



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



CARTA PATENTE N.º PI 0515480-4

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0515480-4

(22) Data do Depósito : 25/08/2005

(43) Data da Publicação do Pedido : 30/03/2006

(51) Classificação Internacional : C07C 1/00

(30) Prioridade Unionista : 21/09/2004 US 10/946,605

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

(73) Titular : Uop LLC, Companhia Norte Americana. Endereço: 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : TOM N. KALNES, Engenheiro(a) Químico(a). Endereço: a/c Uop LLC, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; DANIEL H. WEI, Engenheiro(a) Químico(a). Endereço: a/c Uop LLC, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; BRYAN K. GLOVER, Engenheiro(a) Químico(a). Endereço: a/c Uop LLC, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 25/08/2005, observadas as condições legais.

Expedida em : 23 de Setembro de 2014.

Assinado digitalmente por
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes Substituta



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

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a um processo de oxigenado
5 para propileno (OTP) catalítico melhorado que utiliza uma combinação da
tecnologia de catalisador de função dupla e hidrotratamento seletivo de uma
ou mais correntes de reciclo de olefina pesada para manter a atividade
catalítica de ciclo médio e seletividade de propileno mais próxima da origem
dos níveis de ciclo durante o tempo de ciclo na corrente inteira, desse modo
10 subitamente melhorando o rendimento médio do propileno obtido pelo
catalisador durante seu ciclo de vida em relação àquele obtível com o
mesmo catalisador de função dupla ou similar em um sistema de reciclo de
olefina pesada que não emprega a etapa de hidrotratamento seletivo. A
presente invenção reconhece que a seletividade de propileno obtível por
15 sistemas de catalisador OTP de função dupla conhecidos na técnica que opera
no modo de reciclo de olefina pesada é muito sensível à desativação por
deposição de coque e por desaluminação hidrotérmica (acelerada pela
exposição às temperaturas elevadas na presença de vapor em que as
temperaturas são necessárias tanto na etapa de reação de OTP quanto na etapa
20 de regeneração de catalisador OTP para compensar a perda de atividade
causada por esta deposição de coque excessiva) e reconhecimento de que os
precursores de coque tais como dienos, hidrocarbonetos acetilênicos e outros
hidrocarbonetos altamente insaturados são concentrados nesta corrente de
reciclo de olefina pesada. Conseqüentemente a seletividade de propileno em
25 um processo catalítico de OTP que opera com um catalisador de função dupla
e no modo de reciclo de olefina pesada pode ser continuamente mantida nos
níveis da operação inicial ou próxima a eles se a tecnologia de tratamento de
hidrogenação seletiva da corrente de reciclo de olefina pesada for usada para
minimizar e controlar a deposição de coque prejudicial no sistema de

catalisador OTP de função dupla.

Uma parte principal da indústria petroquímica mundial está envolvida com a produção de materiais de olefina leves e seu uso subsequente na produção numerosos produtos químicos importantes através da polimerização, oligomerização, alquilação e as reações químicas bem conhecidas semelhantes. As olefinas leves incluem etileno, propileno e misturas destes. A técnica tem a muito tempo procurado uma fonte diferente de petróleo para as quantidades maciças de matérias primas que são necessárias para fornecer a demanda para estes materiais de olefina leve. Os oxigenados são fontes alternativas particularmente atrativas porque eles podem ser produzidos a partir de tais materiais amplamente disponíveis como carvão e gás natural. A técnica de produção de metanol e outros oxigenados destes tipos de matérias primas é bem estabelecida. A técnica anterior revelou essencialmente duas técnicas principais que são debatidas para a conversão de metanol em olefinas leves (MTO). A primeira destes processos de MTO é representada na US-A-4.387.263. A US-A-4.587.373 apresenta a necessidade de operar em uma pressão substancial par produzir o equipamento comercial de tamanho razoável e o desvio de uma parte da alimentação de metanol para a zona de absorção de DME para classificar de forma descendente a zona de purificação.

Para controlar as quantidades de produtos de hidrocarboneto C_4+ indesejados produzidos pelo tipo ZSM-5 de sistemas catalisadores posteriores a técnica anterior se utiliza um material catalítico de peneira molecular não zeolítica. As US-A-5.095.163; US-A-5.126.308 e US-A-5.191.141 apresentam um aluminofosfato de metal (ELAPO) e mais especificamente uma peneira molecular de silicoaluminofosfato (SAPO), com uma preferência forte para SAPO-34.

O oxigenado clássico para a tecnologia de olefina (OTO) produz uma mistura de olefinas leves principalmente etileno e propileno

juntamente com várias olefinas de ebulição mais elevada. Embora a tecnologia de processo OTO clássica possua a capacidade de deslocar o produto de olefina principal recuperado destas de etileno para propileno mediante vários ajustes das condições mantidas na zona de reação, a técnica
5 tem a muito tempo procurado uma tecnologia OTP que forneça melhores rendimentos de propileno em relação à tecnologia OTO clássica.

A publicação no. US2003/0139635A1 descreve um processo para seletivamente converter metanol em propileno (MTP) e/ou converter DME em propileno utilizando três reatores contendo leitos fixos de um
10 catalisador de conversão de oxigenado tipo pentasil (isto é, tipo ZSM-5) em uma disposição de fluxo paralelo com relação à alimentação de oxigenado e uma disposição de fluxo em série com relação aos efluentes do primeiro reator e do segundo reator. Rothaemel et al. descrevem este processo de MTP em “Demonstrating the New Methanol to Propylene (MTP) Process”
15 (apresentado na ERTC Petrochemical Conference in March of 2003 at Paris, France) como tendo uma parte em operação esperada do ciclo de processo de 500 a 700 horas antes que a regeneração in situ se torne necessária. O procedimento convencional compensa a queda de atividade em uma operação catalítica mediante o aumento da temperatura média do reator
20 para manter a conversão na faixa pretendida de mais do que 94 % da carga de oxigenado.

O problema endereçado pela presente invenção é então modificar este processo de OTP da técnica anterior que utiliza o reciclo de olefina pesada para intensificar sua seletividade média de propileno durante
25 seu tempo de ciclo em operação e desse modo diminuir a necessidade de reciclo de produtos de olefina diferentes de propileno para compensar a seletividade de propileno inferior. É reconhecido que a seletividade de propileno é uma função não apenas das condições de reação, mas também do nível de coque médio depositado no catalisador de conversão de OTP durante

a parte em operação do ciclo de processo e que uma fonte principal de precursores de coque é a corrente de reciclo de olefina pesada visto que contém quantidades prejudiciais de hidrocarbonetos altamente insaturados. Assim, a seletividade média de propileno em um processo de OTP operado com reciclo de olefina pesada pode ser significativamente intensificada se a quantidade de depósitos carbonáceos prejudiciais estabelecida no catalisador de função dupla durante a parte em operação do ciclo do processo for controlada pelo tratamento de hidrogênio seletivo de pelo menos uma parte da corrente de reciclo de olefina pesada para converter hidrocarbonetos altamente insaturados, tais como dienos e hidrocarbonetos acetilênicos, aqui contidos nos compostos de olefina correspondentes, desse modo eliminando os precursores de coque. Esta etapa de hidrotratamento catalítico permite a conversão de oxigenado e a seletividade de propileno serem mantidas durante o ciclo do processo próximas ou essencialmente nos níveis do ciclo inicial. Muito surpreendentemente foi observado que se o tratamento de hidrogênio seletivo da corrente de reciclo de olefina pesada for usado, então a seletividade média de propileno durante o ciclo do processo será melhorada em 1,5 % a 5,5 % ou mais, em relação à técnica anterior devido ao nível elevado de deposição coque sobre o catalisador durante a última parte do ciclo em operação.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

O objetivo principal da presente invenção é fornecer uma solução ao problema da perda de seletividade de propileno durante o ciclo em operação do processo de OTP de leito fixo da técnica anterior quando operado com pelo menos uma corrente de reciclo de olefina pesada. Um objetivo secundário é melhorar a economia do processo de OTP mediante o controle da deposição de coque no catalisador de função dupla para manter a conversão de oxigenado e seletividade de propileno em níveis mais elevados. Um outro objetivo da presente invenção é evitar a desativação severa do

catalisador de OTP de função dupla utilizado neste processo de OTP para minimizar a gravidade da etapa de regeneração necessária desse modo minimizando o dano hidrotérmico e prolongando a vida do catalisador. Um objetivo mais geral combina o tratamento de hidrogênio seletivo de pelo menos uma parte da corrente de reciclo de olefina pesada em um tal processo de OTP com a tecnologia de leito móvel que minimiza as perdas de atrito.

Em uma forma de realização a invenção é um processo de OTP para a conversão seletiva de uma alimentação de oxigenado em um propileno utilizando a tecnologia de catalisador de função dupla e tratamento de hidrogênio seletivo de uma corrente de reciclo de olefina pesada para manter o desempenho próximo dos ou essencialmente nos níveis do ciclo inicial, desse modo intensificando o rendimento de ciclo médio do propileno e minimizando a penetração do oxigenado na corrente do produto. Na primeira etapa o processo coloca em contato uma alimentação de oxigenado e um diluente em uma quantidade correspondendo à 0,1:1 a 5:1 moles de diluente por mol de oxigenado com um catalisador de função dupla contendo uma peneira molecular capaz de converter pelo menos uma parte do oxigenado em propileno e interconverter C_2 e olefinas C_4+ em olefinas C_3 . Esta etapa de conversão de OTP é executada em uma zona de reação de OTP contendo pelo menos um reator de leito fixo ou leito móvel que é operado em condições de conversão de oxigenado eficazes para seletivamente converter o oxigenado em propileno e converter qualquer etileno ou olefinas pesadas recicladas também em propileno. Uma corrente efluente é retirada da zona de reação de OTP e contém maiores quantidades de um produto de olefina C_3 e um subproduto de água, quantidades menores de uma olefina C_2 , olefinas C_4+ , hidrocarbonetos saturados C_1 a C_4+ e quantidades menores de oxigenado não reagido, subprodutos de oxigenado, dienos, hidrocarbonetos acetilênicos e hidrocarbonetos aromáticos. A corrente efluente passa para uma zona de separação para o esfriamento e separação em uma fração de vapor rica em

olefinas C_3 , uma fração de água contendo oxigenado não reagido e subprodutos de oxigenado e uma fração de hidrocarboneto líquida contendo olefinas mais pesadas, hidrocarbonetos saturados mais pesados e quantidades menores de dienos, hidrocarbonetos acetilênicos e hidrocarbonetos aromáticos. Pelo menos uma parte da fração de água da etapa de separação é reciclada para a etapa de conversão de oxigenado para fornecer pelo menos uma parte do diluente nela usado. A fração de vapor recuperada nesta etapa de separação é ainda separada em uma segunda zona de separação em uma fração rica em olefina C_2 , uma fração de produto rica em olefina C_3 e uma fração rica em olefina C_4+ contendo hidrocarbonetos altamente insaturados tais como dienos e hidrocarbonetos acetilênicos. A fração de produto rica em olefina C_3 é recuperada como uma corrente de produto principal. Pelo menos uma parte da fração rica em olefina C_4+ é carregada em uma etapa de tratamento de hidrogênio seletiva. A etapa de tratamento de hidrogênio seletiva converte os compostos altamente insaturados contidos nesta corrente rica em olefina C_4+ na olefina correspondente, desse modo eliminando os precursores de coque da etapa de conversão de OTP. Esta etapa de hidrotratamento catalítica coloca em contato pelo menos uma parte desta corrente rica em olefina C_4+ e hidrogênio com um catalisador de hidrogenação contendo metal em condições de hidrogenação seletiva para converter os hidrocarbonetos altamente insaturados nele contidos na olefina correspondente e produzir uma fração rica em olefina C_4+ seletivamente hidrogenada que é na etapa de conversão de OTP para interconverter estes materiais olefinicos mais pesados em quantidades adicionais do produto de propileno desejado.

