

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

(21) **PI0709499-0 A2**



(22) Data de Depósito: 21/03/2007
(43) Data da Publicação: 19/07/2011
(RPI 2115)

(51) *Int.Cl.:*

C07C 1/24 2006.01
C07C 29/151 2006.01
C08F 110/00 2006.01
C08F 210/00 2006.01
C07C 11/04 2006.01
C07C 11/06 2006.01
C07C 11/08 2006.01
C07C 31/04 2006.01
C07C 31/08 2006.01
C07C 31/10 2006.01
C07C 31/12 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA PRODUZIR SELETIVAMENTE ÁLCOOL MISTURADO E PROCESSO PARA SINTETIZAR UM PRODUTO ÁLCOOL MISTURADO**

(30) Prioridade Unionista: 13/04/2006 US 60/791,763

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

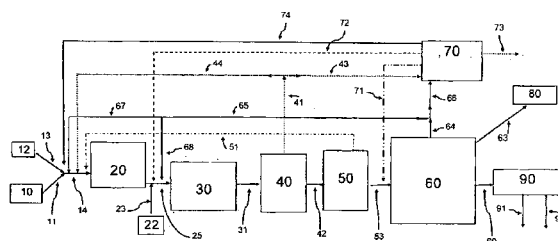
(72) Inventor(es): BRIEN STEARS, Barry B. Fish, Dennis W. Jewell, HAIVAN D. TRAN, HENDRIK L. PELT, JAN W. VERWIJS, JOHN G. PENDERGAST, JON H. SIDDALL, MAX M. TIRTOWIDJOJO, Mark D. Bearden, RICHARD M. WEHMEYER

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2007006967 de 21/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/048364 de 24/04/2008

(57) Resumo: PROCESSO PARA PRODUZIR SELETIVAMENTE ÁLCOOL MISTURADO PROCESSO PARA SINTETIZAR UM PRODUTO ÁLCOOL MISTURADO. A presente invenção provê um método para simplificar a fabricação de álcool misturado ou de produtos oxigenados misturados a partir de gás de síntese. Os álcoois misturados ou produtos oxigenados misturados contêm etanol e outros oxigenados com dois ou mais átomos de carbono por molécula. O método inclui retirar uma porção de dióxido de carbono e gases inertes contidos num produto de reação de síntese de álcool misturado usando uma corrente contendo metanol, tal como uma produzida como parte do método, como um meio para absorver os ditos dióxido de carbono e gases inertes e reciclar produtos leves e produtos pesados para um ou mais de geração de gás de síntese, síntese de álcoois misturados e separação de produtos oxigenados misturados ou álcoois misturados desejados de outros componentes de uma corrente de síntese de álcoois misturados. A presente invenção provê também processo a jusante de produto de oxigenados misturados ou álcoois misturados submetendo o produto a uma etapa de desidratação a fim de converter pelo menos etanol, preferivelmente pelo menos etanol e propanol, em suas respectivas olefinas (por exemplo etileno e propileno).





"PROCESSO PARA PRODUZIR SELETIVAMENTE ÁLCOOL MISTURADO E PROCESSO PARA SINTETIZAR UM PRODUTO ÁLCOOL MISTURADO".

De modo geral, a presente invenção refere-se a um processo para converter gás de síntese (nominalmente uma
5 mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂)) numa mistura de álcoois, usando preferivelmente um catalisador de cobalto/molibdênio (Co/Mo) em forma de sulfetos tais como dissulfeto de cobalto/molibdênio (Co/MoS₂) ou CoMo₂S, onde x varia de 4 a 6, com um valor
10 médio de 5. Particularmente, a presente invenção refere-se a um processo, no qual gás natural é uma matéria-prima preferida para geração de gás de síntese. Mais particularmente, a presente invenção refere-se a um processo, no qual se recicla metanol (MeOH),
15 preferivelmente com homólogos de álcoois superiores, em vez de separado como uma corrente de um só produto. A presente invenção refere-se também a um processo no qual um produto primário é uma mistura de etanol (EtOH) e 1-propanol (PrOH), opcionalmente junto com um álcool superior tal como butanol (BuOH), mas preferivelmente com
20 uma quantidade maior de EtOH que de PrOH. A presente invenção refere-se ainda a um processo, no qual MeOH, CO, H₂, dióxido de carbono (CO₂) e outras frações contendo carbono outras que não o produto primário, são reciclados em uma ou mais gerações de gás de síntese (SGG) e síntese
25 de álcoois misturados. Já outra característica da presente invenção é o uso de uma fração de MeOH para extrair pelo menos uma porção de CO₂ e gases inertes contida em produtos de MAS. Finalmente, a presente
30 invenção refere-se a um processamento adicional de tais produtos primários tal como expor o produto primário a um catalisador de desidratação, por exemplo alumina, em condições suficientes para converter a mistura de álcoois em suas olefinas correspondentes. Se desejado, a mistura
35 de álcoois pode ser separada em partes constituintes, por exemplo EtOH, PrOH, BuOH e álcoois superiores antes da desidratação.

A patente U.S. (USP) nº 4.749.724 divulga um processo Fischer-Tropsch (F-T) para produzir álcoois que compreende contatar uma mistura de H_2 e CO com um catalisador compreendendo (1) pelo menos um elemento
5 selecionado do grupo consistindo de molibdênio (Mo), tungstênio (W) e Rênio (Re) em forma livre ou combinada, (2) um suporte, para formar uma fração de álcool que ferva na faixa de gasolina de motor em pelo menos seletividade de carbono livre de CO_2 de 20 por cento (%).
10 Vide coluna 4, linhas 7-18, para reciclar pelo menos uma porção de H_2 e CO não convertida contida em efluente do processo. A reciclagem daquela porção ocorre preferivelmente após a remoção de álcoois, água (H_2O), CO_2 produtos formados durante o processo e, ainda mais
15 preferivelmente, quaisquer hidrocarbonetos formados durante o processo.

A publicação de patente U.S. (USPP) 2005/0107482 ensina (parágrafo [0006]) o uso de catalisador de produção de homólogo tal como um sulfeto de cobalto/molibdênio, para
20 tornar MeOH no homólogo EtOH na presença de CO, opcionalmente na presença de um ou mais de H_2 e CO_2 . A síntese de MeOH emprega um catalisador convencional tal como um catalisador de óxido de zinco/cobre. Uma porção do MeOH sofre a reação de formação de homólogo para
25 produzir EtOH enquanto que uma porção restante mistura-se com o EtOH para formar uma corrente de alimentação combinada que passa por uma zona de conversão onde ela contata com um catalisador de peneira molecular para produzir olefinas leves, principalmente etileno (C_2H_4) e
30 propileno (C_3H_6).

A USPP 2004/0122267 divulga um processo para produzir olefinas que inclui etapas seqüenciais para produzir uma corrente de MeOH, e passar a corrente de MeOH por uma zona de conversão oxigenada que contém um catalisador de
35 peneira molecular, especialmente uma peneira molecular de fosfatos de silício e alumínio tal como SAPO-34, para produzir uma corrente olefínica.

A publicação de patente européia (EP) 0 253 540 ensina a preparação de um produto de álcoois misturados, preferivelmente livres substancialmente de MeOH, apropriada para misturar com gasolina como um melhorador de octano. Tal preparação inicia com gás de síntese produzido num gaseificador de carvão e produz corrente de subprodutos que é fracionada numa fração contendo EtOH, PrOH e BuOH e uma fração contendo MeOH e envolve reciclar a fração contendo MeOH. Vide página 4, linhas 37-44, para ensinamentos concernentes a reciclagem ou descarte de CO₂, remoção de hidrocarbonetos gasosos, e reciclagem de gás de síntese não reagido. Uma corrente líquida de separador gás-líquido para por uma coluna de fracionamento a partir da qual se recicla todo o MeOH para o reator de síntese e se produz um produto de álcoois misturados contendo EtOH, PrOH e BuOH, possivelmente com pequenas quantidades de H₂O. Vide página 4, linhas 12-14, para uma discussão de catalisadores de síntese de álcoois conhecidos, tais como óxido de ferro, cobre com cobalto, e sulfeto de molibdênio ou ródio promovidos com um metal alcalino, por exemplo promovidos com carbonato de potássio.

EP 0 311 297 discute a produção de homólogo de um álcool inferior em um álcool superior reagindo o álcool inferior (por exemplo MeOH) com gás de síntese sobre um catalisador de síntese de álcoois e reciclando o álcool inferior. Os catalisadores de síntese apropriados incluem aqueles conhecidos na técnica tais como: óxido de ferro, cobre com cobalto, cobre promovido com carbonato de potássio e sulfeto de molibdênio ou ródio promovido com um metal alcalino tal como carbonato de potássio.

A GB 2.185907 ensina a preparação de um catalisador de MoS₂ promovido (por exemplo, com um composto de potássio) e promove seu uso na conversão de gás de síntese em álcoois contendo dois ou mais átomos de carbono (C₂₊).

O. I. Senol et al., "Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts",

Catalysis Today 100 (2005) páginas 331-335, discute a hidrodessoxigenação de um ou mais de grupos carbonilas, grupos carboxílicos e ésteres de metila usando catalisador de sulfeto de cobalto/molibdênio num suporte de gama (γ)-alumina.

5 TSS Consultores, em "Gridley Ethanol Demonstration Project Utilizing Biomass Gasification Technology: Pilot Plant Gasifier and Syngas Conversion Testing", agosto de 2002/junho de 2004, Laboratório Nacional de Energia
10 Renovável (NREL) Boletim Informativo NREL/SR-510-37581 (fevereiro de 2005) discute a conversão de palha de arroz em gás de síntese e o uso de catalisador de F-T patenteado para converter o gás de síntese numa mistura de álcoois, excesso de H_2 , metano (CH_4) e CO_2 . Na página 9
15 a discussão refere-se ao uso de um sistema de adsorção em pressão variável para remover o excesso de H_2 , metano (CH_4) e CO_2 para reciclar em pontos apropriados no processo. Igualmente, na página 9, a discussão trata do uso de uma coluna de destilação para separar EtOH de
20 MeOH, H_2O e outros álcoois (de pesos moleculares maiores). Na página 12, a discussão observa que "a conversão praticamente completa do metanol em etanol pode requerer reciclar até 7 ou 8 vezes".

P. L. Spath e D. C. Dayton, em "Preliminary Screening -
25 Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas", NREL/TP-510-34929 (dezembro de 2005) apresentam um inventário de técnicas de produção de gás de síntese bem como vários processos para converter
30 tal gás de síntese em produtos úteis. As páginas 78-89 do inventário tratam de álcoois superiores misturados. As vias sintéticas incluem variantes da Síntese de Fischer-Tropsch (FTS) e produção de homólogo de MeOH e de álcoois de pesos moleculares menores para preparar álcoois
35 superiores. Na página 73, eles ensinam que "álcoois superiores ramificados são formados tipicamente a partir de síntese modificada de MeOH e catalisadores de FTS

modificados e que se formam álcoois de cadeia normal quando se usam catalisadores de MoS_2 alcalinizados". Eles observam que todos os catalisadores de síntese de álcool superior (HAS) incluem uma atividade ativadora de um metal alcalino. Na página 78, eles se referem a um trabalho antigo de 1984 de The Dow Chemical Company e Union Carbide Corporation relativo a catalisadores de Co/MoS_2 ou dissulfeto de molibdênio (MoS_2) promovido por base suportado ou não suportado. Posteriormente na mesma página eles ensinam que "a adição de Co aos catalisadores de MoS_2 alcalinizados aumenta a produção de etanol e de outros álcoois superiores porque o Co promove a produção de homólogo de metanol em etanol".

Claus et al., em "Selective hydrogenolysis of methyl and ethyl acetate in gas phase on copper and supported Group VIII metal catalysts", Applied Catalysis, A: General (1991), volume 79(1), páginas 1-18, ensinam que um catalisador de cobalto/rênio/ferro sobre um suporte de dióxido de titânio promove a formação de etanol a partir de acetato de etila (EtAc).

A patente U.S. nº 4.675.344 divulga um método para mudar a razão de MeOH para álcoois superiores produzidos num processo de síntese de álcoois misturados. O método requer ajustar uma concentração de uma substância que libera enxofre numa carga de hidrogênio e monóxido de carbono. Os catalisadores no processo excluem preferivelmente metais do Grupo VIII tal como cobalto.

A Figura 1 é uma ilustração esquemática do processo da presente invenção.

Um primeiro aspecto da presente invenção é um processo para produzir seletivamente álcoois misturados, o processo compreendendo as seguintes etapas: (A) gerar um estoque de abastecimento de gás de síntese, o dito estoque de abastecimento compreendendo CO e H_2 ; (B) contatar o estoque de abastecimento de gás de síntese com um catalisador de síntese de álcoois misturados em condições suficientes para produzir uma corrente de

produto bruto; (C) efetuar a separação da corrente de produto bruto em pelo menos uma primeira corrente de produtos leves e uma corrente de produtos pesados; (D) opcionalmente, mas preferivelmente, reciclar uma porção da primeira corrente de produtos leves para a etapa (A) ou para um precursor da etapa (A) onde a dita corrente de reciclagem combina-se com, respectivamente, gás de síntese ou um precursor do gás de síntese; (E) separar a corrente de produtos pesados em pelo menos duas frações, uma fração de leves/etanol e uma fração de pesados/etanol; (F) formar uma corrente combinada colocando pelo menos uma porção da corrente de produtos leves em contato operativo com pelo menos uma porção da fração de leves/etanol através da qual a fração de leves/etanol funciona como um meio de absorção para efetuar a absorção de pelo menos uma porção de dióxido de carbono e gás inerte contida na dita primeira corrente de produtos leves; (G) opcionalmente, mas preferivelmente, reciclar pelo menos uma porção da fração de leves/etanol para pelo menos uma dentre a etapa (A), etapa (B) ou um precursor da etapa (A), onde a dita corrente de reciclagem se combina com gás de síntese se ela for para a etapa (A) ou etapa (B), ou com um precursor de gás de síntese se ela for para um precursor da etapa (A); (H) separar a corrente combinada numa segunda corrente de produtos leves, uma corrente de reciclagem de produtos pesados, uma corrente de reciclagem rica em dióxido de carbono, e uma fração de gás de purga, a fração de gás de purga compreendendo pelo menos uma porção de dióxido de carbono e gases inertes contidos na corrente combinada; (I) opcionalmente, mas preferivelmente, reciclar a segunda corrente de produtos leves para a etapa (B) onde a dita segunda corrente de produtos leves se combina com o estoque de abastecimento de gás de síntese; (J) reciclar a corrente de reciclagem de produtos pesados para a etapa (E); (K) opcionalmente, reciclar a corrente de reciclagem rica em dióxido de carbono para a etapa (A)

ou para um precursor da etapa (A) onde adita corrente de reciclagem se combina com, respectivamente, gás de síntese ou um precursor de gás de síntese; e (L) remover a fração de gás de purga do processo para pelo menos um
5 de: ventilar para a atmosfera, usar como gás combustível ou usar num processo separado.

