



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

(21) PI 0716517-0 A2



* B R P I 0 7 1 6 5 1 7 A 2 *

(62) Data de Depósito do Pedido Original:
PI0109685 - 23/03/2001

(22) Data de Depósito: 07/09/2007

(43) Data da Publicação: 08/10/2013
(RPI 2231)

(51) Int.Cl.:

C01B 3/38

C12P 7/20

(54) Título: PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE, DE METANOL E DE UMA MISTURA EM FASE VAPOR

(30) Prioridade Unionista: 08/09/2006 EP 06120334.5,
02/05/2007 EP 07008814.1

(73) Titular(es): Gelato Corporation N.V.

(72) Inventor(es): Siebolt Doorn

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007007798 de
07/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/028670de
13/03/2008

(57) Resumo: "SISTEMA E MÉTODO DE FUMO ELÉTRICO". Um sistema de fumo elétrico (21) compreendendo um cigarro (23) e um acendedor elétrico (25), no qual o cigarro (23) compreende uma superfície fosca de tabaco tubular (66) parcialmente cheia com material de tabaco (80) de modo a definir uma porção de barra de tabaco cheia (60) e uma porção de barra de tabaco vaga (90). O cigarro (23) e o acendedor (25) são mutuamente dispostos de modo que quando o cigarro (23) é recebido no acendedor (25), o elemento do aquecedor elétrico (37) do acendedor (25) pelo menos parcialmente sobrepõe pelo menos uma porção da porção da barra de tabaco cheia (60). O cigarro (23) e o acendedor (25) são também mutuamente dispostos de modo que quando o cigarro (23) é recebido no acendedor (25), a extremidade livre (15) do cigarro (23) fica fechada. O cigarro (23) inclui uma zona de perfurações (12,14) em uma localização ao longo da porção da barra de tabaco cheia (60), com o cigarro sendo isento de perfurações ao longo da porção da barra de tabaco vaga (90).

“PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE, DE METANOL E DE UMA MISTURA EM FASE VAPOR”

A presente invenção refere-se à produção de gás de síntese a partir de um hidrocarboneto (oxigenado) com um ponto de ebulição atmosférico dentro da faixa de -50 a 370°C. A invenção também se refere a um processo para a produção de metanol a partir do gás de síntese assim produzido e a um processo para preparar uma mistura em fase vapor de vapor de água e hidrocarboneto (oxigenado) que pode ser usada para produzir o gás de síntese.

A produção de biodiesel está constantemente aumentando. Biodiesel é geralmente preparado a partir de gorduras e óleos animais e vegetais, tais como óleo de semente de colza, óleo de girassol, óleo de palmeira (semente e caroço), óleo de coco, óleo de feijão-soja, milho, óleo de cozinhar, graxa de basalto preto, e sebo (não)edível. Com produção de biodiesel, grande quantidades de glicerol são formadas. Portanto é importante encontrar aplicações úteis para glicerol. Uma tal aplicação é seu uso como matéria-prima para a produção de gás de síntese.

Um dos métodos presentemente empregados para a produção de gás de síntese é reforma a vapor de gás natural (metano). Este método envolve purificação do gás por hidrodessulfurização, misturação do gás purificado com vapor de água, aquecimento da mistura resultante em uma seção de convecção, e condução da mistura resultante para um leito de catalisador para produzir gás de síntese.

Um dos compostos químicos que pode ser produzido a partir de gás de síntese é metanol. Em uma fábrica de produção de metanol, gás de síntese é produzido, o gás produzido é comprimido, e então passado através de um conversor com o objetivo de convertê-lo em metanol.

O uso de glicerol para a produção de gás de síntese é conhecido da técnica anterior (veja: T. Valliyappan, "Hydrogen or Syn Gas

Production from Glicerol Using Pyrolysis and Steam Gasification Processes", Thesis, University of Saskatchewan, December 2004). Nos processos conhecidos, gotículas de glicerol líquido - em uma corrente de gás inerte ou vapor de água - são introduzidas em um leito de catalisador.

5 Infelizmente, isto acarreta uma deposição de carbono significativa sobre o catalisador, resultando em desativação do catalisador.

