



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

(21) **PI0618598-3 A2**



* B R P I O 6 1 8 5 9 8 A 2 *

(22) Data de Depósito: 13/11/2006
(43) Data da Publicação: 06/09/2011
(RPI 2122)

(51) *Int.Cl.:*
C07C 2/08
C10G 50/00

(54) **Título:** PROCESSO PARA A SEPARAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

(30) **Prioridade Unionista:** 17/11/2005 IT MI2005A002198

(73) **Titular(es):** Snamprogetti S.P.A.

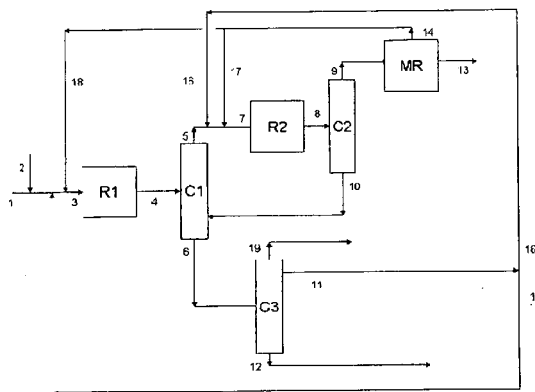
(72) **Inventor(es):** Domenico Sanfilippo, Marco Di Girolamo, Massimo Conte

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

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006010893 de 13/11/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/057151 de 24/05/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA A SEPARAÇÃO DE HIDROCARBONETOS. É descrito um processo para a separação de hidrocarbonetos C₅ presentes, em uma quantidade variando de 0,2 a 20% em peso, nas correntes predominantemente contendo produtos C₄ usados para a produção de compostos de hidrocarboneto de alta octanagem, mediante a dimerização seletiva de isobuteno, caracterizado pelo fato de que a reação de dimerização é realizada na presença de álcoois e éteres alquílicos lineares e ramificados em uma quantidade que é tal como para se ter uma relação molar de álcoois/éteres alquílicos/isobuteno na alimentação mais elevada do que 0,01.



“PROCESSO PARA A SEPARAÇÃO DE HIDROCARBONETOS”

A presente invenção diz respeito a um processo para a separação de hidrocarbonetos C_5 presentes nas cargas de C_4 usadas para a produção de compostos de hidrocarboneto de alta octanagem pela reação de dimerização seletiva de isobuteno e em uma extensão menor de possíveis olefinas lineares, na presença de álcoois e éteres alquílicos lineares e ramificados, que favorecem a produção de seletividades mais elevadas na parte do catalisador. A mistura obtida pode então ser hidrogenada com métodos convencionais para se obter um produto com outras características de octanagem intensificadas.

Por razões principalmente ambientais, a composição de gasolinas está sendo reformulada e a tendência geral é voltada para a produção de combustíveis que queimam melhor e têm emissões evaporativas mais baixas. As medidas principais para alcançar este objetivo são listadas abaixo (D.Sanfilippo, F. Ancillotti, M. Marchionna, Chim. & Ind., 76, (1994), 32):

- redução no teor de compostos aromáticos e eliminação de benzeno;
- redução na volatilidade das gasolinas para minimizar as perdas evaporativas;
- redução no teor de olefinas leves, fotoquimicamente reativas ao extremo;
- redução no teor de enxofre e ponto de ebulição final das gasolinas.

Todas estas medidas conseqüentemente criam a necessidade de projetar novos processos de produção de compostos de hidrocarboneto puros capazes de positivamente contribuir para as demandas acima.

Entre estes, os produtos alquilados são extremamente importantes quando eles possuem um número de octanagem elevado, uma

volatilidade baixa e são praticamente livres de olefinas e compostos aromáticos. O processo de alquilação na fase líquida é uma reação entre hidrocarbonetos isoparafínicos, tais como isobutano, e olefinas, por exemplo, propileno, butenos, pentenos e misturas relativas destes, na presença de um catalisador ácido para a produção de hidrocarbonetos C₇-C₉ com um número de octanagem elevado para serem usados nas gasolinas (A. Corma, A. Martinez, Catal. Ver. -Sci. Eng., 35, (1993), 483).

O principal problema dos processos de alquilação é devido ao fato de que, com o crescimento de regulamentos ambientais, ambos os processos (com ácidos hidrofúrico e sulfúrico) encontram dificuldades consideráveis, que criam incertezas para o futuro; o processo com ácido hidrofúrico devido à toxicidade deste ácido, especialmente em áreas populosas, e que utiliza ácido sulfúrico, como um resultado da grande produção de sedimento ácido assim como a considerável natureza corrosiva do catalisador.

Processos alternativos com catalisadores ácidos sólidos estão sendo desenvolvidos, mas sua aplicabilidade comercial ainda deve ser demonstrada.

Um produto de hidrocarboneto deste tipo, por outro lado, está se tornando crescentemente mais solicitado devido às suas características de octanagem (tanto o Research Octane Number (RON) quanto o Motor Octane Number (MON) são elevados) e aquelas em relação ao ponto de ebulição (volatilidade limitada, mas ponto final baixo) que se posicionam no grupo de composições de maior interesse para se obter gasolinas que são mais compatíveis com os requisitos ambientais correntes.

Um processo de refinaria alternativo para se obter produtos com características similares às aquelas dos produtos alquilados pode ser oferecido pela hidrogenação do assim chamada gasolina “polimérica”.

Os processos de oligomerização (muitas vezes inexatamente

chamados de polimerização na indústria de refino) foram amplamente utilizados nos anos 30 e 40 para converter as olefinas C₃-C₄ de baixa ebulição em gasolinas. O processo leva à produção de uma gasolina com um número de octanagem elevado (RON ao redor de 97) mas com uma alta sensibilidade (diferença entre o RON e o MON) devido à natureza puramente olefinica do produto (J. H. Gary, G. E. Handwerk, "Petroleum Refining: Technology and Economics", 3rd Ed., M. Dekker, New York, (1994), 250).

As olefinas típicas que são oligomerizadas são principalmente propileno, que fornece dímeros ou oligômeros levemente superiores dependendo do processo usado, e isobuteno que principalmente fornece dímeros, mas está sempre acompanhado por uma quantidade considerável de oligômeros superiores.

Com atenção particular à oligomerização do isobuteno, é sabido que esta reação pode ser realizada ou por batelada, semi-batelada ou continuamente, na fase gasosa ou líquida, geralmente em temperaturas variando de 50 a 300°C e na pressão atmosférica ou em pressões tais como para manter os reagentes na fase líquida, se necessário.

Os catalisadores típicos para o processo de oligomerização industrial de isobuteno são representados por ácido fosfórico, geralmente sustentados em um sólido (por exemplo, kieselguhr), ou resinas ácidas de troca de cátion. Estes permitem condições mais brandas a serem usadas comparadas com o ácido fosfórico sustentado tanto em termos de temperatura quanto de pressão (50 a 100°C e 0,2 a 3 MPa com respeito a 200 a 220°C e 3 a 10 MPa).

