadas acontecerem durante o uso na aplicação OTP. O procedimento de pré-tratamento, de preferência, é executado durante a duração de 1 a 50h ou mais, até que a relação entre sílica e alumina na estrutura básica da peneira molecular corresponda a um valor dentro da faixa de 150:1 a 800:1, e mais de preferência, 400:1 a 600:1.

O teor de fósforo e a área superficial da matriz de alumina modificada por fósforo utilizada na invenção atual, de preferência, são estabelecidos com base nos dados apresentados na tabela 1.

Tabela 1

Propriedades das partículas esféricas de alumina modificadas por fósforo

Amostra	1	2	3	4	5	6	7
% em peso de P	0	1,2	3,3	6,3	15,7	18,5	24,7
Relação molar Al:F	∞	45:1	15:1	7,3:1	2,3:1	1:6:1	1:1
% em peso de γ -Al ₂ O ₃ detectado por difração de raios X	85	75	60	41	4	0	0
Tamanho do cristalito de Al ₂ O ₃ , Å	40	35	34	32	30	°1	°1
SA m ² /g	225	275	349	336	322	242	141
PV m ² /g	0,51	0,61	0,77	0,75	0,69	0,66	0,91
PD Å	91	88	88	889	86	109	258
ABD g/cm ²	0,75	0,66	0,59	0,58	0,56	0,56	0,45
Densidade Esquelética	3,5	3,38		2,93	2,67	2,48	2,29

°1 indica que as partículas esféricas não eram totalmente amorfas

Quando a matriz de alumínio modificado por fósforo constitui 25 a 90% em peso, e de preferência, 30 a 50% em peso do sistema catalítico da invenção atual, o teor de fósforo da matriz deve ser mantido na faixa de 10 a 25% em peso, com os melhores resultados a 15 a 25% em peso, ambos

calculados em uma base elementar. Com referência à tabela 1, pode ser visto que estas faixas de teor de fósforo correspondendo a uma área superficial de matriz de 140 a 330,5 m²/g e uma relação atômica entre Al e P de 1:1 a 5,3:1 com os melhores resultados obtidos em uma área superficial de matriz de 141 a 320 m²/g e uma relação atômica entre Al e P de 1:1 a 2,7:1.

Um aspecto altamente preferido da invenção atual é uma composição hidrotermicamente estabilizada de material (COM) composta de 10 a 75% em peso de uma peneira molecular zeolítica ZSM-5 ou uma ZSM-11 tendo uma relação molar de estrutura entre sílica e alumina de 150 a 800:1 em combinação com 25 a 90% em peso de uma matriz de alumina modificada por fósforo contendo fósforo instável e/ou ânions de alumínio. Em outra realização COM a invenção atual é composta do COM definido acima no qual o teor de fósforo da matriz é 10 a 25% em peso da mesma, calculado em base elementar. Em uma terceira realização de COM a invenção atual é composta do COM definido primeiramente acima no qual os teores de alumina e fósforo do material são suficientes para produzirem uma matriz tendo uma relação atômica entre alumínio e fósforo de 1:1 a 5,3:1 e uma área superficial de 140 a 330,5 m²/g. Uma quarta realização do COM da invenção atual envolve o COM definido em qualquer das realizações anteriores do COM onde o COM é preparado utilizando-se um método de gota de óleo. Uma quinta realização do COM envolve o COM definido na quarta realização de COM onde a peneira molecular com alta relação entre sílica e alumina ZSM-5 ou ZSM-11 é adicionada em um hidrosol preferido de cloreto de alumínio preparado para conter ânions de alumínio em uma relação em peso de ânions de cloreto de 0,7:1 a 1,5:1 e posteriormente a mistura resultante é gotejada com óleo.

A etapa de tratamento seletivo de hidrogênio opcional da invenção atual é projetada para hidrogenar seletivamente os hidrocarbonetos altamente insaturados, tais como dienos e/ou hidrocarbonetos acetilênicos que são formados na etapa de conversão OTP em quantidades pequenas (i.e.

menos de 2% em peso da quantidade de alimentação de oxigenato convertida e tipicamente, 0,01 a 1% em peso da quantidade convertida). Embora estes hidrocarbonetos altamente insaturados não representem uma fonte substancial de perda de rendimento de propileno, foi verificado que eles são um

5 contribuinte muito significativo para a velocidade de deposição de coque no catalisador OTP de função dupla. Eles são precursores de coque e tendem a se concentrar nas correntes de subproduto de olefinas pesadas recuperadas da etapa de conversão OTP. Quando uma ou mais destas correntes de subproduto de olefinas pesadas são recicladas para a etapa de conversão OTP, a presença

10 destes precursores de coque na mesma podem causar instabilidade do catalisador OTP, o que por seu lado, pode levar a uma perda significativa na seletividade de propileno. Existem pelo menos duas fontes possíveis de correntes de reciclo de olefinas pesadas. A primeira é uma fração rica em olefinas C_4+ que é separada de uma fração de vapor, a qual por seu lado, é

15 derivada da corrente efluente da etapa de conversão OTP na etapa de resfriamento e separação do efluente primário. A segunda fonte é uma segunda corrente rica em olefinas C_4+ que é separada da fração de hidrocarbonetos líquidos recuperados nesta etapa de resfriamento e separação do efluente OTP. De acordo com uma realização preferida, pelo menos uma

20 porção de uma ou ambas estas correntes críticas de olefina C_4+ é colocada na etapa de tratamento opcional seletivo de hidrogênio para converter seletivamente estes precursores de coque nas olefinas correspondentes. Uma prática preferida é colocar pelo menos 50% em peso de qualquer das correntes de reciclo de olefinas pesadas nesta etapa de hidrotratamento, e mais de

25 preferência, 70 a 95% em peso ou mais de qualquer de tais correntes. Como o acetileno também pode estar presente em quantidades de traços na corrente rica em olefinas C_2 recuperadas da corrente de efluente de OTP e como o catalisador OTP de função dupla pode converter etileno em propileno, uma porção de qualquer das porções ricas em olefina C_2 recuperada para reciclo

podem ser colocadas nesta etapa opcional de hidrotratamento antes da reciclagem para a etapa de conversão OTP. Se a quantidade de acetileno nesta corrente de reciclo de olefinas C_2 é muito elevada, a prática preferida é colocar pelo menos 50% em peso, e mais de preferência, 70 a 95% em peso ou mais de tal corrente de reciclo rica em olefina C_2 na etapa de hidrotratamento.

