República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112015003502-7 B1

(22) Data do Depósito: 14/08/2013

(45) Data de Concessão: 13/10/2020

(54) Título: PROCESSO E APARELHO PARA A PRODUÇÃO DE ÉTER DIMETÍLICO (DME)

(51) Int.Cl.: C07C 41/09; C07C 41/42; B01D 3/00; B01J 14/00.

(30) Prioridade Unionista: 21/08/2012 EP PCT/EP2012/066253.

(73) Titular(es): HALDOR TOPSØE A/S.

(72) Inventor(es): PER JUUL DAHL; JANNI ØSTERGAARD.

(86) Pedido PCT: PCT EP2013066977 de 14/08/2013

(87) Publicação PCT: WO 2014/029672 de 27/02/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 19/02/2015

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE DME A PARTIR DE METANOL BRUTO A presente invenção apresenta um processo para a produção de éter dimetílico purificado (DME). O metanol é desidratado para fornecer um primeiro produto contendo DME. O primeiro produto contendo DME é purificado em um processo em dois estágios. A invenção também fornece um aparelho disposto para executar o referido processo.

PROCESSO E APARELHO PARA A PRODUÇÃO DE ÉTER DIMETÍLICO (DME)

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A invenção se refere a processos para a produção de éter dimetílico (DME) purificado. O metanol é desidratado para fornecer um primeiro produto contendo DME. O primeiro produto contendo DME é purificado em um processo em dois estágios. A invenção também se refere a um aparelho disposto para executar o referido processo.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] A produção de éter dimetílico (DME) de alta pureza é um processo comercialmente importante. Tipicamente, o DME é formado pela desidratação de metanol (MeOH) em um sistema reator de DME.

[003] O produto alimentado a um sistema reator de DME é o metanol, que geralmente contém uma determinada quantidade de água e outras impurezas (por exemplo, outros álcoois orgânicos, cetonas, etc.). A água é um inibidor indesejável da desidratação ao DME.

[004] O DME obtido a partir de um sistema reator de DME está tipicamente sob a forma de vapor, e também contém metanol não-reagido, água e impurezas (tanto os que estavam presentes na alimentação de metanol quanto aqueles gerados pelo sistema reator de DME em si).

[005] O DME em vapor é resfriado e, então, submetido à destilação em coluna, que fornece uma corrente de efluente gasoso de frações leves (por exemplo, CH_4, CO_2, N_2), o produto DME e uma corrente contendo MeOH não-reagido e água. O MeOH não-reagido e a água são reciclados, a água é separada, e o metanol entra novamente no sistema após purificação.

[006] Através destes métodos, pode-se obter uma pureza de mais de 99% de DME. Entretanto, para determinadas finalidades (por exemplo, usos medicinais ou cuidados pessoais), uma pureza extremamente alta (>99%) é necessária. Quanto maior a pureza inicial do DME, mais difícil é obter até mesmo um pequeno aumento na pureza. Esta dificuldade é ainda aumentada pela presença de impurezas - especialmente as frações leves - e a constante de equilíbrio líquido-vapor do DME.

[007] O documento JP 2005-298457 revela um método para produzir DME, no qual o metanol é obtido a partir de gás de síntese.

[008] O documento US 6.548.856 revela um processo de separação para uma produção em uma etapa de DME a partir de gás de síntese.

[009] O documento US 5.750.799 revela um processo para a produção de DME e recuperação a partir de metanol.

[010] Outros documentos de patente no campo da produção e purificação de DME incluem US 4.560.807, US 5.684.213, DE 42 22 655, JP 2004-091327 e CN 1377871.

[011] O documento US 2011/0065963 revela um processo para fornecer DME de alta pureza. O processo envolve um separador gás/líquido, em combinação com uma coluna de absorção, recebendo líquido de absorção compreendendo água e metanol a partir de um retificador de DME.

[012] Existe uma necessidade por um processo e um aparelho que possam fornecer DME com pureza e eficiência aprimoradas em relação aos processos da técnica anterior.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[013] Em suma, a invenção fornece um processo para a

produção de éter dimetílico (DME), o referido processo compreendendo as etapas de:

a. desidratar uma corrente de metanol na presença de um catalisador em um sistema reator de DME para fornecer um primeiro produto contendo DME;

b. introduzir o primeiro produto contendo DME em uma coluna extratora de olefina, na qual ela é separada em:

i. frações leves do extrator de olefina, e

ii. um segundo produto contendo DME;

c. introduzir o segundo produto contendo DME em uma coluna de DME, na qual ele é separado em

i. frações leves da coluna da DME,

ii. DME purificado e

iii. metanol não-reagido e água.

[014] O efeito do uso de uma configuração com um extrator de olefina com um líquido de refluxo compreendendo DME é que um produto de DME com pureza mais elevada é obtido.

[015] Em uma outra modalidade, as frações leves da extração da olefina são resfriadas e, em um separador gás/líquido, são separadas em uma fração gasosa e um líquido de refluxo, e o líquido de refluxo é usado como líquido de refluxo no extrator de olefina, com o benefício associado de fornecer um volume de líquido de refluxo compreendendo DME que será purificado.

[016] Em uma outra modalidade, o calor sensível do primeiro produto contendo DME fornece energia para a coluna extratora de olefina; isto é, um ebulidor não é necessário.

