



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

(11) PI 0714219-6 B1

(22) Data do Depósito: 12/07/2007

(45) Data de Concessão: 14/02/2017



(54) Título: PROCESSO PARA COMBINAR A CONVERSÃO CATALÍTICA DE OXIGENADOS ORGÂNICOS E A CONVERSÃO CATALÍTICA DE HIDROCARBONETOS

(51) Int.Cl.: C07C 1/20; C07C 1/24; C07C 11/02; C07C 11/04

(30) Prioridade Unionista: 13/07/2006 CN 2006 10091074.6

(73) Titular(es): CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION. RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING, SINOPEC

(72) Inventor(es): WENHUA XIE; GENQUAN ZHU; QIANG FU; ZHIGUO WU; SHAOBING YU; YIHUA YANG; QIANG LIU; ZHIQIANG QIAO; XUHONG MU; CHAOGANG XIE; YIBIN LUO; JIUSHUN ZHANG; XINGTIAN SHU

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA COMBINAR A CONVERSÃO CATALÍTICA DE OXIGENADOS ORGÂNICOS E A CONVERSÃO CATALÍTICA DE HIDROCARBONETOS**".

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a um processo para combinar a conversão catalítica de oxigenados orgânicos e a conversão catalítica de hidrocarbonetos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A contradição entre oferta-procura de petróleo global é crescentemente proeminente no início do século 21. Junto com a procura aumentada para vários produtos de petróleo e petroquímicos, o preço do óleo bruto no mercado é continuamente aumentado. Esta situação leva a preços no mercado elevados persistentes de produtos químicos importantes tais como olefinas leves (especialmente etileno e propileno) e éteres leves (tais como éter dimetílico, éter etílico, etc), usando produtos de petróleo e petroquímicos como matéria-prima. Portanto, é uma escolha de resolver estes problemas procurar por uma outra matéria-prima substituta tal como o subproduto etanol da agricultura e silvicultura, e metanol preparado a partir de gás natural ou carvão para produzir olefinas leves e éteres leves.

20 O processo para preparar etileno a partir de etanol é realizar a reação de desidratação $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ a 140 a 400°C com um catalisador adequado. No início dos anos 80, Índia e Brasil construíram dispositivos em escala industrial para converter o etanol a etileno, usando $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador e adotar reatores de leito fixo e leito fluidizado de modo geral. Para o equilíbrio de calor, um combustível adicional será adicionado quando o catalisador for regenerado.

O processo descrito na U.S. 6.441.261 é converter oxigenados (metanol, etc) a olefinas leves, por exemplo, etileno e propileno, em um catalisador de peneira molecular de silicoaluminofosfato sob uma pressão alta relativa.

30 A U.S. 6.303.839 e U.S. 5.914.433 convertem oxigenados (metanol, etc) a olefinas leves e destilam fracionadamente o propileno e/ou bu-

teno nestes para o craqueamento, realçando deste modo o rendimento de etileno e propileno. Embora os processos acima também usem operação de leito fluidizado, é observado a partir dos dados dos exemplos que o rendimento de coque é apenas 2 %. Com um baixo rendimento do coque, o calor do sistema é difícil para ser equilibrado, e um fornecimento de calor externo é geralmente necessário.

A U.S. 6.049.017 aumenta o rendimento de olefinas leves separando-se o produto contendo componentes C_4 e convertendo-os a etileno e propileno em um catalisador de peneira não molecular. Este processo pode ser usado no craqueamento catalítico ou na desidratação do metanol para produzir etileno e propileno.

A U.S. 4.148.835 usa um catalisador de peneira molecular seletivo de forma e derivados deste para converter álcoois (especialmente metanol) a um produto principalmente contendo olefinas leves, mas esta patente não menciona o processo.

O processo convencional para preparar éter dimetilico (DME) a partir de metanol é realizar a desidratação do metanol em fase de vapor com um catalisador ácido para fornecer DME e outros subprodutos tais como CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , H_2 e similares. O dito catalisador ácido inclui zeólito, alumina ativa, aluminossilicato cristalino, sílica/alumina, resinas de troca de cátion e similares.

A reação de desidratação do álcool é conduzida em uma certa temperatura. Embora a deposição de coque possa ocorrer durante a reação, a quantidade do coque é insuficiente para equilibrar o calor do processo. Em resumo, todas as técnicas anteriores fornecem o calor em uma maneira de fornecer um combustível externo, tornando o processo muito complicado ou o consumo de energia muito alto.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

O objetivo da presente invenção é fornecer um processo para combinar a conversão catalítica de oxigenados orgânicos e a conversão catalítica de hidrocarbonetos.

De acordo com a presente invenção, o processo para combinar

a conversão catalítica de oxigenados orgânicos e a conversão catalítica de hidrocarbonetos compreende as etapas seguintes:

(1) Uma matéria-prima de oxigenado orgânico é contatada com um catalisador contendo zeólito Y para produzir uma corrente de reação, e um catalisador coqueificado e uma corrente de produto são obtidos depois de separar a corrente de reação;

(2) Uma matéria-prima de hidrocarboneto é contatada com um catalisador contendo zeólito Y para produzir uma corrente de reação, um catalisador residual e um vapor de óleo de reação são obtidos depois de separar a corrente de reação, e o vapor de óleo de reação é separado ainda para fornecer os produtos tais como gás, gasolina e similares;

(3) Uma parte ou todo o catalisador coqueificado na etapa (1) e uma parte ou todo o catalisador residual na etapa (2) entram em um regenerador para a regeneração da queima do coque, e o catalisador regenerado é dividido em duas porções, em que uma porção volta à etapa (2), e a outra porção volta à etapa (1) depois do resfriamento.