Uma segunda forma de realização envolve um processo para a conversão seletiva de uma alimentação de oxigenado para propileno como descrito na primeira forma de realização em que o catalisador de função dupla contém uma peneira molecular zeolítica tendo uma estrutura correspondendo

a ZSM-5 ou uma peneira molecular ELAPO tendo uma estrutura correspondendo a SAPO-34 ou uma mistura destes materiais.

Uma outra forma de realização compreende um processo para a conversão seletiva de uma alimentação de oxigenado para propileno como descrito acima na primeira forma de realização em que a zona de reação de OTP contém pelo menos 3 reatores de leito móvel que são conectados em uma configuração de fluxo em série ou de fluxo paralelo com relação à alimentação de oxigenado e em uma configuração de fluxo em série com relação à corrente de partículas catalisadoras que passa através dele.

Uma forma de realização altamente preferida da presente invenção compreende um processo para a conversão seletiva de uma alimentação de oxigenado para propileno como descrito acima na primeira forma de realização em que a alimentação de oxigenado contém metanol ou dimetiléter ou uma mistura destes. Nesta forma de realização o presente processo é aqui referido como uma forma de realização de metanol para propileno (MTP).

Uma forma de realização de rendimento elevado de propileno do presente processo envolve o processo para a conversão seletiva de uma alimentação de oxigenado para propileno como descrito em qualquer uma das formas de realização anteriores em que a fração de hidrocarboneto líquida recuperada na primeira etapa de separação é ainda separada em uma segunda fração rica em olefina C_4+ e uma fração de produto de nafta e pelo menos uma parte da fração rica em olefina C_4+ resultante é carregada na etapa de tratamento de hidrogênio seletivo e depois disso o produto tratado de hidrogênio resultante é reciclado na etapa de conversão de OTP para interconverter estas olefinas mais pesadas em propileno.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

A Figura é um fluxograma do processo de uma forma de realização altamente preferida da presente invenção que apresenta as linhas

utilizadas para a circulação de reagentes e produtos como linhas sólidas e linhas exclusivamente usadas para a circulação de partículas catalisadoras como linhas pontilhadas.

DEFINIÇÕES DOS TERMOS E DAS CONDIÇÕES

- 5 Os seguintes termos e condições são usados na presente relatório descritivo com os seguintes significados: (1) Uma “parte” de uma corrente significa ou uma parte alíquota que possui a mesma composição como a corrente inteira ou uma parte que é obtida mediante a eliminação de um ou mais componentes facilmente separáveis desta. (2) Uma corrente
- 10 “suspensa” significa a rede suspensa recuperada da zona específica após o reciclo de qualquer parte da zona para o refluxo ou qualquer outra razão. (3) Uma corrente “inferior” significa a corrente inferior da rede da zona específica obtida após o reciclo de qualquer parte para propósitos de reaquecimento e/ou re-ebulição e/ou após qualquer separação de fase. (4) O
- 15 termo “olefinas leves” significa etileno, propileno e misturas destes. (5) A expressão processo de “PTP” significa um processo para a conversão de um oxigenado alcoólico para propileno e em uma forma de realização preferida quando o oxigenado alcoólico for metanol o processo de OTP é referido aqui como um processo de MTP. (6) O termo “tempo de ciclo em operação do
- 20 catalisador” significa a duração de tempo que a partícula de catalisador é exposta à alimentação nas condições de conversão antes da retirada da zona de reação para regeneração. (7) O termo “rendimento médio do ciclo de propileno” significa o rendimento de propileno total durante o tempo de ciclo em operação do catalisador dividido pela quantidade total de alimentação de
- 25 oxigenado durante o tempo de ciclo em operação do catalisador. (8) O termo “funcional dual” significa que o catalisador de OTP catalisa tanto as reações de OTP quanto as reações de interconversão de olefina necessárias para converter olefinas C_2 e C_4+ em propileno. (9) O termo “olefina pesada” significa uma olefina tendo um peso molecular maior do que o propileno.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

No exemplo de processo de OTP a corrente de alimentação compreende um ou mais oxigenados. O termo “oxigenado” é aqui empregado para incluir álcoois alifáticos, éteres, e compostos de carbonila (por exemplo, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, e outros mais) e misturas destes materiais. A carga de alimentação de oxigenado preferivelmente contém pelo menos um átomo de oxigênio e 1 a 10 átomos de carbono, e mais preferivelmente contém de 1 a 4 átomos de carbono. Representativos de compostos de oxigenado adequados incluem metanol, éter dimetílico (DME), etanol, éter dietílico, metiléter, formaldeído, dimetil cetona, ácido acético e misturas destes. Uma corrente de alimentação preferida contém metanol ou dimetiléter e misturas destes.

Na etapa de conversão de OTP da presente invenção, a alimentação de oxigenado é catalítica e seletivamente convertida em propileno e hidrocarbonetos de subproduto contendo componentes alifáticos tais como metano, etano, etileno, propano, butileno, butano e quantidades limitadas de outros alifáticos de número de carbono mais elevados mediante o contato da carga de alimentação com um catalisador de OTP de função dupla em condições de OTP eficazes. Esta etapa de conversão de OTP também forma quantidades indeterminadas e menores de hidrocarbonetos altamente insaturados tais como dienos e hidrocarbonetos acetilênicos, e hidrocarbonetos aromáticos. Um diluente não é absolutamente requerido, mas é uma opção útil para manter a seletividade do catalisador de OTP para produzir olefinas leves, particularmente propileno.

Um diluente é preferivelmente utilizado na presente invenção para controlar pressão parcial do reagente de oxigenado na zona de conversão de OTP e para mudar a seletividade de reação global com relação ao propileno. Diluentes adequados para uso na presente invenção incluem hélio, argônio, nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio,

água, parafinas de C_1 até C_5 , hidrocarbonetos aromáticos e misturas destes materiais. Os diluentes preferidos são água, metano, um composto aromático, e misturas destes. Um diluente especialmente preferido é a água. A quantidade de diluente usado será selecionada a partir da faixa de 0,1:1 a 5:1 moles de diluente por mol de oxigenado e preferivelmente de 0,5:1 a 2:1 para diminuir a pressão parcial dos oxigenados para um nível que favorece a produção de propileno. Todas as formas de realização da presente invenção visionam a reciclagem de pelo menos uma de certas correntes olefinicas pesadas. Estas correntes de reciclo fornecerão diluente de hidrocarboneto saturado para a zona de reação de OTP, diminuirão o diluente alvo na relação molar de oxigenado visto que a zona de reação de OTP é iniciada. Onde a água for o diluente, a quantidade de água carregada para a zona de reação de OTP durante o início diminuirá em proporção com a quantidade de hidrocarbonetos saturados e outros materiais inertes que são reciclados para esta zona de reação.

As condições de conversão na zona de reação de OTP são cuidadosamente escolhidas para favorecer a produção de propileno a partir do oxigenado carregado na alimentação. A técnica já tinha estabelecido uma faixa de temperatura de conversão do oxigenado de 350° a 600°C como eficaz para a conversão de oxigenado pelo catalisador de conversão do oxigenado conhecido. A parte inferior desta faixa de temperatura de conversão do oxigenado favorece a produção de propileno com a parte superior favorecendo a produção de etileno à custa de propileno. As temperaturas de entrada preferidas para a zona de reação de OTP estão na faixa de 350 ° a 500°C e mais preferivelmente na faixa de 400°C a 500°C. O aumento de temperatura sobre cada um dos reatores de OTP é preferivelmente na faixa de 10° a 80°C para minimizar a desativação hidrotérmica e evitar a aceleração da deposição de coque sobre o catalisador como anteriormente experimentado quando a temperatura da extremidade dos reatores individuais foi deixada se

estabelecer em níveis além daqueles contemplados pela presente invenção. Numerosos métodos conhecidos para controlar o aumento de temperatura em uma zona de reação e a maioria deles utilizam múltiplos leitos de catalisador em reatores separados com esfriamento de leito interno ou inter-leitos e/ou
5 adicionar quantidades relativamente frias de correntes de reciclo, ou partes da alimentação de oxigenado e/ou dos diluentes que são utilizados na zona de reação. A presente invenção contempla o uso de reações de interconversão de olefina mais leve e/ou mais pesada que são conhecidas de serem suavemente endotérmicas para ajudar a controlar o aumento da temperatura do reator na
10 faixa especificada. Preferivelmente a invenção utiliza pelo menos três reatores de leito móvel com o interleito resfriado bruscamente através da adição de correntes de reciclo relativamente frias para fornecer quantidades adicionais de reagentes e diluentes.

A etapa de conversão de oxigenado para propileno é
15 eficazmente realizada sobre uma ampla faixa de pressões incluindo as pressões totais de entrada de 0,1 atm (10,1 kPa) até 100 atm (10,1 MPa) com condições de pressão mais baixa de 1 a 3 atm (101,3 a 304 kPa) e mais preferivelmente de 136 a 343 kPa (5 a 35 psig) favorecendo a formação de olefinas mais leves como propileno.