A etapa de tratamento opcional seletivo com hidrogênio envolve o contato pelo menos de uma porção de uma ou mais correntes de reciclo de olefinas pesadas e hidrogênio com um catalisador de hidrogenação contendo metal em condições seletivas de hidrogenação efetivas para converter quaisquer hidrocarbonetos altamente insaturados nas olefinas correspondentes. O catalisador, de preferência, é mantido na zona de hidrotratamento como um leito fixo de partículas de catalisador que podem ter qualquer formato adequado, sendo preferido um formato esférico ou cilíndrico. Estas partículas, de preferência, têm um diâmetro de 1 a 10 mm e/ou uma L/D de 1 a 5.

As condições de hidrogenação seletiva utilizadas nesta etapa de tratamento são escolhidas das condições conhecidas como sendo efetivas para converter hidrocarbonetos altamente insaturados nas olefinas correspondentes, ao mesmo tempo minimizando ou eliminando qualquer excesso de hidrogenação no hidrocarboneto correspondente totalmente saturado. Esta etapa, tipicamente, é executada em uma temperatura de 30 ° a 250 ° C, com os melhores resultados em 75 ° a 150 ° C; uma pressão de 101 kPa a 4,05 MPa que é suficiente para manter uma fase líquida e uma velocidade espacial horária líquida (LHSV) de 1 a 30h⁻¹ com os melhores resultados obtidos com uma LHSV de 5 a 20h.

A quantidade de hidrogênio adicionada nesta etapa do tratamento é suficiente para produzir 0,8 a 10 moles, de preferência, 1 a 2,5 moles, de hidrogênio por mol de hidrocarbonetos altamente insaturados colocados na mesma. Pelo menos uma porção do hidrogênio pode ser

dissolvida ou misturada com a corrente de alimentação contendo olefinas para esta etapa ou ela pode ser adicionada independentemente na zona de hidrotratamento em uma relação no mesmo sentido ou em contracorrente com a corrente de alimentação contendo olefinas pesadas.

5 O catalisador de hidrogenação utilizado nesta etapa opcional de hidrotratamento pode ser qualquer dos catalisadores conhecidos de hidrogenação seletiva para esta aplicação, e de preferência, é uma combinação de uma quantidade cataliticamente efetiva de um componente de hidrogenação metálico com um material de veículo poroso adequado. Em
10 alguns casos, um componente de aumento da seletividade de olefinas (i.e. um atenuador) pode ser adicionado ao catalisador em uma quantidade suficiente para bloquear ou eliminar substancialmente quaisquer reações colaterais de hidrogenação que produzam um hidrocarboneto totalmente saturado, como os hidrocarbonetos correspondentes de parafina.

15 O componente de hidrogenação metálico, de preferência, é escolhido do grupo de níquel, paládio, platina e misturas dos mesmos, com o níquel sendo o preferido. A quantidade utilizada, de preferência, é suficiente para produzir um catalisador de hidrogenação que contém 0,01 a 5% em peso de componente metálico, calculado sobre o metal, com uma quantidade de
20 0,05 a 2% em peso sendo preferida. Pelo menos uma porção significativa deste componente metálico de hidrogenação, de preferência, é mantido no catalisador de hidrogenação em um estado metálico, apesar de, em alguns casos, poder ser utilizado um composto metálico, como o óxido e/ou o sulfeto metálico correspondente, com bons resultados.

25 O componente opcional de atenuação será escolhido do grupo consistindo de cobre, prata, ouro, gálio, e irídio e misturas dos mesmos. A quantidade do componente atenuado adicionada no catalisador de hidrogenação, geralmente será suficiente para produzir 0,01 a 2% em peso da mesma, calculado em relação ao metal, com uma quantidade de 0,01 a 1% em

peso geralmente dando melhores resultados. Quando é utilizado cobre, prata ou ouro, pelo menos uma porção substancial deste componente opcional atenuado tipicamente estará no estado metálico. Ao contrário, quando é utilizado gálio ou irídio, os melhores resultados são obtidos quando uma porção substancial do componente atenuado é mantida no estado de óxido.

O material de veículo poroso para este catalisador de hidrogenação geralmente terá uma área superficial de 10 a 50 m²/g e inclui os seguintes materiais: 1) sílica, sílica gel, argilas e silicatos, incluindo aqueles que são preparados sinteticamente e os de ocorrência natural, que poderão ou não ser tratados com ácido, por exemplo, argila atapulgita, argila da China, terra diatomácea, terra fuller, caulim, bentonita, kieselguhr, etc; 2) óxidos inorgânicos refratários, tais como alumina, dióxido de titânio, óxido de cromo, óxido de berílio, óxido de vanádio, óxido de cério, óxido de raфинio, óxido de zinco, magnésia, boria, tória, sílica- alumina, sílica-magnésia, cromia-alumina, alumina-boria, sílica-zirconia, etc.; 3) carbono e materiais ricos em carbono, tais como carvão vegetal; 4) espinélios, tais como aluminato de zinco, aluminato de magnésio, aluminato de cálcio, etc; e 5) combinações de materiais de um ou mais destes grupos. Os catalisadores porosos preferidos para uso no catalisador de hidrogenação são óxidos inorgânicos refratários, com os melhores resultados obtidos com um material de alumina.

