



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

(11) PI 0809392-0 B1

(22) Data do Depósito: 10/12/2008

(45) Data de Concessão: 29/08/2017



(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PRODUTO ÉTER DIMETÍLICO POR CONVERSÃO CATALÍTICA DE GÁS DE SÍNTESE EM ÉTER DIMETÍLICO

(51) Int.Cl.: C07C 41/09; C07C 41/38; C07C 43/04

(30) Prioridade Unionista: 13/12/2007 DK PA 2007 01777

(73) Titular(es): HALDOR TOPSOE A/S

(72) Inventor(es): THOMAS ROSTRUP-NIELSEN; JORGEN MADSEN

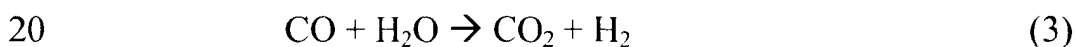
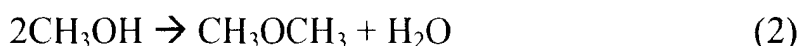
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PRODUTO ÉTER DIMETÍLICO POR CONVERSÃO CATALÍTICA DE GÁS DE SÍNTESE EM ÉTER DIMETÍLICO"

A invenção refere-se a um processo para preparação de éter dimetílico a partir de gás de síntese. Em particular, a invenção refere-se a um processo melhorado de síntese de éter dimetílico por utilização de uma lavagem física de efluente de produto bruto a partir da etapa de síntese de éter para a remoção de dióxido de carbono a partir do produto bruto para melhorar o rendimento do processo e a purificação final do éter dimetílico produzido.

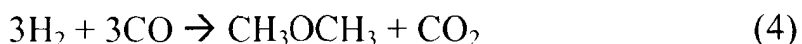
10 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

O processo da invenção refere-se à purificação de éter dimetílico sendo produzido a partir de óxidos de carbono e gás de síntese contendo hidrogênio.

A conversão de gás de síntese em éter dimetílico é realizada em um ou mais reatores, em que o gás de síntese é cataliticamente convertido em metanol mostrado na equação (1), e éter dimetílico como mostrado na equação (2). A reação de troca também ocorre e é mostrada na equação (3).



Conversão máxima de gás de síntese é obtida quando éter dimetílico é preparado em uma relação estequiométrica entre hidrogênio e monóxido de carbono igual a um. Em relações acima ou abaixo de um, menos éter dimetílico é preparado. Em conversão máxima ($\text{H}_2/\text{CO} \approx 1$), a reação global ocorre essencialmente de acordo com a equação (4):



Dióxido de carbono é solúvel em éter dimetílico e a fim de obter o produto éter dimetílico com uma pureza requerida, é necessário remover o

dióxido de carbono formado. Adicionalmente, quando dióxido de carbono é removido, a composição do gás de síntese não convertido, que é reciclado para o reator de síntese de éter dimetílico, está próxima da do gás de síntese de completo usado para preparar éter dimetílico, o que é uma vantagem adicional. A remoção de dióxido de carbono do produto éter dimetílico a jusante do reator de síntese pode se tornar muito onerosa.

Três processos básicos para descartar o dióxido de carbono são conhecidos. No primeiro processo, éter dimetílico é sintetizado de acordo com as reações (1) a (3) acima. Uma corrente de efluente mista compreendendo gás de síntese não reagido junto com qualquer dióxido de carbono presente é então separada do produto éter dimetílico que também contém algum metanol não reagido. O gás de síntese separado e a corrente de dióxido de carbono são reciclados para a corrente de processo de gás de síntese entrando no reator. Este processo pode ser aplicado de modo conveniente em um gás de síntese rico em hidrogênio tendo, por exemplo, uma relação entre hidrogênio e monóxido de carbono acima de 5.

No segundo processo conhecido, uma corrente de efluente misto, compreendendo gás de síntese não reagido junto com dióxido de carbono, é separada do produto de éter dimetílico. No entanto, dióxido de carbono é então subsequentemente separado do gás de síntese. Isto pode ser feito por lavagem desta corrente com, por exemplo, um composto de amina apropriado, como metil dietanol amina, MDEA. A corrente de gás de síntese, que é isenta de dióxido de carbono, é então reciclada para a corrente de processo de gás de síntese entrando no reator. O dióxido de carbono obtido pode ser empregado em outros processos, por exemplo na preparação de gás de síntese a partir de gás natural por reforma autotérmica de dióxido de carbono.