Outros catalisadores são também reivindicados na literatura, tanto ácidos líquidos tais como H₂SO₄ quanto derivados de ácidos sulfônicos, e sólidos tais como sílico-aluminas, óxidos misturados, zeólitos, aluminas fluoradas ou cloradas, etc.; nenhum destes catalisadores no entanto possui até agora possibilidade de um processo industrial a ser estabelecido, como no

caso de ácido fosfórico sustentado (F. Asinger, "Mono-olefins: Chemistry and Technology", Pergamon Press, Oxford, pages 435-456) e aquele das resinas de cátion (G. Scharfe, Hydrocarbon Proc., abril 1973, 171).

5 A partir do ponto de vista do produto, o principal problema deste processo consiste do fato de que as porcentagens excessivas de oligômeros pesados tais como trimeros (seletividade de 20 a 40%) e tetrâmeros (seletividade de 1 a 5%) de isobuteno, são produzidas na fase de oligomerização. Os tetrâmeros estão completamente fora da fração de gasolina quando eles forem de ebulição elevada e portanto representam uma
10 perda líquida na produção de gasolina; quando os trimeros estão envolvidos, sua concentração deve ser grandemente reduzida quando eles tiverem um ponto de ebulição (170 a 180°C) no limite das futuras especificações no ponto final das gasolinas reformuladas.

O problema de reduzir a formação de oligômeros mais elevados do que os dímeros para porcentagens mais baixas do que 15% é, por
15 outro lado, um problema típico da oligomerização de isobuteno, como também indicado na literatura (C.T. O'Connor, M. Kojima, K.W. Schumann, Appl. Catal., 16, (1985), 193). Este nível de compostos pesados é levemente mais elevado do que aquele de um produto alquilado e é ainda tolerado no
20 tanque de gasolina.

A partir do que é especificado acima, existe evidentemente grande interesse em se obter um novo processo de dimerização de isobuteno que permite a síntese de um produto de qualidade superior, através de alcançar maiores seletividades.

25 Mediante a realização da reação de dimerização seletiva do isobuteno na presença de quantidades moderadas de álcoois e éteres alquílicos lineares e ramificados, a produção de uma fração de oligômeros é seletivamente obtida, que é particularmente rica em dímeros (> 85%) e praticamente livre de tetrâmeros e oligômeros superiores (< 0,5%).

O produto de reação é então preferivelmente hidrogenado para dar um produto final completamente saturado com um número de octanagem elevado e baixa sensibilidade.

5 A hidrogenação pode ser realizada com métodos convencionais como descrito, por exemplo, em F. Asinger, "Mono-olefins: Chemistry and Technology", Pergamon Press, Oxford, página 455.

Para propósitos de literatura, a Tabela 1 indica o número de octanagem e pontos de ebulição relativos de alguns dos produtos obtidos, por meio do processo, objeto da presente invenção.

10 **Tabela 1**

Produto	RON	MON	p.e. (oC)
Diisobutenos	100	89	100 a 105
Iso-octano	100	100	99
Tri-isobutenos	100	89	175 a 185
Tri-isobutenos hidrogenados	101	102	170 a 180

15 O processo, objeto da presente invenção, para a separação de hidrocarbonetos C₅ presentes, em uma quantidade variando de 0,2 a 20% em peso, nas correntes predominantemente contendo produtos C₄ usados para a produção de hidrocarbonetos de alta octanagem, pela reação de dimerização seletiva de isobuteno, é caracterizado pelo fato de que a reação é realizada na presença de álcoois e éteres lineares e ramificados em uma quantidade que é tal como para ter uma relação molar de álcoois + éteres/isobuteno na alimentação mais elevada do que 0,01 e preferivelmente mais baixa do que 0,7.

20 Deve também ser salientado que no caso de correntes de hidrocarboneto também compreendendo olefinas C₄ e C₅, foi observado que pelo menos uma parte destas pode ser convertida pela reação com isobuteno no produto de hidrocarboneto sem alterar o valor de octano. É portanto preferível efetuar um tratamento enriquecido, por meio da pré-isomerização, 25 das olefinas lineares internas, de modo a favorecer o número de octanagem total da mistura.

O processo aqui reivindicado pode ser aplicado em frações principalmente contendo isobutano, isobuteno, n-butano, n-butenos e hidrocarbonetos C₅ saturados e olefinicos.

Embora uma ampla variedade de fontes seja disponível para o fornecimento destas correntes, as mais comuns são aqueles que se originam dos processos de desidrogenação das iso-parafinas, de unidades FCC, Craqueamento de Vapor ou processos para a produção de isobuteno puro tais como desidrogenação de álcool terc-butílico (TBA) ou o Craqueamento de MTBE e/ou ETBE; estas correntes diferem uma da outra no teor de isobuteno e butenos lineares, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2

	Craqueamento de Vapor	FCC	Desidrogenação	Isobuteno puro
Isobuteno	30 a 50	10 a 25	45 a 55	> 90
n-butenos	35 a 60	25 a 50	1 a 2	< 10
C4 saturado	4 a 10	30 a 60	45 a 55	< 1

As correntes de Craqueamento de Vapor devem conter diolefinas além das mono-olefinas desejadas, elas precisam ser eliminadas por meio de tratamento de remoção típico (por exemplo, extração de solvente ou hidrogenação seletiva).

Os hidrocarbonetos C₄ saturados e olefinicos podem estar presentes nestas correntes, em várias quantidades (de 0,2 a 20% em peso), dependendo da eficiência da etapa de separação C₄-C₅. As olefinas C₅ possivelmente presentes podem estar envolvidas nas reações de dimerização.

A corrente enviada para as etapas de reação pode conter álcoois ramificados ou uma mistura de álcoois e éteres alquílicos, além dos componentes de hidrocarboneto.

Os álcoois usados são lineares, preferivelmente contendo número de átomos de carbono variando de 1 a 6, preferivelmente de 4 a 7 átomos de carbono; os álcoois lineares preferidos são metanol e/ou etanol, enquanto os álcoois ramificados preferidos são álcool terc-butílico (TBA)

e/ou álcool terc-amílico (TAA).

O éter alquílico usado pode ser selecionado a partir daqueles contendo número de átomos de carbono variando de 5 a 10: MTBE (éter metil terc-butílico), ETBE (éter etil terc-butílico), MSBE (éter metil sec-butílico), ESBE (éter etil sec-butílico), TAME (éter metil terc-amílico), TAEE (éter etil terc-amílico) ou misturas destes são preferidos.