Materiais de alumina adequados são as aluminas cristalinas conhecidas como gama-, eta- e teta-alumina, com a gama- ou a eta-alumina dando os melhores resultados. Além disso, em algumas realizações, o material veículo de alumina poderá conter proporções menores de álcali e/ou óxidos alcalino terrosos e/ou outros óxidos inorgânicos refratários bem conhecidos, tais como sílica, zircônia, magnésia, etc.; no entanto, o catalisador preferido é gama- ou eta-alumina substancialmente pura. Os catalisadores preferidos têm uma densidade volumétrica aparente de 0,3 a 0,9 g/cm³ e características de área superficial de tal forma que o diâmetro médio de poros é 20 a 300

angstroms, o volume de poros é 0,1 a 1 cm³/g e a área superficial é 100 a 500 m²/g. Em geral, os melhores resultados são obtidos com um material de veículo gama-alumina que é utilizado na forma de partículas esféricas tendo um diâmetro de 1 a 10 mm, uma densidade volumétrica aparente de 0,3 a 0,8 g/cm³, um volume de poros de 0,4 mm/g, e uma área superficial de 150 a 250 m²/g.

O catalisador de hidrogenação pode ser preparado por qualquer técnica conhecida por aqueles adestrados na técnica de preparação de catalisadores. A técnica preferida envolve a formação prévia do material de veículo e então a adição do componente metálico e do componente atenuador opcional através de impregnação e/ou aspersão destes ingredientes sobre o suporte poroso em sequência ou simultaneamente. As técnicas de impregnação que podem ser utilizadas incluem vácuo, evaporação, mergulho e combinações destas técnicas. Uma técnica de impregnação "pele" ou "casca externa" poderá ser utilizada para concentrar o componente ativo sobre ou próximo do perímetro do suporte poroso. O suporte poroso resultante impregnado ou aspergido será então secado em uma temperatura de 50 ° a 200 ° C e tipicamente é calcinado ao ar em uma temperatura de 250 ° a 750 ° durante um período de 5 a 100 horas. O catalisador resultante pode então ser submetido a uma etapa de redução opcional tipicamente com hidrogênio livre em uma temperatura de 250 ° a 750 ° C durante 1 a 10h.

Uma característica altamente preferida da invenção atual é a utilização de tecnologia de leito móvel em uma etapa de conversão OTP para aumentar a seletividade do processo para a produção de propileno. O uso de tecnologia de leito móvel em um processo MTO clássico é conhecido e é mostrado na US 5.157.181.

As zonas de reação de leito móvel podem ser configuradas de várias formas, incluindo a introdução das partículas catalíticas em uma seção superior da zona de reação OTP que são alimentadas por gravidade através do

volume inteiro da zona de reação. O catalisador é contatado com a corrente de alimentação na mesma direção ou em contracorrente com o movimento do catalisador. De preferência, o fluxo de corrente de alimentação é em contracorrente com o fluxo do catalisador, isto é, a corrente de alimentação de oxigenato é introduzida em uma porção inferior da zona de reação e é retirada de uma porção superior da mesma. Esta configuração preferida pode produzir vantagens substanciais nas reações de conversão OTP porque a corrente de alimentação dessa forma é contatada com o catalisador parcialmente desativado durante os estágios iniciais da conversão quando a força de propulsão é elevada, e com catalisadores mais ativos durante os estágios subsequentes da conversão, quando a força de propulsão é menor.

Mais tipicamente, as partículas de catalisador OTP são introduzidas em um anulo, definido pelas telas concêntricas de retenção do catalisador, que corre através da zona de reação, onde as partículas do catalisador viajam para baixo através do anulo e são retiradas de uma seção inferior da zona de reação OTP. A corrente de alimentação é introduzida na seção superior ou inferior da zona de reação e é passada ao longo do anulo geralmente em uma direção transversal ao fluxo do catalisador. Esta configuração pode produzir uma baixa queda de pressão ao longo da zona de reação, dessa forma tendo uma boa distribuição de fluxo.

Durante a zona de conversão transversal de OTP, um material carbonáceo, i.e., coque, é depositado sobre o catalisador quando ele se move para baixo através da zona de reação. O material de depósito carbonáceo tem o efeito de reduzir o número de sítios ativos no catalisador, o que afeta dessa forma a extensão da conversão geral e a seletividade em propileno. Durante a realização do leito móvel da etapa de conversão OTP, uma porção do catalisador coqueificado é portanto retirada da zona de reação OTP e é regenerada em uma zona de regeneração para remover pelo menos uma porção do material carbonáceo. Em uma realização de leito fixo da etapa de

conversão OTP, a porção em operação do processo será interrompida quando a conversão cai para um nível inaceitável e o catalisador OTP é regenerado in situ.

De preferência, o material carbonáceo é removido do catalisador através de regeneração oxidativa onde na realização de leito móvel o catalisador que é retirado do reator OTP é contatado com uma corrente gasosa contendo oxigênio em uma temperatura e uma concentração suficientes para permitir que a quantidade desejada de materiais carbonáceos seja removida por combustão do catalisador. Na realização de leito fixo, uma corrente gasosa contendo oxigênio é colocada na zona de reação OTP. Dependendo do catalisador específico e da conversão, pode ser desejável remover-se substancialmente o material carbonáceo depositado, por exemplo, até menos de 1% em peso, e mais de preferência, menos de 0,5% em peso. Em alguns casos, é vantajoso não somente regenerar parcialmente o catalisador, como por exemplo, remover 30 a 80% em peso do material carbonáceo. De preferência, o catalisador regenerado conterá 0 a 20% em peso, e mais de preferência, 0 a 10% em peso do material carbonáceo depositado. É preferível, em muitos casos, quando concentrações relativamente grandes de material carbonáceo (i.e. coque) estão presentes no catalisador, isto é, mais de 1% em peso de material carbonáceo sobre o catalisador, fazer com que a queima do carvão ocorra com uma corrente gasosa contendo oxigênio que contém uma concentração relativamente baixa de oxigênio. De preferência, o teor de oxigênio pode ser controlado através do uso de gases inertes ou a reciclagem de materiais de gás de combustão para manter um nível inicial de oxigênio dos gases que contatam o catalisador contendo material carbonáceo de 0,5 a 2% em volume. Utilizando-se concentrações pequenas de oxigênio, é possível controlar-se razoavelmente a oxidação de materiais carbonáceos no catalisador OTP sem permitir que ocorram temperaturas excessivamente elevadas, dessa forma evitando a

possibilidade de danos hidrotérmicamente permanentes no catalisador de peneiras moleculares. As temperaturas utilizadas durante a regeneração devem estar na faixa de 400 ° a 700 ° C, com os melhores resultados sendo obtidos de 500 ° C a 650 ° C. A zona de regeneração na realização de leito móvel da etapa de conversão OTP, de preferência, é configurada como a zona de leito móvel semelhante à configuração de leito móvel usada na reação OTP.