Numa primeira modificação, o processo do primeiro aspecto compreende ainda uma etapa (A'), a etapa (A') sendo intermediária entre as etapas (A) e (B) e compreendendo
10 remover uma quantidade de água do gás de síntese para produzir uma corrente de gás de síntese com conteúdo reduzido de água para a etapa (B).

Um segundo aspecto da presente invenção é um processo para produzir seletivamente álcoois misturados, o
15 processo compreendendo as seguintes etapas: (A) gerar um estoque de abastecimento de gás de síntese compreendendo CO e H₂; (B) contatar o estoque de abastecimento de gás de síntese com um catalisador de síntese de álcoois misturados em condições suficientes para produzir uma
20 corrente de produto bruto; (C) efetuar a separação da corrente de produto bruto em pelo menos uma primeira corrente de produtos leves e uma corrente de produtos pesados; (D) dividir a primeira corrente de produtos leves numa primeira porção de produtos leves e uma
25 segunda porção de produtos leves; (E) reciclar a primeira porção de produtos leves para a etapa (A) ou para um precursor da etapa (A), onde a dita primeira porção de produtos leves combina-se com, respectivamente, gás de síntese ou um precursor de gás de síntese; (F) efetuar a
30 separação da corrente de produtos pesados numa corrente de produtos pesados usados e uma corrente de produtos pesados purificados; (G) reciclar a corrente de gás usado em pelo menos duas frações, uma fração de leves/etanol e uma fração de pesados/etanol, onde a dita corrente de gás
35 usado se combina, respectivamente, com gás de síntese ou com um precursor de gás de síntese; (H) separar a corrente de produtos pesados purificados em pelo menos

duas frações, uma fração de leves/etanol e uma fração de pesados/etanol; (I) reciclar pelo menos uma porção da fração de leves/etanol para pelo menos uma de etapa (A), etapa (B) ou precursor da etapa (A), onde a dita corrente de reciclagem se combina com o gás de síntese se ela for para a etapa A ou para a etapa (B), ou com um precursor do gás de síntese se ela for para um precursor da etapa (A); (J) formar uma corrente combinada colocando a primeira porção de produtos leves em contato operativo com pelo menos uma porção da fração de leves/etanol por meio da qual a fração de leves/etanol funciona como um meio de absorção para absorver pelo menos uma porção de CO₂ e gases inertes contidos na dita primeira porção de produtos leves; (K) separar a corrente combinada numa segunda corrente de reciclagem de produtos leves, uma corrente de reciclagem de produtos pesados, uma corrente de reciclagem rica em dióxido de carbono, e uma fração de gás de purga, a fração de gás de purga compreendendo pelo menos uma porção de dióxido de carbono e gases inertes contidos na corrente combinada; (L) reciclar a segunda corrente de reciclagem de produtos leves para a etapa (B), onde a dita segunda corrente de reciclagem de produtos leves combina-se com o estoque de abastecimento de gás de síntese; (M) reciclar a corrente de reciclagem de produtos pesados para a etapa (H); (N) reciclar a corrente de reciclagem rica em dióxido de carbono para a etapa (A) ou para um precursor da etapa A onde a dita corrente de reciclagem combina-se, respectivamente, com gás de síntese ou com um precursor do gás de síntese; e (O) remover a fração de gás de purga para pelo menos de: ventilar para a atmosfera, usar como gás combustível ou usar num processo separado.

Numa primeira modificação do processo do segundo aspecto, o processo compreende ainda uma etapa (A'), a etapa (A') antecedendo pelo menos uma das etapas (A) e (B) e compreendendo remover uma quantidade de água de pelo menos um de gás de síntese da etapa (A), da fração de

leves/etanol da etapa (I), da primeira porção de produtos leves da etapa (E) ou da corrente de gás usado da etapa (G), tal remoção de água provendo efetivamente uma corrente de gás de síntese com conteúdo reduzido de água para a etapa (B).

Um terceiro aspecto da presente invenção é um processo para sintetizar um produto de álcoois misturados, o processo compreendendo: (A) converter gás de síntese numa corrente de subprodutos compreendendo um produto de álcoois misturados, oxigenados e hidrocarbonetos outros que não álcoois de C_1 a C_5 , constituintes de gás de síntese não reagidos e CO_2 , o produto de álcoois misturados tendo um conteúdo de etanol de pelo menos 25 por cento molar (% molar), preferivelmente de pelo menos 30% molar, mais preferivelmente de pelo menos 35% molar e ainda mais preferivelmente de pelo menos 40% molar, em cada caso baseado no total de mols de álcool presente no produto de álcoois misturados; (B) reciclar uma quantidade de pelo menos um de: CO_2 , constituintes de gás de síntese não reagidos, MeOH e outros oxigenados suficientes para prover uma utilização suficiente de pelo menos 1,50 vezes X, preferivelmente de pelo menos 1,55 vezes X, onde "X" representa utilização de carbono usando somente a etapa A. Os números de eficiência de carbono anteriores referem-se ao gás de síntese preparado usando gás natural com um conteúdo de metano de 81% molar, baseado nos mols de material contido no gás natural. Os técnicos treinados compreendem que um conteúdo de metano maior deve produzir uma eficiência de carbono maior e que um conteúdo de metano menor que 81% molar conduz necessariamente a um ajuste descendente de eficiência de carbono, por exemplo em pelo menos 1,45 vezes X.

Um aspecto relacionado tanto com o primeiro como com o segundo aspecto da presente invenção, quer modificados ou não, inclui submeter a corrente de EtOH/pesados a condições de desidratação, incluindo expor a um catalisador de desidratação (por exemplo, alumina)

suficiente para converter pelo menos EtOH em etileno e, opcionalmente, PrOH em propileno e, opcionalmente, BuOH em butileno. O aspecto relacionado constitui a etapa (M) no primeiro aspecto e a etapa (P) no segundo aspecto.

5 Pelo menos uma porção da corrente de subprodutos do terceiro aspecto também pode ser submetida a tais condições de desidratação.

Se desejado, a fração de EtOH/pesados é ainda subdividida, numa primeira fração de álcoois produtos compreendendo
10 EtOH e PrOH e uma segunda fração de álcoois produtos contendo BuOH. Esta subdivisão ocorre subsequente à etapa (E) no primeiro aspecto da presente invenção, nominalmente etapa (E'), e subsequente à etapa (H) no segundo aspecto da presente invenção, nominalmente etapa
15 (H'). Num processo contínuo tal subdivisão pode ocorrer como outra etapa ou pode ocorrer num processo separado, opcionalmente um ou ambos de armazenamento e transporte para outro sítio ou local. Os tempos de armazenamento podem variar de tão curtos quanto alguns minutos até tão
20 longos quanto vários dias, possivelmente vários anos. Um limite superior do tempo de armazenamento é determinado mais por custos de armazenamento de um material por um prolongado período de tempo do que pelo desempenho do material armazenado. O transporte pode ocorrer por
25 qualquer um de um número de meios que incluem, sem limite, um ou mais de tubulações, caminhões-tanque, carros-tanque, barcas, e embarcações lacustres ou marítimas. Após tal subdivisão, pode-se submeter uma ou ambas as frações de álcoois produtos a tais condições de
30 desidratação.

Subsequente à desidratação de pelo menos as porções de EtOH e PrOH da fração de EtOH/pesados em suas olefinas leves correspondentes, etileno de EtOH e propileno de PrOH, um aspecto ainda relacionado da presente invenção
35 inclui submeter pelo menos uma olefina a condições de polimerização suficientes para formar um homopolímero de um único monômero olefínico, um copolímero de um único

monômero olefínico e um segundo monômero que seja copolimerizável com o único monômero olefínico ou um interpolímero de um único monômero olefínico e pelo menos dois outros monômeros que sejam copolimerizáveis com o
5 único monômero olefínico. Tal aspecto ainda relacionado constitui uma etapa seqüencial (N) no primeiro aspecto e uma etapa seqüencial (Q) no segundo aspecto.

Quando usadas do começo ao fim deste relatório, as definições apresentadas neste parágrafo, em parágrafos
10 posteriores ou em outros lugares no relatório, têm significados atribuídos àqueles onde definidos primeiro.

"Fração de etanol/leves" e "fração de etanol/pesados", quando usados com respeito à fração única ou fração de destilação, significa que a fração de EtOH/leves contém
15 menos EtOH que a fração de EtOH/pesados. Consideradas juntas, a fração de EtOH/leves e a fração de EtOH/pesados contém substancialmente todo e preferivelmente todo o EtOH contido na dita fração única ou fração de destilação. Uma fração EtOH/leves contém menos que 50% em
20 peso do EtOH contido na fração de destilação única, preferivelmente menos que 40% em peso, mais preferivelmente menos que 30% em peso, ainda mais preferivelmente menos que 20% em peso e ainda mais preferivelmente menos que 10% em peso, em cada caso
25 baseado no conteúdo total de etanol da fração de destilação única. Por outro lado, a fração EtOH/pesados contém pelo menos 50% em peso do EtOH contido na fração de destilação única, preferivelmente pelo menos 60% em peso, mais preferivelmente pelo menos 70% em peso, ainda
30 mais preferivelmente pelo menos 80% em peso e ainda mais preferivelmente pelo menos 90% em peso, em cada caso baseado no conteúdo total de etanol da fração de destilação única.

Todas as referências a Grupos, por exemplo Grupo VIII, referem-se Tabela Periódica dos Elementos onde o Grupo
35 VIII num formato anterior de IUPAC inclui os Grupos 8, 9 e 10 num novo formato de IUPAC. Mostram-se ambos os

formatos na capa interna de CRC Handbook of Chemistry and Physics, 77ª edição (1996-1997).

Quando aqui se declaram faixas, por exemplo de 2 a 10, ambos os pontos extremos da faixa (2 e 10) se incluem dentro dos limites da faixa salvo se caso contrário
5 excluídos especificamente.

Embora a descrição abaixo apresentada trate do uso de gás natural para gerar gás de síntese, os técnicos treinados compreendem que também se pode gerar gás de síntese
10 usando tecnologia conhecida tal como carvão de gaseificação ou outro material carbonáceo.

A Figura 1 ilustra uma incorporação preferida da presente invenção na qual uma fonte de gás natural 10 e uma fonte de oxigênio (O_2) são alimentadas num gerador de gás de síntese 20. A Figura 1 mostra que o gás natural da fonte de gás natural 10 e o oxigênio da fonte de O_2 12 combinam-se numa única linha 14 antes de serem alimentados no gerador de gás de síntese 20. Para qualquer uma de um número de razões, pode-se substituir
15 por um arranjo de alimentação alternativo (não mostrado na figura 1) que elimina a linha 14 e provê a linha 11 de fonte de gás natural 10 e a linha 13 de fonte de O_2 12 alimentam diretamente o gerador de gás 20. Se for usado o arranjo de alimentação alternativo, alimentações das
20 linhas 44, 51, 67 e 74 podem ir para uma das linhas 11 e 13 bem como diretamente para o gerador de gás de síntese 20.

Uma corrente de gás natural transportada via uma tubulação de um campo produtor de gás serve como uma
30 fonte de gás natural 10 preferida. Embora todo gás natural compreenda principalmente CH_4 , técnicos treinados compreendem que a composição de corrente de gás natural varia de campo para campo. A fonte de gás natural 10 provê preferivelmente uma corrente de gás natural que
35 contenha menos que cinco por cento em peso de compostos contendo enxofre, preferivelmente menos que 1% em peso, mais preferivelmente menos que 0,01% em peso e muitíssimo

preferivelmente menos ou igual a 0,002% em peso, em cada caso baseado no peso total da corrente de gás natural. Em níveis de enxofre de 0,01% em peso ou mais (por exemplo, 1% em peso), pode-se usar uma ou mais técnicas de remoção de enxofre (por exemplo, leitos de adsorção) para diminuir o conteúdo de enxofre do gás natural. Num nível de enxofre de gás natural menor ou igual a 0,002% em peso, acredita-se que o processo da presente invenção não requeira o uso de técnicas de remoção de enxofre.

10 O ar constitui uma fonte 12 preferida de O_2 , mas técnicos treinados compreendem que se pode usar também O_2 puro ou substancialmente puro se a escolha minimizar a introdução de N_2 no processo ou se forem aceitos custos adicionais envolvidos na purificação de oxigênio.

15 Quando aqui usado, "linha" refere-se a um conduíte, passagem, cano, tubo ou outro corpo oco adaptado para conduzir um líquido, gás ou sólido finamente dividido de um local, por exemplo fonte de gás natural 10, para outro, por exemplo gerador de gás de síntese 20. por exemplo, na Figura 1, as linhas 11 e 14 executam uma conexão entre a fonte 10 e o gerador 20 e facilitam a transferência de gás natural da fonte 10 para o gerador 20.

No gerador de gás de síntese 20, o gás natural da fonte 10 contata com o O_2 da fonte 12 em condições efetivas para converter o gás natural em gás de síntese, nominalmente uma mistura de CO , H_2 e, opcionalmente, CO_2 e H_2O . Os processos de produção de gás de síntese são bem conhecidos e incluem oxidação parcial, reforma de vapor d'água convencional, reforma autotérmica ou uma combinação dos mesmos tal como reforma por gás aquecido seguida por reforma autotérmica. Como tal, o gerador de gás de síntese 20 pode ser uma unidade de reforma de vapor d'água, uma unidade de oxidação parcial, uma unidade de reforma autotérmica ou uma unidade de reforma combinada, por exemplo, uma unidade que combina duas ou mais dentre reforma de vapor d'água, oxidação parcial e

reforma autotérmica.