O isobuteno, juntamente com a corrente de hidrocarboneto em que está contido, é enviado com a mistura de álcoois e éteres alquílicos, com defeito estequiométrico, em contato com o catalisador ácido onde a dimerização ocorre. O álcool primário linear, além de interagir com o catalisador, também ajuda a limitar o possível craqueamento do éter alquílico e pode possivelmente reagir com os dímeros e olefinas C_4 lineares, enquanto o álcool ramificado (terciário) não reage com as olefinas devido ao seu bloqueio estérico.

De modo a obter o produto de dimerização com a seletividade desejada para os dímeros, é essencial manter um nível constante de produtos oxigenados no ambiente de reação, mas acima totalmente da presença contemporânea dos três compostos oxigenados (álcool linear, álcool ramificado e éter alquílico) que, devido a um efeito sinérgico são capazes de formar a espécie catalítica com a atividade e estabilidade corretas. O nível ideal da soma de álcoois e éteres alquílicos que devem estar presentes no ambiente de reação para obter as seletividades para os dímeros próximas de 85% em peso, depende da composição da carga de hidrocarboneto. Quando mais elevado o teor de olefina na carga, tanto mais baixa a quantidade de produtos oxigenados a ser usada.

Uma ampla variedade de catalisadores ácidos pode ser usada para este processo, mas aqueles preferidos são resinas poliméricas de estireno-divinil benzeno tendo grupos sulfônicos como centros catalíticos.

Uma grande faixa de condições operativas pode ser usada para

produzir hidrocarbonetos de alta octanagem a partir do isobuteno nas seletividades desejadas. É possível operar na fase vapor ou líquida-vapor, mas as condições de operação na fase líquida são preferidas.

A pressão é preferivelmente mais elevada do que o valor atmosférico, a fim de manter os reagentes na fase líquida, geralmente abaixo de 5 MPa, mais preferivelmente entre 0,2 a 2,5 MPa. A temperatura de reação preferivelmente varia de 30 a 120°C.

As velocidades espaciais de alimentação da corrente de hidrocarboneto oxigenado são preferivelmente mais baixas do que 30 h⁻¹, mais preferivelmente variando de 1 e 15 h⁻¹.

O isobuteno é principalmente convertido na zona de reação, no entanto, parte das olefinas C₄-C₅ presente pode também ser convertida em produto útil; em princípio, não existe nenhum limite para a concentração de iso-olefina na fração de hidrocarboneto, mesmo se as concentrações variando de 2 a 60% forem preferidas; no caso de correntes tendo uma concentração de isobuteno elevada (desidratação ou craqueamento) é, portanto, conveniente diluir a carga com hidrocarbonetos C₄-C₇. Não existe nenhum limite, ao contrário, para a relação entre isobuteno e olefinas lineares.

O processo, objeto da presente invenção, pode ser efetuado por batelada ou continuamente, levando na mente, entretanto, que o último referido é muito mais vantajoso na prática industrial. A configuração do reator selecionada é geralmente uma etapa de reação dupla compreendendo um ou mais reatores de leito fixo que podem ser opcionalmente selecionados de um reator tubular e adiabático.

A presença de hidrocarbonetos C₅ no mecanismo alimentador, no entanto, complica os esquemas do processo, quando estes compostos possuem temperaturas de ebulição intermediárias entre C₄ e os produtos oxigenados, e eles também formam misturas azeotrópicas com os álcoois ramificados como mostrado na Tabela 3, que indica os pontos de ebulição dos

componentes de ebulição baixa representativos presentes nas correntes.

Tabela 3

Composto	Ponto de ebulição, °C
C4/produto azeotrópico de metanol	-5
Produtos C4	-12/1
Isopentano/produto azeotrópico de TBA	25
Isopentano	28
1-penteno	30
2-metil-1-buteno	31
n-pentano	36
2-metil-2-buteno	39
Ciclopentano	49
MTBE	55
Metanol	65
Dímeros/produto azeotrópico de TBA	78
TBA	82
Dímeros	100 a 105

Os produtos C₅ não podem, portanto, ser removidos da usina juntamente com os produtos C₄, quando eles devem introduzir produtos oxigenados (álcoois e éteres ramificados) na corrente, que são difíceis de remover por meio das técnicas tradicionais usadas para remover metanol (lavagem de água) e que são venenosos com relação aos processos de tratamento subseqüentes das correntes (polimerização, alquilação e metátese). Os produtos C₅, por outro lado, não podem ser mantidos na corrente oxigenada visto que eles rapidamente se acumulariam. Com respeito aos esquemas mostrados na literatura (US 6.011.191), é portanto necessário introduzir uma etapa de separação azeotrópica de C₅/álcool ramificado, que pode ser inserida em diferentes posições da instalação em relação ao teor de C₅ na carga e também na concentração relativa dos produtos C₅ presentes.

A separação do produto azeotrópico de C₅/álcool ramificado pode ser efetuada usando colunas de fracionamento tradicional em que a mistura azeotrópica pode ser recuperada no topo, fundo ou como corte lateral.

O processo, objeto da presente invenção, pode ser realizado, em particular, por meio das seguintes etapas essenciais:

a) alimentação de uma corrente contendo isobuteno e

hidrocarbonetos C_5 , juntamente com uma ou mais correntes contendo produtos oxigenados (álcoois lineares e ramificados, éteres e água), em uma ou mais etapas de reação (consistindo de um ou mais reatores);

5 b) separação do produto azeotrópico de C_4 /álcool linear e possivelmente os produtos C_4 dos hidrocarbonetos C_5 , dos produtos oxigenados remanescentes e do produto de hidrocarboneto, em uma ou mais colunas de fracionamento;

10 c) recuperação do álcool linear da mistura azeotrópica com os produtos C_4 por meio de processos convencionais tais como lavagem com água ou absorção em sólidos inorgânicos;

d) separação dos produtos C_5 (como um composto azeotrópico com o álcool ramificado) dos produtos oxigenados remanescentes e do produto de reação, em uma ou mais colunas de fracionamento, de modo a obter três correntes com a pureza desejada;

15 e) reciclagem da corrente contendo os produtos oxigenados remanescentes e esta contendo o álcool linear recuperado, para as duas etapas de reação;

20 f) alimentação de álcool linear e água (que forma o álcool ramificado nos reatores mediante a reação com a olefina terciária) nas etapas de reação para compensar a perda de álcoois lineares, que podem reagir com os dímeros e olefinas C_4 lineares, e álcool ramificado que, ao contrário, deixa a instalação juntamente com os produtos C_5 ;

g) reciclagem de parte dos produtos C_4 , com ou sem álcool linear, nas etapas de reação de modo a maximizar a conversão de isobuteno.

25 Para o processo compreendendo as etapas essenciais indicadas acima, os produtos C_5 estão presentes nas correntes com prevalência contendo produtos C_4 em uma quantidade preferivelmente variando de 0,5 a 10% em peso.