O desenho anexo mostra uma representação esquemática da invenção atual na qual três zonas de reação de leito móvel, os reatores 1, 2 e 3, são mostrados em configuração em série, ambos com relação à alimentação de oxigenato e ao fluxo de catalisador OTP hidrotérmicamente estabilizado através dos reatores. Os reatores são mostrados em seção em corte vertical, onde o catalisador é mostrado escoando através de um anulo que é mantido com as telas de retenção apropriadas concêntricas do catalisador. Os três reatores operam com a carga do reator escoando em uma relação em contracorrente com a corrente descendente das partículas do catalisador. Os três reatores operam com o fluxo de corrente de alimentação de oxigenato a partir do lado de fora do anulo do catalisador OTP em contracorrente com o movimento das partículas do catalisador para a porção central da qual a corrente de efluente é recuperada. O desenho mostra o fluxo de materiais de alimentação, materiais intermediários e materiais e do produto através de linhas sólidas e o fluxo de catalisador para as zonas de reação é mostrado através de linhas tracejadas. O catalisador é mostrado como sendo transportado por um meio de transporte que, de preferência, é vapor, nitrogênio ou qualquer dos outros diluentes inertes. O meio de transporte de catalisador preferido é o vapor devido a sua presença substancial na zona de reação OTP.

O catalisador OTP estabilizado hidrotérmicamente utilizado nos reatores 1, 2 e 3 é escolhido dos catalisadores de função dupla compostos

de uma peneira molecular dispersada em uma matriz de alumina modificada por fósforo contendo fósforo instável e/ou ânions de alumínio descrita anteriormente. Ele é fabricado utilizando o método de "gota de óleo" apresentado na US 4.629.717 e é utilizado em uma forma esférica tendo um diâmetro efetivo de 0,5 a 5 mm, com um diâmetro de 1,6 mm sendo especialmente preferido. A quantidade total deste catalisador OTP usado, de preferência, é dividida igualmente entre os três reatores OTP.

O número de zonas de reação é baseado em manter-se as condições de conversão nos reatores individuais nas condições que aumentam o rendimento de propileno através da manutenção da temperatura diferencial ao longo dos reatores individuais em uma quantidade de 80 ° C ou menos, dessa forma evitando uma troca na estrutura do rendimento em relação a etileno, e simultaneamente minimizando a formação de coque sobre o catalisador, o que é acelerado rapidamente quando a temperatura se eleva na fase final da zona de reação devido à natureza exotérmica do oxigenato em reações de conversão de propileno.

Durante o início do processo, as linhas de reciclo de hidrocarbonetos 14, 32, 21 e 22 são bloqueadas até que seja obtido material de produto suficiente para o início do reciclo. Da mesma forma, o reciclo do diluente de água através das linhas 13, 28 e 29 é bloqueado e ao invés uma fonte externa de água ou vapor é injetada na linha 13 por meios não mostrados, imediatamente antes da interconexão com a linha 8. No início uma corrente de alimentação de oxigenato escoar através da linha 8 para a interseção com a linha 13, onde uma quantidade apropriada de diluente na forma de água ou vapor é misturada para produzir uma relação entre oxigenato e diluente de 0,1:1 a 5:1 com um valor de 0,5:1 a 2:1 sendo especialmente preferido para a partida. A mistura resultante de alimentação de oxigenato e diluente irá então passar através da alimentação apropriada e de troca de calor de efluente e de meios de aquecimento (não mostrados) para

vaporizar a corrente resultante e produzir uma corrente de carga para o reator 1 que entra no reator em uma temperatura de 350 ° a 475 ° C a uma pressão total de 136 a 343 kPa. Está presente catalisador OTP suficiente nos reatores 1, 2, e 3, para produzir uma velocidade espacial horária pesada (WHSV) de 0,5 a 5h⁻¹ durante a partida com a WHSV efetiva elevando-se para um nível de 1 a 10 horas⁻¹ tão logo comece o reciclo do material de hidrocarbonetos olefinicos pesados. A corrente efluente do reator 1 é então retirada através da linha 9, submetida a uma etapa de resfriamento apropriada para reduzir a sua temperatura para um valor próximo da temperatura da carga para o reator 1 através de um ou mais meios de resfriamento não mostrados, e a corrente resultante de efluente resfriado do reator 1 é colocada no reator 2 através da linha 9 e outra vez é contatada com uma quantidade apropriada de um catalisador de função dupla para converter quantidades adicionais de material de oxigenato em propileno com a produção de uma corrente efluente do reator 2 que é retirada através da linha 10. A corrente efluente do reator 2 é resfriada através de meios apropriados (não mostrados) até uma temperatura próxima da temperatura de entrada no reator 1 e é passada através da linha 10 para o reator 3 onde ela é submetida ao contato com uma quantidade adicional de catalisador de função dupla sob condições que resultam em uma conversão adicional de oxigênio não reagido em propileno e vários outros subprodutos. São tomadas medidas apropriadas no projeto dos caminhos do fluxo entre os reatores 1 e 2 e entre o 2 e o 3 para minimizar a queda de pressão através destes reatores e para produzir diferenciais de temperatura dentro destes reatores que são aproximadamente os mesmos que aqueles que acontecem no reator 1, dessa forma minimizando a coqueificação do catalisador nos reatores 2 e 3 para o mesmo grau no reator 1.

A corrente de efluente do reator 3 é então retirada através da linha 11 e é submetida a uma etapa apropriada de resfriamento projetada para liquefazer uma quantidade substancial da água contida no mesmo através de

um ou mais meios de resfriamento, tais como uma troca entre alimentação/efluente (não mostrada) e é passada para um separador de 3 fases, zona 5, no qual é formada uma fase de vapor de hidrocarbonetos juntamente com uma fase de hidrocarbonetos líquidos e uma fase aquosa contendo pequenas quantidades de qualquer oxigenato não reagido que escapa do reator 3. Como uma característica da invenção atual é que a atividade do catalisador de função dupla é mantida próxima ou essencialmente nas condições de início do ciclo, é esperado que a quantidade de oxigenato não reagido que é passada para a zona 5 seja mínima. A conversão total obtida durante a passagem da alimentação de oxigenato através dos reatores 1, 2 e 3, espera-se que seja de 97% ou maior, durante o ciclo inteiro.