De acordo com US 4.927.857 gás de síntese pode ser obtido a partir de uma alimentação hidrocarbônica incluindo alimentações de hidrocarboneto de todos os tipos, bem como alcoóis tais como etanol, metanol
10 e suas misturas.

A corrente de entrada que compreende a alimentação hidrocarbônica, H_2O e oxigênio é pré-aquecida para iniciar a oxidação catalítica da alimentação.

A razão de H_2O para C varia de 0,5 a 3 e a razão de O_2 para C
15 de 0,35 a 0,65

EP 0.926.096 também mostra a preparação de gás de síntese a partir de alimentações de hidrocarboneto em produção de uma etapa pelo uso de reatores de membrana condutora mista de temperatura alta pela reação controlada de hidrocarbonetos com oxigênio, sendo que o oxigênio é obtido in
20 situ pela permeação de um gás contendo oxigênio, tal como ar, através da membrana condutora mista.

A razão de H_2O para C varia de 0,3 a cerca de 5.

O objetivo da presente invenção é fornecer um processo para a produção de gás de síntese a partir de hidrocarbonetos (oxigenados), tal como
25 glicerol, sendo que a deposição de carbono sobre o catalisador é diminuída ou até mesmo está ausente.

O processo de acordo com a invenção envolve as etapas de:

a) preparar uma mistura em fase vapor compreendendo vapor de água e pelo menos um hidrocarboneto ou hidrocarboneto oxigenado com

um ponto de ebulição atmosférico dentro da faixa de -50 a 370°C, dita mistura em fase vapor tendo uma razão molar de H₂O/C de pelo menos 2, e

- b) converter catalítica ou não-cataliticamente a mistura em fase vapor em gás de síntese, caracterizado pelo fato de que oxigênio é apenas
5 adicionado na forma ligada.

Assim, no processo da presente invenção, o hidrocarboneto (oxigenado), e.g. glicerol, não é introduzido no leito de catalisador como um líquido. Em vez disso, é alimentado ao leito de catalisador como um vapor, junto com a quantidade necessária de vapor de água. Tem sido
10 surpreendentemente verificado que isto resulta em deposição de carbono diminuída sobre o catalisador.

Ademais, não há adição de oxigênio como descrito na técnica anterior, em vez disso o oxigênio está presente apenas na forma ligada.

US 4.927.857, que se refere à produção de um catalisador
15 novo, aplica oxigênio (O₂) para a conversão em gás de síntese

EP 0.926.096 descreve um reator de membrana para produzir gás de síntese, de novo com o uso de oxigênio (O₂).

Surpreendentemente, pode-se dizer que, oxigênio elementar está ausente no processo de acordo com a invenção. Oxigênio é apenas
20 fornecido pela molécula de água (vapor) ou está presente nos hidrocarbonetos oxigenados, tal como no glicerol.

Conversão direta de glicerol facilmente forma depósitos de carbono. Na presente invenção depósitos de carbono são evitados pela quantidade correta de vapor de água. A ajuda de gás oxigênio não é
25 necessária.

A mistura em fase vapor compreende vapor de água e pelo menos um hidrocarboneto ou hidrocarboneto oxigenado. Este hidrocarboneto ou hidrocarboneto oxigenado deve ter um ponto de ebulição atmosférico (i.e. o ponto de ebulição na pressão atmosférica) dentro da faixa de -50 a 370°C,

mais preferivelmente 0 a 370°C, ainda mais preferivelmente 30 a 370°C, e muito mais preferivelmente 50 a 370°C.

Exemplos de hidrocarbonetos adequados são alcanos com um ponto de ebulição dentro da faixa mencionada. Alcanos preferidos são alcanos com 3 a 7 átomos de carbono, tais como propano, butano, pentano, hexano, e heptano.

Exemplos de hidrocarbonetos adequados são alcoóis, incluindo mono-alcoóis, dióis, e trióis, tais como etanol, propanol, isopropanol, glicerol, e glicóis.

Preferivelmente, um hidrocarboneto oxigenado é suado. Mais preferivelmente, o hidrocarboneto oxigenado é glicerol.