A separação do produto azeotrópico de C_5 /álcool ramificado é

preferivelmente realizada partindo de misturas de:

5 a) C_5 – produtos oxigenados (éteres e álcoois ramificados) – produto de reação, em que os hidrocarbonetos C_5 são recuperados como um composto azeotrópico com o álcool ramificado como efluente do topo usando um esquema baseado em uma coluna, com recuperação dos produtos oxigenados remanescentes como corte lateral, ou duas colunas de fracionamento;

10 b) C_5 – produtos oxigenados (éteres e álcoois ramificados) – dímeros, em que os hidrocarbonetos C_5 são recuperados como um composto azeotrópico com o álcool ramificado como efluente do topo de uma coluna de fracionamento;

15 c) C_4 - C_5 – produtos oxigenados (éteres e álcoois ramificados) – produto de reação, efluente de uma etapa de reação, em que os hidrocarbonetos C_5 são recuperados como um composto azeotrópico com o álcool ramificado como corte lateral de uma coluna de fracionamento de cujo topo o produto azeotrópico de C_4 /álcool linear e possivelmente os produtos C_4 são recuperados, enquanto uma mistura contendo os produtos oxigenados e o produto de reação é recuperado no fundo;

20 d) C_4 - C_5 – produtos oxigenados (álcoois lineares e ramificados) em que os hidrocarbonetos C_5 são recuperados como um composto azeotrópico com o álcool ramificado como efluente do fundo de uma coluna de fracionamento de cujo topo o produto azeotrópico de C_4 /álcool linear e possivelmente os produtos C_4 são recuperados.

25 Seis esquemas de processo são apresentados nas figuras de 1 a 6, para claramente ilustrar a presente invenção.

A Figura 1 mostra um esquema de processo em que os hidrocarbonetos C_5 não estão presentes na carga e os produtos oxigenados são metanol (álcool linear), TBA (álcool ramificado) e MTBE (éter alquílico).

A corrente (1) contendo isobuteno, juntamente com a

alimentação de reintegração de metanol e água (2) e as correntes recicladas de produtos oxigenados (MTBE e TBA) (15) e metanol (18), é enviada para uma primeira etapa de reação R1, que pode consistir de um ou mais reatores, em que a iso-olefina C₄ é seletivamente convertida em dímeros.

5 O efluente (4) da primeira etapa de reação, é enviada para uma primeira coluna de separação C1 em que uma corrente (5) essencialmente contendo hidrocarbonetos C₄ e metanol é removida do topo, enquanto uma corrente (6) essencialmente contendo o produto de reação e compostos oxigenados remanescentes, é coletada no fundo.

10 A corrente do topo (5) é depois alimentada, juntamente com as correntes recicladas dos produtos oxigenados (16) e metanol (17), para uma segunda etapa de reação R2, que pode consistir de um ou mais reatores, em que o isobuteno presente é seletivamente convertido em dímeros.

O efluente (8) da segunda etapa de reação é separado em uma
15 coluna C2 de cujo fundo uma corrente (10) essencialmente contendo MTBE, TBA, o produto de dimerização e parte dos produtos C₄, é removida e enviada para a coluna C1 para a recuperação do produto e produtos oxigenados. A corrente do topo (9), consistindo de produtos C₄ e a mistura azeotrópica C₄/metanol é, por outro lado, enviada para uma unidade MR para a
20 recuperação do álcool que pode consistir, por exemplo, de um sistema de absorção nas peneiras moleculares ou uma coluna de lavagem com água. Em ambos os casos, o álcool recuperado (14) pode ser enviado de volta para as duas etapas de reação (correntes 17 e 18) enquanto a corrente de hidrocarboneto (13) pode ser usada em operações subseqüentes.

25 A corrente do fundo (6) da coluna C1 é enviada para uma outra coluna de separação C3 em que uma corrente (11) essencialmente contendo MTBE, TBA e dímeros é removida no topo e é reciclada nas duas etapas de reação (correntes 15 e 16), enquanto o produto de reação (12) essencialmente consistindo de dímeros, trímeros e pequenas quantidades de

oligômeros e éteres de dímeros, é recuperado no fundo.

Quando os hidrocarbonetos C_5 estão presentes na carga, ao contrário, de acordo com a presente invenção, diferentes configurações de instalação podem ser usadas, esquematizadas nas figuras de 2 a 6 que seguem, para recuperar o produto azeotrópico de C_5 /TBA, dependendo da quantidade de produtos C_5 presentes e da pureza requerida das correntes.

A Figura 2, portanto, mostra um possível esquema de processo que difere do esquema anterior em que a corrente contendo produtos oxigenados a serem reciclados (11) (éteres e TBA) é removida da coluna C3 como corte lateral, enquanto o produto azeotrópico de C_5 /TBA (19) é recuperado do topo da coluna e pode opcionalmente ser unido com o produto de reação.

O esquema de processo se torna mais complexo quando uma separação mais eficiente da mistura de produtos C_5 /produtos oxigenados/produto de reação fosse efetuada, ao mesmo tempo que uma nova coluna de fracionamento C_4 seria inserida, como mostrado na figura 3. Neste novo esquema, a corrente do topo da coluna C3 (11) é enviada para uma nova coluna C_4 onde a mistura azeotrópica C_5 /TBA (20) é separada no topo e a corrente de produtos oxigenados (19) é separada no fundo e reciclada nas duas etapas de reação.

Alternativamente, os hidrocarbonetos C_5 podem ser recuperados usando as duas colunas de fracionamento dos produtos C_4 em que a mistura azeotrópica C_5 /TBA pode ser assim recuperada como corte lateral (19) tanto na coluna C1 (figura 4) quanto na coluna C2 (figura 5). Uma outra opção, no entanto, consiste em efetuar a separação dos produtos C_4 - C_5 em uma última coluna nova C_5 , como mostrado na figura 6, em que o produto azeotrópico C_5 /TBA é recuperado como corrente de fundo (19).

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a separação de hidrocarbonetos C_5 presentes, em uma quantidade variando de 0,2 a 20% em peso, nas correntes de hidrocarboneto predominantemente contendo produtos C_4 usados para a produção de compostos de hidrocarboneto de alta octanagem, pela dimerização seletiva de isobuteno, caracterizado pelo fato de que a reação de dimerização é realizada na presença de álcoois e éteres alquílicos lineares e ramificados em uma quantidade tal como para ter uma relação molar de álcoois + éteres alquílicos/isobuteno na alimentação mais elevada do que 0,01.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a relação molar de álcoois + éteres alquílicos/isobuteno é mais baixa do que 0,7.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a reação é realizada em uma temperatura variando de 30 a 120 °C, em uma pressão mais baixa do que 5 MPa e em velocidades espaciais de alimentação mais baixas do que 30 h⁻¹.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as velocidades espaciais de alimentação variam de 1 a 15 h⁻¹.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o álcool linear possui número de átomos de carbono variando de 1 a 6.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o álcool linear é selecionado de metanol e/ou etanol.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o álcool ramificado possui um número de átomos de carbono variando de 4 a 7.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o álcool ramificado é selecionado de álcool terc-butílico ou

álcool terc-amílico.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o éter alquílico possui número de átomos de carbono variando de 5 a 10.