20 O tempo de contato dos reagentes com o catalisador de função dupla é geralmente medido em termos relativos de uma Weight Hourly Space Velocity (WHSV) calculada na base de uma taxa de fluxo por hora da soma da massa de reagentes de oxigenado passada para a zona de conversão de OTP acrescida da massa de qualquer material de hidrocarboneto reativo
25 presente na corrente de alimentação ou qualquer uma das correntes de reciclo dividida pela massa do catalisador de função dupla presente na zona de conversão de OTP. A WHSV na zona de conversão de OTP varia de 0,1 a 100 h^{-1} , com uma faixa preferida de 0,5 a 20 h^{-1} , e com melhores resultados geralmente alcançados na faixa de 0,5 a 10 h^{-1} .

Na etapa de conversão de oxigenado para propileno é preferível utilizar um catalisador de função dupla tendo a capacidade de converter oxigenados em propileno assim como a capacidade de interconverter olefinas diferentes de propileno em propileno. Quaisquer

5 materiais catalíticos conhecidos tendo a capacidade de catalisar estas duas reações são catalisadores adequados para a presente invenção. O catalisador de função dupla preferido contém uma peneira molecular como o ingrediente ativo e mais especificamente a peneira molecular possui poros relativamente pequenos. Os catalisadores de poro pequeno preferidos são definidos como

10 tendo poros de pelo menos uma parte, preferivelmente uma parte principal, dos quais têm um diâmetro efetivo médio caracterizado tal que a capacidade de adsorção (como medido pelo método de adsorção gravimétrica McBain-Bakr padrão usando dadas moléculas de adsorbato) mostra boa adsorção de oxigênio (diâmetro cinético médio de 0,346 nm) e adsorção insignificante de

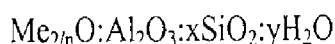
15 isobutano (diâmetro cinético médio de 0,5 nm). Mais preferivelmente o diâmetro efetivo médio é caracterizado pela boa adsorção de xenônio (diâmetro cinético médio de 0,4 nm) e adsorção insignificante de isobutano, e mais preferivelmente, pela boa adsorção de n-hexano (diâmetro cinético médio de 0,43 nm) e adsorção insignificante de isobutano. Adsorção

20 insignificante de um dado adsorbato é a adsorção de menos do que três por cento em peso do catalisador e boa adsorção do adsorbato é mais de três por cento em peso do adsorbato com base no peso do catalisador. Certos dos catalisadores úteis na presente invenção possuem poros com um diâmetro efetivo médio de menos do que 5 Å. O diâmetro efetivo médio dos poros de

25 catalisadores preferidos é determinado pelas medições descritas em D. W. Breck, ZEOLITE MOLECULAR SIEVES by John & Sons, New York (1974). O termo "diâmetro efetivo" significa que ocasionalmente os poros são irregularmente moldados, por exemplo, elípticos, e assim as dimensões de poro são caracterizadas pelas moléculas que podem ser adsorvidas em vez das

dimensões reais. Preferivelmente, os catalisadores de poro pequeno possuem uma estrutura de poro substancialmente uniforme. Os catalisadores de função dupla adequados podem ser escolhidos entre as peneiras moleculares zeolíticas e peneiras moleculares não zeolíticas.

- 5 As peneiras moleculares zeolíticas na forma calcinada podem ser representadas pela fórmula geral:



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

- Os zeólitos que podem ser usados incluem chabazita – também referidos como Zeólito D, clinoptilolita, erionita, ferrierita, mordenita, Zeólito A, Zeólito P, ZSM-5, ZSM-11 e MCM-22. Zeólitos tendo um teor de sílica elevado (isto é, aqueles tendo relações de sílica para alumina maiores do que 10 e tipicamente maiores do que 100 com melhores resultados obtidos em uma relação molar de sílica para alumina de 250:1 a 1000:1 são especialmente preferidos). Um tal zeólito de sílica superior tendo a estrutura de ZSM-5 é silicalito, quando o termo aqui usado inclui tanto a sílica polimorfa apresentada na US-A-4.061.724 quanto também o F-silicato apresentado na US-A-4.073.865.
- 10 referidos como Zeólito D, clinoptilolita, erionita, ferrierita, mordenita, Zeólito A, Zeólito P, ZSM-5, ZSM-11 e MCM-22. Zeólitos tendo um teor de sílica elevado (isto é, aqueles tendo relações de sílica para alumina maiores do que 10 e tipicamente maiores do que 100 com melhores resultados obtidos em uma relação molar de sílica para alumina de 250:1 a 1000:1 são especialmente preferidos). Um tal zeólito de sílica superior tendo a estrutura de ZSM-5 é silicalito, quando o termo aqui usado inclui tanto a sílica polimorfa apresentada na US-A-4.061.724 quanto também o F-silicato apresentado na US-A-4.073.865.

- As peneiras moleculares não zeolíticas incluem peneiras moleculares que possuem o próprio tamanho de poro efetivo e são abrangidas por uma composição química empírica, em uma base anídrica, expressa pela fórmula empírica:
- 20 moleculares que possuem o próprio tamanho de poro efetivo e são abrangidas por uma composição química empírica, em uma base anídrica, expressa pela fórmula empírica:



- onde EL é um elemento do grupo consistindo de silício, magnésio, zinco, ferro, cobalto, níquel, manganês, cromo e misturas destes, x é a fração molar de EL e é pelo menos 0,005, y é a fração molar de alumínio e é pelo menos 0,01, z é a fração molar de fósforo e é pelo menos 0,01 e $x + y + z = 1$. Quando EL for uma mistura de metais, x representa a quantidade total da
- 25 de EL e é pelo menos 0,005, y é a fração molar de alumínio e é pelo menos 0,01, z é a fração molar de fósforo e é pelo menos 0,01 e $x + y + z = 1$. Quando EL for uma mistura de metais, x representa a quantidade total da

mistura de elemento presente. Os elementos preferidos (EL) são silício, magnésio e cobalto com silício sendo especialmente preferido.

A preparação de vários ELAPOs pode ser observada nas US-A-5.191.141 (ELAPO); US-A-4.554.143 (FeAPO); US-A-4.440.871 (SAPO);
 5 US-A-4.853.197 (MAPO, MnAPO, ZnAPO, CoAPO); US-A-4.793.984 (CAPO); US-A-4.752.651 e US-A-4.310.440.

Uma forma de realização preferida da invenção é aquela em que o teor de elemento (EL) varia de 0,005 a 0,05 na fração molar. Se EL for mais do que um elemento, então a concentração total de todos os elementos
 10 está entre 0,005 e 0,05 de fração molar. Uma forma de realização especialmente preferida é aquela em que EL é silício (geralmente referido como SAPO). Os SAPOs que podem ser usados na presente invenção são qualquer um daqueles descritos nas US-A-4.440.871; US-A-5.126.308 e US-A-5.191.141. SAPO-34 é preferível.

15 O catalisador de conversão de OTP é preferivelmente incorporado nas partículas sólidas porosas em que o catalisador está presente em uma quantidade eficaz para promover as reações de OTP desejadas. Em um aspecto, as partículas sólidas porosas compreendem uma quantidade cataliticamente eficaz do catalisador de peneira molecular e pelo menos um
 20 material matriz, preferivelmente selecionado do grupo consistindo de materiais aglutinantes, materiais de carga, e misturas destes para fornecer uma propriedade ou propriedades desejadas, por exemplo, diluição de catalisador, resistência mecânica, e outras mais desejadas nas partículas sólidas. Tais materiais matrizes são porosos na natureza e podem ou não podem ser
 25 eficazes para ajudar a promover a conversão de OTP desejada. Os materiais de carga e aglutinante incluem, por exemplo, substâncias sintéticas e de ocorrência natural tais como óxidos de metal, argilas, sílicas, aluminas, sílica-aluminas, sílica-magnésias, sílica-zircônias, sílica-tórias, sílica-óxido de berílio, sílica-titânias, sílica-alumina-tórias, sílica-alumina-zircônias,

aluminofosfatos, misturas destes e outros mais.

Se os materiais matrizes, por exemplo, materiais aglutinantes e/ou de carga, forem incluídos na composição catalisadora, o catalisador de peneira molecular não zeolítica e/ou zeolítica preferivelmente compreendem
5 de 1 % a 99 %, mais preferivelmente de 5 % a 90 % e ainda mais preferivelmente de 5 % a 50 %, em peso da composição total.

O catalisador de função dupla zeolítico mais preferido para uso na etapa de reação de OTP da presente invenção é um zeólito tendo a configuração estrutural de ZSM-5, às vezes na literatura referido como tendo
10 uma estrutura “tipo pentasil” e divulgado na US 2003/0139635A1. Um zeólito de borossilicato tendo a configuração estrutural ZSM-5 é apresentado como um catalisador de função dupla particularmente preferido na US-A-4.433.188. O uso de um catalisador zeolítico tendo a configuração estrutural de mordenita é divulgado na GB-A-2171718.

15 Uma outra classe particularmente preferida de catalisador de função dupla para uso na presente invenção é as peneiras moleculares ELAPO. Estes materiais catalisam tanto a conversão direta de oxigenados em olefinas leves quanto a interconversão de olefinas em um produto desejado de olefina como ensinado nas US-A-4.677.243 e US-A-4.527.001. A US-B-
20 6.45.749 ensina o uso de catalisador de fosfato de silicoalumino (SAPO) como um catalisador de função dupla e especificamente possui uma preferência para SAPO-34 e ensina tanto o uso de um tipo SAPO-34 de sistema catalisador quanto um ZSM-5 ligado com o tipo silicalito de sistema catalisador para uso na interconversão de olefinas C₄ em outras olefinas.

25 Melhores resultados com um sistema catalítico não zeolítico são obtidos quando o SAPO-34 for utilizado como o catalisador de função dupla. Melhores resultados com um material zeolítico são obtidos com um tipo ZSM-5 de material. Um aspecto particularmente preferido da invenção utiliza uma mistura de um sistema catalisador zeolítico com um sistema

catalisador não zeolítico. Esta forma de realização de catalisador misturado pode utilizar ou uma mistura física de partículas contendo o material zeolítico com partículas contendo o material não zeolítico ou o catalisador ou uma formulação que mistura os dois tipos de material em um aglutinante para
5 formar partículas tendo ambos os ingredientes nelas presentes. Em cada caso a combinação preferida é uma mistura de ZSM-5 com SAPO-34 em quantidades relativas tais que o SAPO-34 compreenda de 30 a 70 % em peso do componente de peneira molecular da mistura com um valor de 45 a 55 % em peso sendo especialmente preferido.