O teor do oxigenado orgânico na matéria-prima de oxigenado orgânico na presente invenção é 10 a 100 % em peso, preferivelmente 50 a 100 % em peso, e mais preferivelmente 90 a 100 % em peso, e uma quantidade pequena de impurezas pode estar contida. O oxigenado orgânico é selecionado do grupo consistindo em álcoois, éteres, cetonas, ácidos carboxílicos, éteres cíclicos, aldeídos, compostos de poli-hidróxi e misturas destes. O oxigenado orgânico preferido é selecionado de álcoois e éteres e misturas destes.

O número de átomo de carbono do dito álcool é 1 a 10, preferivelmente 1 a 5, e mais preferivelmente 1 a 2; e o número de grupo hidroxila do dito álcool é 1 a 3, e preferivelmente 1. O álcool é selecionado do grupo consistindo em álcoois tendo tanto o número de átomo de carbono quanto o número de grupo hidroxila na faixa acima e misturas destes. O mais preferivelmente, o dito álcool é metanol e/ou etanol. A dita matéria-prima do álcool vem dos álcoois obtidos fermentando-se várias safras agrícolas e produtos florestais e/ou os álcoois obtidos por gaseificação e síntese de vários com-

bustíveis fósseis tais como gás natural, carvão, areias de alcatrão, petróleo e similares.

O número de átomo de carbono dos ditos éteres é preferivelmente 2 a 6, o número de átomo de carbono de cetonas é preferivelmente 3 a 5, o número de átomo de carbono de ácidos carboxílicos é preferivelmente 4 a 6, e o número de átomo de carbono de aldeídos é preferivelmente 1 a 5. O composto de poli-hidróxi principalmente significa carboidratos, isto é, poli-hidróxi aldeídos ou poli-hidróxi cetonas, incluindo monossacarídeos (tais como glicose), oligossacarídeo (tal como sacarose), polissacarídeos (tais como celulose) e similares, e preferivelmente ele tem um número de carbono de 3 a 6.

A dita matéria-prima de hidrocarboneto é selecionada do grupo consistindo em hidrocarbonetos C₄+, óleo bruto, gasolina, óleo diesel, óleo de gás a vácuo, óleo de gás de coqueificador, óleo desasfaltado, sedimento hidrogenado, resíduo atmosférico, resíduo a vácuo e misturas destes; e ela é preferivelmente selecionada do grupo consistindo em óleo de gás a vácuo, óleo de gás de coqueificador, óleo desasfaltado, sedimento hidrogenado, resíduo atmosférico, resíduo a vácuo e misturas destes.

Em uma modalidade da presente invenção, a matéria-prima de oxigenado orgânico consiste essencialmente em etanol.

Em uma modalidade da presente invenção, a matéria-prima de oxigenado orgânico contém 1 a 100 %, preferivelmente 15 a 95 %, mais preferivelmente 65 a 95 % de etanol pelo peso de matéria-prima de oxigenado orgânico. Na matéria-prima de oxigenado orgânico, os componentes remanescentes são água e/ou outro oxigenado orgânico exceto de etanol.

O dito catalisador contendo zeólito Y pode conter um zeólito Y e uma peneira molecular diferente opcional, mas não contém óxidos inorgânicos e argila, em que a razão em peso da peneira molecular diferente para o zeólito Y é 0 a 10. O dito catalisador contendo zeólito Y preferivelmente contém óxidos inorgânicos e/ou argila, um zeólito Y, e uma peneira molecular diferente opcional, em que a razão em peso da peneira molecular diferente para o zeólito Y é 0 a 10, e o peso total da peneira molecular diferente e do

zeólito Y compreende 10 a 60 % do catalisador.

O dito zeólito Y inclui zeólito tipo Y e seu derivado ou zeólitos modificados, e é selecionado do grupo consistindo em Y, HY, REY, REHY, USY, REUSY e misturas destes.

- 5 A dita peneira molecular diferente é uma ou mais selecionadas de zeólitos mesoporosos, Beta-zeólitos, e SAPO-peneiras moleculares.

O dito zeólito mesoporoso inclui zeólitos da série ZRP (modificado por terra rara), série ZSP (modificado por ferro), série ZSM e seu derivado ou zeólitos modificados. Para a descrição mais detalhada de ZRP, uma
10 referência pode ser feita a U.S. 5.232.675. O dito zeólito da série ZSM é selecionado do grupo consistindo em ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM38, ZSM-48, e outros zeólitos tendo uma estrutura similar. Para descrição mais detalhada de ZSM-5, uma referência pode ser feita a U.S. 3.702.886.

- 15 Um catalisador contendo zeólito Y mais preferido contém zeólitos Y, zeólitos mesoporosos, óxidos inorgânicos, e argila, em que a razão em peso do zeólito mesoporoso para o zeólito Y é 0,1 a 10, e o peso total do zeólito mesoporoso e do zeólito Y responde por 10 a 60 % em peso total do catalisador.

- 20 O dito óxido inorgânico é selecionado do grupo consistindo em alumina, sílica, sílica-alumina amorfa e misturas destes. A argila é caulim e/ou haloisita.

As condições de reação na etapa (1) são uma temperatura de 50 a 500°C, uma pressão (manométrica) de 0 a 0,8 MPa, uma razão em peso
25 do catalisador para a matéria-prima de oxigenado orgânico de 0,001 a 50, e uma velocidade espacial horária ponderada de 0,05 a 10 h⁻¹, preferivelmente 0,1 a 8 h⁻¹.

As condições de reação na etapa (2) são uma temperatura de 400 a 700°C, uma pressão (manométrica) de 0 a 0,8 MPa, uma razão em
30 peso do catalisador para a matéria-prima de hidrocarboneto de 1 a 30, e um tempo de 1 a 10 segundos.

O processo de conversão catalítica na etapa (2) compreende

processos catalíticos de craqueamento convencionais e vários processos familiares tais como o processo DCC, o processo CPP, o processo MIP, o processo MIP-CGP, o processo MGD, o processo MGG, o processo ARGG, o processo SHMP e similares.