Quando o gerador de gás de síntese 20 é uma unidade de oxidação parcial, até quatro (preferivelmente todas quatro) correntes de alimentação adicionais entram no gerador 20 ou diretamente ou, preferivelmente como mostrado na Figura 1, juntamente com O_2 da fonte de O_2 12 e o gás natural da fonte de gás natural 10. Uma primeira corrente de alimentação adicional é uma primeira porção de uma primeira corrente de produtos leves da primeira unidade de separação 40. A primeira corrente de alimentação adicional flui para o gerador 20, preferivelmente via linhas 41 e 44 e linha combinada 14. A primeira corrente de produtos leves compreende CO dissolvido ou não reagido, H_2 dissolvido ou não reagido, uma porção de CO_2 produzido durante a síntese de álcoois misturados (MAS) no gerador de MAS 30, cuja operação está detalhada abaixo, uma primeira porção de qualquer gás inerte (por exemplo argônio (Ar) e N_2) introduzido no ou produzido pelo processo da presente invenção, alcanos (por exemplo CH_4 , etano (C_2H_6) e propano (C_3H_8)). Uma segunda corrente de alimentação adicional é uma corrente de gás usado que se move da segunda unidade de separação 50 para o gerador de gás de síntese via linha 51 e linha combinada 14. Uma terceira corrente de alimentação adicional é uma primeira porção de uma fração de $EtOH$ /leves (detalhada abaixo) que flui da terceira unidade de separação 60 para unidade geradora 20, preferivelmente via linhas 64, 65 e 67, e linha combinada 14. Uma quarta corrente de alimentação adicional é uma corrente de reciclagem rica em CO_2 (detalhada abaixo) que transfere da unidade de separação e absorção de CO_2 70 para a unidade geradora 20, preferivelmente via linha 74 e linha combinada 14. Como notado acima, técnicos treinados entendem que se pode alimentar qualquer uma ou todas as correntes de alimentação adicionais diretamente para o gerador 20 em vez de via linha combinada 14 se assim for escolhido.

Se desejado, pode-se remover pelo menos uma porção de água contida em um ou mais das correntes de alimentação adicionais e de gás de síntese usando um separador de água 20' (não mostrado). Preferivelmente, o separador de água 20' ocupa uma posição intermediária entre o gerador de gás de síntese 20 e o reator de MAS 30. Quando se usa o separador de água 20', uma linha 21 (não mostrada) transporta saída de gerador de gás de síntese 20 para o separador de água 20' e a linha 25 transporta gás de síntese com conteúdo reduzido de água para o reator de MAS 30. Uma linha adicional 24 (não mostrada) transporta uma corrente compreendo água para um sítio (também não mostrado) para processamento adicional, reuso ou descarte. Também é possível colocar-se o separador de água 20' antes do gerador de gás de síntese 20 e remover pelo menos uma porção de água de pelo menos uma das correntes de alimentação adicionais antes delas entrarem no gerador de gás de síntese 20.

O gás de síntese passa do gerador de gás de síntese 20 para o gerador de MAS 30 via linha 25. Ou separadamente, ou preferivelmente co-alimentado com o gás de síntese, uma segunda porção da fração de EtOH/leves passa no reator de MAS 30 da terceira unidade de separação 60, preferivelmente via linhas 64, 65, 68 e 25.

Semelhantemente, um segunda corrente de produtos leves de unidade de separação e absorção de CO₂ 70 passa no reator de MAS 30 ou diretamente via linha 72 ou, como mostrado na Figura 1, como parte de uma co-alimentação com gás de síntese via linhas 72 e 25.

A Figura 1 mostra uma fonte de enxofre 22 que está operativamente ligada ao reator de MAS 30 via linhas 23 e 25. Aqueles treinados na técnica de MAS entendem que uma determinada quantidade de uma fonte de enxofre promove atividade de determinados catalisadores de MAS tal como um catalisador de sulfeto de cobalto/molibdênio preferido (ativado otimamente com um metal alcalino-terroso ou metal alcalino tal como potássio). Quando se inicia o

processo da presente invenção, pode-se introduzir um composto de enxofre, tal como sulfeto de hidrogênio, da fonte de enxofre 22 no reator de MAS 30. A quantidade de composto de enxofre da fonte de enxofre 22 adicionada no reator de MAS 30 pode variar baseada em pelo menos duas considerações. Uma consideração é que o conteúdo de enxofre do gás de síntese, quando se gera o gás de síntese a partir do gás natural, depende do conteúdo de enxofre do gás natural. Uma segunda consideração é o conteúdo de enxofre de correntes que reciclam ou para o gerador de gás de síntese 20 a partir de unidades 40, 50, 60 e 70 ou para o reator de MAS 30 a partir de unidades 60 e 70.

No reator de MAS 30, as matérias-primas compreendendo gás de síntese do gerador de gás de síntese 20, a segunda porção da corrente restante da unidade 60, e a segunda corrente de produtos leves da unidade 70, opcionalmente junto com uma quantidade de um composto de enxofre da fonte de enxofre 22, contatam com um catalisador de MAS (preferivelmente um catalisador de dissulfeto de molibdênio/cobalto que é opcionalmente ativado com um metal alcalino ou metal alcalino-terroso e opcionalmente num suporte) em condições suficientes para converter as matérias-primas numa corrente de subprodutos que sai do reator de MAS 30 via linha 31.

A primeira unidade de separação 40 divide a corrente de matérias-primas do reator de MAS 30 numa primeira corrente de produtos leves, uma porção da qual é reciclada para o gerador de gás de síntese 20 detalhado acima e uma segunda porção da qual alimenta uma unidade de separação e absorção de CO₂ 70 via linhas 41 e 43, e uma corrente de produtos pesados que se move da primeira unidade de separação 40 para a segunda unidade de separação 50 via linha 42.

A corrente de produtos pesados compreende MeOH, EtOH, PrOH, BuOH, pentanol (PeOH), ésteres (por exemplo, acetato de metila (MeAc) e acetato de etila (EtAc)),

aldeídos, CO_2 , alcanos (por exemplo CH_4), N_2 , outros gases inertes (por exemplo, argônio que pode entrar no processo como um componente de, respectivamente, ar e gás natural), gás de síntese dissolvido (CO e H_2) assim como

5 hidrocarbonetos leves dissolvidos (por exemplo, CH_4 , C_2H_6 e C_3H_8). Uma composição ilustrativa para tal corrente de produtos pesados é 39 por cento molar (% molar) de EtOH , 32% molar de MeOH , 7% molar de CO_2 , 6% molar de H_2O , 2% molar de CH_4 , 2% molar de EtAc , 1% molar de CO , 1% molar

10 de H_2 , 1% molar de MeAc , 1% molar de BuOH e 1% molar de uma combinação de gases inertes e materiais mais pesados que BuOH (por exemplo PeOH e ceras (também conhecidas como hidrocarbonetos saturados que contêm menos que 21 átomos de carbono (C_{21}))).

15 A primeira corrente de produtos leves compreende CO , H_2 , CH_4 , CO_2 e gases inertes (por exemplo, N_2 e argônio). Uma composição ilustrativa para tal primeira corrente de produtos leves é 33% molar de H_2 , 27% molar de CO , 19% molar de CH_4 , 17% molar de CO_2 , e 4% molar de inertes e

20 outros componentes (por exemplo, N_2 , Ar e MeOH , EtOH , C_2H_6 , ésteres, água, propanol e hidrocarbonetos), em cada caso baseado no total de mols de material contido na primeira corrente de produtos leves.

A segunda unidade de separação 50 divide a corrente de

25 produtos pesados da primeira unidade de separação 40 numa corrente de gás usado que se move da unidade 50 para o gerador de gás de síntese 20 via linha 51 e linha combinada 14 e uma corrente de pesados purificada que se move da unidade 50 para a terceira unidade de separação

30 60 via linha 53. A corrente de gás usado compreende CO_2 , CH_4 , CO , H_2 , álcoois leves (por exemplo, MeOH e EtOH), ésteres, aldeídos e gases inertes. Uma corrente de gás usado ilustrativa compreende 31% molar de CO_2 , 17% molar de CH_4 , 13% molar de CO , 11% molar de H_2 , 11% molar de

35 MeOH , 11% molar de EtOH , 2% molar de H_2O , 1% molar de ProH , 1% molar de N_2 , 1% molar de Ar , e 1% molar de EtAc , em cada caso baseado no total de mols de material contido

na corrente de gás usado. A corrente de pesados purificada compreende MeOH, EtOH, PrOH, BuOH, PeOH, ésteres, aldeídos, inertes (por exemplo, N₂ e Ar), CO₂, H₂O, CH₄, CO, e H₂. Uma corrente de pesados purificada
5 compreende 39% molar de EtOH, 32% molar de MeOH, 6% molar de PrOH, 7% molar de CO₂, 6% molar de H₂O, 2% molar de CH₄, 2% molar de EtAc, 1% molar de MeAc, 1% molar de CO, 1% molar de H₂, e 2% molar de uma combinação de inertes, aldeídos, ésteres, e componentes mais pesados, em cada
10 caso baseado no total de mols de material contido na corrente de pesados purificada.

A terceira unidade de separação 60, divide a corrente de pesados purificada em pelo menos duas frações, uma fração de EtOH/leves e uma fração de EtOH/pesados. Se desejado,
15 a corrente de pesados purificada pode ser dividida em pelo menos três frações incluindo a fração de EtOH/leves e a fração de EtOH/pesados bem como um fração de gás a baixa pressão (LP) para valor de combustível.

A fração de EtOH/leves sai da unidade 60 via linha 64.
20 Uma primeira porção da fração de EtOH/leves sai da linha 64 e passa para o gerador de gás de síntese 20 via linhas 65 e 67 e linha combinada 14 bem como para o reator de MAS 30 via linhas 65, 68 e 25. Uma segunda porção da fração de EtOH/leves sai da linha 64 e se move para
25 alimentar a unidade de separação e absorção de CO₂ via linha 66 para processamento adicional.

A fração de EtOH/pesados sai da unidade 60 via linha 69. Se desejado, a fração de EtOH/pesados pode ser ainda processada sem uma etapa de separação ou divisão
30 adicional. Entretanto, preferivelmente, a fração de EtOH/pesados é ainda subdividida numa quarta unidade de separação 90 numa primeira fração de álcoois produtos que compreende EtOH e PrOH e sai do separador 90 via linha 91, e uma segunda fração de álcoois produtos que
35 compreende BuOH e sai do separador 90 via linha 92.

Quando separada ou dividida na terceira unidade de separação 60, a corrente de gás combustível de LP sai da

unidade 60 via linha 63 para uso adicional. Tal uso adicional pode incluir, por exemplo, queimar como combustível ou transferir para um aparelho reator para converter um ou mais componentes do gás combustível de LP num produto intermediário ou final desejado.

Uma primeira fração de álcoois produtos ilustrativa compreende 75% molar de EtOH, 11% molar de água, 12% molar de PrOH, 1% molar de MeOH, e 1% molar de uma combinação de butanóis, ésteres, aldeídos e outros oxigenados, em cada caso baseado no total de mols de material contido na primeira corrente de álcoois produtos.

Uma segunda fração de álcoois produtos ilustrativa compreende 70% molar de BuOH, 20% molar de PeOH, 5% molar de PrOH, e 5% molar de isobutanol (i-BuOH), em cada caso baseado no total de mols de material contido na segunda fração de álcoois produtos.

Uma corrente de gás combustível de LP ilustrativa compreende 63% molar de CO₂, 17% molar de CH₄, 9% molar de CO, 6% molar de H₂, 2% molar de MeOH, 1% molar de etano (C₂H₆), 1% molar de argônio (Ar) e 1% molar de uma combinação de aldeídos, ésteres e materiais inertes outros que não Ar, em cada caso baseado no total de mols de material contido na corrente de gás combustível de LP.

Uma fração de etanol/leves ilustrativa compreende 85% molar de MeOH, 4% molar de EtAc, 4% molar de EtOH, 3% molar de MeAc, 1% molar de propionato de metila, 1% molar de propionato de etila, 1% molar de aldeído de etila, e 1% molar de uma combinação de outros ésteres, aldeídos e inertes, em cada caso baseado no total de mols de material contido na corrente de etanol/leves.

A unidade de separação e absorção de CO₂ 70 coloca a segunda porção da fração de etanol/leves em contato com a segunda porção da primeira corrente de produtos leves (da primeira unidade de separação 40 via linhas 41 e 43). A segunda porção da fração de etanol/leves serve como um meio de absorção que absorve pelo menos uma porção de

CO_2 , EtOH, e oxigenados mais pesados (por exemplo, acetato de metila, acetato de etila, acetato de propila, propionato de metila, e propionato de etila) da segunda porção da primeira corrente de produtos leves.

- 5 Pelo menos uma porção, preferivelmente uma porção significativa, mais preferivelmente substancialmente todo e muitíssimo preferivelmente todo o CO_2 absorvido e gases inertes absorvidos na segunda porção da fração de etanol/leves escapa da unidade 70 via linha 73 ou como um
- 10 gás de ventilação ou, mais preferivelmente, como um gás combustível ou como um reagente em outro processo. A unidade 70 também separa conteúdos da unidade na segunda corrente de produtos leves que recicla para o reator de MAS 30, detalhado acima, uma corrente predominantemente
- 15 de reciclagem de CO_2 que se move da unidade 70 para o gerador de gás de síntese 20 via linhas 74 e 14, e uma corrente de reciclagem de produtos pesados que passa da unidade 70 para a terceira unidade de separação 60, preferivelmente via linhas 71 e 53.
- 20 A corrente predominantemente de reciclagem de CO_2 que transita para o gerador de gás de síntese 20 compreende, preferivelmente, CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , MeOH e componentes de gás de síntese que não reagiram (principalmente CO e H_2). Uma corrente predominantemente de reciclagem de CO_2
- 25 ilustrativa compreende 85% molar de CO_2 , 7% molar de CH_4 , 2% molar de CO, 1% molar de C_2H_6 e 1% molar de H_2 com o restante sendo constituído principalmente por MeAc, EtAc, pentano, C_2H_8 e gás inerte, em cada caso baseado no total de mols de material contido na corrente predominantemente
- 30 de reciclagem de CO_2 .
- A segunda corrente de produtos leves compreende, preferivelmente, H_2 , CO, CH_4 , CO_2 , e materiais inertes. Uma segunda corrente de reciclagem de produtos leves ilustrativa contém 41% molar de H_2 , 33% molar de CO, 20%
- 35 molar de CH_4 , 3% molar de CO_2 , 2% molar de N_2 , e 1% molar de Ar, em cada caso baseado no total de mols de material contido na segunda corrente de produtos leves.