No terceiro processo conhecido, somente o gás de síntese é separado do produto de éter dimetílico e dióxido de carbono. O produto de

éter dimetílico assim contém tanto metanol como dióxido de carbono. O gás de síntese separado é reciclado para a corrente de processo de gás de síntese entrando no reator.

Vários solventes são conhecidos na arte anterior para remover dióxido de carbono de misturas com gás de síntese. A escolha de solvente é dependente da capacidade de dissolver éter dimetílico e dióxido de carbono e o solvente ideal deve ter uma elevada solubilidade para dióxido de carbono e uma baixa volatilidade.

Patente US 5908963 descreve um processo para a preparação de éter dimetílico a partir de gás de síntese, em que o gás de síntese é separado do produto de éter dimetílico, e reciclado para a corrente de processo de gás de síntese entrando no circuito de síntese de éter dimetílico. A presença de metanol em excesso no produto de éter dimetílico é o foco do processo descrito e a remoção de dióxido de carbono não é tratada aqui.

Patente US 6458856 descreve um processo de conversão catalítica em uma etapa para preparação de éter dimetílico. Após a conversão catalítica de gás de síntese em éter dimetílico, o efluente do reator é separado em uma mistura de vapor compreendendo éter dimetílico, dióxido de carbono e gás de síntese não convertido. A mistura de vapor é depurada usando um solvente de depuração para remover éter dimetílico e dióxido de carbono de gás de síntese não convertido. O solvente de depuração compreende uma mistura de éter dimetílico e metanol. O gás de síntese não convertido é reciclado para o reator de dimetila.

Esta referência também descreve a técnica anterior em que os solventes de depuração, como metanol, água, misturas de metanol/água, éter dimetílico ou etanol, são usados.

Éter dimetílico é um bom solvente para dióxido de carbono, mas é muito volátil, enquanto metanol é um solvente mais pobre para dióxido de

carbono do que éter dimetílico, mas tem a vantagem de ser menos volátil. Um processo para preparar éter dimetílico a partir de gás de síntese, que utilize um solvente tendo uma solubilidade elevada para dióxido de carbono e simultaneamente uma baixa volatilidade é, assim, desejável.

5 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Em seu aspecto geral, a preparação da invenção de éter dimetílico puro ocorre por remoção de dióxido de carbono e outras impurezas estando presentes no produto a partir da síntese de éter por meio de uma lavagem física.

10 Mais especificamente, a invenção é um processo para a preparação de produto de éter dimetílico por conversão catalítica de gás de síntese em éter dimetílico compreendendo as etapas de contatar uma corrente de gás de síntese compreendendo dióxido de carbono em uma etapa de síntese de éter dimetílico em um ou mais reatores e com um ou mais catalisadores
15 sendo ativos na formação de metanol e desidratação de metanol em éter dimetílico, de modo a formar uma mistura de produto compreendendo o éter dimetílico e dióxido de carbono, lavando a mistura de produto em uma zona de depuração com um solvente líquido sendo rico em éter dialquílico de um polialquileno glicol e, assim, dissolvendo o dióxido de carbono e éter
20 dimetílico no solvente líquido, tratando o solvente líquido sendo retirado da zona de depuração sequencialmente em zona de separação para efetuar a dessorção do dióxido de carbono dissolvido e recuperar um produto de éter dimetílico substancialmente puro e o solvente líquido em sua forma substancialmente pobre e reciclando o solvente líquido pobre para a zona de
25 depuração.

Os solventes líquidos sendo particularmente apropriados para uso na invenção incluem uma mistura de éteres dimetílicos de polietileno glicol e

tem uma fórmula de $\text{CH}_3 (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$, em que n é um número entre 2 e 10.