10 O tempo de contato dos reagentes com o catalisador de função dupla é ordinariamente medido em termos relativos de uma Weight Hourly Space Velocity (WHSV) que é calculada na base de uma taxa de fluxo por hora da soma da massa de reagentes de oxigenado passada para a zona de conversão de OTP acrescida da massa de qualquer material de hidrocarboneto
15 reativo presente na corrente de alimentação ou qualquer uma das correntes de reciclo dividida pela massa do catalisador de função dupla presente na zona de conversão de OTP. Aqueles versados na técnica reconhecerão que o tempo de contato dos reagentes com o catalisador é proporcional ao inverso da WHSV tal que quando a WHSV aumenta o tempo de contato diminui e
20 inversamente uma diminuição na WHSV produz um aumento no tempo de contato. A WHSV para uso na zona de conversão de OTP associada com a presente invenção pode variar de 0,1 a 100 h⁻¹, com uma faixa preferida sendo de 0,5 a 20 h⁻¹, e com melhores resultados geralmente alcançados na faixa de 0,5 a 10 h⁻¹.

25 Na etapa de conversão de oxigenado para propileno da presente invenção é preferível utilizar um catalisador de função dupla tendo a capacidade de converter oxigenados em propileno assim como a capacidade de interconverter olefinas diferentes de propileno em propileno. Qualquer um dos materiais catalíticos conhecidos na técnica que possuem a capacidade de

catalisar estas duas reações são catalisadores adequados para uso na presente invenção. O catalisador de função dupla preferido contém uma peneira molecular como o ingrediente ativo e mais especificamente a peneira molecular possui poros relativamente pequenos. Os catalisadores de poro

5 pequeno preferidos são definidos como tendo poros de pelo menos uma parte, preferivelmente uma parte principal, dos quais têm um diâmetro efetivo médio caracterizado tal que a capacidade de adsorção (como medido pelo método de adsorção gravimétrica McBain-Bakr padrão usando dadas moléculas de adsorbato) mostra boa adsorção de oxigênio (diâmetro cinético

10 médio de 0,346 nm) e adsorção insignificante de isobutano (diâmetro cinético médio de 0,5 nm). Mais preferivelmente o diâmetro efetivo médio é caracterizado pela boa adsorção de xenônio (diâmetro cinético médio de 0,4 nm) e adsorção insignificante de isobutano, e mais preferivelmente, pela boa adsorção de n-hexano (diâmetro cinético médio de 0,43 nm) e adsorção

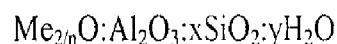
15 insignificante de isobutano. Adsorção insignificante de um dado adsorbato é a adsorção de menos do que três por cento em peso do catalisador enquanto boa adsorção é uma quantidade sobre este valor de corte neste teste. Certos dos catalisadores úteis na presente invenção possuem poros com um diâmetro efetivo médio de menos do que 5 Å. O diâmetro efetivo médio dos poros de

20 catalisadores preferidos é determinado pelas medições descritas em D. W. Breck, ZEOLITE MOLECULAR SIEVES by John & Sons, New York (1974), aqui incorporado por referência em sua totalidade. O termo “diâmetro efetivo” é utilizado para indicar que ocasionalmente os poros são irregularmente moldados, por exemplo, elípticos, e assim as dimensões de

25 poro são caracterizadas pelas moléculas que podem ser adsorvidas em vez das dimensões reais. Preferivelmente, os catalisadores de poro pequeno possuem uma estrutura de poro substancialmente uniforme, por exemplo, poro substancialmente de forma uniforme classificado e moldado. Os catalisadores de função dupla adequados podem ser escolhidos entre as peneiras

moleculares zeolíticas e as peneiras moleculares não zeolíticas.

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



onde Me é um cátion, x possui um valor de 2 até o infinito, n é a valência de
5 cátion e y possui um valor de 2 a 100 ou mais e mais tipicamente de 2 a 25.

Os zeólitos que podem ser usados incluem chabazita – também referidos como Zeólito D, clinoptilolita, erionita, ferrierita, mordenita, Zeólito A, Zeólito P, ZSM-5, ZSM-11 e MCM-22. Zeólitos tendo um teor de sílica elevado (isto é, aqueles tendo relações de sílica para alumina maiores do que
10 10 e tipicamente maiores do que 100 com melhores resultados obtidos em uma relação molar de sílica para alumina de 250:1 a 1000:1 são especialmente preferidos). Um tal zeólito de sílica superior tendo a estrutura de ZSM-5 é silicalito, quando o termo aqui usado inclui tanto a sílica polimorfa apresentada na US-A-4.061.724 quanto também o F-silicato apresentado na
15 US-A-4.073.865, ambas das quais são aqui incorporadas por referência. Um dos zeólitos preferidos para uso na presente invenção possui a estrutura de ZSM-5 e é ZSM-5 ou silicalito ou uma mistura destes.

As peneiras moleculares não zeolíticas incluem peneiras moleculares que possuem o próprio tamanho de poro efetivo e são abrangidas
20 por uma composição química empírica, em uma base anídrica, expressa pela fórmula empírica:



onde EL é um elemento do grupo consistindo de silício, magnésio, zinco, ferro, cobalto, níquel, manganês, cromo e misturas destes, x é a fração molar de EL e é pelo menos 0,005, y é a fração molar de alumínio e é pelo menos
25 0,01, z é a fração molar de fósforo e é pelo menos 0,01 e $x + y + z = 1$. Quando EL for uma mistura de metais, x representa a quantidade total da mistura de elemento presente. Os elementos preferidos (EL) são silício,

magnésio e cobalto com silício sendo especialmente preferido.

A preparação de vários ELAPOs é bem conhecida na técnica e pode ser observada nas US-A-5.191.141 (ELAPO); US-A-4.554.143 (FeAPO); US-A-4.440.871 (SAPO); US-A-4.853.197 (MAPO, MnAPO, ZnAPO, CoAPO); US-A-4.793.984 (CAPO); US-A-4.752.651 e US-A-4.310.440; todas das quais são incorporadas por referência. 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 formador de molde. As fontes reativas de EL são os sais de metal tais como os sais de cloreto e nitrato. Quando EL for 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 formadores de molde preferidos são aminas e compostos de amônio quaternário. Um agente formado de molde especialmente preferido é hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH).

Uma forma de realização preferida da invenção é aquela em que o teor de elemento (EL) varia de fração molar de 0,005 a 0,05. Se EL for mais do que um elemento, então a concentração total de todos os elementos está entre 0,005 e 0,05 de fração molar. Uma forma de realização especialmente preferida é aquela em que EL é silício (geralmente referido como SAPO). Os SAPOs que podem ser usados na presente invenção são qualquer um daqueles descritos nas US-A-4.440.871; US-A-5.126.308 e US-A-5.191.141. Das estruturas cristalográficas específicas descritas na patente '871, o SAPO-34, isto é, estrutura tipo 34, é preferível. A estrutura de SAPO-34 é caracterizada pelo fato de que adsorve xenônio, mas não adsorve isobutano, indicando que possui uma abertura de poro de 4,2 Å. Um outro SAPO, SAPO-17, como exemplificado nos Exemplos 25 e 26 da patente '871, é também preferível. A estrutura de SAPO-17 é caracterizada pelo fato de que adsorve oxigênio, hexano e água, mas não adsorve isobutano, indicando que

possui uma abertura de poro maior do que 4,3 Å e menos do que 5,0 Å.

O catalisador de conversão de OTP preferido é preferivelmente incorporado nas partículas sólidas porosas em que o catalisador está presente em uma quantidade eficaz para promover as reações de OTP desejadas. Em um aspecto, as partículas sólidas porosas compreendem uma quantidade cataliticamente eficaz do catalisador de peneira molecular e pelo menos um material matriz, preferivelmente selecionado do grupo consistindo de materiais aglutinantes, materiais de carga, e misturas destes para fornecer uma propriedade ou propriedades desejadas, por exemplo, diluição de catalisador, resistência mecânica, e outras mais desejadas nas partículas sólidas. Tais materiais matrizes são porosos por natureza e podem ou não podem ser eficazes para ajudar a promover a conversão de OTP desejada. Os materiais de carga e aglutinante incluem, por exemplo, substâncias sintéticas e de ocorrência natural tais como óxidos de metal, argilas, sílicas, aluminas, sílica-aluminas, sílica-magnésias, sílica-zircônias, sílica-tórias, sílica-óxido de berílio, sílica-titânias, sílica-alumina-tórias, sílica-alumina-zircônias, aluminofosfatos, misturas destes e outros mais.

Se os materiais matrizes, por exemplo, materiais aglutinantes e/ou de carga, forem incluídos na composição catalisadora, o catalisador de peneira molecular não zeolítica e/ou zeolítica preferivelmente compreendem de 1 % a 99 %, mais preferivelmente de 5 % a 90 % e ainda mais preferivelmente de 5 % a 50 %, em peso da composição total. A preparação de partículas sólidas compreendendo catalisador de peneira molecular e materiais matrizes é convencional e bem conhecida na técnica. Para facilitar o movimento do catalisador de função dupla através dos reatores de leito em movimento associado com a presente invenção é altamente preferido que as partículas do catalisador sejam esféricas ou quase esféricas na forma. O diâmetro destas partículas catalisadoras é preferivelmente selecionado da

faixa de 0,5 a 7 mm (0,02 a 0,28 polegada) com melhores resultados geralmente obtidos com partículas esféricas que possuem um diâmetro efetivo de 1,6 mm (0,063 polegada).

O catalisador de função dupla zeolítico mais preferido para uso na presente invenção é um zeólito tendo a configuração estrutural de ZSM-5, às vezes na literatura referido como tendo uma estrutura “tipo pentasil”. Um bom exemplo deste tipo de catalisador de função dupla é apresentado na US 2003/0139635A1, cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência. Um zeólito de borossilicato tendo a configuração estrutural ZSM-5 é apresentado como um catalisador de função dupla particularmente preferido na US-A-4.433.188, cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência. O uso de função dupla de um sistema catalisador ZSM-5 é divulgado na US-A-4.579.999 em que uma zona de conversão de metanol em olefina é também carregada com uma corrente de reciclo contendo etileno e uma corrente de gasolina C_5+ rica em olefina separada para aumentar o rendimento de olefinas C_3 a C_4 no primeiro estágio da zona de reação de MTO aqui apresentada. Esta patente ‘999 contém uma boa divulgação do uso de função dupla de um sistema catalisador ZSM-5 e é aqui especificamente incorporada por referencial O uso de um catalisador zeolítico tendo a configuração estrutural de mordenita é especificamente apresentado na GB-A-2171718 em que um sistema catalisador de mordenita desaluminada tendo uma relação atômica de silício par alumínio mais elevada do que 80:1 e um teor de óxido de sódio menor do que 0,1 em peso é utilizado para converter uma corrente de alimentação contendo metanol e uma corrente de reciclo rica em olefina C_4 para maximizar a produção de propileno destes materiais. Todos os ensinamentos deste pedido de patente publicado ‘718 são aqui especificamente incorporados por referência.