A fase aquosa do separador 5 é retirada através da linha 13, uma corrente de arraste da mesma é retirada através da linha 23 para descartar o excesso de água e a corrente de água líquida resultante é reciclada através da linha 13 em uma mistura com a corrente de oxigenato na junção das linhas 13 e 8. Quantidades adicionais de água podem ser adicionadas aos reatores 2 e 3 para fins de resfriamento e para o ajuste da pressão parcial dos reagentes através das linhas 13 e 28 no caso do reator 2 e das linhas 13 e 29 no caso do reator 3. Tão logo o reciclo de diluente é iniciado, são terminadas as providências de partida para a injeção da água diluente.

Retornando para o separador 5, a fase vapor formada no mesmo é retirada através da linha 12 e constitui a carga para a coluna de fracionamento 6 que atua como um desestanzador e é operada para produzir uma fração de topo rica em etileno que também contém pequenas quantidades de etano e algum metano e quantidades em traços de acetileno. Uma fração de fundo que essencialmente é composta da porção C_3+ do material carregado na coluna 6 é retirada do mesmo através da linha 15. Uma corrente de arraste é retirada da corrente de topo 14 produzida na coluna 6 através da linha 18 para controlar a produção de parafinas C_1 e C_2 no ciclo de reciclo de etileno. Esta

corrente de arraste poderá ser insuficiente para controlar a geração de metano neste ciclo de reciclo de etileno e naquelas circunstâncias, é necessário um tratamento opcional adicional desta corrente de topo rica em etileno para remover o metano desta corrente até o ponto onde a recuperação de metano é

5 suficiente para evitar a geração de uma concentração significativa de metano neste ciclo de reciclo de etileno. Quaisquer meios adequados para a desmetanização desta corrente poderão ser utilizados nesta etapa opcional que não é apresentada no desenho anexo, incluindo o uso da coluna de desmetanização, uma zona de adsorção de metano, uma zona de membrana

10 seletiva a metano, e outros meios de separação de metano. A quantidade de corrente de arraste representada pela linha 18 será de 1 a 15% em volume da corrente de topo que escoar através da linha 14, e mais tipicamente, será composta de 1 a 10% em volume desta corrente. O restante da corrente de topo é então colocado no reator 1 como uma corrente de reciclo rica em

15 etileno de acordo com o desenho anexo através das linhas 14 e 8. Está dentro do escopo da invenção atual a repartição da corrente de reciclo rica em etileno que escoar na linha 14 entre as 3 zonas do reator, mas nós encontramos resultados melhores medidos pela conversão de etileno quando a quantidade inteira nesta corrente de etileno é carregada no reator 1 através das linhas 14 e

20 8 e portanto expostas a uma quantidade máxima de catalisador disponível quando ele escoar através das 3 zonas do reator. No caso em que o teor de acetileno da corrente rica em olefinas C_2 que escoar na linha 14 é significativa, está dentro do escopo da invenção atual desviar pelo menos uma porção desta corrente para a zona de hidrotreatamento 30 por meios não mostrados para a

25 finalidade da hidrogenação seletiva deste teor de acetileno em etileno. A corrente de reciclo rica em olefina C_2 tratada por hidrogênio resultante será então retornada para a zona de reação OTP em mistura com a corrente de reciclo de olefinas pesadas através das linhas 32 e 8 no caso do reator 1, através das linhas 32, 21 e 9 no caso do reator 2 e através das linhas 32, 21, 22

e 10 no caso do reator 3.

A corrente de fundo da coluna 6 composta do material C_3+ carregado na coluna 6 então escoar através da linha 15 para a coluna de despropanização 7 onde esta corrente C_3+ é submetida a condições de fracionamento projetadas para a produção de uma corrente de topo rica em propileno que é a corrente principal de produto da invenção atual e que contém pequenas quantidades de materiais de subproduto de propano. A corrente de fundo da coluna 7 era uma primeira corrente de material de subproduto rico em olefinas C_4+ que é composta principalmente de material olefinico C_4 , C_5 e C_6 juntamente com quantidades muito pequenas de butano, pentano e hidrocarbonetos insaturados C_4 a C_6 , todos ou uma quantidade maior desta corrente de fundo, de preferência, sendo passada através da linha 17 para uma zona de tratamento seletivo com hidrogênio 30 que contém um leito fixo de um catalisador de hidrogenação composto de 0,01 a 5% em peso de níquel sobre um suporte poroso de alumina. Uma corrente rica em hidrogênio é também colocada na zona de hidrotratamento 30 através da linha 31 que contém hidrogênio suficiente para produzir 0,9 a 5 moles de hidrogênio por mol de hidrocarbonetos altamente insaturados colocados na zona 30. A corrente rica em olefinas C_4+ e a corrente de hidrogênio são então contatadas na zona 30 com o catalisador de hidrogenação contendo níquel em condições de hidrogenação seletiva efetivas para converter substancialmente todos os hidrocarbonetos altamente insaturados contidos na corrente rica em olefinas C_4+ na olefina correspondente. A condição específica utilizada na zona 30 inclui: temperaturas de entrada de 75 ° a 150 ° C, uma pressão de 101 kPa a 405 MPa que é selecionada para manter uma condição de corrente substancialmente líquida na zona 30 e uma LHSV de 1 a 30h⁻¹. A corrente de efluente retirada da zona 30 através da linha 32 é substancialmente isenta de quaisquer hidrocarbonetos altamente insaturados e portanto esta corrente de reciclo tem muito menos potencial para acelerar a formação de coque nas

zonas de reação OTP 1, 2 e 3.