5 A proporção do catalisador coqueificado na etapa (1) submetido à queima do coque é 0,001 a 100 %, preferivelmente 0,01 a 60 %, mais preferivelmente 0,1 a 40 % pelo peso total do catalisador coqueificado. Quando uma porção do catalisador coqueificado na etapa (1) entra no regenerador para a regeneração da queima do coque, o catalisador coqueificado remanescente volta à etapa (1) e/ou etapa (2), e a dita porção do catalisador coqueificado submetido à queima do coque compreende 0,001 a 99 %, preferivelmente 0,01 a 60 %, mais preferivelmente 0,1 a 40 % pelo peso total do catalisador coqueificado.

15 A proporção do catalisador residual na etapa (2) submetido à queima do coque é 1 a 100 %, preferivelmente 50 a 100 %, mais preferivelmente 80 a 100 % pelo peso total do catalisador residual. Quando uma porção do catalisador residual na etapa (2) entra no regenerador para a regeneração da queima do coque, o catalisador residual remanescente volta à etapa (1), e a dita porção do catalisador residual compreende 1 a 99 %, preferivelmente 50 a 99 %, mais preferivelmente 80 a 99 % pelo peso total do catalisador residual.

25 A regeneração na etapa (3) é regeneração de um estágio ou regeneração de dois estágios, e o dito catalisador regenerado é um catalisador parcialmente regenerado (isto é, catalisador regenerado em parte) e/ou um catalisador completamente regenerado. A razão em peso do catalisador coqueificado e do catalisador residual que entram no regenerador para a regeneração da queima do coque não é mais do que 1,0, preferivelmente não mais do que 0,5, mais preferivelmente não mais do que 0,2.

30 Os reatores usados na etapa (1) e etapa (2) são ambos reatores movíveis por catalisador, e são selecionados do grupo consistindo em um leito fluidizado, um condutor, um reator de linha de transferência descendente, um leito movente, um reator compósito de condutor e leito fluidizado, um

reator compósito de condutor e linha de transferência descendente, um reator compósito de dois ou mais condutores, um reator compósito de dois ou mais leitos fluidizados, um reator compósito de duas ou mais linhas de transferência descendentes, e um reator compósito de dois ou mais leitos moventes. Cada um dos reatores acima pode ser dividido em duas ou mais zonas de reação. O reator preferido na etapa (1) é um leito fluidizado, mais preferivelmente um leito fluidizado de fase densa. O reator preferido na etapa (2) é um condutor. O dito condutor é um ou mais selecionado de um condutor de diâmetro semelhante, um condutor de velocidade igual, e vários condutores de diâmetro variável. O dito leito fluidizado é um ou mais selecionado de um leito fluidizado fixo, um leito de fluidização de particulado, um leito de borbulhamento, um leito turbulento, um leito rápido, um leito de transferência, e um leito fluidizado de fase densa.

Um reator de craqueamento catalítico existente pode ser usado como o reator supracitado. Alternativamente, uma modificação necessária pode ser feita a um reator de craqueamento catalítico existente. Também os reatores tendo uma estrutura e função similares a um reator de craqueamento catalítico existente podem ser usados.

O dispositivo de separação do produto pode ser o mesmo compartilhado na etapa (1) e etapa (2), ou o dispositivo de separação do produto usado na etapa (1) é diferente daquele na etapa (2). O oxigenado orgânico excessivo separado na etapa (1) pode voltar à etapa (1). Os hidrocarbonetos leves C_4^+ separados na etapa (2) podem voltar à etapa (1) e/ou etapa (2).

O catalisador regenerado que volta ao reator da etapa (1) é primeiro esfriado abaixo de 50 a 650°C em um modo de troca de calor direto ou um modo de troca de calor indireto. O modo de troca de calor direto é realizar troca de calor contatando-se diretamente o catalisador regenerado com o ar tendo uma temperatura relativamente baixa. O ar é uma parte ou todo o ar comprimido por um compressor de ar e liberado ao regenerador, isto é, a energia térmica de temperatura alta de uma porção do catalisador regenerado é usada para pré aquecer o ar que entra no regenerador. O trocador de calor direto é em um tipo de leito fluidizado ou condutor, e o catalisador es-

friado separado por um separador de ciclone entra no reator de conversão catalítica do oxigenado orgânico depois da retirada das impurezas do gás (nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono e similares) com o vapor quente. O modo de troca de calor indireto é usar um trocador de calor indireto, em que
5 o catalisador quente passa através da lateral do tubo e o vapor passa através do lado da casca.

O processo para a conversão catalítica combinada de oxigenados orgânicos e hidrocarbonetos de acordo com a presente invenção, não apenas utiliza razoavelmente a energia térmica excessiva da conversão de
10 hidrocarboneto, mas também resolve o problema do fornecimento de calor para a conversão do oxigenado orgânico, garantindo assim a conversão catalítica contínua do oxigenado orgânico.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 é um fluxograma esquemático do processo para a
15 conversão catalítica combinada de oxigenados orgânicos e hidrocarbonetos de acordo com uma modalidade da presente invenção.

MODALIDADES PREFERIDAS DA INVENÇÃO

O processo da presente invenção será ilustrado ainda em referência ao desenho, mas a presente invenção não é limitada a este.

20 A Figura 1 é um fluxograma esquemático do processo para a conversão catalítica combinada de oxigenados orgânicos e hidrocarbonetos de acordo com uma modalidade da presente invenção.

Uma matéria-prima de oxigenado orgânico da linha 1 é introduzida no reator 2 e contatada com um catalisador contendo zeólito Y regenerado da linha 14 para reagir a 50 a 500°C, sob uma pressão (manométrica)
25 de 0 a 0,8 MPa, em uma razão em peso do catalisador para a matéria-prima de oxigenado orgânico de 0,001 a 50, com uma velocidade espacial horária ponderada de 0,1 a 10 h⁻¹. Um catalisador coqueificado e uma corrente de produto são obtidos depois de separar a corrente de reação, que é retirada
30 através da linha 3 e separada ainda para fornecer os produtos, e a matéria-prima de oxigenado orgânico excessiva é reciclada para o uso (não mostrado na figura). O catalisador coqueificado pode ser parcial ou completamente

introduzido no regenerador 5 através da linha 4 para a regeneração da queima do coque, e uma porção do catalisador coqueificado pode voltar ao reator 2 sequencialmente através das linhas 15 e 14 ou voltar ao reator 7 sequencialmente através das linhas 17 e 10.