Uma outra classe particularmente preferida de catalisador de função dupla para uso na presente invenção é as peneiras moleculares

ELAPO. Estes materiais são conhecidos de catalisar tanto a conversão direta de oxigenados em olefinas leves quanto a interconversão de olefinas em um produto desejado de olefina como pode ser visto dos ensinamentos combinados da US-A-4.677.243 e US-A-4.527.001. A US-B-6.45.749 possui 5 ensinamentos específicos sobre o uso de catalisador de fosfato de silicoalumino (SAPO) como um catalisador de função dupla e especificamente possui uma preferência para SAPO-34 e é ensinado no primeiro exemplo nela contido. Além disso, o segundo exemplo desta patente '749 contém um ensinamento razoavelmente claro tanto do uso de um tipo 10 SAPO-34 de sistema catalisador quanto de um ZSM-5 ligado com o tipo silicalito do sistema catalisador para uso na interconversão de olefinas C₄ em outras olefinas. Os ensinamentos das patentes '243, '001 e '749 são aqui especificamente incorporados por referência.

Melhores resultados com um sistema catalítico não zeolítico 15 são obtidos quando o SAPO-34 for utilizado como o catalisador de função dupla. Por outro lado melhores resultados com um material zeolítico são obtidos com um tipo ZSM-5 de material tal como os materiais ZSM-5 descritos na patente '749. Um aspecto particularmente preferido da invenção é o uso de um sistema catalisador zeolítico com um sistema catalisador não 20 zeolítico. Esta forma de realização de catalisador misturado pode ser executada ou utilizando uma mistura física de partículas contendo o material zeolítico com partículas contendo o material não zeolítico ou o catalisador pode ser formulado mediante a mistura dos dois tipos de material em um aglutinante para formar partículas tendo ambos os ingredientes nelas 25 presentes. Em cada caso a combinação preferida é uma mistura de ZSM-5 com SAPO-34 em quantidades relativas tais que o SAPO-34 compreenda de 30 a 70 % em peso do componente de peneira molecular da mistura com um valor de 45 a 55 % em peso sendo especialmente preferido.

A etapa de tratamento de hidrogênio seletivo da presente

invenção seletivamente hidrogena os hidrocarbonetos altamente insaturados tais como dienos e/ou hidrocarbonetos acetilênicos que são formados na etapa de conversão de OTP em quantidades menores (isto é, menos do que 2 % em peso da quantidade de alimentação de oxigenado convertida e tipicamente de 5 0.01 a 1 % em peso da quantidade convertida). Estes hidrocarbonetos altamente insaturados são um contribuidor muito significativo para a taxa de deposição de coque no catalisador de OTP de função dupla preferido usado nesta invenção e tendem a se concentrar nas correntes de subproduto de olefina pesada recuperado da etapa de conversão de OTP. A reciclagem de 10 um a ou mais destas correntes de subproduto de olefina pesada na etapa de conversão de OTP pode causar a instabilidade de OTP e levar a uma perda significativa na seletividade do propileno. Existem pelo menos duas fontes possíveis de correntes de reciclo de olefina pesada para uso na presente invenção, a fração rica em olefina C_4+ separada da fração de vapor é derivada da corrente efluente da etapa de conversão de OTP e a segunda fonte de 15 corrente rica em olefina C_4+ que é separada da fração de hidrocarboneto líquida recuperada nesta etapa de esfriamento e separação efluente de OTP. De acordo com a presente invenção, pelo menos uma parte de uma ou ambas destas correntes ricas em olefina C_4+ é carregada para a etapa de tratamento 20 de hidrogênio seletiva para seletivamente converter estes precursores de coque nas olefinas correspondentes. Preferivelmente pelo menos 50 % em peso de qualquer corrente de reciclo de olefina pesada é carregado a esta etapa de hidrotratamento e mais preferivelmente de 70 a 95 % ou mais de qualquer tal corrente. A possível presença de acetileno em quantidades 25 traçadas na corrente rica em olefina C_2 da corrente efluente de OTP coloca dentro do escopo desta invenção o carregamento de pelo menos uma parte de qualquer fração rica em olefina C_2 recuperada por esta etapa de hidrotratamento antes da reciclagem na etapa de conversão de OTP visto que o catalisador de OTP de função dupla pode interconverter etileno em

propileno. Se a quantidade de acetileno nesta corrente de reciclo de olefina C_2 for também elevada, a prática preferida é carregar pelo menos 50 % em peso e mais preferivelmente de 70 a 95 % em peso ou mais de tal corrente de reciclo rica em olefina C_2 na etapa de hidrotratamento.

- 5 A etapa de tratamento de hidrogênio seletiva coloca em contato pelo menos uma parte de uma ou mais das correntes de reciclo de olefina pesada e hidrogênio com um catalisador de hidrogenação contendo metal em condições de hidrogenação seletivas para converter quaisquer hidrocarbonetos altamente insaturados nele contidos nas olefinas correspondentes. O catalisador é preferivelmente mantido na zona de hidrotratamento como um leito fixo de partículas catalisadoras. Estas partículas preferivelmente possuem um diâmetro de 1 a 10 nm (0,04 a 0,4 polegada) e/ou um L/D de 1 a 5.

- As condições de hidrogenação seletiva são selecionadas para efetivamente converter os hidrocarbonetos altamente insaturados nas olefinas correspondentes enquanto minimiza ou elimina qualquer hidrogenação em excesso no hidrocarboneto completamente saturado correspondente. Esta etapa tipicamente opera em uma temperatura de 30 a 250°C com melhores resultados em 75 a 150°C; uma pressão de 1 a 40 atm ou mais (101 kPa a 4,05 Mpa) que é suficiente para manter uma fase líquida e uma velocidade espacial por hora líquida (LHSV) de 1 a 30 h^{-1} com melhores resultados obtidos em uma LHSV de 5 a 20 h^{-1} .

- A quantidade de hidrogênio carregada nesta etapa de tratamento fornece 0,8 a 10 moles, preferivelmente de 1 a 2,5 moles, de hidrogênio por mol de hidrocarbonetos altamente insaturados carregados nesta etapa. Pelo menos uma parte do hidrogênio pode ser dissolvida ou mistura com a corrente de alimentação contendo olefina nesta etapa ou pode ser adicionada independentemente na zona de hidrotratamento em conexão concorrente ou contracorrente à corrente de alimentação contendo olefina

pesada usando tecnologias bem conhecidas para aqueles versados na técnica.

O catalisador de hidrogenação pode ser qualquer catalisador de hidrogenação seletiva para esta aplicação e é preferivelmente uma combinação de uma quantidade cataliticamente eficaz de um componente de hidrogenação de metal com um material portador poroso adequado. Em alguns casos um componente de intensificação da seletividade (isto é, um atenuador) pode ser adicionado ao catalisador em uma quantidade suficiente para bloquear ou substancialmente eliminar quaisquer reações laterais de hidrogenação que produzam um hidrocarboneto altamente saturado.

O componente de hidrogenação de metal é preferivelmente selecionado do grupo de níquel, paládio, platina e misturas destes com o níquel sendo preferível. A quantidade usada preferivelmente fornece um catalisador de hidrogenação que contém de 0,01 a 5 % em peso e preferivelmente de 0,05 a 2 % em peso do componente de metal calculado sobre o metal. Pelo menos uma parte significativa deste componente de hidrogenação de metal é preferivelmente mantida no catalisador de hidrogenação em um estado metálico embora em alguns casos um composto metálico possa ser usado, tal como o óxido e/ou sulfeto metálico correspondente, com bons resultados.

O componente atenuante opcional será selecionado do grupo consistindo de cobre, prata, ouro, gálio, irídio e misturas destes. A quantidade do componente atenuante adicionado ao catalisador de hidrogenação geralmente produzirá de 0,01 a % em peso deste, calculado sobre o metal com uma quantidade de 0,01 a 1 % em peso de uma forma geral dando melhores resultados. Preferivelmente uma parte substancial de atenuantes de cobre, prata ou ouro é utilizada no estado metálico. Ao contrário, componentes atenuantes de gálio e irídio são melhores quando uma parte substancial for mantida no estado óxido.

O material portador poroso para este catalisador de

hidrogenação pode ser qualquer material adequado da técnica de hidrotratamento. O material portador poroso adequado 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 sinteticamente preparados e de ocorrência natural, que podem ou não podem ser tratados com ácido, por exemplo, argila atapulgita, silicato de alumínio, terra diatomácea, terra de fuller, caulim, bentonita, kieselgurh, etc.; (2) óxidos inorgânicos refratários tais como alumina, dióxido de titânio, dióxido de zircônio, óxido de cromo, óxido de berílio, óxido de vanádio, óxido de cério, óxido de háfnio, óxido de zinco, magnésia, bória, sílica-alumina, sílica-magnésia, óxido de cromo-alumina, alumina-bória, sílica-zircônia, 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 melhores resultados obtidos com um material de alumina.

Os materiais de alumina adequados são as aluminas cristalinas conhecidas como gama-, eta- e teta-alumina, com gama- ou eta-alumina dando melhores resultados. Além do material portador de alumina pode conter proporções menores de óxidos terrosos de álcali e/ou alcalinos 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 catalisador preferidos possuem uma densidade de massa aparente de 0,3 a 0,9 g/cc e características de área superficial tais que o diâmetro médio de poro é de 20 a 300 Angstroms, o volume de poro é de 0,1 a 1 cm³/g e a área superficial é de 100 a 500- m²/g. Melhores resultados são tipicamente obtidos com um material portador de alumina na forma de partículas esféricas tendo: um diâmetro relativamente pequeno de 1 a 10 mm (0,04 a 0,4 polegada), uma densidade de massa

aparente de 0,3 a 0,8 g/cc, um volume de poro de 0,4 mg/g, e uma área superficial de 150 a 250 m²/g.