A corrente de reciclagem de produtos pesados compreende, preferivelmente, MeOH, EtOH, EtAc, H₂O, CO₂, PrOH, MeAc, propionato de metila, propionato de etila, e outros oxigenados (por exemplo, acetato de propila, butirato de metila, butirato de etila, e propionato de propila). Uma
5 corrente de reciclagem de produtos pesados ilustrativa contém 64% molar de MeOH, 21% molar de EtOH, 4% molar de EtAc, 3% molar de H₂O, 2% molar de PrOH, 1% molar de MeAc, 1% molar de propionato de metila, 1% molar de
10 propionato de etila e 1% molar de uma combinação de outros ésteres, aldeídos e outros oxigenados, em cada caso baseado no total de mols da corrente de reciclagem de produtos pesados.

Quando o processo ilustrado na Figura 1 e acima descrito
15 detalhadamente é preferivelmente um processo contínuo, várias etapas ocorrem simultaneamente ou substancialmente dessa forma uma vez que uma alíquota de gás de síntese passa através de todo o processo.

Iniciando com aquela alíquota inicial, gás natural de
20 fonte 10 e gás contendo oxigênio de fonte 12 fluem simultaneamente, via linhas respectivas 11 e 13, na linha 14, e da linha 14 no gerador de gás de síntese 20. O gerador de gás de síntese 20, por sua vez, converte o gás natural e o gás contendo oxigênio em gás de síntese.

25 O gás de síntese passa do gerador 20 para o gerador de MAS via linha 25. Uma co-alimentação de um material contendo enxofre de fonte de enxofre 22, quando necessário, entra no reator de MAS 30, simultaneamente com o gás de síntese via linhas 23 e 25. O reator de MAS
30 30 contém um catalisador de MAS que, quando auxiliado pelo material contendo enxofre, converte o gás de síntese numa corrente de produto bruto.

A corrente de produto bruto flui do reator de MAS 30 para a primeira unidade de separação 40 via linha 31. A
35 primeira unidade de separação divide a corrente de produto bruto numa primeira corrente de produtos leves e numa corrente de produtos pesados. A primeira corrente de

produtos leves sai da unidade 40 via linha 41 ao mesmo tempo em que a corrente de produtos pesados sai da unidade 40 via linha 42. A primeira corrente de produtos leves divide-se em duas frações, uma primeira porção de produtos leves e uma segunda porção de produtos leves por meio de um desviador de fluxo tal como um conector em T. A primeira porção de produtos leves flui da linha 41 através da linha 44 ou diretamente para o gerador de gás de síntese 20 ou, como mostrado na Figura 1, indiretamente no gerador 20 via linha 44 e linha combinada 14 como um co-fluxo com o gás natural e gás contendo oxigênio. Ao mesmo tempo, a segunda porção de produtos leves flui da linha 41 para a unidade de separação e absorção de CO₂ 70 via linha 43.

Uma separação opcional, mas preferida, da corrente de produtos pesados ocorre na segunda unidade de separação 50. A segunda unidade de separação 50 divide a corrente de produtos pesados numa corrente de gás usado e numa corrente de produtos pesados puros. Simultaneamente, a corrente de gás usado flui da segunda unidade de separação 50 via linha 51 para o gerador de gás de síntese ou diretamente (não mostrado) ou como ilustrado na Figura 1, via linha 51 e uma linha combinada 14 e a corrente de produtos pesados puros flui para a terceira unidade de separação 60 via linha 53. A corrente de gás usado efetivamente flui simultaneamente com gás natural e com o gás contendo oxigênio no gerador 20 via linha combinada 14.

A terceira unidade de separação 60 divide a corrente de produtos pesados puros em pelo menos duas, preferivelmente pelo menos três frações. Em qualquer um dos casos, duas frações são: uma fração de EtOH/leves e uma fração de EtOH/pesados. Quando se divide em três frações, a terceira fração é uma corrente ou fração de gás LP. As frações sejam duas, três ou mais que três, fluem simultaneamente da terceira unidade de separação 60. A fração de EtOH/pesados sai da unidade 60 via linha

69 enquanto que a fração de EtOH/leves flui da unidade 60 via linha 64 e, quando separada numa terceira fração, a fração de gás LP flui da unidade 60 via linha 63. A fração de EtOH/pesados tem desejavelmente um conteúdo de etanol de pelo menos 25 por cento molar (% molar), preferivelmente pelo menos 30% molar, mais preferivelmente pelo menos 35% molar e ainda mais preferivelmente pelo menos 40% molar, em cada caso baseado no total de mols de álcool presente na fração de EtOH/pesados.

A fração de EtOH/pesados pode ser submetida a processamento adicional, por exemplo processamento em condições de desidratação, ou como está ou após separação em pelo menos uma primeira fração de álcoois produtos compreendendo EtOH e PrOH e uma segunda fração de álcoois produtos compreendendo BuOH. As condições de desidratação são suficientes para converter pelo menos EtOH em etileno, PrOH em propileno e, opcionalmente, BuOH em butileno. A separação pode ocorrer, como mostrado na Figura 1, via uma quarta unidade de separação 90, com a primeira fração de álcoois produtos e a segunda fração de álcoois produtos saindo simultaneamente da unidade 90, a primeira fração de álcoois produtos via linha 91 e a segunda fração de álcoois produtos via linha 92.

Um ou mais de etileno, propileno e butilenos podem ser submetidos a condições suficientes para formar um homopolímero de um único monômero olefínico e um segundo monômero que é copolimerizável com o único monômero olefínico (por exemplo um copolímero de etileno como o único monômero olefínico e propileno como o segundo monômero copolimerizável ou um copolímero de etileno como o único monômero olefínico e octeno como o segundo monômero copolimerizável), ou um interpolímero de um único monômero olefínico e pelo menos dois outros monômeros que sejam copolimerizáveis com o único monômero (por exemplo um interpolímero de etileno como o único monômero olefínico, propileno e um monômero de dieno como

os outros dois monômeros).

Preferivelmente, a fração de EtOH/leves divide-se em duas porções simultâneas de fluxo. Uma porção de fluxo passa da linha 64 para a linha 66 e depois para a unidade de separação e absorção de CO₂ 70. A segunda porção de fluxo passa pelo menos uma, preferivelmente ambos, de uma alimentação no gerador de gás de síntese 20 (preferivelmente via linhas 65 e 67 e linha combinada 14) e uma alimentação no reator de MAS 30 (via linhas 65, 68 e 25).

A unidade de separação e absorção de CO₂ 70 forma efetivamente uma corrente combinada colocando a primeira fração de produtos leves que entra na unidade 70 da primeira unidade de separação 40 via linhas 41 e 43 em contato operativo com pelo menos parte da segunda porção de fluxo da fração de EtOH/leves, através da qual a fração de EtOH/leves funciona como um meio de absorção que efetua a absorção de pelo menos uma porção de CO₂ e gás inerte (por exemplo, Ar) contida na primeira fração de produtos leves. A unidade de separação e absorção de CO₂ 70 efetua também a separação da corrente combinada em pelo menos quatro subcorrentes, todas as quais fluem simultaneamente da unidade 70.

Uma corrente é uma corrente de reciclagem rica em CO₂ que flui da unidade 70 via linha 74 ou diretamente (não mostrado) ou indiretamente (mostrado na Figura 1) para o gerador de gás de síntese 20. O fluxo indireto ocorre via linha 74 e linha combinada 14 tal que a segunda corrente de produtos leves co-flua com o gás contendo oxigênio da fonte de oxigênio 12 e o gás natural da fonte de gás natural 10.

A segunda corrente é uma corrente de reciclagem de produtos pesados que flui da unidade 70 para a terceira unidade de separação 60 ou diretamente (não mostrado) ou indiretamente via linhas 71 e 53. No fluxo indireto, a corrente de reciclagem de produtos pesados co-flui para a terceira unidade de separação 60 com a corrente de

produtos pesados puros.

Uma terceira corrente é uma segunda corrente de produtos leves que flui da unidade 70 para o reator de MAS 30 ou diretamente (não mostrado) ou indiretamente (mostrado na
5 Figura 1) via linhas 72 e 25. Com o fluxo indireto, a segunda corrente de produtos leves co-flui para o reator de MAS 30 com o gás de síntese do gerador de gás de síntese 20.

Uma quarta corrente é uma fração de gás de purga que flui
10 da unidade de separação e absorção de CO₂ via linha 73. Extraíndo a fração de gás de purga dos fluxos de processo, acredita-se que uma é capaz de manter substancialmente uso de uma porção constante de volume de reator no reator de MAS 30. Tal extração ausente,
15 acredita-se que CO₂ e gases inertes, se reciclados, formariam uma fração sempre crescente de material fluindo para o reator de MAS 30, diminuindo assim a taxa de reação ou requerendo ou reatores de MAS maiores ou reatores de MAS múltiplos.

20 O terceiro aspecto da presente invenção inclui uma etapa de reciclar uma quantidade de pelo menos um dentre CO₂, constituintes de gás de síntese que não reagiram, MeOH e outros oxigenados suficientes para prover uma utilização de carbono de pelo menos 1,50 vezes X, preferivelmente de
25 pelo menos 1,55 vezes X, onde "X" representa utilização de carbono usando somente a etapa (A). Os números anteriores de utilização de carbono referem-se ao gás de síntese preparado usando gás natural com um conteúdo de metano de 81% molar, baseado no total de mols de material
30 contido no gás natural. Técnicos treinados compreendem que um conteúdo maior de metano deve produzir uma eficiência de carbono maior e que um conteúdo de metano menor que 81% molar, conduz necessariamente a um ajuste descendente de utilização de carbono, por exemplo para
35 pelo menos 1,45 vezes X.

Um dimetil éter de poli(glicol etilênico) (SELEXOLTM, The Dow Chemical Company) pode ser usado para tratamento de

gás em sistemas de alta pressão, baixa pressão, gás muito ácido. Um uso conhecido de solventes SELEXOL é remoção da maior parte de CO_2 de uma corrente gasosa.

Várias aminas (comercializadas sob a denominação comercial UCARSOLTM, The Dow Chemical Company) podem ser usadas para tratamento de gás em sistemas de alta pressão, baixa pressão, gás muito ácido. Um uso conhecido de solventes UCARSOL é remoção da maior parte de H_2S e/ou CO_2 de uma corrente gasosa.

UOP LLC divulga comercialmente um processo de solvente cíclico regenerado termicamente sob a denominação comercial BENFIELDTM. O processo sua uma solução de carbonato de potássio quente inibida, ativada para remover CO_2 , sulfeto de hidrogênio (H_2S) e outros componentes gasosos ácidos que podem estar presentes, por exemplo, no gás natural.

J. Tim Cullinane e Gary T. Rochelle, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade do Texas em Austin, discutem a absorção de CO_2 em "Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine" ("Absorção de dióxido de carbono com carbonato de potássio aquoso promovido por piperazina"), Chemical Engineering Science 59 (2004), páginas 3619-3630. Eles concluem que a piperazina é um promotor eficaz de absorção de CO_2 em carbonato de potássio aquoso e pode diminuir custos de energia associados com a remoção de CO_2 .

H. Weiss ensina em "Rectisol wash for purification de partial oxidation gases" ("Lavagem com RECTISOL para purificação de gases de oxidação parcial"), Gas Separation & Purification, 1988 volume 2, Dezembro, páginas 171-176, que "processos de lavagem química e física são os dois principais métodos para remover CO_2 , H_2S e COS (sulfeto de carbonila) de uma mistura gasosa". Vide página 171. O processo RECTISOLTM (Linde Aktiengesellschaft) usa metanol como solvente de lavagem. A. Kohl e F. Riesenfeld discutem outros solventes usados

na remoção de H_2S e CO_2 de correntes gasosas em seu livro intitulado "Gas Purification", 4ª edição, Gulf Publishing Co., 1985. Estes solventes alternativos incluem, mas não se limitam a, água, amônia, carbonato de propileno, e N-metil-2-pirrolidona.

D. I. Kebek, E. Polla e F. P. Wilcher de UOP LLC discutem três esquemas de separação e purificação de gases em "Purification and Recovery Options for Gasification", formulário nº: 170-01448-0904. Os esquemas incluem o processo SELEXOL™ para remoção de gás ácido, a membrana POLYSEP™ e o sistema de absorção por oscilação de pressão (PSA). Num ciclo combinado de gaseificação integrado (IGCC) eles ensinam a remoção de enxofre via hidrólise de COS para converter COS em H_2S e CO_2 combinados com remoção seletiva de H_2S usando uma unidade de SELEXOL. Eles notam que se pode enriquecer com H_2 uma porção de um produto de gás de síntese usando uma membrana POLYSEP e depois usando uma unidade de PSA POLYBED para produzir uma corrente de H_2 de pureza elevada. A tecnologia de membrana POLYSEP emprega um polímero embrulhado como uma fibra oca em combinação com um diferencial de pressão que se estabiliza ao longo da membrana. Moléculas que permeiam rapidamente, tais como de H_2 e CO_2 , podem ser separadas de moléculas que permeiam mais lentamente tais como de CO, CH_4 e N_2 . Os sistemas de PSA POLYBED operam adsorvendo gases leves, tais como CO, CO_2 e CH_4 , de correntes de alimentação contendo H_2 sobre um leito fixo de adsorvedores. Como o H_2 adsorve no leito somente em pequenas quantidades, ele pode ser recuperado numa pureza e pressão relativamente elevadas após passar através do leito. A regeneração de leito envolve reduzir a pressão sobre o leito adsorvedor para permitir que as impurezas desorvam das partículas adsorvedoras.