A razão molar de H_2O/C em dita mistura em fase vapor deve ser de pelo menos 2, preferivelmente pelo menos 2,5. A razão molar de H_2O/C preferivelmente é não maior do que 5, mais preferivelmente não maior do que 4, e muito mais preferivelmente não maior do que 3,2.

Assim, quando a razão correta de vapor de água para carbono é usada, deposição de carbono pode ser suprimida ou ainda evitada e o mais importante também gás oxigênio pode ser excluído do processo. De fato oxigênio pode ser fornecido apenas a partir de uma molécula de álcool e/ou da água no processo.

A mistura em fase vapor pode ser preparada pelo contato de vapor de água com o hidrocarboneto (oxigenado) em um dispositivo de contato de gás-líquido, tal como uma coluna de destilação ou um depurador.

Uma coluna de destilação adequada exige apenas uns poucos pratos. No topo da coluna, hidrocarboneto (oxigenado) concentrado é introduzido. No fundo, vapor de água é introduzido. A mistura em fase vapor deixa a coluna de destilação no topo.

A razão molar de H_2O/C da mistura de fase de vapor resultante dependerá de (i) a temperatura e a pressão do vapor de água que é introduzido

no dispositivo de contato de gás-líquido e (ii) do equilíbrio de destilação entre vapor de água e o hidrocarboneto (oxigenado) naquelas temperatura e pressão. Em outras palavras, as temperatura e pressão desejadas do vapor de água dependerão do tipo de hidrocarboneto (oxigenado) usado e devem ser
5 escolhidas de tal modo que - dado o equilíbrio de destilação - é obtida uma razão molar de H_2O/C de pelo menos 2.

Quando glicerol é usado como o hidrocarboneto oxigenado, o vapor de água preferivelmente tem uma pressão de 1.000-3.000 kPa, mais preferivelmente 1.500-2.500 kPa, e muito mais preferivelmente cerca de
10 2.000 kPa. A temperatura do vapor de água preferivelmente é 270-380°C, mais preferivelmente 310-360°C, e muito mais preferivelmente cerca de 340°C.

No fundo da coluna de destilação, uma mistura líquida de água / hidrocarboneto (oxigenado) pode ser removida. O hidrocarboneto
15 (oxigenado) pode ser isolado desta mistura - por exemplo por vaporização rápida em pressão reduzida - e reciclado para o topo da coluna de destilação.

A produção de gás de síntese de acordo com a invenção portanto pode ser executada sobre um material de recheio, i.e. não-cataliticamente ou pelo uso de um catalisador.

20 Preferivelmente, a mistura em fase vapor é cataliticamente convertida em gás de síntese. Em uma modalidade preferida, isto é feito pela alimentação da mistura em fase vapor na seção de convecção de um reformador a vapor. Nesta seção de convecção, a mistura em fase vapor pode ser misturada com gás natural e vapor de água adicional. Isto torna o processo
25 mais flexível, porque permite o uso de ambos gás natural e glicerol, dependendo da disponibilidade deles. Ademais, permite acoplamento da unidade de preparação de mistura em fase vapor (i.e. o dispositivo de contato de gás-líquido) na seção de convecção de um reformador a vapor existente.

A mistura em fase vapor pode ser misturada com gás natural e

vapor de água em qualquer razão, desde que a mistura resultante de hidrocarboneto (oxigenado), vapor de água, e gás natural tenha uma razão molar de H_2O/C de pelo menos 2.

5 Preferivelmente, a mistura saindo da seção de convecção é composta de 10-100 % em volume de mistura em fase vapor. Mais preferivelmente, a mistura saindo da seção de convecção contém metano e glicerol em uma razão molar de metano : glicerol dentro da faixa de 1:1 a 3:1, mais preferivelmente cerca de 2:1.