5 A matéria-prima de hidrocarboneto da linha 6 é introduzida no reator 7 e contatada com um catalisador contendo zeólito Y regenerado da linha 10 para reagir a 400 a 700°C, sob uma pressão (manométrica) de 0 a 0,8 MPa, em uma razão em peso do catalisador para a matéria-prima de hidrocarboneto de 1 a 30, com um tempo de 1 a 10 s. Um catalisador residual
10 e um vapor de óleo de reação são obtidos depois de separar a corrente de reação, em que o vapor de óleo de reação é retirado através da linha 8 e separado ainda para fornecer os produtos tais como gás, gasolina, óleo diesel e similares (não mostrado na figura). Depois da retirada, o catalisador residual é completa ou parcialmente introduzido no regenerador 5 através da
15 linha 9 para a regeneração da queima do coque, e uma porção do catalisador residual pode voltar ao reator 2 sequencialmente através das linhas 16 e 14.

A razão em peso do catalisador coqueificado e do catalisador residual que entram no regenerador para a regeneração da queima do coque não é mais do que 1,0, preferivelmente não mais do que 0,5, mais preferivelmente não mais do que 0,2. O catalisador regenerado, que é regenerado
20 na queima do coque no regenerador 5, é dividido em duas porções, em que uma porção volta ao reator 7 através da linha 10, e a outra porção sequencialmente entra no trocador de calor 13 através da linha 12, esfria nesta, e depois volta ao reator 2 através da linha 14.
25

O processo da presente invenção será mais ilustrado pelos exemplos seguintes, mas a presente invenção não é limitada a estes.

Exemplo 1

30 A matéria-prima de oxigenado orgânico e matéria-prima de hidrocarboneto usadas neste exemplo foram uma matéria-prima de etanol contendo 95 % de etanol fermentada de grãos e óleo de gás a vácuo (VGO), respectivamente, e as propriedades de VGO são mostradas na tabela 1. O

catalisador usado neste exemplo foi CGP-1 (contendo 25 % em peso de zeólito REY, 10 % em peso de zeólito ZSP, e o suporte equilibrado, todos com base no peso total do catalisador) produzido pela SINOPEC Catalyst Company Qilu Division.

5 A matéria-prima de etanol foi introduzida em um reator de leito fluidizado e contatada com o catalisador de CGP-1 para reagir a 340°C, sob uma pressão (manométrica) de 0,1 MPa, em uma razão em peso do catalisador para a matéria-prima de etanol (razão de catalisador/álcool) de 1, com uma velocidade espacial horária ponderada de 1,0 h⁻¹. Um catalisador coqueificado e uma corrente de produto foram obtidos depois de separar a corrente de reação, em que a corrente de produto foi separada ainda para fornecer o produto alvo de etileno. A distribuição do produto é mostrada na tabela 2. O catalisador coqueificado foi dividido em duas porções, em que 20 % em peso do catalisador coqueificado foram introduzidos no regenerador para a regeneração da queima do coque, e os 80 % em peso remanescentes do catalisador coqueificado voltaram ao reator de leito fluidizado através da reciclagem interna.

 O VGO preaquecido foi injetado em um reator de condutor depois da atomização de vapor em uma razão em peso do vapor para VGO que foi 0,1:1. VGO foi contatado com catalisador de CGP-1 quente no condutor para reagir a 500°C, sob uma pressão (manométrica) de 0,1 MPa, em uma razão em peso do catalisador para VGO (razão de catalisador/óleo) de 6, com um tempo de reação de 3 segundos. A mistura do vapor de óleo de reação e do catalisador elevou-se ao longo do condutor à saída do condutor, e depois a corrente de produto de reação e o catalisador residual foram separados. A corrente de produto de reação foi introduzida no decantador e depois no sistema de separação subsequente para separar mais em vários produtos. A distribuição do produto é mostrada na tabela 2. O catalisador residual entrou no removedor sob a ação da gravidade para retirar com o vapor, e ele depois foi introduzido no regenerador para a regeneração da queima do coque.

20 % em peso do catalisador coqueificado e todo o catalisador

residual foram regenerados no regenerador, em que a razão em peso do catalisador coqueificado e do catalisador residual que entram no regenerador para a regeneração da queima do coque é cerca de 0,02. Depois da regeneração, o catalisador regenerado foi dividido em duas porções, em que
5 85 % em peso do catalisador regenerado, tendo uma temperatura de 680°C, voltaram ao condutor para o uso com reciclagem, e os 15 % em peso remanescentes do catalisador regenerado foram esfriados abaixo de 410°C e voltaram ao leito fluidizado para o uso com reciclagem.

Os resultados de teste demonstraram que combinando-se a
10 conversão catalítica de etanol e a conversão catalítica de hidrocarbonetos, o calor entre as duas conversões pode ser equilibrado, e não há nenhuma necessidade para o combustível externo ou outras fontes de calor.