O catalisador de hidrogenação pode ser preparado por qualquer técnica conhecida e preferivelmente envolve a pré-formação do material portador poroso e depois a adição do componente metálico e do componente atenuante opcional mediante a impregnação e/ou pulverização destes ingredientes sobre o suporte poroso seqüencial ou simultaneamente. A presente invenção pode utilizar uma técnica de impregnação de “camada externa” ou “estrutura externa” para concentrar o componente ativo sobre ou perto do perímetro do suporte poroso. O suporte poroso impregnado ou pulverizado resultante então será secado em uma temperatura de 50 a 200°C e tipicamente calcinado com ar em uma temperatura de 250 a 750°C por um período de 5 a 100 horas. O catalisador resultante pode passar por uma etapa de redução opcional tipicamente com hidrogênio livre em uma temperatura de 250 a 750°C durante 1 a 10 horas.

Embora esta invenção inclua tanto um modo de leito fixo de operação quanto um modo de leito móvel de operação com relação a etapa de conversão de OTP, um aspecto altamente preferido é o uso da tecnologia de leito móvel em uma etapa de conversão de OTP para intensificar a seletividade do processo para a produção de propileno. O uso da tecnologia de leito móvel é apresentado na US-A-5.157.181. Os reatores de leito móvel adequados e os sistemas de regeneração têm sido amplamente empregados comercialmente, por exemplo, na reforma catalítica de frações de nafta para aumentar o número de octano e facilitar a desidrogenação das parafinas leves para produzir olefinas.

As zonas de reação de leito móvel podem ter várias configurações. As partículas de catalisador podem ser introduzidas em uma seção superior da zona de reação e alimentadas por gravidade através do volume inteiro da zona de reação, em que o catalisador é colocado em contato

com a corrente de alimentação ou em uma direção contracorrente ao movimento do catalisador ou em uma direção concorrente. Em um aspecto preferido da presente invenção o fluxo da corrente de alimentação é contracorrente ao fluxo de catalisador com a corrente de alimentação introduzida em uma parte inferior da zona de reação e retirada de uma parte superior desta. Esta configuração preferida pode fornecer vantagens substanciais nas reações de conversão de OTP mediante o contato da corrente de alimentação com o catalisador parcialmente desativado durante os estágios iniciais da conversão quando a força motora for elevada e catalisadores mais ativos durante os estágios subseqüentes da conversão quando a força motora for mais baixa.

Mais tipicamente as partículas de catalisador são introduzidas em um anel definido por catalisador concêntrico retendo as telas que operam através da zona de reação, em que as partículas de catalisador se propagam através do anel e são retiradas de uma seção inferior da zona de reação de OTP. A corrente de alimentação é introduzida na seção superior ou inferior da zona de reação e é passada através do anel geralmente em uma direção transversal ao fluxo de catalisador. A configuração de leito radial pode fornecer queda de pressão baixa através da zona de reação, em consequência boa distribuição de fluxo.

Durante a zona de conversão de OTP transversal, um material carbonáceo, isto é, coque, é depositado no catalisador quando se move para baixo através da zona de reação. O material de depósito carbonáceo reduz o número de sítios ativos sobre o catalisador desse modo afetando a extensão da conversão e a seletividade para propileno. Assim, durante o processo de conversão de leito móvel uma parte do catalisador submetido a coque é retirada da zona de reação de OTP e regenerada em uma zona de regeneração para remover pelo menos uma parte do material carbonáceo. Para uma forma de realização de leito fixo da etapa de conversão de OTP, a parte em operação

do processo será interrompido quando a conversão cai para um nível inaceitável e o catalisador de OTP é regenerado in situ.

Preferivelmente o material carbonato é removido do catalisador pela regeneração oxidativa em que o catalisador que é retirado do reator é colocado em contato com um gás contendo oxigênio em temperatura e concentração de oxigênio suficientes para permitir a quantidade desejada dos materiais carbonatos serem removidos do catalisador. Na forma de realização de leito fixo, uma corrente de gás contendo oxigênio é carregado na zona de reação de OTP. Dependendo do catalisador e conversão particulares pode ser desejável substancialmente remover o material carbonáceo, por exemplo, para menos do que 1 % em peso e mais preferivelmente menos do que 0,5 % em peso. Em alguns casos é vantajoso apenas parcialmente regenerar o catalisador, por exemplo, para remover de 30 a 80 % em peso do material carbonato. Preferivelmente, o catalisador regenerado conterá de 0 a 20 % em peso e mais preferivelmente de 0 a 10 % em peso de material carbonáceo. Preferivelmente na maioria dos exemplos quando concentrações relativamente grandes de material carbonáceo (isto é, coque) estão presentes no catalisador, isto é, mais do que 1 % em peso de material carbonáceo no catalisador, a dissipação de carbono ocorre com uma corrente de gás contendo oxigênio contendo uma concentração relativamente baixa de oxigênio. Preferivelmente o teor de oxigênio do gás contendo oxigênio é regulado através do uso de gases inertes ou da reciclagem dos materiais de gás de combustão para manter um nível de oxigênio inicial de 0,5 a 2 % em volume. Mediante o uso da concentração baixa de oxigênio, é possível razoavelmente controlar a oxidação de materiais carbonáceos no catalisador sem deixar ocorrer temperaturas excessivamente elevadas, dessem modo impedindo a possibilidade de hidrotermicamente danificar de modo permanente o catalisador de peneira molecular. As temperaturas usadas durante a regeneração deve estar na faixa de 400 ° a 700°C com melhores

resultados obtidos em 500 ° a 650°C. A zona de regeneração na forma de realização de leito móvel é preferivelmente configurada com a zona de leito móvel similar à configuração de leito móvel usada na zona de reação de OTP com o catalisador submetido a coque alimentado em uma parte superior da zona de regeneração e passado pela alimentação por gravidade através da zona de regeneração em que o material carbonáceo é removido e o catalisador regenerado é retirado de uma seção inferior da zona de regeneração e recirculado até a zona de reação de OTP.

DESCRIÇÃO DETALHADA DO DESENHO

O desenho anexado mostra uma representação esquemática de um esquema de fluxo da presente invenção em que uma zona de reação compreendendo os reatores 1, 2 e 3 contém catalisador de conversão de OTP de função dupla em uma configuração de leito móvel. Os três reatores de leito móvel 1, 2 e 3, estão em configuração em série tanto com relação à alimentação de oxigenado quanto ao fluxo de catalisador através dos reatores. A seção transversal vertical ilustrada dos reatores mostra o catalisador descendente através de um anel 33 que é mantido com as redes de retenção de catalisador concêntricas apropriadas. Todos os três reatores de leito móvel operam com a carga do reator fluindo em conexão contracorrente com a corrente descendente das partículas de catalisador. Preferivelmente todos os três reatores de leito móvel possuem a corrente de alimentação contendo oxigenado que flui do lado de fora do anel de catalisador 33 para dentro da parte central da qual a corrente efluente é recuperada. O desenho mostra o fluxo de materiais de alimentação, materiais intermediários e materiais de produto pelas linhas cheias e o fluxo de catalisador para as e a partir das zonas de reação pelas linhas pontilhadas. O meio de transporte, preferivelmente vapor, nitrogênio ou qualquer outro diluente inerte disponível transporta o catalisador. O meio de transporte de catalisador preferido é o vapor devido a sua presença substancial na zona de reação de OTP.

O catalisador de OTP utilizado nos reatores 1, 2 e 3 é selecionado do catalisador de função dupla anteriormente descrito 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
5 total de catalisador de OTP é preferivelmente dividida igualmente entre os três reatores de OTP.

O número de reatores na zona de reação é selecionado para manter as condições de conversão nos reatores individuais em condições que intensificam o rendimento de propileno mediante a limitação do diferencial de
10 temperatura através dos reatores individuais para 80°C ou menos desse modo evitando uma mudança na estrutura de produção com relação ao etileno e simultaneamente a minimização da formação de coque sobre o catalisador que acelera rapidamente no final da zona de reação de OTP.

Durante o início do processo as linhas de reciclo 14, 17, 21 e
15 22 são extraídas por bloqueio até que material de produto suficiente seja obtido para o início do reciclo. Similarmente o reciclo de diluente aquoso através das linhas 13, 28 e 29 será extraído por bloqueio e em vez de uma fonte externa de água ou vapor será injetado na linha 13 por meio não mostrado exatamente antes da interconexão com a linha 8. No início uma
20 corrente de alimentação de oxigenado alcoólico flui através da linha 8 para a interseção com a linha 13 onde uma quantidade apropriada de diluente adicionado na forma de água ou vapor fornecerá um relação de oxigenado para diluente de 0,1:1 a 5:1 com um valor de 0,5:1 a 2:1 sendo especialmente preferido para o início. A mistura resultante de alimentação de oxigenado e
25 diluente passa através da alimentação apropriada e meio de troca de calor e aquecimento efluente (não mostrado) para vaporizar a corrente resultante e fornecer uma corrente de carga para o reator 1 que entra no reator em uma temperatura de 350 ° a 475°C e uma pressão total de 136 a 343 kPa (5 a 35 psig). Os reatores 1, 2 e 3 contêm catalisador de OTP de função dupla

suficiente para fornecer uma Weight Hourly Space Velocity (WHSV) de 0,5 a 5 h⁻¹ durante a partida com a WHSV efetiva se elevando para um nível de 1 a 10 h⁻¹ assim que o reciclo de material de hidrocarboneto olefínico comece. A linha 9 retira o material efluente do reator 1, reduz sua temperatura para um valor próximo à temperatura da carga para o reator 1 através de um ou mais meios de esfriamento não mostrados, e as cargas da corrente efluente esfriadas resultantes para o reator 2 em que coloca em contato um catalisador de função dupla para converter as quantidades adicionais de material de oxigenado em propileno com a produção de uma corrente efluente retirada pela linha 10. Meios apropriados (não mostrados) de esfriar o efluente na linha 10 para uma temperatura próxima à temperatura de entrada para o reator 1 que passa para dentro do reator 3 e coloca em contato uma quantidade adicional de catalisador de função dupla sob condições que resultam em mais conversão de oxigenado não reagido em propileno e vários outros subprodutos. Mantendo os diferenciais de temperatura similares através do reator da segunda zona de reação se minimiza a transformação em coque do catalisador nos reatores 2 e 3 no mesmo grau como no reator 1.