Estes poliglicóis de éter dialquílico são conhecidos como dissolvendo efetivamente sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono contidos em, por exemplo, gás natural e convencionalmente empregados no processo Selexol®.

Em uma outra forma de realização, gás de síntese não convertido com hidrogênio e monóxido de carbono ainda contido na mistura de produto sendo separada do produto éter dimetílico e dióxido de carbono é reciclado para a síntese de éter dimetílico.

Em ainda outra forma de realização da invenção, cada zona de separação compreende um ou mais separadores instantâneos para a dessorção de dióxido de carbono e éter dimetílico capturados.

A mistura de produto da etapa de síntese de éter pode adicionalmente conter quantidades pequenas de metanol e água. Estes compostos podem ser separados da mistura de produto ou a montante da zona de depuração por meio de resfriamento e condensação ou dentro da zona de depuração por absorção no solvente líquido. Em qualquer modo, a mistura de produto sendo retirada da etapa de síntese precisa ser resfriada a uma temperatura de entre 0 e 80°C antes de ser introduzida na zona de depuração.

Na zona de depuração, a mistura de produto é contatada com o solvente líquido em pressão elevada na faixa de 20 a 100 bar a uma temperatura do solvente de entre - 10 e 40°C na entrada da zona de depuração.

Nas condições acima na zona de depuração, quantidades pequenas de hidrogênio e monóxido de carbono de gás de síntese não convertido ainda contidas na mistura de produto irão passar através da zona de depuração sem ser dissolvidas no solvente líquido.

Assim, em uma outra forma de realização da invenção, hidrogênio e monóxido de carbono sendo retirados da zona de depuração são reciclados para a etapa de síntese de éter para outra conversão em éter dimetílico.

5 Uma outra forma de realização da invenção é um processo para a preparação de produto de éter dimetílico por conversão catalítica de gás de síntese em éter dimetílico compreendendo as etapas de contatar uma corrente de gás de síntese compreendendo dióxido de carbono em uma etapa de síntese de éter dimetílico em um ou mais reatores e com um ou mais catalisadores
10 sendo ativos na formação de metanol e desidratação de metanol em éter dimetílico para formar uma mistura de produto compreendendo éter dimetílico, metanol e dióxido de carbono, lavando a mistura de produto em uma zona de depuração com um solvente líquido sendo rico em éter dialquílico de um polialquileno glicol e, assim, dissolvendo o dióxido de carbono, metanol e éter dimetílico no solvente líquido, tratando o solvente
15 líquido sendo retirado da zona de depuração em uma zona de separação para efetuar a dessorção do dióxido de carbono dissolvido, metanol e recuperando um produto de éter dimetílico substancialmente puro da zona e um solvente líquido pobre da terceira zona de separação e reciclando o solvente líquido
20 pobre para a zona de depuração.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 mostra um fluxograma simplificado de uma forma de realização específica da invenção utilizando um esquema de purificação da mistura de produto éter com uma etapa de condensação de metanol a
25 montante de uma zona de depuração de um solvente líquido de um éter dialquílico de um polialquileno glicol.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Figura 1 mostra as etapas de processo gerais em purificação de éter dimetílico de acordo com uma forma de realização específica da invenção.

Gás de síntese 1 é enviado para o reator de síntese DME 2 para a
5 conversão catalítica em metanol e DME de acordo com as reações (1) e (2). A
reação de troca também ocorre de acordo com a reação (3). O efluente de
reator de síntese DME 2 contém mistura de produto 3, que compreende uma
mistura de éter dimetílico, dióxido de carbono e gás de síntese não convertido
junto com quantidades pequenas de metanol e água. A mistura de produto 3 é
10 resfriada em um resfriador 4 e passada para unidade de separação 5, para a
condensação das quantidades de metanol e água em gás resfriado 3. O
metanol condensado e água são separados do gás de produto restante através
da linha 6. A mistura de produto restante 7 é passada para a unidade de
depuração 8. As quantidades de dióxido de carbono e éter dimetílico contidas
15 na mistura de produto sendo introduzidas na unidade 8 são dissolvidas em um
solvente líquido pobre resfriado, que é introduzido no topo de unidade 8
através da linha 16.