Exemplo 2

A matéria-prima de oxigenado orgânico e matéria-prima de hidrocarboneto usadas neste exemplo foram metanol (quimicamente puro, produzido por Xinle Chemicals plant, Hebei Province) e a combinação de óleo de gás a vácuo (VGO) com 30 % em peso de resíduo atmosférico, respectivamente. As propriedades do resíduo atmosférico são mostradas na tabela 1. O catalisador usado neste exemplo foi CGP-2 (contendo 30 % em
15 peso de zeólito USY, 5 % em peso de zeólito ZSP, e o suporte equilibrado, todos com base no peso total do catalisador) produzido por SINOPEC Catalyst Company Qilu Division.
20

Uma matéria-prima de metanol líquida foi introduzida em um reator de leito fluidizado e contatada com o catalisador de CGP-2 para reagir a
25 250°C, sob uma pressão (manométrica) de 0,1 MPa, em uma razão em peso do catalisador para a matéria-prima de metanol (razão de catalisador/álcool) de 6, com uma velocidade espacial horária ponderada de 3 h⁻¹. Um catalisador coqueificado e uma corrente de produto foram obtidos depois de separar a corrente de reação, em que a corrente de produto foi separada ainda para
30 fornecer o produto alvo de éter dimetílico. A distribuição do produto é mostrada na tabela 3. O metanol excessivo voltou ao reator de leito fluidizado. O catalisador coqueificado foi dividido em duas porções, em que 50 % em peso

do catalisador coqueificado foram introduzidos no regenerador para a regeneração da queima do coque, e os 50 % em peso remanescentes do catalisador coqueificado voltaram ao reator de leito fluidizado através da reciclagem interna.

5 O óleo de matéria-prima mista preaquecido de VGO e resíduo atmosférico foram injetados em um reator de condutor depois da atomização de vapor em uma razão em peso de vapor para o óleo de matéria-prima mista de 0,05:1. O óleo de matéria-prima mista foi contatado com um catalisador quente regenerado no condutor para reagir a 500°C, sob uma pressão (manométrica) de 0,1 MPa, em uma razão em peso do catalisador para o óleo de matéria-prima mista (razão de catalisador/óleo) de 6, com um tempo de reação de 3 segundos. A mistura do vapor de óleo de reação e do catalisador elevou-se ao longo do condutor à saída do condutor, e depois a corrente de produto de reação e o catalisador residual foram separados. A corrente de produto de reação foi introduzida no decantador e depois no sistema de separação subsequente para separar mais em vários produtos. A distribuição do produto é mostrada na tabela 3. O catalisador residual entrou no remove-
10 dor sob a ação da gravidade para retirar com o vapor, e ele depois foi introduzido no regenerador para a regeneração da queima do coque.

20 50 % em peso do catalisador coqueificado e todo o catalisador residual foram regenerados no regenerador, em que a razão em peso do catalisador coqueificado e do catalisador residual que entram no regenerador para a regeneração da queima do coque é cerca de 0,1. Depois da regeneração, o catalisador regenerado foi dividido em duas porções, em que
25 90 % em peso do catalisador regenerado tendo uma temperatura de 690°C, voltaram ao condutor para o uso com reciclagem, e os 10 % em peso remanescentes do catalisador regenerado esfriaram abaixo de 540°C e voltaram ao leito fluidizado para o uso com reciclagem.

30 Os resultados de teste demonstraram que combinando-se a conversão catalítica de metanol e a conversão catalítica de hidrocarbonetos, o calor entre as duas conversões pode ser equilibrado, e não há nenhuma necessidade para o combustível externo ou outras fontes de calor.

Exemplo 3

O processo foi idêntico ao exemplo 1, exceto que a matéria-prima foi éter etílico ao invés de etanol. Os resultados da reação são mostrados na tabela 4, em que a razão em peso do catalisador coqueificado e do catalisador residual que entram no regenerador para a regeneração da queima do coque é cerca de 0,01.

Exemplos 4 a 6

Os processos foram idênticos ao exemplo 1, exceto que as matérias-primas foram respectivamente propanol, butanol e glicerina ao invés de etanol. Os resultados da reação dos álcoois são mostrados na tabela 5, em que as razões em peso do catalisador coqueificado e do catalisador residual que entram no regenerador para a regeneração da queima do coque são cerca de 0,03, 0,005, 0,001, respectivamente.

Exemplo 7

A matéria-prima de oxigenado orgânico e matéria-prima de hidrocarboneto usadas neste exemplo foram metanol (quimicamente puro, produzido por Xinle Chemicals plant, Hebei Province) e a combinação de óleo de gás a vácuo (VGO) com 30 % em peso de resíduo atmosférico, respectivamente, e as propriedades do resíduo atmosférico são mostradas na tabela 1. O catalisador usado neste exemplo foi MPO51 (contendo 5 % em peso de zeólito USY, 30 % em peso de zeólito ZSP, e o suporte equilibrado, todos com base no peso total do catalisador) produzido por SINOPEC Catalyst Company Qilu Division.

Uma matéria-prima de metanol foi introduzida em um reator de leito fluidizado e contatada com o catalisador MPO51 para reagir a 550°C, sob uma pressão (manométrica) de 0,1 MPa, em uma razão em peso do catalisador para matéria-prima de metanol (razão de catalisador/álcool) de 2, com uma velocidade espacial horária ponderada de 1,2 h⁻¹. Um catalisador coqueificado e uma corrente de produto foram obtidos depois de separar a corrente de reação, em que a corrente de produto foi separada ainda para fornecer o produto alvo de propileno. A distribuição do produto é mostrada na tabela 6. O metanol excessivo voltou ao reator de leito fluidizado. O catalisa-

dor coqueificado foi dividido em duas porções, em que 50 % em peso do catalisador coqueificado foram introduzidos no regenerador para a regeneração da queima do coque, e os 50 % em peso remanescentes do catalisador coqueificado voltaram ao reator de leito fluidizado através da reciclagem interna.

O óleo de matéria-prima mista preaquecido de VGO e o resíduo atmosférico foram injetados no reator de condutor depois da atomização de vapor em uma razão em peso de vapor para o óleo de matéria-prima mista de 0,05:1. O óleo de matéria-prima mista foi contactado com o catalisador quente regenerado no condutor para reagir a 500°C, sob uma pressão (manométrica) de 0,1 MPa, em uma razão em peso do catalisador para o óleo de matéria-prima mista (razão de catalisador/óleo) de 6, com um tempo de reação de 3 segundos. A mistura do vapor de óleo de reação e do catalisador elevou-se ao longo do condutor à saída do condutor, e depois a corrente de produto de reação e o catalisador residual foram separados. A corrente de produto de reação foi introduzida no decantador e depois no sistema de separação subsequente para separar mais em vários produtos. A distribuição do produto é mostrada na tabela 6. O catalisador residual entrou no remove-dor sob a ação da gravidade para retirar com o vapor, e ele depois foi introduzido no regenerador para a regeneração da queima do coque.