10 A mistura saindo da seção de convecção prossegue através do reformador a vapor em trajetos convencionais e gás de síntese é produzido em um leito de catalisador de reforma a vapor convencional. Exemplos de catalisadores de reforma a vapor são catalisadores de Ni, Co, Pt, Pd, Ir, Rh, e Ru suportados. Considerando o custo por unidade de atividade, catalisadores de níquel são geralmente preferidos. Tais catalisadores de níquel são
15 normalmente adicionados no reformador na forma de óxido de níquel e reduzidos ao estado metálico imediatamente antes do uso. Materiais de suporte diferentes podem ser usados para suportar o metal, tais como alumina, magnésia, sílica, aluminato de cálcio, ou suas combinações. O catalisador pode estar na forma de, e.g., pelotas, rodas, caroços, ou anéis. O catalisador
20 pode estar presente em um leito fixo ou em um leito fluidizado ou suportado sobre um monólito cerâmico.

O leito de catalisador geralmente opera em uma temperatura dentro da faixa de 300 a 1,050°C, mais preferivelmente 300 a 950°C, e muito mais preferivelmente 350 a 850°C.

25 O gás de síntese produzido pode ser usado para sintetizar vários compostos químicos, tais como metanol, ácido acético, formiato de metila, etanol, propanol, isobutanol, etileno-glicol, dimetil-éter, e n-butanol.

Em particular, a presente invenção também se refere a um processo para a produção de metanol que envolve as etapas de (i) preparar gás

de síntese de acordo com a presente invenção, seguido por (ii) converter o gás de síntese em metanol. De acordo com este processo, gás de síntese é produzido como descrito acima e o gás produzido é então comprimido e convertido em metanol usando técnicas convencionais.

.

.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de gás de síntese, que envolve as etapas de:

5 a) preparar uma mistura em fase vapor compreendendo vapor de água e pelo menos um hidrocarboneto ou hidrocarboneto oxigenado com um ponto de ebulição atmosférico dentro da faixa de -50 a 370°C, dita mistura em fase vapor tendo uma razão molar de H_2O/C de pelo menos 2, e

10 b) converter catalítica ou não-cataliticamente a mistura em fase vapor em gás de síntese, caracterizado pelo fato de que oxigênio é apenas adicionado na forma ligada.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um hidrocarboneto oxigenado é usado.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o hidrocarboneto oxigenado é glicerol.

15 4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a razão molar de H_2O/C da mistura em fase vapor varia de 2,5 a 4.

20 5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a mistura em fase vapor é misturada com gás natural antes de sua conversão catalítica a gás de síntese.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a mistura em fase vapor é preparada em uma coluna de destilação pela alimentação do hidrocarboneto (oxigenado) no topo e vapor de água no fundo da coluna.

25 7. Processo para a produção de metanol, caracterizado pelo fato de envolver as etapas de (f) preparar gás de síntese como definido em qualquer uma das reivindicações precedentes, seguido por (ii) converter o gás de síntese em metanol.

8. Processo para a produção de uma mistura em fase vapor

com uma razão molar de H_2O/C de pelo menos 2, caracterizado pelo fato de que compreende vapor de água e pelo menos um hidrocarboneto ou hidrocarboneto oxigenado com um ponto de ebulição atmosférico dentro da faixa de -50 a $370^{\circ}C$, em que vapor de água é introduzido no fundo de uma
5 coluna de destilação e hidrocarboneto (oxigenado) é introduzido no topo de dita coluna de destilação.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o hidrocarboneto oxigenado é glicerol e o vapor de água introduzido na coluna de destilação tem uma pressão de 1.000 - 3.000 kPa e
10 uma temperatura de 270 - $380^{\circ}C$.

10. Processo de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que a razão molar de H_2O/C da mistura em fase vapor varia de $2,5$ a 4 .

RESUMO

“PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE, DE METANOL E DE UMA MISTURA EM FASE VAPOR”

5 Processo para a produção de gás de síntese que envolve as
etapas de: a) preparar uma mistura em fase vapor compreendendo vapor e
pelo menos um hidrocarboneto ou hidrocarboneto oxigenado com um ponto
de ebulição atmosférico dentro da faixa de -50 a 370°C, dita mistura em fase
vapor tendo uma razão molar de H_2O/C de pelo menos 2, e b) converter
catalítica ou não-cataliticamente a mistura em fase vapor em gás de síntese,
10 cujo processo é caracterizado pelo fato de que o oxigênio é apenas adicionado
na forma ligada.