A linha 11 retira a corrente efluente do reator 3, uma etapa de esfriamento apropriada liquefaz uma quantidade substancial da água nela contida através de um ou mais meios de esfriamento tais como um trocador de alimentação/efluente (não mostrado), e passa o efluente para um separador de três fases, zona 5, em que forma uma fase de vapor de hidrocarboneto, uma fase de hidrocarboneto líquida e uma fase aquosa contendo quantidades significativas de qualquer oxigenado não reagido que escape do reator 3. Por manter a atividade do catalisador de função dupla em condições essencialmente de início de ciclo esta invenção espera passar uma quantidade mínima de oxigenado não reagido na zona 5 e obter uma conversão total de alimentação de oxigenado obtendo através de 1, 2 e 3 de 97 % ou maior durante o ciclo inteiro.

A linha 13 retira a fase aquosa do separador 5. Uma corrente de retardo tomada pela linha 23 dispõe a água excedente. A linha 13 recicla a corrente de água reticulada resultante na mistura com a alimentação de oxigenado na junção da linha 8. As linhas 28 e 29 podem adicionar quantidades adicionais de água para os reatores 2 e 3 para propósitos de esfriamento e ajuste parcial da pressão. O início do reciclo de água termina as provisões de partida para injeção de água diluente.

A linha 12 retira uma fase vapor do separador 5 e a carrega na coluna de fracionamento 6 que atua como um desetanizador e opera para produzir uma fração elevada rica em etileno 14 que também contém quantidades menores de etano e um pouco de metano e quantidades de traço de acetileno. A coluna 6 de fracionamento produz uma fração baixa 15 que essencialmente compreende a parte C_3+ do material carregado na coluna 6. Uma linha 18 retira uma corrente de retardo da corrente elevada 14 para controlar o estabelecimento de parafinas C_1 e C_2 no circuito fechado de reciclo de etileno. O circuito fechado de reciclo de etileno pode requerer tratamento adicional da corrente elevada rica em etileno para remover metano desta corrente e impedir o estabelecimento de uma concentração de metano significativa. Qualquer meio adequado pode ser usado e inclui uma coluna de desmetanizador, uma zona de adsorção de metano, e uma zona de membrana seletiva de metano. A linha 18 pode tomar de 1 a 15 % em volume da corrente elevada que flui através da linha 14 e mais tipicamente compreenderá de 1 a 10 % em volume desta corrente. A linha 14 carrega o restante da corrente elevada para o reator 1 como uma corrente de reciclo rica em etileno através da linha 8. A presente invenção pode partilhar a corrente de reciclo rica em etileno que flui na linha 14 entre as três zonas de reator, mas o desenho descreve a disposição preferida de fluxo que carrega a quantidade inteira deste etileno para o reator 1 e resulta em conversão superior de etileno quando pela sua exposição à quantidade máxima de catalisador disponível quando flui

através das três zonas de reator.

Quando a corrente rica em olefina C_2 que flui na linha 14
contiver acetileno significativo, a presente invenção pode desviar pelo menos
uma parte desta corrente para a zona de hidrotratamento 30 por meio não
5 mostrado para a hidrogenação seletiva do etileno com teor de acetileno. A
corrente de reciclo rica em olefina C_2 tratada com hidrogênio resultante deve
retornar ao reator de OTP 1 através das linhas 32 e 8, ao reator 2 através das
linhas 32, 21 e 9, ao reator 3 através das linhas 32, 21, 22 e 10.

A linha 15 carrega o material C_3+ da corrente de fundo para a
10 coluna de despropanizador 7 em condições de fracionamento que produz uma
corrente elevada rica em propileno 16 como a corrente de produto principal da
presente invenção e que contém quantidades menores de materiais de propano
de subproduto. A linha 17 retira a corrente inferior de material rico em olefina
 C_4+ que principalmente compreende material olefínico C_4 , C_5 e C_6 juntamente
15 com quantidades menores de butano e pentano da coluna 7.

A linha 17 passa a totalidade ou uma parte principal desta
corrente inferior para a zona de tratamento de hidrogênio seletiva 30 que
contém um leito fixo de um catalisador de hidrogenação que compreende de
0,01 a 5 % em peso de níquel em um suporte de alumina porosa. A linha 31
20 carrega uma corrente rica de hidrogênio para a zona de hidrotratamento 30. A
linha 31 contém hidrogênio suficiente para fornecer de 0,9 a 5 moles de
hidrogênio por mol de hidrocarbonetos insaturados carregados na zona 30. Na
zona 30 a corrente rica em olefina C_4+ e a corrente de hidrogênio coloca em
contato o catalisador de hidrogenação contendo níquel em condições de
25 hidrogenação seletivas eficazes para converter substancialmente todos os
hidrocarbonetos altamente insaturados na olefina correspondente. As
condições específicas na zona 30 incluem: 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 30 h⁻¹. A linha 32 retira da zona 30 uma corrente de reciclo rica em olefina C₄+ tratada seletivamente com hidrogênio substancialmente livre de hidrocarbonetos altamente insaturados que possui muito menos potencial para acelerar a formação de coque nas zonas de reação de OTP 1, 2 e 3. Uma linha
5 19 toma uma corrente de retardo da linha 32 em uma quantidade de 1 a 15 % em volume e preferivelmente de 1 a 3 % em volume para controlar o estabelecimento de materiais parafínicos neste circuito fechado de reciclo de olefina C₄+

O restante do material C₄+ que flui através da linha 32 passa
10 para dentro das interconexões com a linha 21 que entre si fornecem reagentes de olefina C₄+ tratados com hidrogênio para os reatores 1, 2 e 3 através das linhas 32, 21 e 22. Assim que as operações de reciclo começam estas linhas são desbloqueadas para facilitar o retorno destas correntes de reciclo de olefina C₄+ tratadas com hidrogênio. Preferivelmente o reciclo da corrente
15 rica em olefina C₄+ tratada com hidrogênio que flui através da linha 32 é dividido em 3 partes e carregado em paralelo aos três reatores. Preferivelmente a parte principal a ser passada para o reator 1 e as partes secundárias a serem passadas para os reatores 2 e 3 e mais preferivelmente de 60 a 80 % em volume da quantidade total desta corrente de reciclo rica em
20 olefina C₄+ tratada com hidrogênio flui para o reator 1 através das linhas 32 e 8 com partes iguais de 10 a 20 % em volume fluem simultaneamente para os reatores 2 e 3.

Logo que as três correntes de reciclo que fluem através das linhas 13, 14 e 32 forem elevadas e desenvolvidas então o modo de partida da
25 presente invenção é concluído e o modo de reciclo total de operação começa com os leitos catalisadores de função dupla localizados nos reatores 1, 2 e 3 funcionando como o catalisador de conversão de oxigenado e como catalisador da interconversão de olefina. No modo de reciclo total uma corrente de alimentação rica em oxigenado alcoólico entra no processo

através da linha 8 e se mistura com uma primeira corrente de reciclo rica em etileno carregada na linha 14 e depois com um diluente aquoso na linha 13. A mistura resultante passa para a interseção da linha 32 onde se mistura com uma quantidade adicional de material olefinico C_4+ que forma a carga para o reator 1. Esta mistura de carga flui para dentro do reator 1 em uma maneira anteriormente descrita após o aquecimento adequado para a temperatura de entrada apropriada.

Após a passagem através do leito de catalisador mantido na linha do reator 1 se retira o efluente resultante. A linha 28 adiciona uma quantidade adicional de diluente aquoso relativamente frio ao largo e a linha 21 adiciona uma quantidade adicional da corrente de reciclo rica em olefina C_4+ relativamente fria. Após o esfriamento adequado para obter a temperatura de entrada prescrita disposta para o reator 2 a mistura resultante entra no reator 2 em que provoca uma passagem através do leito de catalisador para produzir uma corrente efluente. A linha 10 retira o efluente e flui para dentro da mistura com uma quantidade adicional de diluente aquoso relativamente frio a partir da linha 29 e uma quantidade adicional de material rico em olefina C_4+ relativamente frio a partir da linha 22. Após esfriamento da mistura resultante para a temperatura de entrada prescrita a linha 10 libera a mistura para o reator 3 para colocar em contato com o catalisador e produção de uma corrente efluente que após extinção e esfriamento apropriados flui através da linha 11 para a zona de separação de três fases 5.

A quantidade de catalisador de função dupla utilizada nos reatores de OTP 1, 2 e 3 pode variar. Os reatores 2 e 3 podem conter grandes quantidades de catalisador para preparar a quantia insignificante de desativação que ocorre no reator 1 quando o catalisador flui para o reator 2 através da linha 25 e no reator 2 quando o catalisador flui do reator 2 para o reator 3 através da linha 26. Preferivelmente os reatores 1, 2 e 3 operam com quantidades essencialmente iguais de catalisador nas três zonas ou com uma

divisão que de aproximadamente 25 a 30 % do catalisador total em cada um dos reatores 1 e 2 e o remanescente de 40 a 50 % em volume no reator 3.

O processo de OTP inicia a circulação de catalisador após os reatores serem esboçados nas condições de operação. O catalisador circula
5 entre os reatores através das linhas 25 e 26 e na zona de regeneração 4 através das linha 27. A zona de regeneração 4 remove pelo menos uma parte dos depósitos da catalisador contendo coque nela carregados através da linha 27 usando um procedimento severamente oxidativo como anteriormente explicado. A zona de regeneração 4 também recebe por meio não mostrado
10 uma corrente de gás contendo oxigênio contendo de 0,5 a 2 % em volume de oxigênio que é fornecido em uma quantidade suficiente par sustentar a combustão de uma parte principal do coque carregado para esta região. A linha 24 completa um circuito de circulação de catalisador definido pelas linhas 25, 26, 27 e 24 mediante a recirculação do catalisador para o reator 1.
15 Uma corrente de gás de combustão é retirada da zona 4 através de uma linha não mostrada.

O fluxo de catalisador ao redor deste circuito de circulação é selecionado para fornecer um tempo de ciclo em operação de catalisador de 400 horas ou menos para manter a atividade de catalisador, conversão de
20 oxigenado e seletividade de propileno no ou perto do início das condições de ciclo. Conseqüentemente as partículas de catalisador fluem ao redor deste circuito tais que um tempo de permanência de partícula de catalisador nos reatores 1, 2 e 3 não é mais do que 400 horas antes do retorno para a zona 4 para a regeneração.