A corrente de reciclo resultante rica em olefinas C_4+ tratada seletivamente com hidrogênio é então retirada através da linha 32 e é passada para a interseção com a linha 19 onde uma corrente de arraste é retirada em uma quantidade de 1 a 15% em volume, e de preferência, 1 a 3% em volume, para controlar a geração de materiais parafínicos neste ciclo de reciclo de olefinas C_4+ . O restante do material C_4+ que escoar através da linha 32 é então passado para as interconexões com a linha 21, onde as porções são retiradas para a produção de reagentes de olefinas C_4+ tratadas por hidrogênio para os reatores 2 e 3 através das linhas 21 e 22. Estas linhas de reciclo, assim como outras, não são bloqueadas tão logo as operações de reciclo são iniciadas para facilitar o retorno das correntes de reciclo. Ao contrário das providências para reciclo da corrente rica em etileno que escoar através da linha 14 para dentro do reator 1, as providências preferidas com relação ao reciclo da corrente rica em olefinas C_4+ tratadas com hidrogênio que escoar através da linha 32, é dividir esta corrente em três porções e colocar estas porções em paralelo nos três reatores. É preferível que a porção maior seja passada para o reator 1 e as porções menores sejam passadas para os reatores 2 e 3, e de preferência, 60 a 80% em volume da quantidade total desta corrente de reciclo rica em olefinas C_4+ tratada com hidrogênio escoar para o reator 1 através das linhas 32 e 8 com porções iguais de 10 a 20% em volume sendo colocadas simultaneamente nos reatores 2 e 3 através das linhas 32, 21 e 9 para o reator 2 e através das linhas 32, 21, 22 e 10 para o reator 3.

Tão logo as 3 correntes de reciclo que escoam através das linhas 13, 14 e 23 são levantadas e estão operando, então o modo de partida da invenção atual é terminado e o modo de reciclo integral de operação começa com os leitos dos catalisadores de dupla função estabilizados hidrotermicamente localizados nos reatores 1, 2 e 3 funcionando não somente como catalisador de conversão de oxigenato mas também como um

catalisador de interconversão de olefinas. A seqüência de eventos no módulo integral de reciclo é tal que uma corrente de alimentação rica em oxigenato entra no esquema de fluxo através da linha 8, é misturado com uma primeira corrente de reciclo que é rica em etileno através da linha 14 e então é passada para a interseção com a linha 13 onde é adicionada água ou um diluente de vapor nas quantidades prescritas e a mistura resultante é então passada para a interseção da linha 8 com a linha 32 onde uma quantidade adicional de material olefinico C_4+ hidrotratada seletivamente é adicionada, da carga para o reator 1. Esta mistura de carga escoo para o reator 1 de uma forma descrita anteriormente após aquecimento adequado até a temperatura de entrada apropriada.

Depois da passagem através do reator 1 e portanto atravessando o leito do catalisador de função dupla mantido no reator 1 no espaço anular definido pelas telas de retenção concêntricas descritas anteriormente, o efluente resultante é retirado do reator 1 através da linha 9 e escoo para a interseção com as linhas 28 e 21 onde uma quantidade adicional de diluente aquoso relativamente frio é misturada com o mesmo juntamente com uma quantidade adicional da corrente de reciclo rica em olefina C_4+ hidrotratada seletivamente relativamente fria que é passada através da linha 21. Depois do resfriamento adicional adequado para se atingir a temperatura de entrada estabelecida acima, a mistura resultante é então colocada no reator 2 onde ela faz uma passagem através de um segundo leito anular do catalisador de função dupla para produzir uma corrente efluente que é retirada do mesmo através da linha 10 e é mostrada no desenho anexo misturada com uma quantidade adicional de diluente de água relativamente fria que escoo para a mesma através da linha 29 e uma quantidade adicional de material rico em olefina C_4+ hidrotratada seletivamente relativamente fria que escoo através da linha 22 e a mistura resultante é resfriada por meios não mostrados no desenho anexo para a temperatura de entrada especificada aqui acima para

o reator 3 e então escoar através do reator 3 para encontrar uma quantidade adicional de catalisador de função dupla com a produção resultante da corrente efluente 11 a qual, após o resfriamento apropriado, escoar através da linha 11 para a zona de separação de três fases 5 conforme descrito anteriormente.

A quantidade de catalisador de função dupla estabilizada hidrotermicamente utilizada nos reatores 1, 2 e 3 é submetida a alguma escolha. Apesar de poderem estar presentes quantidades maiores de catalisador nos reatores 2 e 3 para completar a ligeira quantidade de desativação que ocorrerá no reator 1 quando o catalisador escoar para o reator 2 através da linha 21 e no reator 2 quando o catalisador escoar do reator 2 para o reator 3 através da linha 26, acredita-se que a melhor forma aqui para operar com quantidades essencialmente iguais de catalisador nas três zonas ou com uma divisão que é de aproximadamente 25 a 30% da quantidade total nos reatores 1 e 2 com 40 a 50% em volume do catalisador estando presente no reator 3.

Os reatores 1, 2 e 3 inicialmente são carregados com o catalisador de função dupla estabilizado hidrotermicamente através de linhas não mostradas no desenho anexo que são ligadas com as linhas 24, 25 e 26. Quando o processo OTP é iniciado, a circulação do catalisador é iniciada depois que os reatores são alinhados nas condições de operação. O catalisador circula entre os reatores através das linhas de catalisador 25 e 26 para a zona do regenerador 4 através da linha 27. Na zona de regeneração 4, pelo menos uma porção dos depósitos de coque são removidos do catalisador OTP contendo coque colocados no mesmo através da linha 27 utilizando-se um procedimento oxidativo de baixa severidade, conforme explicado anteriormente. Também são colocados na zona de regeneração 4 através de meios não mostrados em uma corrente gasosa contendo oxigênio que contém 0,5 a 2% em volume de oxigênio que é suprido em uma quantidade suficiente

para suportar a combustão de uma porção maior do coque colocado nesta zona através da via 27. O catalisador regenerado é recirculado para o reator 1 através da linha 24, dessa forma completando um circuito de circulação do catalisador definido pelas linhas 25, 26, 27 e 24. Uma corrente do gás de combustão é retirada da zona 4 através de uma linha não mostrada no desenho anexo.