Gás de síntese não convertido estando ainda contido na mistura
de produto e não sendo dissolvido no solvente deixa a unidade 8 através da
20 linha 9 e é reciclado para a corrente de gás de síntese 1.

Solvente líquido 10 contendo dióxido de carbono dissolvido e
éter dimetílico é retirado da unidade 8 e é introduzido no dessorvedor 14 para
a dessorção eletiva da quantidade de dióxido de carbono 12 e a recuperação
de éter dimetílico substancialmente puro 15.

25 Solvente líquido pobre sendo retirado do dessorvedor 14 é
reciclado na linha 16 para a unidade de depuração 8. Antes da introdução no
depurador, o solvente é resfriado no resfriador 18.

O fluxograma do processo acima descrito é simplificado e algumas etapas adicionais de processo podem ser realizadas. Como um exemplo, a separação de metanol e água na unidade de separação 5 pode ser melhorada por meio do éter dimetílico ser dissolvido em solvente líquido 10 e 5 introduzido em uma corrente dividida da corrente 10 na unidade 5.

Se um produto de éter dimetílico de tipo propelente for requerido, o produto 15 pode ser passado através de um leito fixo com um adsorvente de dióxido de carbono (não mostrado) para a purificação profunda do produto de éter dimetílico.

10 Adsorventes de dióxido de carbono apropriados para uso nesta forma de realização da invenção são selecionados dentre o grupo de zeólitos e peneiras moleculares, como 13-X e alumina ativada.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de produto éter dimetílico por conversão catalítica de gás de síntese em éter dimetílico, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de contatar uma corrente de gás de síntese compreendendo dióxido de carbono em uma etapa de síntese de éter dimetílico em um ou mais reatores e com um ou mais catalisadores sendo ativos na formação de metanol e desidratação de metanol em éter dimetílico, para formar uma mistura de produto compreendendo o éter dimetílico e dióxido de carbono, lavar a mistura de produto em uma zona de depuração com um solvente líquido sendo rico em éter dialquílico de um polialquilenoglicol e, assim, dissolver o dióxido de carbono e éter dimetílico no solvente líquido, tratar o solvente líquido sendo retirado da zona de depuração sequencialmente na zona de separação para efetuar a dessorção do dióxido de carbono dissolvido e para recuperar um produto de éter dimetílico puro e o solvente líquido em sua forma pobre e reciclar o solvente líquido pobre para a zona de depuração.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o solvente líquido é uma mistura de éteres dimetílicos de polietileno glicol e tem uma fórmula de $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$, onde n é um número entre 2 e 10.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que gás de síntese sendo depletado em dióxido de carbono é reciclado da zona de depuração para a etapa de síntese de éter dimetílico.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as zonas de separação compreendem uma série de separados instantâneos.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura de produto da etapa de síntese de éter ainda compreende

metanol, e em que o metanol é separado da mistura de produto em uma etapa de separação a montante da zona de depuração.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o produto de éter dimetílico puro é submetido a uma etapa de adsorção de dióxido de carbono em um leito fixo de um adsorvente de dióxido de carbono.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de contatar uma corrente de gás de síntese compreendendo dióxido de carbono em uma etapa de síntese de éter dimetílico em um ou mais reatores e com um ou mais catalisadores sendo ativos em formação de metanol e desidratação de metanol em éter dimetílico para formar uma mistura de produto compreendendo éter dimetílico, metanol e dióxido de carbono, lavar a mistura de produto em uma zona de depuração com um solvente líquido sendo rico em éter dialquílico de um polialquilenoglicol e, assim, dissolver o dióxido de carbono, metanol e éter dimetílico no solvente líquido tratar o solvente líquido sendo retirado da zona de depuração em uma zona de separação para efetuar a dessorção do dióxido de carbono dissolvido, metanol e recuperar um produto de éter dimetílico puro da zona e um solvente líquido pobre da terceira zona de separação e reciclar o solvente líquido pobre para a zona de depuração.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o produto de éter dimetílico puro é submetido a uma etapa de adsorção de dióxido de carbono em um leito fixo de um adsorvente de dióxido de carbono.