5 10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o éter alquílico é selecionado de MTBE, ETBE, MSBE, ESBE, TAME, TAEE ou misturas destes.

10 11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que outras possíveis olefinas presentes na carga reagem para formar produtos de alta octanagem.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o teor de isobuteno na carga é modificado pela diluição com correntes de C₄-C₇.

15 13. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas essenciais:

20 a) alimentação no corte de hidrocarboneto C₄-C₅ contendo isobuteno, juntamente com uma ou mais correntes contendo produtos oxigenados (álcoois lineares e ramificados, éteres e água), em uma ou mais etapas de reação (consistindo de um ou mais reatores);

b) separação do produto azeotrópico de C₄/álcool linear e possivelmente os produtos C₄ dos hidrocarbonetos C₅, dos produtos oxigenados remanescentes e do produto de hidrocarboneto, em uma ou mais colunas de fracionamento;

25 c) recuperação do álcool linear da mistura azeotrópica com os produtos C₄ por meio de processos convencionais tais como lavagem com água ou absorção em sólidos inorgânicos;

d) separação do hidrocarboneto C₅, como um composto azeotrópico com o álcool ramificado, dos produtos oxigenados remanescentes

e do produto de reação, em uma ou mais colunas de fracionamento, de modo a obter três correntes com a pureza desejada;

5 e) reciclagem das correntes contendo os produtos oxigenados (álcool e éter ramificados) e o álcool linear recuperado, para as duas etapas de reação;

f) alimentação de álcool linear e água (que forma o álcool ramificado nos reatores mediante a reação com a olefina terciária) nas etapas de reação para compensar a perda de álcoois lineares, que podem reagir com os dímeros e olefinas C₄ lineares, e álcool ramificado que, ao contrário, deixa
10 a instalação juntamente com os produtos C₅;

g) reciclagem de parte dos produtos C₄, com ou sem álcool linear, nas etapas de reação de modo a maximizar a conversão de isobuteno.

14. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 13, caracterizado pelo fato de que a separação do produto azeotrópico de
15 C₅/álcool ramificado pode ser realizada partindo das misturas de:

a) C₅ – produtos oxigenados (éteres e álcoois ramificados) – produto de reação, em que os hidrocarbonetos C₅ são recuperados como um composto azeotrópico com o álcool ramificado como efluente do topo usando um esquema baseado em uma coluna, com recuperação dos produtos
20 oxigenados remanescentes como corte lateral, ou duas colunas de fracionamento;

b) C₅ – produtos oxigenados (éteres e álcoois ramificados) – dímeros, em que os hidrocarbonetos C₅ são recuperados como um composto azeotrópico com o álcool ramificado como efluente do topo de uma coluna de
25 fracionamento;

c) C₄-C₅ – produtos oxigenados (éteres e álcoois ramificados) – produto de reação, efluente de uma etapa de reação, em que os hidrocarbonetos C₅ são recuperados como um composto azeotrópico com o álcool ramificado como corte lateral de uma coluna de fracionamento de cujo

topo o produto azeotrópico de C₄/álcool linear e possivelmente os produtos C₄ são recuperados, enquanto uma mistura contendo os produtos oxigenados e o produto de reação é recuperado no fundo;

5 d) C₄-C₅ – produtos oxigenados (álcoois lineares e ramificados) em que os hidrocarbonetos C₅ são recuperados como um composto azeotrópico com o álcool ramificado como efluente do fundo de uma coluna de fracionamento de cujo topo o produto azeotrópico de C₄/álcool linear e possivelmente os produtos C₄ são recuperados.

10 15. Processo de acordo com as reivindicações 1, 13 e 14, caracterizado pelo fato de que a mistura azeotrópica de C₅/álcool ramificado é unida ao produto de reação.

16. Processo de acordo com a reivindicações 1 e 13, caracterizado pelo fato de que a reação de dimerização é realizada em um ou mais reatores tubulares e/ou adiabáticos de leito fixo.

15 17. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que os hidrocarbonetos C₅ estão presentes nas correntes predominantemente contendo produtos C₄ em uma quantidade variando de 0,5 a 10% em peso.