A patente U.S. nº 4.752.622 discute um processo para preparar uma fração de álcool fervendo na faixa de gasolina de motor. O processo compreende contatar uma

mistura de H_2 e CO com um catalisador compreendendo um primeiro componente, um segundo componente, um terceiro componente e, opcionalmente, um quarto componente. O primeiro componente é selecionado de Mo e W em forma livre ou combinada. O segundo componente é selecionado de ferro (Fe), Co e níquel (Ni) em forma livre ou combinada. O terceiro componente é um promotor compreendendo um metal alcalino ou um metal alcalino-terroso em forma livre ou combinada. O quarto componente é um suporte.

A patente U.S. nº 4.752.623, que deriva do mesmo pedido original como patente U.S. nº 4.752.622, provê várias técnicas para preparar o catalisador usado na patente U.S. nº 4.752.622.

A patente U.S. nº 4.825.013 divulga uma modificação do processo da patente U.S. nº 4.752.622. A modificação envolve adicionar um álcool inferior na mistura de H_2 e CO. Agindo assim conduz aparentemente à formação de homólogo do alcanol inferior. de acordo com a coluna 3, linhas 6-7, os álcoois inferiores preferidos contêm de um a cinco átomos de carbono (C_1-C_5). Mais preferivelmente, o álcool inferior é um álcool de C_1-C_3 sendo muitíssimo preferido o MeOH. A patente U.S. nº 4.825.013 ensina, na coluna 3, linhas 22-24, fracionar uma fração de álcoois misturados para remover MeOH e depois reciclar o MeOH de volta na mistura de H_2 e CO. Os exemplos mostram a produção de pequenas quantidades de ésteres, especificamente MeAc e EtAc, em relação à produção de álcoois, especialmente MeOH e EtOH que são, respectivamente a maior e a segunda maior fração oxigenada no produto.

Os ensinamentos das patentes U.S. nºs 4.752.622, 4.752.623 e 4.825.013 aqui se incorporam na extensão máxima permitida por lei.

A patente U.S. nº 4.749.724, os ensinamentos relevantes da qual aqui se incorporam na extensão máxima permitida por lei, divulga (coluna 3, linhas 4-18) que a produção de gás de síntese (também conhecido como singás) pode

ocorrer via qualquer um de um número de procedimentos conhecidos. Procedimentos ilustrativos incluem gaseificação de materiais hidrocarbonáceos tais como carvão, óleos de alta densidade relativa, ou gás natural; 5 craqueamento por combustão parcial de hidrocarbonetos; reforma de vapor de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos; reação de deslocamento de gás d'água; ou alguma combinação destes. Os dois componentes (CO e H_2) também podem ser gerados separadamente e o CO no gás de 10 alimentação que contata com o catalisador varia geralmente de 0,25 a 100, preferivelmente de 0,5 a 5 e mais preferivelmente de 0,7 a 3. Uma faixa muitíssimo preferida é de 0,7 a 1,5. Embora a descrição acima enfoque o uso de gás natural como um estoque de 15 abastecimento para gerar gás de síntese por um ou mais dentre oxidação parcial, reforma de vapor e reforma autotérmica, a produção de gás de síntese pode ocorrer via qualquer uma das técnicas divulgadas na patente U.S. nº 4.749.724 sem sair da abrangência da presente 20 invenção.

O pedido de patente publicado no tratado de cooperação de patentes WO 01/44145 refere-se a um processo para produzir olefinas, especialmente alfa-olefinas (α -olefinas). O processo inclui uma p. O processo inclui uma 25 primeira etapa que oxida parafina em álcool e uma segunda etapa de desidratação do álcool para dar uma olefina. As páginas 3 e 4 incluem um sumário de ensinamentos conhecidos relativos à desidratação de álcoois. Por exemplo, a desidratação de álcoois ocorre tipicamente em 30 pressão atmosférica e numa temperatura entre 100°C e 350°C para produzir uma olefina e água. Os catalisadores de desidratação típicos incluem óxido de alumínio (Al_2O_3), zeólitos, sulfeto de magnésio, uma combinação de dióxido de titânio (TiO_2) e Al_2O_3 , Al_2O_3 modificado com 35 sódio (Na) e óxido de zircônio. Os catalisadores de desidratação preferidos para se usar na segunda etapa incluem preferivelmente catalisadores de óxido de

zircônio suportado por Al_2O_3 , sendo que os suportes preferidos são gama- Al_2O_3 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e teta- Al_2O_3 ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$). A patente U.S. nº 4.762.858, os ensinamentos relevantes da qual aqui se incorporam na extensão máxima permitida por lei, divulga procedimentos de síntese de álcoois na coluna 10, linha 5 até coluna 11, linha 28. Tais ensinamentos especificam razões molares de H_2 para CO no gás de síntese, pressões operacionais, temperaturas, velocidade espacial horária de gás (GHSV) de alimentação de gás de síntese, e razão de reciclagem.

A razão molar de H_2 para CO no gás de síntese pode variar numa ampla faixa que favorece a produção de hidrocarbonetos oxigenados. Os limites inferiores preferíveis da razão são de cerca de 0,2, mais preferivelmente de cerca de 0,25, muitíssimo preferivelmente de cerca de 0,5 e especialmente de cerca de 0,7. Os limites superiores equivalentes preferíveis são de cerca de 100, mais preferivelmente de cerca de 5, muitíssimo preferivelmente de cerca de 3 e especialmente de cerca de 1,5.

As pressões operacionais incluem pressões de 1,05 megapascal (MPa) (150 manômetro de libras por polegada quadrada (psig)) ou maiores, sendo preferidas pressões acima de 3,55 MPa (500 psig) e sendo mais preferidas pressões acima de 5,2 MPa (750 psig). Uma pressão especialmente preferida situa-se dentro dos limites de uma faixa de 10,3 MPa (1.500 psig) a 27,6 MPa (4.000 psig). Pressões em acima de 27,6 MPa (4.000 psig), embora possíveis tendem a ser não atraentes devido ao custo de recipientes para alta pressão, compressores e custos de energia. Com aquilo em mente, é possível usar pressões tão elevadas quanto 137,9MPa (20.000 psig), mas uma pressão de 68,9 MPa (10.000 psig) ou menor é mais preferida e uma pressão de 34,56 MPa (5.000 psig) é ainda mais preferida e uma pressão de cerca de 13,8 MPa (2.000 psig) a 20,7 MPa (3.000 psig) provê resultados muito satisfatórios.

Temperaturas de síntese de álcool são desejavelmente de pelo menos 200°C e preferivelmente de pelo menos 220°C, mas menores ou iguais a 500°C, preferivelmente menores que 400°C, mais preferivelmente menores que 350°C. Uma temperatura especialmente preferida situa-se dentro dos limites de uma faixa de 300°C a 350°C.

A GHSV da alimentação de gás de síntese é tal que se produzam hidrocarbonetos oxigenados de C₁ até abaixo de C₁₀ e podem variar numa ampla faixa, como se conhece na técnica, preferivelmente de cerca de 50 hora⁻¹ a cerca de 20.000 hora⁻¹. Mais preferivelmente, limites inferiores de GHSV são de 200 hora⁻¹, muitíssimo preferivelmente de cerca de 300 hora⁻¹. Igualmente, limites superiores preferíveis de GHSV são de cerca de 10.000 hora⁻¹ e muitíssimo preferivelmente de cerca de 5.000 hora⁻¹. Dentro dos limites das faixas preferidas, a conversão usualmente diminui quando a GHSV aumenta. Entretanto, simultaneamente a produtividade usualmente aumenta. A produtividade pode ser medida por massa de produto produzido por volume unitário de catalisador.

Preferivelmente, os co-produtos formados com a fração de álcoois no processo de álcoois misturados são principalmente produtos gasosos. Isto é, preferivelmente eles são principalmente hidrocarbonetos de C₁₋₄. Preferivelmente, hidrocarbonetos de C₅₊ são co-produzidos em menos que cerca de 20 por cento de seletividade de carbono livre de CO₂, mais preferivelmente em menos que 10 por cento e muitíssimo preferivelmente em menos que 5 por cento. Quantidades menores de hidrocarbonetos normalmente líquidos tornam os álcoois normalmente líquidos mais fáceis de separar dos subprodutos.

Em condições preferidas, a quantidade de água (H₂O) formada é substancialmente menos que a quantidade de produto desejado formado. Preferivelmente, há menos que 20% em peso e mais preferivelmente menos que 15% em peso de H₂O baseado na quantidade de produto oxigenado desejado, especialmente onde o produto desejado é de

álcoois misturados de C_{1-10} , mais especialmente de C_{1-5} e muitíssimo especialmente de C_{2-5} .

Procedimentos analíticos

Usa-se um cromatógrafo de gás (GC) Agilent HP 5890 série
5 II configurado para análise na linha para determinar a composição do material contido em cada uma das linhas mostradas na Figura 1. A configuração de GC usa três colunas: uma PoraBOND Q (Varian CP7354) de 25 m (metro) por (x) diâmetro interno (I.D.) de 0,55 mm (milímetro);
10 uma PoraPLOT U (Varian CP7581I5) de 25 m x I.D. de 0,32 mm; e uma MS-5A (Varian CP7535) de 10 m x 0,32 mm. A configuração de GC também inclui tanto um detector de ionização de chama (FID) e um detector de condutividade térmica (TCD).

15 Colocam-se as colunas MS-5A e PoraPLOT U numa configuração de inversão usando uma válvula de orifício de entrada Valco 6 (Valco A4C6UWP) conectando-as ao TCD. Conecta-se a Pora BOND Q ao FID. Esta configuração aproveita uma injeção simultânea sobre ambos os conjuntos
20 de colunas para permitir a quantificação de 30 componentes diferentes incluindo hidrocarbonetos e gases inertes.

Usa-se um sistema de amostragem aquecida de drenagem e bloqueio para liberar uma única amostra de fase de vapor
25 da saída do reator para o GC. Usa-se uma válvula de 6 orifícios de entrada de multiposições Valco para transportar uma corrente selecionada de uma linha para o GC.

Calibra-se o GC usando uma calibração de padrão externo.
30 A calibração de padrão externo determina um fator de resposta (RF) para cada componente individual analisando ou um padrão gasoso homologado ou uma mistura gasosa criada injetando cada componente líquido num saco de 3 litros de TEDLARTM e diluindo quantitativamente o
35 componente com nitrogênio. Calcula-se um RF para cada componente dividindo a concentração do componente (ou no padrão gasoso homologado ou na mistura gasosa, seja qual

for apropriada) por sua área de pico de GC correspondente para cada componente no padrão. Determina-se a composição de corrente de reator multiplicando a área de pico para cada componente de corrente de amostra medido por seu RF calculado correspondente. Um limite típico de detecção (LOD) para cada componente medido usando FID é de 6 partes por milhão de partes em volume (ppm(v)) e um limite típico de quantificação (LOQ) para cada componente é de 20 ppm(v). A precisão relativa do método de GC é de +/-2% para cada componente.

Os exemplos seguintes ilustram, mas não limitam, a presente invenção. Todas as partes e porcentagens baseiam-se em peso, são se declarado ao contrário. Todas as temperaturas estão em °C. Os Exemplos (Ex) da presente invenção são designados por números arábicos e os Exemplos Comparativos (Ex Comp) são designadas por letras do alfabeto maiúsculas. Salvo se aqui declarado ao contrário, "temperatura ambiente" e "temperatura do ar ambiente" são nominalmente de 25°C.

Ex 1

Usa-se como uma câmara reatora uma tubulação de aço inoxidável que tem um comprimento de 35,6 cm (14 polegadas), um diâmetro externo (O.D.) de um quarto de polegada e uma espessura de parede de 0,89 mm (0,035").

Pelotas trituradas (cilindros tendo um diâmetro de 0,3 cm (1/8") e um comprimento de 0,5 cm (3/16")) de um catalisador de dissulfeto de cobalto e molibdênio modificado com potássio combinado com um aglomerante de argila (66% em peso de CoMo_2S_x (x pode variar entre 4 e 6, com um valor médio sendo 5) em pó, 20% em peso de argila de bentonita L (Southern Clay Products), 10% em peso de carbonato de potássio (K_2CO_3) e 4% em peso de um lubrificante (um óleo de grau alimentício hidrogenado, pulverizado, por exemplo STEREOTEXTM NF, ABITEC Corporation), em cada caso baseado no peso de pelota) preparadas e fornecidas por Sud Chemie em partículas tendo uma faixa de tamanho de 20 mesh (mesh US

- equivalente à abertura de tela de 850 micrometros (μm) a 40 mesh (mesh US equivalente à abertura de tela de 425 μm). Na câmara reatora, colocam-se seis mililitros (mL) de pelotas trituradas e uma quantidade de lascas de quartzo inerte tendo uma faixa de tamanho de 20 mesh (mesh US equivalente à abertura de tela de 850 micrometros (μm) a 40 mesh (mesh US equivalente à abertura de tela de 425 μm) suficientes para encher a câmara.
- Introduz-se uma corrente de alimentação combinada na câmara reatora usando etapas seqüenciais como se segue. Primeiro, mistura-se sulfeto de hidrogênio (H_2S) em H_2 numa quantidade de 2500 partes em volume de H_2S por milhões de partes em volume de H_2 . Usando-se um controlador de fluxo de massa, alimenta-se a mistura gasosa e um segundo gás numa razão volumétrica de 0,4:20 na câmara reatora. O segundo gás contém 47,5 por cento em volume (% em volume) de H_2 , 47,5% em volume de CO e 5% em volume de N_2 .
- Usa-se areia fluidizada para aquecer a câmara reatora e seus conteúdos em temperaturas mostradas na Tabela 1. Quando se adiciona MeOH na câmara reatora, usa-se uma bomba de seringa de líquido para alimentar MeOH num vaporizador onde ele se mistura com a corrente de alimentação combinada antes da corrente de alimentação combinada entrar na câmara reatora. Ajusta-se a taxa de alimentação de MeOH para o reator a fim de que ela combine com o conteúdo de MeOH de efluente de reator para simular condições operacionais de estado estacionário (isto é, nenhuma produção de MeOH líquido).
- Determina-se a composição de reator de produto de fase de vapor via análise por GC acima detalhada. O conteúdo de EtOH de produto (% em peso) é igual a 100 vezes o quociente de peso de etanol no produto dividido pelo peso total de álcool no produto.
- A Tabela 1 abaixo resume as condições de processo e vários parâmetros de produto para o Caso A (nenhuma

alimentação de MeOH) e para o Caso B (alimentação de MeOH numa taxa de 128,1 kg/h/m³ (8 libra/pé³/hora). O Caso B representa a presente invenção.