Uma característica da invenção atual é que o fluxo de catalisador OTP estabilizado hidrotermicamente ao redor deste circuito de circulação de catalisador é escolhido para produzir um tempo de ciclo em operação do catalisador OTP de 400 horas ou menos, para manter a atividade do catalisador, a conversão de oxigenato e a seletividade de propileno na ou próxima do início das condições do ciclo. Em outras palavras, a vazão de partículas de catalisador OTP estabilizado hidrotermicamente ao redor deste circuito é estabelecida de tal forma que um tempo de residência das partículas do catalisador nos reatores 1, 2 e 3 não é maior do que 400 horas antes de ser retornado para a zona 4 para a regeneração.

Retornando para a zona do separador de três fases 5, é mostrado no desenho anexo 1 a fase de hidrocarbonetos líquidos formada nesta zona sendo retirada através da linha 32. Este material geralmente entra em ebulição na faixa de gasolina e pode ser composto de uma segunda corrente de reciclo rica em olefinas C_4+ contendo quantidades em traços de hidrocarbonetos insaturados e uma corrente de produto de gasolina da invenção atual que poderá requerer tratamento adicional devido ao alto teor de material olefínico que está presente na mesma. Uma opção preferida que é mostrada no desenho anexo é submeter a fase de hidrocarbonetos líquidos que é retirada do separador 5 através da linha 32 para uma etapa adicional de fracionamento na coluna 33 para recuperar uma segunda corrente de topo rica em olefinas C_4+ através da linha 35, pelo menos uma porção da qual pode escoar através das linhas 35 e 17 para a zona 30 e na mesma, conforme

descrito anteriormente, ser tratada seletivamente com hidrogênio. A corrente resultante tratada com hidrogênio é então reciclada de volta para os reatores 1, 2 e 3 através das linhas 32, 21 e 22 para produzir um meio para a conversão adicional de olefinas pesadas em propileno. Uma corrente de fundo da coluna 5 33 é também recuperada através da linha 34 e é composta da corrente de produto de gasolina rica em olefinas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo contínuo para a conversão seletiva de uma alimentação de oxigenato em propileno, caracterizado pelo fato de ser composto das etapas de:

5 a) reação da alimentação de oxigenato e um diluente em uma quantidade correspondendo a 0,1:1 a 5:1 moles de diluente por mol de oxigenato com partículas de um catalisador estabilizado hidrotermicamente de função dupla, composto de uma peneira molecular tendo a habilidade de converter pelo menos uma porção do oxigenato em olefina C_3 e para
10 converter as olefinas C_2 e C_4+ em olefinas C_3 dispersadas em uma matriz de alumina modificada por fósforo contendo fósforo instável e/ou ânions de alumínio, em uma zona de reação contendo pelo menos um reator de leito móvel, onde a zona de reação é operada em condições de conversão de oxigenato escolhidas para converter o oxigenato em propileno e com uma
15 taxa de circulação do catalisador através da zona de reação escolhida para resultar em um tempo de ciclo de operação do catalisador de 400 horas ou menos para produzir uma corrente efluente contendo grandes quantidades do produto de olefinas C_3 e um subproduto de água e quantidades menores de uma olefina C_2 , olefinas C_4+ , hidrocarbonetos saturados C_1 a C_4+ e
20 quantidades pequenas de oxigenato não reagido, subprodutos de oxigenatos, hidrocarbonetos altamente insaturados e hidrocarbonetos aromáticos;

 b) a passagem da corrente de efluente para uma zona de separação e o resfriamento e a separação da corrente de efluente em uma fração de vapor rica em olefina C_3 , uma fração de água contendo oxigenato
25 não reagido e subprodutos de oxigenatos e uma fração de hidrocarbonetos líquida contendo olefinas mais pesadas, hidrocarbonetos saturados mais pesados e pequenas quantidades de hidrocarbonetos altamente insaturados e hidrocarbonetos aromáticos;

 c) a reciclagem pelo menos de uma porção da fração de água

recuperada na etapa b) para a etapa a) para produzir pelo menos uma porção do diluente utilizado na mesma; e

d) a separação da fração de vapor em uma fração rica em olefinas C_2 , uma fração de produto rica em olefinas C_3 e uma primeira fração rica em olefinas C_4^+ ;

e) a reciclagem pelo menos de uma porção das olefinas contidas na fração rica em olefinas C_2 ou na primeira fração rica em olefinas C_4^+ ou em uma mistura destas frações para a etapa a); e

f) a retirada das partículas do catalisador de função dupla contendo coque da zona de reação, a regeneração oxidativa das partículas retiradas do catalisador em uma zona de regeneração e o retorno de uma corrente de partículas regeneradas do catalisador para a zona de reação.

2. Processo contínuo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do oxigenato ser metanol ou dimetil éter (DME) ou uma mistura dos mesmos.

3. Processo contínuo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato do catalisador conter uma peneira molecular zeolítica e/ou uma peneira molecular ELAPO.

4. Processo contínuo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato da peneira molecular zeolítica ter uma estrutura correspondendo a ZSM-5 ou a ZSM-11 e onde a peneira molecular ELAPO é um material SAPO tendo uma estrutura correspondendo a SAPO-34.

5. Processo contínuo de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato da matriz de alumina modificada por fósforo ter uma relação entre alumínio e fósforo de 1:1 a 5,3:1 e uma área superficial de 140 a 330,5 m²/g.