50 % em peso do catalisador coqueificado e todo o catalisador residual regeneraram no regenerador, em que a razão em peso do catalisador coqueificado e do catalisador residual que entram no regenerador para a regeneração da queima do coque é cerca de 0,03. Depois da regeneração, o catalisador regenerado foi dividido em duas porções, em que 90 % em peso do catalisador regenerado, tendo uma temperatura de 690°C, voltaram ao condutor para o uso com reciclagem, e os 10 % em peso remanescentes do catalisador regenerado foram esfriados abaixo de 600°C e voltaram ao leito fluidizado para o uso com reciclagem.

Os resultados de teste demonstraram que combinando-se a conversão catalítica de metanol e a conversão catalítica de hidrocarbonetos, o calor entre as duas conversões pode ser equilibrado, e não há nenhuma

necessidade para o combustível externo ou outras fontes de calor.

Exemplos 8 e 9

Os processos foram idênticos ao exemplo 1, exceto que as matérias-primas foram soluções aquosas de etanol, contendo 15 % e 50 % de etanol, respectivamente, ao invés de etanol (95 %). O produto alvo foi éter etílico. Os resultados da reação são mostrados na tabela 7, em que as razões em peso do catalisador coqueificado e do catalisador residual que entram no regenerador para a regeneração da queima do coque são cerca de 0,02, 0,015, respectivamente.

10 Tabela 1

Propriedades da Matéria-Prima	VGO	Resíduo atmosférico
Densidade (20°C), g/cm ³	0,9071	0,9387
Teor de Enxofre, ppm	7800	12000
Teor de Nitrogênio, ppm	600	647
Resíduo de Carbono, % em m	0,1	9,2
C, % em m	86,43	87,05
H, % em m	12,48	11,83
Viscosidade Cinética, mm ² /s		
80°C	21,28	325,1
100°C	11,32	129,5
Ponto de Congelamento, °C	35	45
Ponto de Ebulição Verdadeiro, °C	> 350	> 450
Vanádio, ppm	0,3	1,7
Níquel, ppm	4,2	30

Tabela 2

Exemplo 1	Matéria-prima de etanol
Conversão catalítica de oxigenado orgânico	
Condições de reação	
Temperatura, °C	340
Pressão (medida padrão), MPa	0,1
Razão de catalisador/álcool	1

Exemplo 1	Matéria-prima de etanol
Conversão catalítica de oxigenado orgânico	
WHSV, h ⁻¹	1,0
Distribuição do produto, % em vol	
Etileno	95,79
Propileno	1,18
Hidrocarbonetos C ₄ totais	0,72
Hidrocarbonetos C ₅ totais	0,70
Hidrocarbonetos C ₆ ⁺	0,54
Conversão de etanol, %	99,1
Seletividade para o etileno, %	95,2
Rendimento de etileno com base em carbono*, % em m	89,52
Conversão catalítica de hidrocarbonetos	
Condições de reação	
Temperatura, °C	500
Pressão (medida padrão), MPa	0,1
Razão de catalisador/óleo	6
Tempo, s	3
Distribuição do produto, % em peso	
Gás seco	10,56
GLP	44,78
Gasolina	21,32
Óleo diesel	4,89
Óleo pesado	3,18
Coque	15,28

Rendimento de etileno com base em carbono = Teor de carbono no produto alvo/teor de carbono na matéria-prima de oxigenado orgânico

Tabela 3

Exemplo 2	Matéria-prima de metanol
Conversão catalítica de oxigenado orgânico	
Condições de reação	
Temperatura, °C	250
Pressão (medida padrão), Mpa	0,1
Razão de catalisador/álcool	6
WHSV, h ⁻¹	3,0
Distribuição do produto, % em vol	
DME	53,11
Hidrocarbonetos leves	0,90
Água	25,41
Coque	1,12
Metanol não convertido	19,46
Conversão de metanol, %	80,54
Seletividade para DME, %	> 98
Conversão catalítica de hidrocarbonetos	
Condições de reação	
Temperatura, °C	500
Pressão (medida padrão), MPa	0,1
Razão de catalisador/óleo	6
Tempo, s	3
Distribuição do produto, % em peso	
Gás seco	3,17
LPG	18,04
Gasolina	48,26
Óleo diesel	18,73
Óleo pesado	4,56
Coque	7,24

Tabela 4

Exemplo 3	Matéria-prima de éter etílico
Conversão catalítica de oxigenado orgânico	
Condições de reação	
Temperatura, °C	360
Pressão (medida padrão), MPa	0,1
Razão de catalisador/éter	10
WHSV, h ⁻¹	1,0
Distribuição do produto, % em vol	
Etileno	83,57
C ₃ ⁺	13,52
Coque	2,72
Líquido	0,19
Conversão catalítica de hidrocarbonetos	
Condições de reação	
Temperatura, °C	550
Pressão (medida padrão), MPa	0,1
Razão de catalisador/óleo	6
Tempo, s	3
Distribuição do produto, % em peso	
Gás seco	10,56
LPG	44,78
Gasolina	21,32
Óleo diesel	4,89
Óleo pesado	3,18
Coque	15,28

Tabela 5

Exemplo	4	5	6
Matéria-prima	Propanol	Butanol	Glicerina
Conversão catalítica de oxigenados orgânicos			
Condições de reação			
Temperatura, °C	150	480	60
Pressão (medida padrão), MPa	0,1	0,1	0,1
Razão de catalisador/álcool	25	45	0,005
WHSV, h ⁻¹	5	10	0,1
Conversão de matéria-prima, %	90	87	96
Seletividade para produtos alvo, %	Propileno/92	olefinas C4/95	Acroleína/71