Determina-se a conversão de CO por uma fórmula na qual a
5 conversão de CO= um quociente de um numerador que é a diferença entre o conteúdo de CO na alimentação para o reator de MAS 30 e o conteúdo de CO no produto bruto que sai do reator de MAS 30 e um denominador que é o conteúdo de CO na alimentação para o reator de MAS 30. A análise
10 por GC provê tais conteúdos.

A seletividade de hidrocarboneto (HC)= 100 vezes um quociente determinado dividindo (a) mols de carbono contidos em metano e etano no gás usado para preparar uma mistura de CO e H₂ por (b) uma diferença determinada
15 subtraindo mols de CO₂ nos gases produtos de mols de Co convertidos em gases produtos.

Determina-se a seletividade de álcool (por exemplo EtOH ou PrOH) usando a fórmula para seletividade de HC, mas substituindo mols de carbono contidos em EtOH produto ou
20 PrOH produto, qualquer que seja apropriado, para (a). determina-se a seletividade de MeOH da mesma maneira onde não se adiciona ao processo nenhum MeOH. Com um balanço de alimentação de MeOH para igualar a produção de MeOH, MeOH puro é igual a zero e a seletividade de MeOH não
25 necessita ser determinada.

Para o processo da presente invenção ilustrado esquematicamente na Figura 1 e explicado detalhadamente acima, o carbono contido, por exemplo, no gás natural que não produz os produtos desejados tais como EtOH e PrOH
30 numa primeira passagem através do reator de MAS 30 pode fazê-lo então quando ele reentrar no reato de MAS 30 ou diretamente, por exemplo tanto da terceira unidade de separação 60 como da unidade de separação e absorção de CO₂ 70, ou indiretamente via gerador de gás de síntese 20
35 quando os conteúdos, por exemplo das linhas 64, 65 e 67 da terceira unidade de separação 60 fluírem no gerador de gás de síntese 20. Como tal carbono tem mais que uma

chance de resultar num produto desejado, um fator denominado "utilização de carbono". algumas vezes referido alternativamente como "eficiência de carbono", provê uma medida da eficácia do processo da presente invenção. A utilização de carbono (UC) é igual ao quociente de um numerador que é a soma de mols de carbono no produto EtOH mais mols de carbono no produto PrOH e um denominador que é igual ao número de mols de carbono na carga de materiais contendo carbono que entra no gerador de gás de síntese 20 (por exemplo mols de carbono no gás natural que entra no gerador de gás de síntese 20 através da linha 11). Em outras palavras, é uma medida de quanto do carbono que se alimenta no gerador de gás de síntese 20 resulta em produtos desejados, neste caso EtOH e PrOH. Pode-se mudar facilmente o numerador para adicionar outros oxigenados tal como BuOH se tais outros oxigenados caírem na classe de produtos desejados.

Num experimento de uma só passagem, tal como aquele ilustrado na Tabela 1 abaixo, o quociente rotulado como "utilização de carbono" é re-rotulado como "seletividade de hidrocarboneto" ou "seletividade de HC". Uma vez que o carbono que entra no gerador de gás de síntese num experimento de uma só passagem tem somente uma oportunidade de produzir um produto desejado tais como EtOH e PrOH, técnicos treinados compreendem rapidamente que a seletividade de HC para uma carga de gás natural é necessariamente menor que a utilização de carbono para a mesma carga de gás natural como fatores de utilização de carbono em múltiplas oportunidades de conversão de carbono.

As abreviações usadas na Tabela 1 e seus significados associados incluem:

Temp = temperatura

PSIA = libra por polegada quadrada absoluta

MPa = megapascal

SCCM = centímetro cúbico padrão por minuto

GHSV = velocidade espacial horária de gás

Tabela 1

Parâmetro	Caso A	Caso B
Temp (°C)	319,8	320,0
Pressão (psia/MPa)	2998,2/20,7	2923,4/20,2
Fluxo (sccm)	200,9	301,2
GHSV (h^{-1})	3009	3012
Conversão de CO (%)	41,1	53,7
Seletividade de HC	16,3	24
Produtividade de MeOH ($\text{lb/pé}^3/\text{h}$)	8,2	0
Produtividade de EtOH ($\text{lb/pé}^3/\text{h}$)	11,7	15,7
Produtividade de PrOH ($\text{lb/pé}^3/\text{h}$)	2,2	2,4
Conteúdo de etanol produto (% em peso)	51,6	58,7

Os dados apresentados na Tabela 1 demonstram que é possível atingir um estado com nenhuma produção de MeOH puro. Os dados demonstram também que a adição de MeOH
 5 melhora o rendimento de EtOH produto. Entretanto, de importância igual se não maior, os dados na Tabela 1 provêm uma base para simular o processo da presente invenção como explicado abaixo.

Usam-se os dados da Tabela 1 para construir uma simulação
 10 em ASPENPLUS™, versão 12.1 para um processo que produz álcoois superiores ao MeOH e inclui o uso de MeOH para remover uma porção do CO₂ contido no efluente de um reator de MAS bem como a reciclagem de MeOH tanto para o reator de gás de síntese (nominalmente bloco 20 na Figura
 15 1) como para um reator de MAS (nominalmente bloco 30 na Figura 1). Acredita-se que um técnico treinado pode facilmente reproduzir a simulação usando o mesmo software e um computador pessoal. Resultados semelhantes podem ser obtidos com outro software de simulação de fluxograma de
 20 processo.

As Tabelas 2A até 2C resumem dados de simulação de ASPEN para o processo ilustrado na Figura 1. Cada uma das colunas comandada por um número, por exemplo 11, se refere a uma linha na Figura 1. Por exemplo, os dados
 25 abaixo de 11 mostram a composição da fonte de gás natural e os dados abaixo de 13 mostram a composição da fonte de oxigênio. A Tabela 3 contém taxa de fluxo, em kg/h

(quilograma por hora), temperatura em °C, e pressão em MPa para correntes presentes em cada uma das linhas mostradas na Tabela 1.

O processo ilustrado na Figura 1 provê purgar uma porção de CO₂ e gases inertes do processo. Por outro lado, a eliminação da purga de CO₂ e gases inertes, leva à acumulação de tais gases com conseqüente diminuição na capacidade, por exemplo, do reator de MAS 30. Um desafio adicional que segue de falha em purgar CO₂ e gases inertes é uma incapacidade de atingir operações de estado estacionário.

Tabela 2A

Linha nº/ componente (fração molar)	11	13	23	25	31	41,43, 44	42
N ₂	5,12E-03	0,00E+00	0,00E+00	1,16E-02	1,51E-02	1,69E-02	7,90E-04
O ₂	0,00E+00	9,95E-01	0,00E+00	1,17E-14	1,52E-14	1,71E-14	1,23E-15
Ar	0,00E+00	5,00E-03	0,00E+00	7,11E-03	9,28E-03	1,04E-02	7,80E-04
H ₂ O	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,57E-03	7,02E-03	4,74E-04	5,76E-02
H ₂	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,35E-01	2,90E-01	3,26E-01	1,07E-02
CO	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,96E-01	2,40E-01	2,69E-01	1,48E-02
CO ₂	1,13E-02	0,00E+00	0,00E+00	4,35E-02	1,61E-01	1,72E-01	7,23E-02
CH ₄	8,16E-01	0,00E+00	0,00E+00	1,04E-01	1,71E-01	1,90E-01	2,36E-02
C ₂ H ₆	7,78E-02	0,00E+00	0,00E+00	5,07E-04	1,90E-03	2,06E-03	6,49E-04
C ₃ H ₈	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,47E-05	2,82E-04	2,98E-04	1,58E-04
1,5- hexadieno	2,86E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
n-butano	2,77E-02	0,00E+00	0,00E+00	1,85E-07	1,98E-05	1,98E-05	1,97E-05
n-pentano	3,38E-02	0,00E+00	0,00E+00	7,55E-06	2,41E-04	2,28E-04	3,37E-04
n-hexano	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,86E-06	9,18E-06	7,46E-06	2,25E-05
Formaldeído	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,19E-06	6,77E-06	2,75E-08	5,89E-05
Acetaldeído	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,88E-06	3,72E-05	8,92E-05	2,55E-03
Propanal	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,22E-06	1,14E-04	2,12E-05	8,28E-04
Dimetil éter	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,28E-07	3,57E-05	2,78E-05	9,66E-05
MeOH	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,43E-04	4,09E-02	4,93E-03	3,19E-01
EtOH	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,11E-06	4,77E-02	3,67E-03	3,88E-01
PrOH	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,46E-06	7,06E-03	3,03E-04	5,93E-02
Isopropanol	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,14E-08	1,68E-04	1,04E-05	1,38E-03
n-butanol	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,49E-08	7,52E-04	1,48E-05	6,45E-03
Isobutanol	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,32E-08	2,21E-04	6,72E-06	1,88E-03
1-pentanol	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,86E-10	1,39E-06	1,68E-06	1,20E-03
Ácido fórmico	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,04E-06	1,36E-06	8,51E-08	1,12E-05
Ác propiónico	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,66E-14	1,00E-13	6,22E-16	8,68E-13
Acetona	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,81E-06	9,04E-05	2,44E-05	6,00E-04
Metil etil cetona	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,52E-07	3,01E-05	5,37E-06	2,21E-04

Formato de metila	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,76E-06	1,42E-04	8,71E-05	5,70E-04
Acetato de metila	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,25E-05	1,59E-03	5,06E-04	1,00E-02
Acetato de etila	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,96E-05	2,26E-03	5,45E-04	1,55E-02
Propionato de metila	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,53E-05	6,77E-04	1,59E-04	4,67E-03
Propionato de etila	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,65E-05	4,35E-04	1,18E-04	2,88E-03
Acetato de propila	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,38E-06	2,30E-04	3,75E-05	1,72E-03
Butirato de metila	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,25E-06	5,27E-05	1,08E-05	3,77E-04
H ₂ S	1,32E-05	0,00E+00	0,00E+00	2,19E-05	5,73E-07	5,51E-07	7,42E-07
Metil mercaptana	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,00E-08	1,08E-06	7,58E-07	3,54E-06
Sulfeto de dimetila	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,63E-06	5,30E-05	2,37E-04	2,81E-04

Tabela 2B

Linha nº/ componente (fração molar)	51	53	63	64-68	69	71	72
N ₂	7,37E-03	7,90E-04	4,65E-03	5,85E-10	5,85E-35	1,80E-06	2,08E-02
O ₂	1,00E-14	1,23E-15	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,03E-14
Ar	6,35E-03	7,80E-04	5,05E-03	2,69E-09	2,11E-35	3,38E-06	1,24E-02
H ₂ O	1,60E-02	5,75E-02	4,92E-04	1,50E-03	1,12E-01	2,57E-02	7,67E-06
H ₂	1,14E-01	1,07E-02	5,63E-02	1,36E-09	2,88E-35	1,22E-05	4,08E-01
CO	1,29E-01	1,48E-02	9,20E-02	2,52E-08	6,47E-35	5,15E-05	3,26E-01
CO ₂	3,08E-01	7,24E-02	6,32E-01	2,03E-04	1,23E-35	1,95E-02	2,58E-02
CH ₄	1,65E-01	2,36E-02	1,66E-01	4,82E-07	7,23E-35	3,58E-04	2,04E-01
C ₂ H ₆	2,78E-03	6,49E-04	5,60E-03	1,76E-06	2,05E-35	1,29E-04	1,03E-03
C ₃ H ₈	4,37E-04	1,58E-04	1,47E-03	8,18E-06	5,80E-35	5,23E-05	7,05E-05
1,5-hexadieno	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
n-butano	4,60E-05	1,97E-05	1,85E-04	3,23E-06	1,02E-35	1,23E-05	3,76E-07
n-pentano	4,77E-04	3,37E-04	2,25E-03	3,31E-04	1,60E-35	4,00E-04	1,53E-05
n-hexano	1,52E-05	2,25E-05	4,46E-05	4,55E-05	2,46E-27	2,63E-05	3,77E-06
Formaldeído	3,91E-06	5,89E-05	3,11E-10	1,71E-20	1,11E-04	1,47E-06	1,16E-11
Acetaldeído	1,04E-03	2,55E-03	5,86E-04	6,53E-03	7,92E-14	4,26E-03	1,19E-05
Propanal	2,78E-04	8,28E-04	5,21E-05	2,37E-03	1,92E-09	2,11E-03	4,51E-06
Dimetil éter	1,26E-04	9,66E-05	6,47E-04	7,93E-05	6,03E-35	5,83E-05	1,27E-06
MeOH	1,12E-01	3,19E-01	1,51E-02	8,52E-01	7,05E-03	6,39E-01	6,96E-04
EtOH	1,09E-01	3,88E-01	4,17E-03	4,10E-02	7,42E-01	2,14E-01	1,14E-04
PrOH	1,13E-02	5,93E-02	6,51E-05	1,20E-06	1,15E-01	1,61E-02	2,97E-06
Isopropanol	3,54E-04	1,38E-03	7,28E-06	1,32E-05	2,71E-03	5,59E-04	1,25E-07
n-butanol	8,49E-04	6,45E-03	6,07E-07	9,93E-12	1,23E-02	7,89E-04	3,02E-08
Isobutanol	2,89E-04	1,88E-03	5,73E-07	5,36E-10	3,61E-03	3,57E-04	2,68E-08
1-pentanol	1,08E-04	1,20E-03	1,28E-08	7,95E-16	2,28E-03	8,96E-05	1,39E-09
Ácido fórmico	1,84E-06	1,12E-05	1,22E-08	7,63E-10	2,21E-05	4,42E-06	2,03E-09
Ác propiônico	4,35E-14	8,68E-13	8,28E-19	1,27E-28	1,63E-12	0,00E+00	0,00E+00
Acetona	2,39E-04	6,00E-04	1,22E-04	1,55E-03	2,37E-13	1,05E-03	3,67E-06