Fig. 2

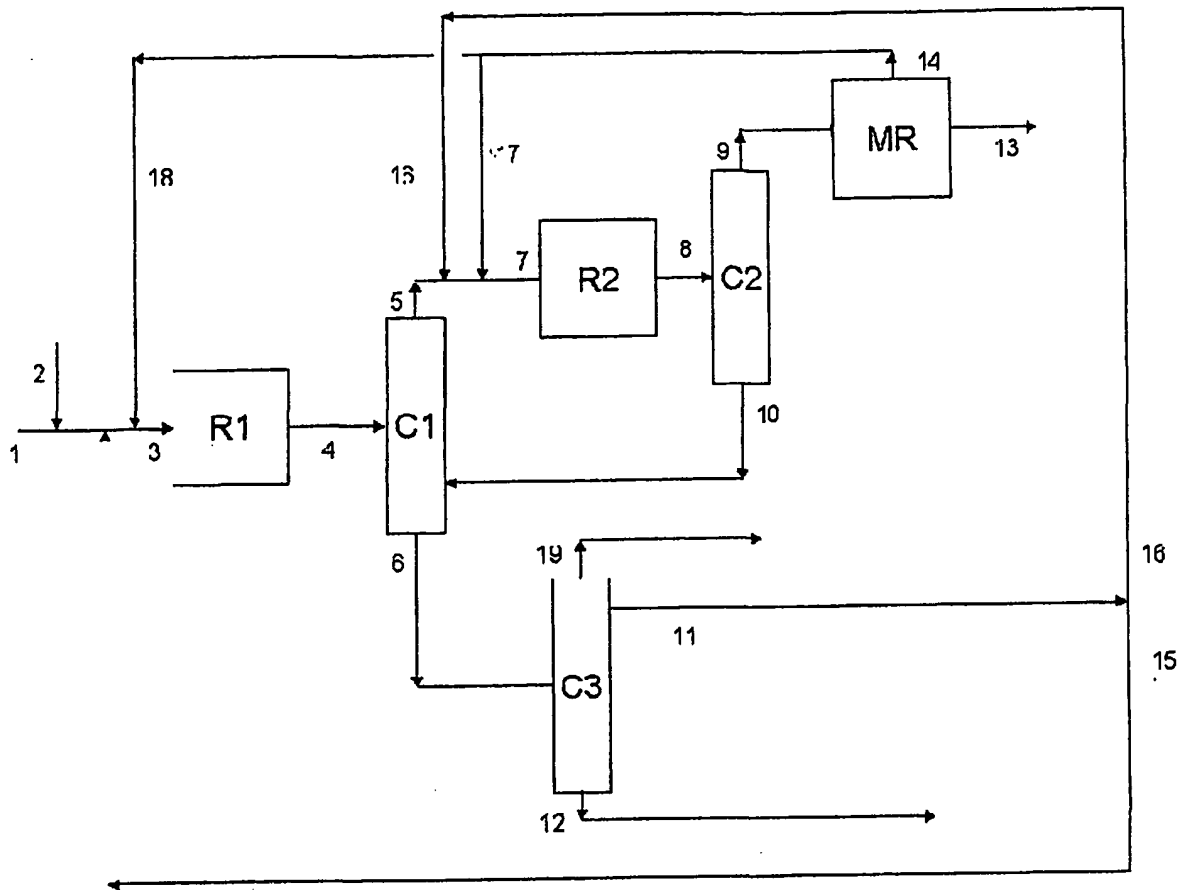


Fig. 3

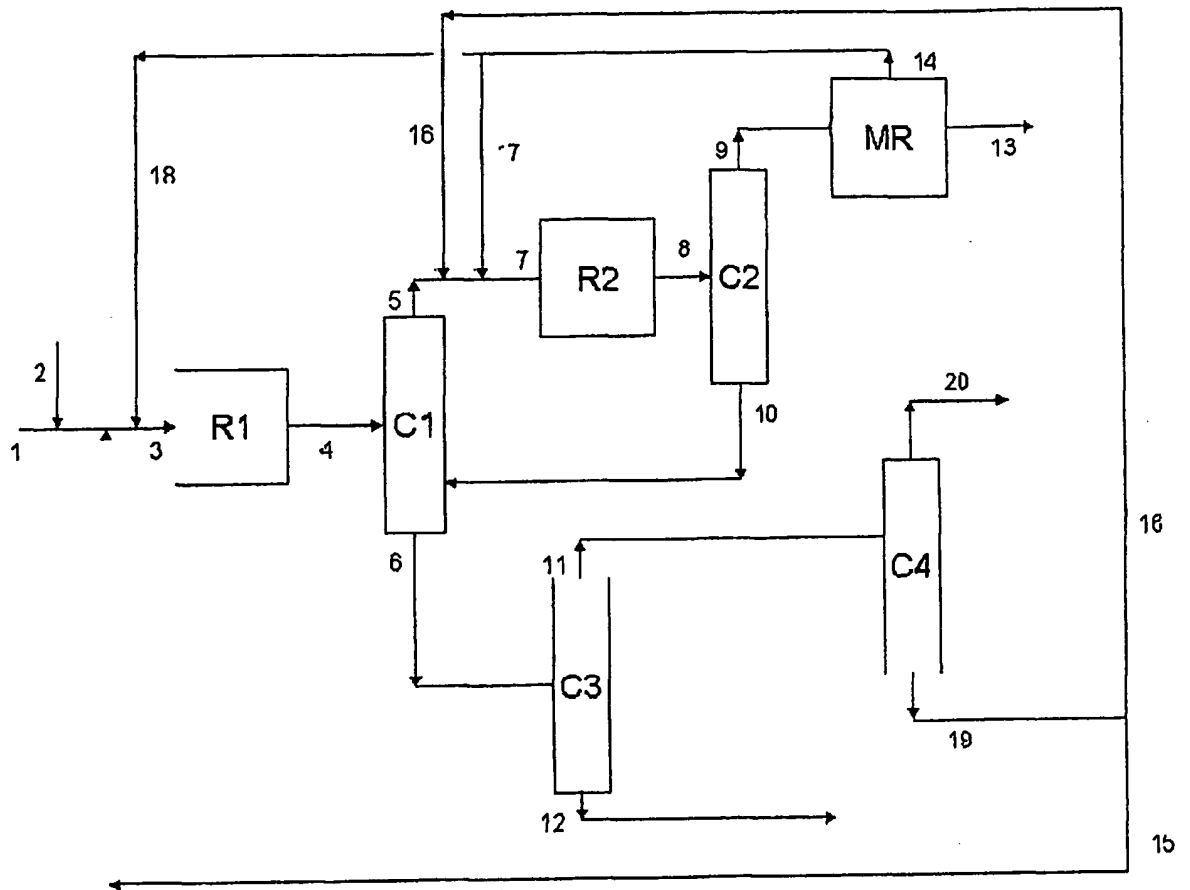


Fig. 4