Tabela 6

Exemplo 7	Matéria-prima do metanol
Conversão catalítica de oxigenado orgânico	
Condições de reação	
Temperatura, °C	550
Pressão (medida padrão), MPa	0,1
Razão de catalisador/álcool	2
WHSV, h ⁻¹	1,2
Distribuição do produto, % em vol	
Etileno*	6,62
Propileno*	42,79
Outros hidrocarbonetos leves*	39,44
Água	57,36
Coque	1,12
Metanol não convertido	0,46
Conversão de metanol, %	99,89
Seletividade para propileno*, %	> 30
Conversão catalítica de hidrocarbonetos	
Condições de reação	

Temperatura, °C	500
Pressão (medida padrão), MPa	0,1
Razão de catalisador/óleo	6
Tempo, s	3
Distribuição do produto, % em peso	
Gás seco	3,17
GLP	18,04
Gasolina	48,26
Óleo diesel	18,73
Óleo pesado	4,56
Coque	7,24

*Com base na quantidade total de produtos de hidrocarboneto excluindo água

Tabela 7

Exemplo	8	9
Matéria-prima	15 % de etanol	50 % de etanol
Conversão catalítica de oxigenado orgânico		
Condições de reação		
Temperatura, °C	150	200
Pressão (medida padrão), MPa	0,1	0,1
Razão de catalisador/álcool	20	5
WHSV, h ⁻¹	6	9
Conversão de matéria-prima	70	88
Distribuição do produto, % em vol		
Etileno	9,0	15,3
Éter etílico	89,88	83,51
Propileno	0,18	0,23
Hidrocarbonetos C ₄ totais	0,53	0,35
Hidrocarbonetos C ₅ totais	0,09	0,20
Hidrocarbonetos C ₆ ⁺	0,32	0,41

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para combinar a conversão catalítica de oxigenados orgânicos e a conversão catalítica de hidrocarbonetos, caracterizado pelo fato de que o dito processo compreende as etapas seguintes:

5 (I) Uma matéria-prima de oxigenado orgânico (1) é contatada em um reator (2) com um catalisador contendo zeólito Y para produzir uma corrente de reação, e um catalisador coqueificado (4, 15, 17) e uma corrente de produto (3) são obtidos depois de separar a corrente de reação;

10 (II) Uma matéria-prima de hidrocarboneto (6) é contatada em um reator (7) com um catalisador contendo zeólito Y para produzir uma corrente de reação, um catalisador residual (9, 16) e um vapor de óleo de reação (8) são obtidos depois de separar a corrente de reação, e o vapor de óleo de reação (8) é separado ainda;

15 (III) Uma parte ou todo o catalisador coqueificado (4, 15, 17) na etapa (I) e uma parte ou todo o catalisador residual (9, 16) na etapa (II) entram em um regenerador (5) para a regeneração da queima do coque, e o catalisador regenerado é dividido em duas porções (10, 12, 14), em que uma porção (10) volta à etapa (II) e a outra porção (12, 14) volta à etapa (I) depois do resfriamento (13),

20 em que o reator (2) na etapa (I) é um leito fluidizado, e o reator (7) na etapa (II) é um condutor.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o teor do oxigenado orgânico na dita matéria-prima de oxigenado orgânico (1) é 10 a 100 % em peso.

25 3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o dito oxigenado orgânico é selecionado do grupo consistindo em álcoois, éteres, cetonas, ácidos carboxílicos, éteres cíclicos, aldeídos, compostos de poli-hidróxi e misturas destes.

30 4. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o dito oxigenado orgânico é selecionado do grupo consistindo em álcoois, ésteres e misturas destes.

5. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo

fato de que o número de átomo de carbono dos ditos álcoois é 1 a 10, e o número de grupo hidroxila dos ditos álcoois é 1 a 3.

5 6. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o número de átomo de carbono dos ditos álcoois é 1 a 5, e o número de grupo hidroxila é 1.

7. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o número de átomo de carbono dos ditos éteres é 2 a 6.

10 8. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado em que o número de átomo de carbono das ditas cetonas é 3 a 5, o número de átomo de carbono dos ditos ácidos carbólicos é 2 a 4, o número de átomo de carbono de éteres cíclicos é 4 a 6, e o número de átomo de carbono de aldeídos é 1 a 5.

15 9. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o dito composto de poli-hidróxi é poli-hidróxi aldeídos ou poli-hidróxi cetonas, e seu número de carbono é 3 a 6.

20 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita matéria-prima de hidrocarboneto (6) é selecionada do grupo consistindo em hidrocarbonetos C4+, óleo bruto, gasolina, óleo diesel, óleo de gás a vácuo, óleo de gás de coqueificador, óleo desasfaltado, sedimento hydrogenado, resíduo atmosférico, resíduo a vácuo e misturas destes.

25 11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita matéria-prima de hidrocarboneto (6) é selecionada do grupo consistindo em óleo de gás a vácuo, óleo de gás de coqueificador, óleo desasfaltado, sedimento hydrogenado, resíduo atmosférico, resíduo a vácuo e misturas destes.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito catalisador contendo zeólito Y compreende um zeólito Y e uma peneira molecular diferente opcional, mas não contém óxidos inorgânicos e argila.

30 13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito catalisador contendo zeólito Y compreende um zeólito Y, uma peneira molecular diferente opcional, e óxidos inorgânicos e/ou argi-

la.

14. Processo de acordo com a reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que a dita peneira molecular diferente é uma ou mais selecionada de zeólitos mesoporosos, Beta-zeólitos, e SAPO-peneiras moleculares.

15. Processo de acordo com a reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que a razão em peso da dita peneira molecular diferente para o zeólito Y é 0 a 10.

16. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito catalisador contendo zeólito Y contém zeólitos Y, zeólitos mesoporosos, óxidos inorgânicos, e argila.

17. Processo de acordo com a reivindicação 1, 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que o dito zeólito Y é selecionado do grupo consistindo em Y, HY, REY, REHY, USY, REUSY e misturas destes.