Metil etil cetona	6,50E-05	2,21E-04	7,78E-06	6,36E-04	4,58E-07	5,71E-04	1,12E-06
Formato de metila	5,08E-04	5,70E-04	2,11E-03	9,53E-04	9,66E-33	7,18E-04	5,42E-06
Acetato de metila	4,42E-03	1,00E-02	3,82E-03	2,44E-02	7,62E-15	1,40E-02	6,61E-05
Acetato de etila	5,24E-03	1,55E-02	1,3W-3	4,33E-02	2,70E-02	3,61E-02	1,01E-04
Propionato de metila	1,53E-03	4,67E-03	3,20E-04	1,34E-02	7,26E-09	1,22E-02	5,14E-05
Propionato de etila	8,36E-04	2,88E-03	1,27E-04	8,51E-03	6,71E-08	8,16E-03	5,39E-05
Acetato de propila	3,50E-04	1,72E-03	1,19E-05	9,39E-04	2,96E-03	2,22E-03	6,87E-06
Butirato de metila	9,13E-05	3,77E-04	6,60E-06	1,06E-03	3,08E-05	9,82E-04	4,56E-06
H ₂ S	1,59E-06	7,42E-07	6,89E-06	1,10E-07	1,02E-35	3,12E-07	1,47E-08
Metil mercaptana	3,57E-06	3,54E-06	1,71E-05	4,56E-06	8,92E-35	2,73E-06	5,89E-06
Sulfeto de dimetila	1347E-04	2,81E-04	2,98E-04	6,08E-04	2,89E-20	2,67E-04	3,31E-06

Tabela 2C

Linha nº/componente (fração molar)	73	74	91	92
N ₂	7,46E-03	8,98E-04	0,00E+00	2,29E-10
O ₂	1,13E-14	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Ar	6,86E-03	1,13E-03	0,00E+00	1,05E-09
H ₂ O	3,26E-05	5,45E-05	1,14E-01	5,88E-04
H ₂	1,05E-01	9,64E-03	0,00E+00	5,32E-10
CO	1,54E-01	2,13E-02	0,00E+00	9,86E-09
CO ₂	4,82E-01	8,54E-01	0,00E+00	7,95E-05
CH ₄	2,33E-01	6,98E-02	0,00E+00	1,89E-07
C ₂ H ₆	4,97E-03	6,23E-03	0,00E+00	6,89E-07
C ₃ H ₈	6,25E-04	1,55E-03	0,00E+00	3,20E-06
1,5-hexadieno	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
n-butano	1,45E-07	1,64E-04	0,00E+00	1,27E-06
n-pentano	1,18E-04	1,88E-03	0,00E+00	1,29E-04
n-hexano	7,38E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,78E-05
Formaldeído	1,15E-10	8,93E-12	5,92E-06	6,02E-03
Acetaldeído	5,14E-05	6,44E-04	8,01E-14	2,56E-03
Propanal	1,58E-05	3,93E-05	1,94E-09	9,27E-04
Dimetil éter	1,38E-05	2,74E-04	0,00E+00	3,10E-05
MeOH	2,24E-03	1,94E-02	7,13E-03	3,34E-01
EtOH	3,40E-04	6,62E-04	7,50E-01	1,64E-02
PrOH	8,38E-06	2,86E-06	1,16E-01	3,29E-02
Isopropanol	4,99E-07	5,98E-07	2,74E-03	1,29E-05
n-butanol	1,01E-07	1,19E-08	4,87E-03	4,28E-01
Isobutanol	9,12E-08	1,63E-08	3,17E-03	2,72E-02
1-pentanol	4,09E-09	1,25E-10	2,85E-04	1,14E-01
Ácido fórmico	6,64E-09	5,99E-10	2,22E-05	4,81E-06
Ác propiônico	0,00E+00	0,00E+00	7,56E-14	8,91E-11
Acetona	1,20E-05	1,67E-04	2,39E-13	6,07E-04
Metil etil cetona	3,34E-06	7,97E-06	4,63E-07	2,49E-04
Formato de metila	2,61E-05	8,63E-04	0,00E+00	3,73E-04
Acetato de metila	2,38E-04	4,12E-03	7,70E-15	9,57E-03
Acetato de etila	2,84E-04	2,33E-03	2,73E-08	1,70E-02

Propionato de metila	1,29E-04	3,16E-04	7,34E-09	5,26E-03
Propionato de etila	9,42E-05	1,15E-04	6,79E-08	3,33E-03
Acetato de propila	1,32E-05	1,72E-06	2,99E-03	3,76E-04
Butirato de metila	8,10E-06	3,48E-06	3,11E-05	4,14E-04
H ₂ S	7,66E-07	4,40E-06	0,00E+00	4,32E-08
Metil mercaptana	3,84E-07	7,33E-06	0,00E+00	1,79E-06
Sulfeto de dimetila	1,15E-05	2,12E-04	0,00E+00	2,38E-04

Tabela 3

Linha n°	Taxa de fluxo (kg/h)	Temperatura (°C)	Pressão (bar/MPa)
11	260000	40	70/7
13	346531	120	70/7
23	0	30	230/23
25	1716051	128	215/21,5
31	1836051	50	124/12,4
41	1456577	50	124/12,4
42	379481	50	124/12,4
43	1376576	50	124/12,4
44	80000	50	124/12,4
51	13693	158	75/7,5
53	379472	50	124/12,4
63	250	40	16/1,6
64	162722	72	2/0,2
65	132722	73	25/2,5
66	30000	40	25/2,5
67	11450	76	75/7,5
68	120000	73	25/2,5
69	221977	96	6/0,6
71	50350	151	25/2,5
72	808074	45	120/12
73	239105	1	16/1,6
74	340266	123	70/7
91	218026	40	5/0,5
92	5223	40	6/0,6

Ex Comp A

Os dados de simulação de ASPEN apresentados nas Tabelas 2A até 2C e 3 acima consideram dividir uma corrente tendo a composição para alinha 41 em duas porções, uma dirigida para o gerador de gás de síntese 20 via linha 44 e uma dirigida para a unidade de separação e absorção de CO₂ 70 via linha 43.

Se for enviada toda a composição na linha 41 para a unidade de separação e absorção de CO₂ 70 e eliminar-se o envio de qualquer porção para o gerador de gás de síntese

20, acredita-se que a segunda corrente de reciclagem de
leves que sai da unidade de separação e absorção de CO_2
70 via linha 72 conterà um conteúdo aumentado de
hidrocarbonetos leves (por exemplo CH_4 e C_2H_6) em relação
5 àquele mostrado na Tabela 2B. Acredita-se também que isto
conduz, por sua vez, a um incremento de tais
hidrocarbonetos leves em correntes de alimentação e
correntes de reciclagem que entram no reator de MAS 30,
deslocando dessa maneira componentes de gás de síntese
10 (CO e H_2) e reduzindo efetivamente a produção de álcoois
misturados desejados.

Um meio de agir contra o incremento de hidrocarbonetos
leves nas correntes que entram no reator de MAS 30, é
purgar, ventilar ou dirigir de outra maneira uma porção
15 de conteúdos na linha 44 para fora do processo
representado esquematicamente na Figura 1 antes deles
atingirem o reator de gás de síntese 20. Acredita-se que
purgando 6,2% dos conteúdos da linha 21 em vez de enviar
todos os conteúdos da linha 44 para o reator de gás de
20 síntese 20 reduz a utilização de carbono de 55% a 49%.
Uma utilização de carbono reduzida traduz-se num aumento
do custo de produção de álcoois misturados baseado na
perda de valores de carbono contidos numa dada alíquota
de gás de síntese.

25 Ex 2

Como uma câmara reatora, usa-se uma tubulação de aço
inoxidável de 25,4 cm de comprimento que tem O.D. de 2,5
cm e espessura de parede de 0,89 mm que é equipada com um
transdutor de pressão de entrada numa extremidade e um
30 transdutor de pressão de saída na outra extremidade.
Enche-se o tubo com 20 g do mesmo catalisador do Ex 1 e
lascas suficientes de quartzo inerte para ocupar o volume
não preenchido pelo catalisador. Usa-se H_2 para
pressurizar o interior do tubo até uma pressão de 3,27
35 MPa (478 psig). Na extremidade da tubulação equipada com
o transdutor de pressão de entrada, alimenta-se H_2 numa
taxa de aproximadamente $386 \text{ cm}^3/\text{min}$ através de um

- primeiro controlador de fluxo de massa Brooks 5850E e CO numa taxa de aproximadamente 425 cm³/min através de um segundo controlador de fluxo de massa Brooks 5850E. Além disso, alimenta-se acetato de metila (MeAc) na mesma
- 5 extremidade numa taxa de 0,2 mL por minuto usando uma bomba Gilson 307 equipada com um cabeçote 5SC. Aquece-se a câmara reatora e seus conteúdos com seis aquecedores de faixa (Watlow) de diâmetro interno de 2,5 cm separados entre si.
- 10 A análise por GC dos produtos de reação da câmara reatora mostra que estão presentes MeOH, EtOH, MeAc, e EtAc (acetato de etila).
- Calcula-se a porcentagem de conversão de MeAc multiplicando 100 vezes o quociente de um numerador que é
- 15 a soma de duas vezes o número de mols de EtAc produto mais mols de EtOH produto e um denominador que é a soma de mols de MeAc mais duas vezes mols de EtAc produto mais mols de EtOH produto. Quando aqui usado, por exemplo na modificação de EtAc, "produto" refere-se ao EtAc contido
- 20 numa corrente de produto bruto de um reator tal como o reator de MAS 30.
- A Tabela 4 abaixo mostra conteúdo de produto em termos de % em peso de MeOH, % em peso de EtOH, % em peso de MeAc e % em peso de EtAc juntamente com conversão e temperatura
- 25 de reação em °C.

Tabela 4

Temperatura (°C) / Conteúdo de produto e conversão	MeOH (%) (% peso)	EtOH (%) (% peso)	MeAc (%) (% peso)	EtAc (%) (% peso)	Conversão (%)
220	2,2	7,8	88,3	1,7	14,8
240	5,7	20,0	71,7	2,6	33,8
260	14,4	44,3	40,8	0,5	63,9
280	22,3	54,9	22,8	0	79,5
300	27,4	61,8	10,8	0	90,2
320	24,4	72,8	2,8	0	97,7

Ex 3

- Reproduz-se o Ex 2, mas reduz-se a pressão para 3,1 MPa (450 psig), alimenta-se EtAc em vez de MeAc e muda-se a
- 30 taxa de alimentação de EtAc de 0,2 mL/minuto para uma

velocidade espacial horária (LHSV) de 0,6, o que é suficiente para prover uma razão molar de H_2 para EtAc de 5,68.

Conversão de EtAc (%) = $100 \times (0,5 \text{ vez mols de EtOH}) / (\text{mols de EtAc na alimentação mais } 0,5 \text{ vez mols de EtOH})$, onde mols de EtOH representam mols de EtOH no produto do reator.

Os números de conversão de EtAc e temperaturas associadas são: 200°C = 0%; 240°C = 7%; 260°C = 35%; 280°C = 65%; 300°C = 81%; e 320°C = 92%.

O Ex 3 mostra que EtAc é menos reativo que MeAc. Não obstante, tanto MeAc como EtAc produzem conversões relativamente elevadas em produtos desejados em temperaturas de conversão de pelo menos 300°C.

Ex 4

Reproduz-se o Ex 3, mas substituiu-se EtAc por PrAc (acetato de propila) para prover uma razão molar de H_2 para PrAc de 10,3, aumenta-se a pressão para 3,4 MPa (500 psig), eliminam-se as séries a 200°C e 240°C e muda-se a fórmula para calcular conversão para 100 vezes mols de propanol (PrOH) no produto dividido pela soma de mols de PrAc (alimentação) mais mols de PrOH (produto).

Os números de conversão de PrAc e temperaturas associadas são: 260°C = 32,8%; 280°C = 61,5%; 300°C = 82,3%; e 320°C = 91,9%.

Os dados nos Ex 2 a 4 mostram que mesmo em pressões relativamente baixas tais como 3,4 MPa (500 psig) ou menores, a conversão de acetato de alquila inferior (MeAc, EtAc e PrAc) nos álcoois correspondentes ultrapassa 80% em temperaturas tão baixas quanto 300°C. As Tabelas 2A até 2C mostram projeções de simulação com ASPEN de conteúdos de acetato de alquila inferior em várias linhas. Tais dados e projeções mostram também que a reciclagem de acetatos de alquilas inferiores parece melhorar a economia do processo aumentando a utilização de carbono em relação àquela inerente na práticas anteriores que promovem a eliminação de tais acetatos de

alquilas inferiores. Como se acredita que a separação de acetatos de alquila inferiores de MeOH apresenta desafios técnicos consideráveis e incorre em custo considerável, uma capacidade para reciclar acetatos de alquila inferiores junto com MeOH e simultaneamente aumentar a utilização de carbono parece se economicamente atraente.

Ex Comp B

Os dados de simulação por ASPEN apresentados nas Tabelas 2A até 2C e 3 acima consideram usar uma porção de uma fração de etanol/leves para facilitar a remoção de pelo menos uma porção de CO₂ e gases inertes do processo ilustrado na Figura 1. Tal remoção ocorre na unidade de separação e absorção de CO₂ 70.

Se toda a fração de etanol/leves retornar para o gerador de gás de síntese 20 eliminando a linha 66 escolhe-se ainda manter pelo menos algum nível de eliminação de CO₂, determinadas tecnologias alternativas estão disponíveis, mas a um custo. Técnicos treinados compreendem que o processo RECTISOL™ divulgado acima requer o uso de MeOH puro. Isto implica aumento de custos de capital consistentes com a aparelhagem e processos usados para purificar MeOH. Técnicos treinados compreendem também que se pode usar um solvente conhecido como SELEXOL™ (um éter dimetílico de poli(glicol etilênico)) desde que também se aceite efetivamente impedido de retornar uma corrente de reciclagem de produtos pesados para a terceira unidade de separação 60 via linha 71 por causa da contaminação pelo solvente. Perdendo a capacidade de retornar a corrente de reciclagem de produtos pesados neste ou num modo semelhante, diminui-se efetivamente a recuperação de álcoois misturados desejados.