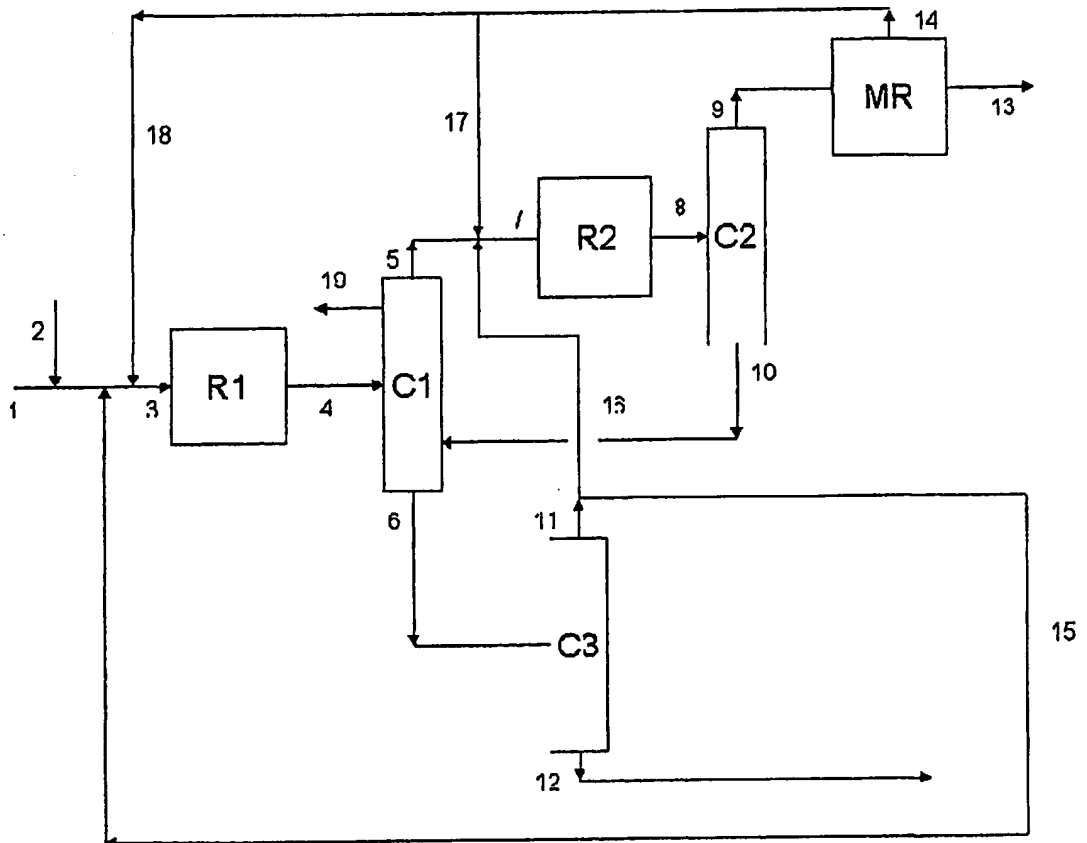


Fig. 5

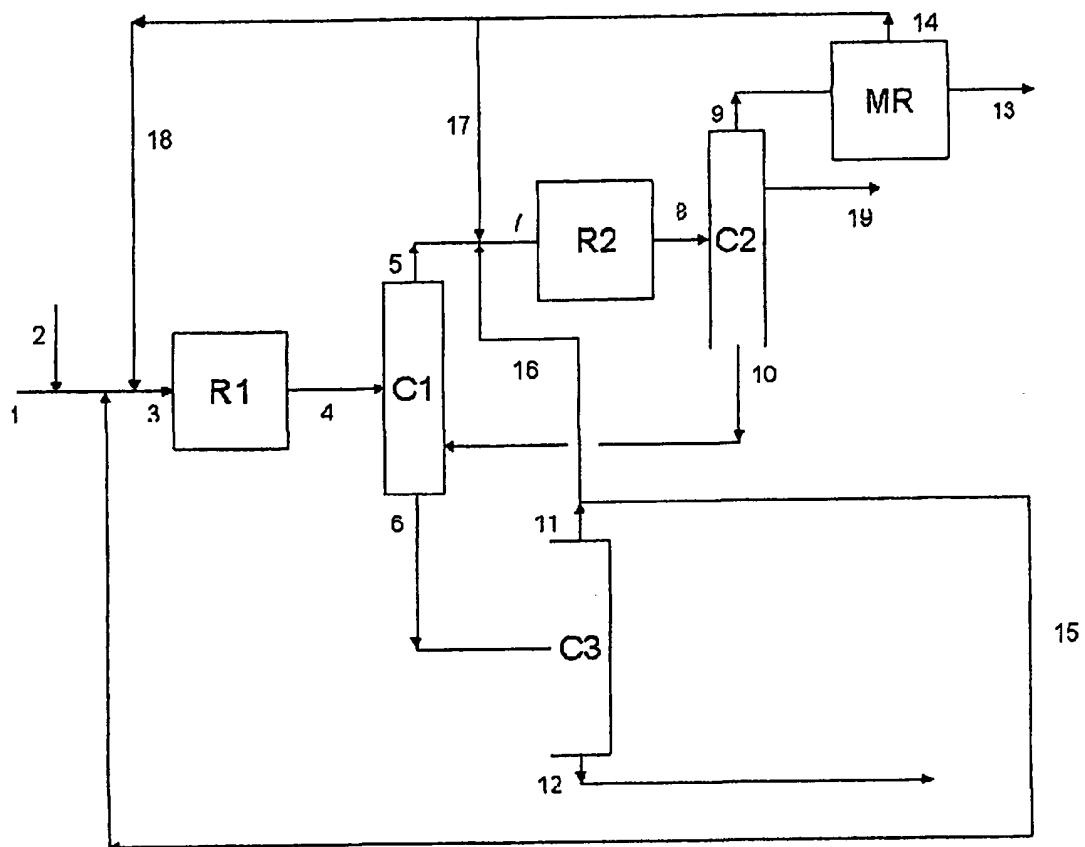
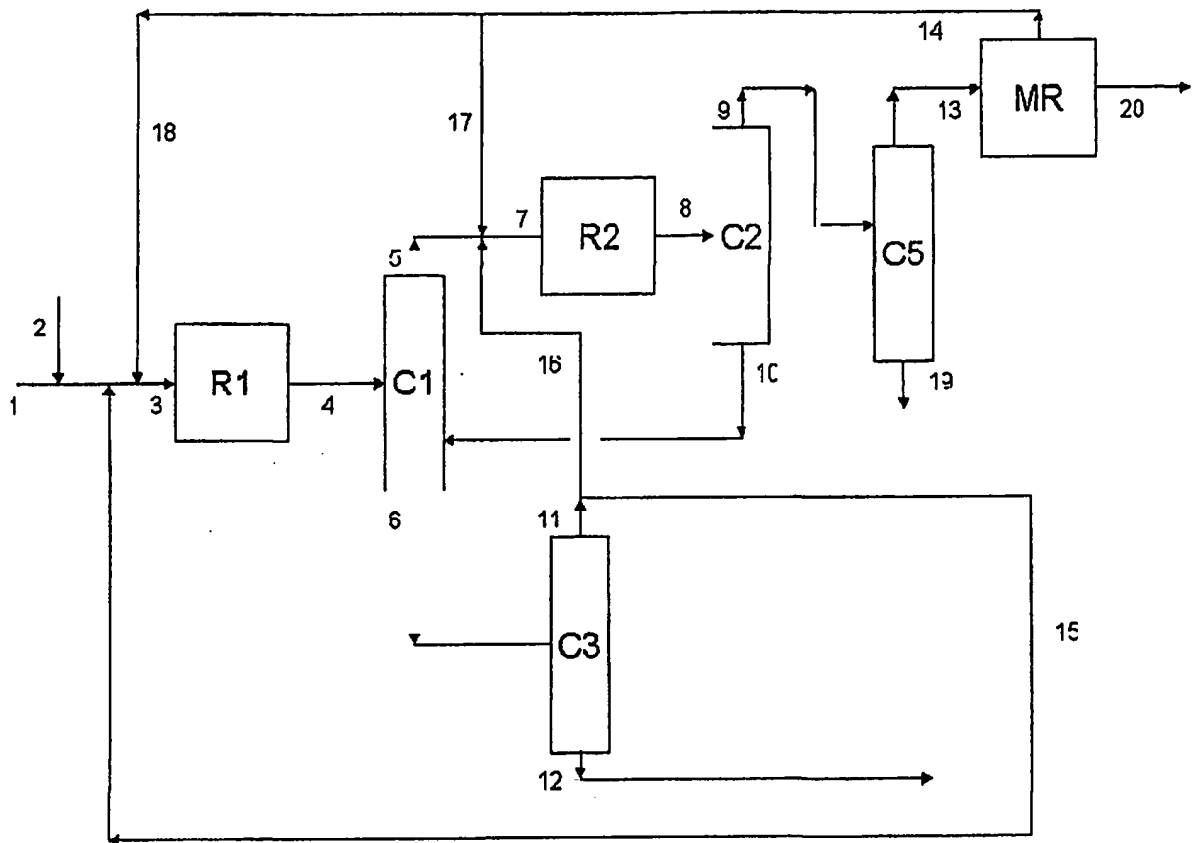