25 A linha 32 retira a fase de hidrocarboneto da zona de separador de três fases 5. Este material geralmente ferve na faixa da gasolina e pode compreender uma segunda corrente de reciclo rica em olefina C_4+ contendo quantidades de traço de dieno e hidrocarbonetos acetilênicos e pode compreender uma corrente de produto de gasolina da presente invenção que

pode requerer outro tratamento devido ao teor elevado de material olefínico que está nela presente. Preferivelmente a fase de hidrocarboneto líquida da linha 32 passa para uma etapa fracionária adicional na coluna 33 para recuperar uma corrente elevada rica em olefina C_4+ através da linha 35, pelo
5 menos uma parte da qual pode ser aqui seletivamente tratada com hidrogênio. A corrente tratada com hidrogênio resultante passa par a zona 30 através das linhas 35 e 17 e reciclada de volta para os reatores 1, 2 e 3 para fornecer um meio para a conversão adicional de olefinas pesadas em propileno. A linha 33 recupera uma corrente inferior da coluna 33 que compreende a corrente de
10 produto de gasolina rica em olefina. O meio preferido para a reciclagem de toda tal segunda corrente rica em olefina C_4+ é com a corrente inferior da coluna 7 e de fato esta secunda corrente elevada rica em olefina C_4+ pode ser diretamente carregada para a zona 30 através das linhas 35 e 17 para o tratamento de hidrogênio seletivo dos dienos e hidrocarbonetos acetilênicos
15 na olefina correspondente.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a conversão seletiva de uma alimentação de oxigenado em propileno, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

- 5 a) reagir a alimentação de oxigenado e um diluente em uma quantidade correspondendo à 0,1:1 a 5:1 moles de diluente por mol de oxigenado com catalisador de função dupla contendo uma peneira molecular, tendo a capacidade de converter pelo menos uma parte do oxigenado em olefina C_3 e interconverter olefinas C_2 e C_4+
10 em olefina C_3 , em uma zona de reação contendo pelo menos um reator de leito fixo ou leito móvel em que a zona de reação é operada em condições de conversão de oxigenado eficazes para converter o oxigenado em propileno e produzir uma corrente efluente contendo maiores quantidades de um produto de olefina C_3
15 e um subproduto de água e quantidades menores de uma olefina C_2 , olefinas C_4+ , hidrocarbonetos saturados C_1 a C_4+ e quantidades secundárias de oxigenado não reagido, subprodutos de oxigenado, dienos, hidrocarbonetos acetilênicos e hidrocarbonetos aromáticos;
- 20 b) passar a corrente efluente para uma zona de separação e nela esfriar e separar a corrente efluente em uma fração de vapor rica em olefina C_3 , uma fração de água contendo oxigenado não reagido e subprodutos de oxigenado e uma fração de hidrocarboneto líquida contendo olefinas mais pesadas, hidrocarbonetos saturados mais pesados e quantidades menores de dienos de hidrocarbonetos;
- 25 c) reciclar pelo menos uma parte da fração de água recuperada na etapa b) para a etapa a) para fornecer um pelo menos uma parte do diluente nela usado;
- d) separar a fração de vapor em uma fração rica em olefina C_2 , uma fração de produto rica em olefina C_3 e uma fração rica em olefina

C_4+ contendo dienos e hidrocarbonetos acetilênicos;

- e) colocar em contato pelo menos uma parte da fração rica em olefina C_4+ e hidrogênio com um catalisador de hidrogenação contendo metal em condições de hidrogenação seletiva eficazes para converter dienos e hidrocarbonetos acetilênicos neles contidos na olefina correspondente, desse modo eliminando os precursores de coque; e
- f) carregar pelo menos uma parte da fração rica em olefina C_4+ resultante seletivamente hidrotratada na etapa a) para intensificar a produção de propileno.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a conversão seletiva da alimentação de oxigenado é um processo contínuo que opera mediante a retirada de partículas de catalisador de função dupla contendo coque da zona de reação, oxidativamente regenerando as partículas de catalisador retiradas em uma zona de regeneração e retornando uma corrente de partículas catalisadoras regeneradas para a zona de reação em uma taxa de circulação de catalisador através da zona de reação selecionada para resultar em um tempo de ciclo em operação de catalisador de 400 horas ou menos.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o oxigenado é um material alifático substituído por oxigênio contendo de 1 a 4 átomos de carbono, preferivelmente um álcool, um éter, um aldeído, uma cetona ou uma mistura destes, e mais preferivelmente metanol ou dimetiléter (DME) ou mistura destes.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o catalisador de função dupla contém peneira molecular zeolítica, uma peneira molecular ELAPO ou uma mistura destas e preferivelmente a peneira molecular zeolítica possui uma estrutura correspondendo a ZSM-5 e preferivelmente a peneira molecular ELAPO é um

material SAPO tendo a estrutura correspondendo a SAPO-34.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a zona de reação contém pelo menos três reatores de leito fixo ou leito móvel.

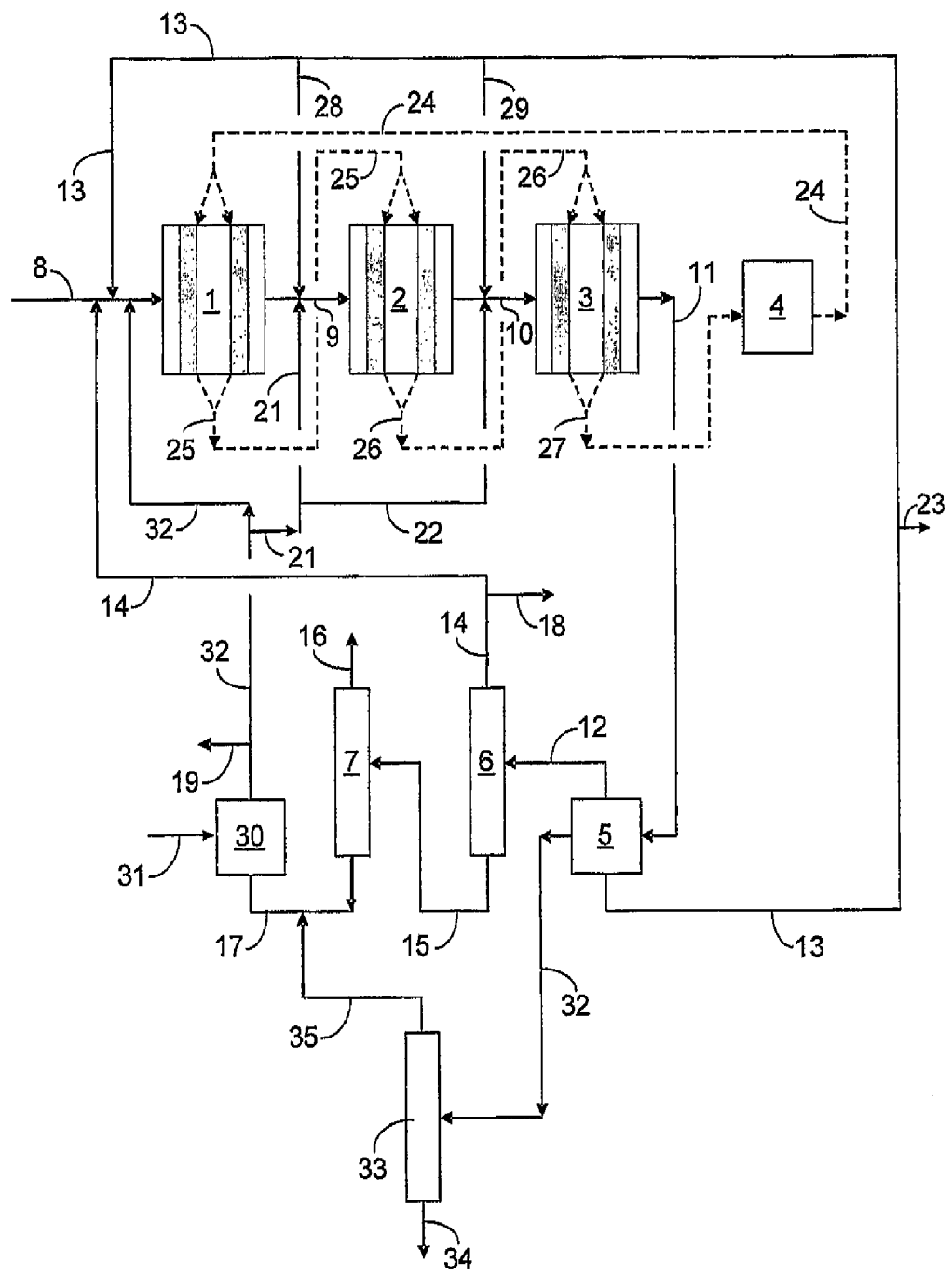
5 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidrogenação contendo metal contém níquel, paládio ou platina ou um suporte poroso.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a fração de hidrocarboneto líquida
10 separada na etapa b) é ainda separada em uma fração de produto de nafta e uma segunda fração rica em olefina C_4+ contendo dienos e hidrocarbonetos acetilênicos e pelo menos uma parte da segunda fração rica em olefina C_4+ resultante é carregada na etapa e).

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1
15 a 7, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma parte da fração rica em olefina C_2 separada na etapa d) é carregada na etapa a) ou na etapa e).

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que as condições de hidrogenação seletiva usadas na etapa e) incluem uma temperatura de 75 a 150°C, uma pressão
20 suficiente para manter a fase líquida e uma LHSV de 5 a 20 h^{-1} .

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 9, caracterizado pelo fato de que os reatores de leito móvel são conectados em uma configuração de fluxo em série com relação à alimentação de oxigenado e com relação à corrente de catalisador de função dupla que passas
25 através deles.



RESUMO

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

A seletividade do propileno de ciclo médio de um processo de oxigenado para propileno (OTP) usando um ou mais leitos fixos ou móveis de um catalisador de conversão do oxigenado de função dupla com reciclo de uma ou mais frações ricas de olefina C4+ é substancialmente intensificada mediante o uso da tecnologia de hidrotratamento seletivo nestas correntes de reciclo ricas em olefina C4+ para substancialmente eliminar precursores de coque prejudiciais tais como dienos e hidrocarbonetos acetilênicos. Esta etapa de hidrotratamento ajuda a sustentar a formação de depósitos de coque prejudiciais sobre o catalisador em um nível que substancialmente não degrada a atividade do catalisador de função dupla, a conversão de oxigenado e a seletividade do propileno, desse modo permitindo uma melhora substancial no rendimento de ciclo médio do propileno. A melhora de rendimento de ciclo médio do propileno permitida pela presente invenção sobre o sistema da técnica anterior mas sem o uso da etapa de hidrotratamento na corrente de reciclo rica em olefina C4+ é da ordem de 1,5 a 5,5 % em peso ou mais.