18. Processo de acordo com a reivindicação 14 ou 16, caracterizado pelo fato de que o dito zeólito mesoporoso inclui zeólitos da série ZRP, série ZSP, e série ZSM, assim como seus derivados ou zeólitos modificados.

19. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a razão em peso do dito zeólito mesoporoso para o zeólito Y é 0,1 a 10, e o peso total do zeólito mesoporoso e do zeólito Y responde por 10 a 60 % do peso total do catalisador.

20. Processo de acordo com a reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que o dito óxido inorgânico é selecionado do grupo consistindo em alumina, sílica, sílica-alumina amorfa, e misturas destes, e a argila é argila caulim e/ou haloisita.

21. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as condições de reação na etapa (I) são uma temperatura de 50 a 500°C, uma pressão manométrica de 0 a 0,8 MPa, uma razão em peso do catalisador para a matéria-prima de oxigenado orgânico de 0,001 a 50, e uma velocidade espacial horária ponderada de 0,05 a 10 h⁻¹.

22. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as condições de reação na etapa (II) são uma temperatura

de 400 a 700°C, uma pressão manométrica de 0 a 0,8 MPa, uma razão em peso do catalisador para a matéria-prima de hidrocarboneto de 1 a 30, e um tempo de 1 a 10 segundos.

23. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a proporção do catalisador coqueificado na etapa (I) submetido à queima do coque é 0,001 a 100 % pelo peso total do catalisador coqueificado.

24. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 23, caracterizado pelo fato de que quando uma porção do catalisador coqueificado (4) na etapa (I) entra no regenerador (5) para a regeneração da queima do coque, o catalisador coqueificado remanescente (15,17) volta à etapa (I) e/ou etapa (II), e a dita porção do catalisador coqueificado (4) compreende 0,001 a 99 % pelo peso total do catalisador coqueificado.

25. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a proporção do catalisador residual (9) na etapa (II) submetido à queima do coque é 1 a 100 % pelo peso total do catalisador residual.

26. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 25, caracterizado pelo fato de que quando uma porção do catalisador residual (9) na etapa (II) entra no regenerador (5) para a regeneração da queima do coque, o catalisador residual remanescente (16) volta à etapa (I), e a dita porção do catalisador residual compreende 1 a 99 % pelo peso total do catalisador residual.

27. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a regeneração na etapa (III) é regeneração de um estágio ou regeneração de dois estágios, e o dito catalisador regenerado é um catalisador parcialmente regenerado e/ou um catalisador completamente regenerado.

28. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito condutor é um ou mais selecionado de um condutor de diâmetro semelhante, um condutor de velocidade igual, e condutor de diâmetro variável diferente; e o dito leito fluidizado é um ou mais selecionado de um leito fluidizado fixo, um leito de fluidização de particulado, um leito de

borbulhamento, um leito turbulento, um leito rápido, um leito de transferência, e um leito fluidizado de fase densa.

29. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador regenerado (14) que volta ao reator (2) da etapa (I) é primeiro esfriado abaixo de 50 a 650°C em um modo de troca de calor direto ou um modo de troca de calor indireto.

30. Processo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que o dito modo de troca de calor direto é para realizar troca de calor contatando-se diretamente o catalisador regenerado com o ar tendo uma temperatura relativamente baixa, e o trocador de calor direto está em um tipo de leito fluidizado ou condutor; e o modo de troca de calor indireto é usar um trocador de calor indireto, em que o catalisador quente passa através da lateral do tubo e o vapor passa através do lado da casca.

31. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão em peso do catalisador coqueificado e do catalisador residual que entram no regenerador para a regeneração da queima do coque não é maior do que 1,0.

32. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de oxigenado orgânico (1) consiste essencialmente em etanol.

33. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de oxigenado orgânico (1) contém 1 a 100 % de etanol pelo peso de matéria-prima de oxigenado orgânico.

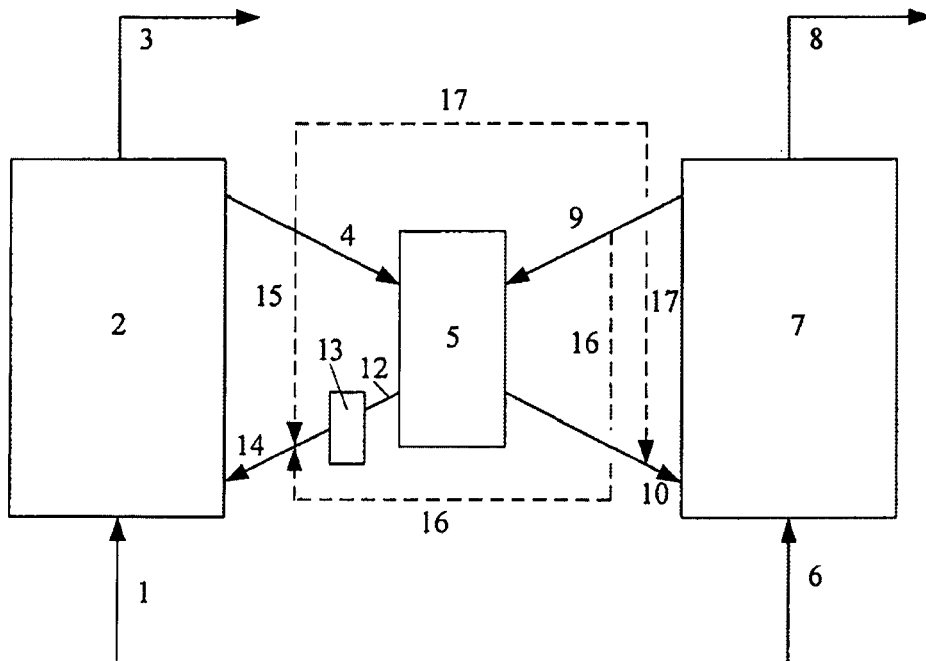


FIG 1