Ex Comp C

Como uma variação adicional do Ex Comp B, pode-se eliminar o uso da unidade de separação e absorção de CO₂ inteiramente em favor de dividir conteúdos da corrente na linha 41 em três frações. As três frações são: (a) uma primeira fração que é reciclada para o gerador de gás de

síntese 20; (b) uma segunda fração que é reciclada para o reator de MAS 30; e (c) uma terceira fração que é ventilada, purgada do processo ilustrado na Figura 1 ou enviada para outro processo fora daquele ilustrado na

5 Figura 1 para processamento adicional. A segunda fração é limitada por um limite superior imposto pela concentração de CO_2 numa reação para converter gás de síntese numa corrente de produto bruto no reator de MAS 30. A primeira fração é limitada pela seleção de uma composição de gás

10 de síntese desejada (razão de H_2 para CO). Com estas limitações sobre a primeira e segunda frações, a terceira fração pode bem constituir uma fração considerável. A simulação por ASPEN de tal arranjo produz uma utilização de carbono de 44% oposta a 55% usando o processo completo

15 ilustrado na Figura 1 e exemplificado no Ex 1.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir seletivamente álcool misturado, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas: (A) gerar um estoque de abastecimento de gás de síntese, o dito estoque de abastecimento compreendendo monóxido de carbono e hidrogênio; (B) contatar o estoque de abastecimento de gás de síntese com um catalisador de síntese de álcoois misturados em condições suficientes para produzir uma corrente de produtos brutos; (C) efetuar a separação da corrente de produtos brutos em pelo menos uma primeira corrente de produtos leves e uma corrente de produtos pesados; (D) opcionalmente, reciclar uma porção da primeira corrente de produtos leves para a etapa (A) ou para um precursor da etapa (A) onde a dita corrente de reciclagem combina-se respectivamente com o gás de síntese ou com um precursor do gás de síntese; (E) separar a corrente de produtos pesados em pelo menos duas frações, uma fração de etanol/leves e uma fração de etanol/pesados; (F) formar uma corrente combinada colocando pelo menos uma porção da primeira corrente de produtos leves em contato operativo com pelo menos uma porção da fração de etanol/leves através do qual a fração de etanol/leves funciona como um meio de absorção para efetuar a absorção de pelo menos uma porção de dióxido de carbono e gases inertes contidos na dita primeira corrente de produtos leves; (G) opcionalmente, reciclar pelo menos uma porção da fração de etanol/leves para pelo menos uma dentre a etapa (A), etapa (B) ou um precursor da etapa (A), onde a dita corrente de reciclagem combina-se com o gás de síntese se ela for para a etapa (A) ou etapa (B), ou com um precursor de gás de síntese se ela for para um precursor da etapa (A); (H) separar a corrente combinada numa segunda corrente de produtos leves, uma corrente de reciclagem de produtos pesados, uma corrente de reciclagem rica em dióxido de carbono, e uma fração de gás de purga, a fração de gás de purga compreendendo pelo menos uma porção de dióxido de carbono

e gases inertes contidos na corrente combinada; (I) opcionalmente, reciclar a segunda corrente de produtos leves para a etapa (B), onde a dita segunda corrente de produtos leves combina-se com o estoque de abastecimento de gás de síntese; (J) reciclar a corrente de reciclagem de produtos pesados para a etapa (E); (K) opcionalmente, reciclar a corrente de reciclagem rica em dióxido de carbono para a etapa (A) ou para um precursor da etapa (A) onde a dita corrente de reciclagem combina-se, respectivamente, com gás de síntese ou um precursor de gás de síntese; e (L) remover a fração de gás de purga do processo para pelo menos um dentre: ventilar para a atmosfera, usar como gás combustível ou usar num processo separado.

2. Processo para produzir seletivamente álcool misturado, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas: (A) gerar um estoque de abastecimento de gás de síntese, o dito estoque de abastecimento compreendendo monóxido de carbono e hidrogênio; (B) contatar o estoque de abastecimento de gás de síntese com um catalisador de síntese de álcoois misturados em condições suficientes para produzir uma corrente de produtos brutos; (C) efetuar a separação da corrente de produtos brutos em pelo menos uma primeira corrente de produtos leves e uma corrente de produtos pesados; (D) dividir a primeira corrente de produtos leves numa primeira porção de produtos leves numa segunda porção de produtos leves; (E) reciclar a primeira porção de produtos leves para a etapa (A) ou para um precursor da etapa (A), onde a dita primeira porção de produtos leves combina-se, respectivamente, com gás de síntese ou um precursor de gás de síntese; (F) efetuar a separação da corrente de produtos pesados numa corrente de gases usados e uma corrente de produtos pesados purificados; (G) reciclar a corrente de gases usados para a etapa (A) ou para um precursor da etapa (A) onde a dita corrente de gases usados combina-se, respectivamente, com gás de síntese ou

com um precursor de gás de síntese; (H) separar a corrente de produtos pesados purificados em pelo menos duas frações, uma fração de etanol/leves e uma fração de etanol/pesados; (I) reciclar pelo menos uma porção da
5 fração de etanol/leves para uma dentre a etapa (A), etapa (B) ou um precursor da etapa (A), onde a dita corrente de reciclagem combina-se com gás de síntese se ela for para a etapa (A) ou etapa (B), ou com um precursor de gás de síntese se ela for para um precursor da etapa (A); (J)
10 formar uma corrente combinada colocando a primeira porção de produtos leves em contato operativo com pelo menos uma porção da fração de leves/etanol por meio do qual a fração de leves/etanol funciona como um meio de absorção para efetuar a absorção de pelo menos uma porção de
15 dióxido de carbono e gases inertes contidos na dita primeira porção de produtos leves; (K) separar a corrente combinada numa segunda corrente de produtos leves, uma corrente de reciclagem de produtos pesados, uma corrente de reciclagem rica em dióxido de carbono, e uma fração de
20 gás de purga, a fração de gás de purga compreendendo pelo menos uma porção de dióxido de carbono e gases inertes contidos na corrente combinada; (L) reciclar a segunda corrente de produtos leves para a etapa (B), onde a dita segunda corrente de produtos leves combina-se com o
25 estoque de abastecimento de gás de síntese; (M) reciclar a corrente de reciclagem de produtos pesados para a etapa (H); (N) reciclar a corrente de reciclagem rica em dióxido de carbono para a etapa (A) ou para um precursor da etapa (A) onde a dita corrente de reciclagem combina-
30 se, respectivamente, com gás de síntese ou com um precursor do gás de síntese; e (O) remover a fração de gás de purga do processo para pelo menos dentre: ventilar para a atmosfera, usar como gás combustível ou usar num processo separado.

35 3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a primeira corrente de produtos leves compreender monóxido

de carbono não reagido, hidrogênio não reagido, dióxido de carbono, metano, etano e gases inertes (Ar e N₂).

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a corrente de produtos pesados compreender metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, ésteres, aldeídos, água, gás de síntese dissolvido, e hidrocarbonetos leves (CH₄, C₂H₆, e C₃H₈).

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a geração de gás de síntese na etapa (A) ocorrer via pelo menos um dentre: oxidação parcial de gás natural, reforma de vapor de gás natural ou reforma autotérmica de gás natural.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o estoque de abastecimento de gás de síntese combinar-se com uma fonte de enxofre antes de contatar com o catalisador de síntese se álcoois misturados na etapa (B).

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a geração de gás de síntese ocorrer por meio da gaseificação de carvão ou de outro material carbonáceo.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o catalisador de síntese de álcoois misturados ser um catalisador de sulfeto de molibdênio/cobalto.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda uma etapa (M), que segue a etapa (E) e compreende submeter a corrente de etanol/pesados a condições de desidratação, incluindo expor a um catalisador de desidratação, suficientes para converter pelo menos etanol em etileno e, opcionalmente, propanol em propileno e, opcionalmente, butanol em butileno.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 2,

caracterizado pelo fato de compreender ainda uma etapa (P) seguinte à etapa (H) e compreende submeter a corrente de etanol/pesados a condições de desidratação, incluindo expor a um catalisador de desidratação, suficientes para converter pelo menos etanol em etileno e, opcionalmente, propanol em propileno e, opcionalmente, butanol em butileno.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de compreender uma etapa seqüencial (N) seguinte à etapa M, a etapa (N) compreendendo submeter pelo menos uma olefina a condições de polimerização suficientes para formar um homopolímero de um único monômero olefínico, um copolímero de um único monômero olefínico e um segundo monômero que seja copolimerizável com o único monômero olefínico ou um interpolímero de um único monômero olefínico e pelo menos dois outros monômeros que sejam copolimerizáveis com o único monômero olefínico.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de compreender ainda uma etapa seqüencial (Q) seguinte à etapa (P), a etapa (Q) compreendendo submeter pelo menos uma olefina a condições de polimerização suficientes para formar um homopolímero de um único monômero olefínico, um copolímero de um único monômero olefínico e um segundo monômero que seja copolimerizável com o único monômero olefínico ou um interpolímero de um único monômero olefínico e pelo menos dois outros monômeros que sejam copolimerizáveis com o único monômero olefínico.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 ou 12, caracterizado pelo fato de o catalisador de desidratação ser alumina.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de a fração de etanol/pesados ser ainda subdividida, numa etapa (E'), numa primeira fração de álcoois produtos compreendendo etanol e propanol e numa segunda fração de álcoois produtos compreendendo

butanol, a etapa (E') ocorrendo subsequente à etapa (E), mas antes da etapa (M).

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de a etapa (M) ser modificada
5 para uma etapa (M') na qual cada uma da primeira fração de álcoois produtos e da segunda fração de álcoois produtos serem submetidas separadamente a condições de desidratação suficientes para converter pelo menos um de etanol e propanol na primeira fração de álcoois produtos,
10 respectivamente, em etileno e propileno, e pelo menos butanol na segunda fração de álcoois produtos em butileno.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de a fração de etanol/pesados ser
15 ainda subdividida, numa etapa (H'), numa primeira fração de álcoois produtos compreendendo etanol e propanol e numa segunda fração de álcoois produtos compreendendo butanol, a etapa (H') ocorrendo subsequente à etapa (H), mas antes da etapa (P).

20 17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de a etapa (P) ser modificada para uma etapa (P') na qual cada uma da primeira fração de álcoois produtos e da segunda fração de álcoois produtos serem submetidas separadamente a condições de
25 desidratação suficientes para converter pelo menos um de etanol e propanol na primeira fração de álcoois produtos, respectivamente, em etileno e propileno, e pelo menos butanol na segunda fração de álcoois produtos em butileno.

30 18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de uma terceira fração ser separada da corrente de produtos pesados na etapa (E), a terceira fração sendo uma fração de gás de LP.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de uma terceira fração ser
35 separada da corrente de produtos pesados purificados na etapa (H), a terceira fração sendo uma fração de gás de

LP.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda uma etapa (A'), a etapa (A') sendo intermediária entre as etapas (A) e (B) e compreendendo remover uma quantidade de água do gás de síntese para produzir uma corrente de gás de síntese com conteúdo de água reduzido para a etapa (B).

21. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de compreender ainda uma etapa (A') precedendo pelo menos uma das etapas (A) e (B) e compreendendo remover uma quantidade de água de pelo menos um de gás de síntese da etapa (A), a fração de etanol/leves da etapa (I), a primeira porção de produtos leves da etapa (E) ou a corrente de gás usado da etapa G, tal remoção de água provendo efetivamente uma corrente de gás de síntese com conteúdo de água reduzido para a etapa (B).

22. Processo para sintetizar um produto álcool misturado, caracterizado pelo fato de compreender: (A) converter gás de síntese numa corrente de produtos brutos compreendendo um produto de álcoois misturados, oxigenados e hidrocarbonetos outros que não álcoois de C_1 a C_5 , constituintes de gás de síntese não reagidos e dióxido de carbono, o produto de álcoois misturados tendo um conteúdo de etanol de pelo menos 25 por cento molar, baseado no total de mols de álcool presente no produto de álcoois misturados; (B) reciclar uma quantidade de pelo menos um de: dióxido de carbono, constituintes de gás de síntese não reagidos, metanol e outros oxigenados suficientes para prover uma utilização suficiente de pelo menos 1,50 vezes X, onde X representa a utilização de carbono usando somente a etapa (A).

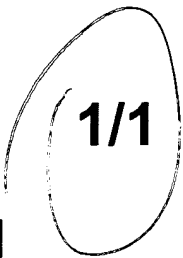


FIG. 1

RESUMO

"PROCESSO PARA PRODUZIR SELETIVAMENTE ÁLCOOL MISTURADO E
PROCESSO PARA SINTETIZAR UM PRODUTO ÁLCOOL MISTURADO".

A presente invenção provê um método para simplificar a
5 fabricação de álcool misturado ou de produtos oxigenados
misturados a partir de gás de síntese. Os álcoois
misturados ou produtos oxigenados misturados contêm
etanol e outros oxigenados com dois ou mais átomos de
10 carbono por molécula. O método inclui retirar uma porção
de dióxido de carbono e gases inertes contidos num
produto de reação de síntese de álcool misturado usando
uma corrente contendo metanol, tal como uma produzida
como parte do método, como um meio para absorver os ditos
15 dióxido de carbono e gases inertes e reciclar produtos
leves e produtos pesados para um ou mais de geração de
gás de síntese, síntese de álcoois misturados e separação
de produtos oxigenados misturados ou álcoois misturados
desejados de outros componentes de uma corrente de
20 síntese de álcoois misturados. A presente invenção provê
também processo a jusante de produto de oxigenados
misturados ou álcoois misturados submetendo o produto a
uma etapa de desidratação a fim de converter pelo menos
etanol, preferivelmente pelo menos etanol e propanol, em
suas respectivas olefinas (por exemplo etileno e
25 propileno).