6. Processo contínuo de acordo com a reivindicação 1 ou 5, caracterizado pelo fato da matriz de alumina modificada por fósforo ser formada pela geleificação de um hidrosol de cloreto de alumínio contendo

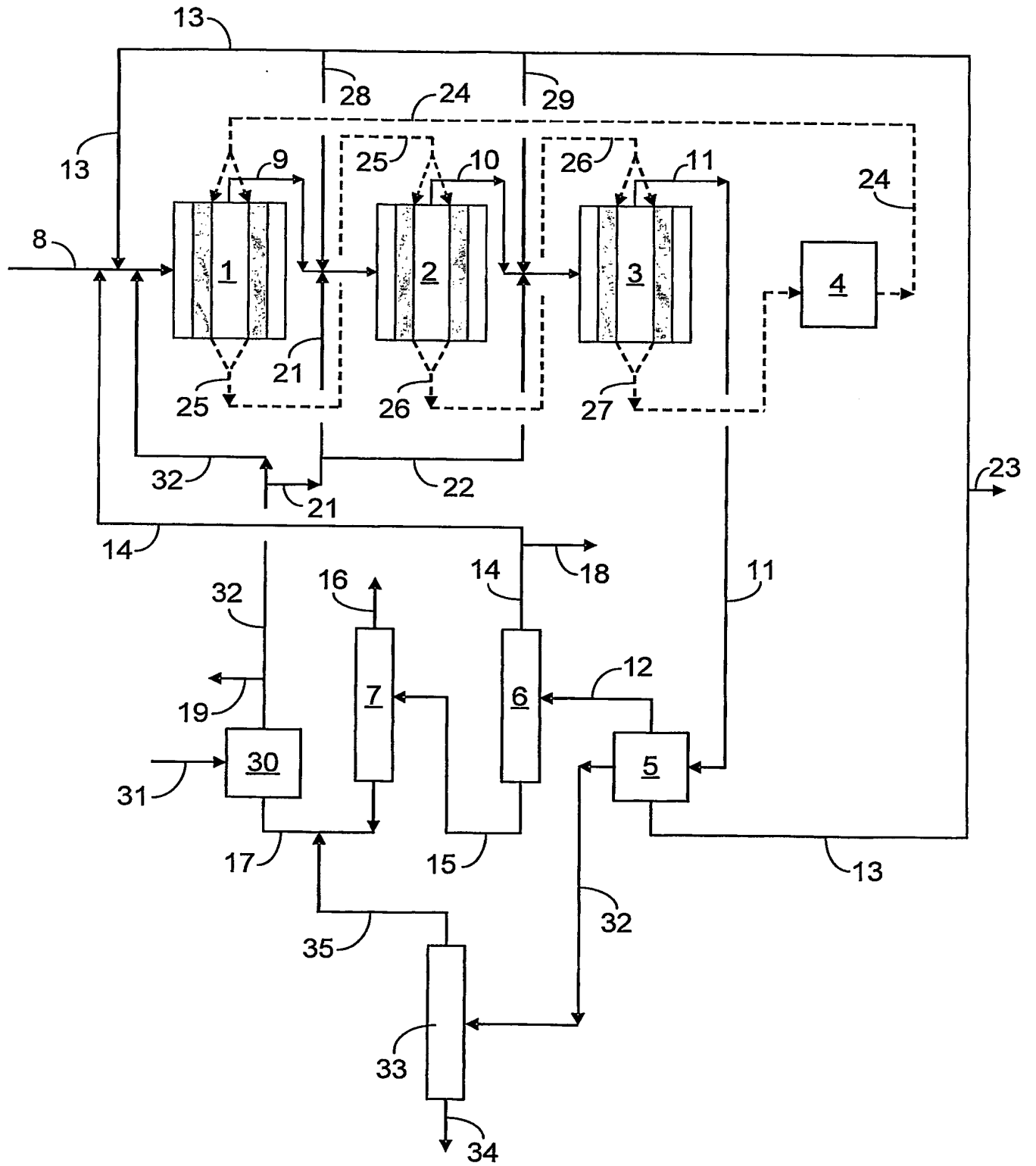
fósforo tendo uma relação em peso entre alumínio e o ânion de cloreto de 0,7:1 a 1,5:1.

7. Processo contínuo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato da peneira molecular ser dispersada no hidrosol antes da etapa de geleificação.

8. Processo contínuo de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato da zona de reação conter pelo menos 3 reatores de leito móvel, onde os reatores de leito móvel são ligados em uma configuração de fluxo em série com relação à alimentação de oxigenato e com relação à corrente de partículas de catalisador que passam através dos mesmos.

9. Processo contínuo de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato da fração de hidrocarbonetos líquidos separada na etapa b) ser adicionalmente separada em uma segunda fração rica em C_4+ e uma fração de produto de nafta, e onde pelo menos uma porção das olefinas contidas na fração rica em olefinas C_2 , ou na primeira fração rica em olefinas C_4+ , ou na segunda fração rica em olefinas C_4+ ou em uma mistura destas frações, são recicladas para a etapa a).

10. Processo contínuo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de pelo menos uma porção da primeira fração rica em olefinas C_4+ ou a segunda fração rica em olefinas C_4+ ou uma mistura dessas frações ser carregada para uma etapa de tratamento seletivo com hidrogênio e contatada na mesma com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação contendo um metal em condições seletivas de hidrogenação que são efetivas para converter hidrocarbonetos altamente insaturados nas olefinas correspondentes, dessa forma eliminando os precursores de coque e onde pelo menos uma porção da corrente seletivamente hidrotratada resultante é colocada na etapa a).



RESUMO

“PROCESSO CONTÍNUO PARA A CONVERSÃO SELETIVA DE UMA ALIMENTAÇÃO DE OXIGENATO EM PROPILENO”

A seletividade média do ciclo de propileno de um oxigenato no processo de propileno (OTP) utilizando um catalisador de conversão de oxigenato de função dupla é substancialmente melhorada pelo uso de uma combinação de: 1) movimentação da tecnologia do reator de leito na porção da síntese de hidrocarbonetos do esquema de fluxo OTP no lugar da tecnologia do leito fixo da técnica anterior; 2) um sistema catalítico de função dupla estabilizado hidrotermicamente, compreendendo uma peneira molecular e tendo uma capacidade de função dupla dispersada em uma matriz de alumina modificada por fósforo contendo fósforo instável e/ou ânions de alumínio; e 3) um tempo de ciclo do catalisador em operação de 400 horas ou menos. Estas providências estabilizam o catalisador contra a desativação hidrotérmica e impede o aparecimento de depósitos de coque sobre o catalisador em um nível que não degrade substancialmente a atividade do catalisador de função dupla, a conversão do oxigenato e a seletividade do propileno, dessa forma permitindo a manutenção da produção de um ciclo médio de propileno próximo ou essencialmente nos níveis do início do ciclo.