Fig. 6



RESUMO

“PROCESSO PARA A SEPARAÇÃO DE HIDROCARBONETOS”

É descrito um processo para a separação de hidrocarbonetos C₅ presentes, em uma quantidade variando de 0,2 a 20% em peso, nas correntes predominantemente contendo produtos C₄ usados para a produção de compostos de hidrocarboneto de alta octanagem, mediante a dimerização seletiva de isobuteno, caracterizado pelo fato de que a reação de dimerização é realizada na presença de álcoois e éteres alquílicos lineares e ramificados em uma quantidade que é tal como para se ter uma relação molar de álcoois/éteres alquílicos/isobuteno na alimentação mais elevada do que 0,01.

A requerente apresenta novas vias das reivindicações para conformar o pedido com o Relatório Preliminar Internacional sobre Patenteabilidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a separação de hidrocarbonetos C_5 presentes, em uma quantidade variando de 0,2 a 20% em peso, nas correntes de hidrocarboneto predominantemente contendo produtos C_4 usados para a produção de compostos de hidrocarboneto de alta octanagem, pela dimerização seletiva de isobuteno, caracterizado pelo fato de que a reação de dimerização é realizada na presença de álcoois e éteres alquílicos lineares e ramificados em uma quantidade tal como para ter uma relação molar de álcoois + éteres alquílicos/isobuteno na alimentação mais elevada do que 0,01, sendo a separação de produto azeotrópico de C_5 /álcool ramificado efetuada usando colunas de fracionamento tradicionais.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a relação molar de álcoois + éteres alquílicos/isobuteno é mais baixa do que 0,7.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a reação é realizada em uma temperatura variando de 30 a 120 °C, em uma pressão mais baixa do que 5 MPa e em velocidades espaciais de alimentação mais baixas do que 30 h⁻¹.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as velocidades espaciais de alimentação variam de 1 a 15 h⁻¹.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o álcool linear possui número de átomos de carbono variando de 1 a 6.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o álcool linear é selecionado de metanol e/ou etanol.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o álcool ramificado possui um número de átomos de carbono variando de 4 a 7.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado

pelo fato de que o álcool ramificado é selecionado de álcool terc-butílico ou álcool terc-amílico.

5 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o éter alquílico possui número de átomos de carbono variando de 5 a 10.

10 10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o éter alquílico é selecionado de MTBE, ETBE, MSBE, ESBE, TAME, TAEE ou misturas destes.

15 11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que outras possíveis olefinas presentes na carga reagem para formar produtos de alta octanagem.

20 12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o teor de isobuteno na carga é modificado pela diluição com correntes de C₄-C₇.

25 13. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas essenciais:

a) alimentação no corte de hidrocarboneto C₄-C₅ contendo isobuteno, juntamente com uma ou mais correntes contendo produtos oxigenados, álcoois lineares e ramificados, éteres e água, em uma ou mais etapas de reação, consistindo de um ou mais reatores;

b) separação do produto azeotrópico de C₄/álcool linear e possivelmente os produtos C₄ dos hidrocarbonetos C₅, dos produtos oxigenados remanescentes e do produto de hidrocarboneto, em uma ou mais colunas de fracionamento;

c) recuperação do álcool linear da mistura azeotrópica com os produtos C₄ por meio de processos convencionais tais como lavagem com água ou absorção em sólidos inorgânicos;

d) separação do hidrocarboneto C₅, como um composto

azeotrópico com o álcool ramificado, dos produtos oxigenados remanescentes e do produto de reação, em uma ou mais colunas de fracionamento, de modo a obter três correntes com a pureza desejada;

5 e) reciclagem das correntes contendo os produtos oxigenados, álcool e éter ramificados, e o álcool linear recuperado, para as duas etapas de reação;

10 f) alimentação de álcool linear e água, que forma o álcool ramificado nos reatores mediante a reação com a olefina terciária, nas etapas de reação para compensar a perda de álcoois lineares, que podem reagir com os dímeros e olefinas C₄ lineares, e álcool ramificado que, ao contrário, deixa a instalação juntamente com os produtos C₅;

g) reciclagem de parte dos produtos C₄, com ou sem álcool linear, nas etapas de reação de modo a maximizar a conversão de isobuteno.

15 14. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 13, caracterizado pelo fato de que a separação do produto azeotrópico de C₅/álcool ramificado pode ser realizada partindo das misturas de:

20 a) C₅ – produtos oxigenados, éteres e álcoois ramificados, – produto de reação, em que os hidrocarbonetos C₅ são recuperados como um composto azeotrópico com o álcool ramificado como efluente do topo usando um esquema baseado em uma coluna, com recuperação dos produtos oxigenados remanescentes como corte lateral, ou duas colunas de fracionamento;

25 b) C₅ – produtos oxigenados, éteres e álcoois ramificados, – dímeros, em que os hidrocarbonetos C₅ são recuperados como um composto azeotrópico com o álcool ramificado como efluente do topo de uma coluna de fracionamento;

c) C₄-C₅ – produtos oxigenados, éteres e álcoois ramificados, – produto de reação, efluente de uma etapa de reação, em que os hidrocarbonetos C₅ são recuperados como um composto azeotrópico com o

álcool ramificado como corte lateral de uma coluna de fracionamento de cujo topo o produto azeotrópico de C_4 /álcool linear e possivelmente os produtos C_4 são recuperados, enquanto uma mistura contendo os produtos oxigenados e o produto de reação é recuperado no fundo;

5 d) C_4 - C_5 – produtos oxigenados, álcoois lineares e ramificados, em que os hidrocarbonetos C_5 são recuperados como um composto azeotrópico com o álcool ramificado como efluente do fundo de uma coluna de fracionamento de cujo topo o produto azeotrópico de C_4 /álcool linear e possivelmente os produtos C_4 são recuperados.

10 15. Processo de acordo com as reivindicações 1, 13 e 14, caracterizado pelo fato de que a mistura azeotrópica de C_5 /álcool ramificado é unida ao produto de reação.

15 16. Processo de acordo com a reivindicações 1 e 13, caracterizado pelo fato de que a reação de dimerização é realizada em um ou mais reatores tubulares e/ou adiabáticos de leito fixo.

17. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que os hidrocarbonetos C_5 estão presentes nas correntes predominantemente contendo produtos C_4 em uma quantidade variando de 0,5 a 10% em peso.