[017] Em uma outra modalidade, o metanol não-reagido e a água são alimentados de volta para a etapa a, com o

benefício associado de fornecer o uso eficiente de reagentes.

[018] Em uma outra modalidade, uma ou mais das frações leves são separadas em gases exalados contendo DME, os referidos gases exalados são combinados, lavados com metanol para extrair DME e o metanol contendo DME reciclado para a corrente de metanol inserida na etapa a com o benefício associado de fornecer uso eficiente dos reagentes.

[019] Em uma outra modalidade, a referida corrente de metanol da etapa a. é obtida pela passagem de uma alimentação de metanol bruto através de uma coluna estabilizadora/água residual combinada, com o benefício associado de se obter um produto com maior pureza.

[020] Em uma outra modalidade, o calor da etapa a. é usado para aquecer a coluna estabilizadora/água residual combinada, com o benefício associado de aumentar a eficiência energética do processo.

[021] A invenção também fornece um aparelho (100) para a produção de éter dimetílico, o referido aparelho compreendendo:

a. um sistema reator de DME (110), disposto de modo a fornecer um primeiro produto contendo DME (111) a partir de uma corrente de metanol (93) na presença de um catalisador;

b. uma coluna extratora de olefina (120) conectada ao sistema reator de DME (110) e disposta para receber o primeiro produto contendo DME (111) a partir do referido sistema reator de DME (110), e que é disposto de modo a separar o primeiro produto contendo DME (111) em:

i. frações leves do extrator de olefina (121), e

ii. um segundo produto contendo DME (122);

c. uma coluna de DME (130) conectada à coluna extratora de olefina (120) e disposta para receber o segundo produto contendo DME (122) a partir da referida coluna extratora de olefina (120), a referida coluna de DME (130) disposta de modo a separar o segundo produto contendo DME (122) em:

i. frações leves da coluna de DME (131),

ii. éter dimetílico purificado (132) e

iii. metanol não-reagido e água (133). Este aparelho tem o benefício associado de ser eficaz para a purificação de DME.

[022] Em uma outra modalidade, o aparelho compreende ainda meios para resfriamento e um separador gás/líquido, sendo que o meio para resfriamento está disposto para receber as referidas frações leves do extrator de olefina e direcionar as frações leves do extrator de olefina resfriadas para um separador gás/líquido, e em que o separador gás/líquido e a coluna extratora de olefina são adicionalmente dispostos para direcionar o líquido separado como líquido de refluxo na coluna extratora de olefina.

[023] Em uma outra modalidade, o aparelho compreende ainda uma coluna estabilizadora/água residual combinada (90) disposta a montante do sistema reator de DME (110), e disposta de modo a fornecer a referida corrente de metanol purificada (93) a partir de uma alimentação de metanol bruto (81), com o benefício associado de fornecer um produto de DME de alta pureza pela redução da quantidade de impurezas a partir da alimentação de metanol.

[024] Em uma outra modalidade, a coluna estabilizadora/água residual combinada (90) é disposta para receber o metanol não-reagido e a água da coluna de DME (130), com o benefício associado de fornecer uso eficaz das matérias primas.

[025] Em uma outra modalidade, o aparelho compreende ainda uma coluna de lavagem com metanol (140), disposta de modo a receber gases exalados contendo DME (123, 133) a partir da referida coluna extratora de olefina (120) e da referida coluna de DME (130), lavá-los com metanol para extrair o DME e, então, passar o metanol contendo DME resultante para a corrente de metanol (93) inserida na etapa a, com o benefício associado de melhorar a recuperação de DME e reduzir os resíduos de metanol.

[026] Detalhes adicionais da invenção serão evidentes a partir da seguinte descrição detalhada, exemplos e reivindicações em anexo.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[027] A figura 1 mostra um desenho fluxograma esquemático representando o método e o aparelho da invenção.

[028] As figuras 2 e 3 mostram opções para os componentes interno de dois possíveis sistemas reatores de DME.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[029] A invenção será agora descrita em mais detalhes com referência às figuras.

[030] A figura 1 mostra um fluxograma representando o método e o aparelho da invenção. O termo "ST" indica uma entrada de vapor d´água.

[031] Uma alimentação 81 de metanol bruto (MeOH) neutralizada com um agente cáustico é alimentada em uma coluna estabilizadora/água residual combinada 90. Esta coluna também é alimentada com o efluente (principalmente metanol não-reagido e água 133) da coluna de DME 130 a jusante. As impurezas no MeOH bruto sob a forma de componentes leves 91 sairão através do topo da coluna estabilizadora 90. Os componentes pesados 92 e 94 sairão através do fundo da coluna estabilizadora 90, parcialmente junto com água.

[032] Uma corrente de metanol purificada 93 é extraída da coluna estabilizadora 90, tipicamente entre 3 e 7 estágios, mais tipicamente 5 estágios acima do estágio de alimentação. A corrente de metanol purificada 93 pode ser usada como alimentação para o(s) reator(es) de DME. O teor de água desta corrente de metanol purificada 93 pode ser ajustado para ser menor que - ou igual a - o da alimentação de metanol bruto 81 de entrada.

[033] A corrente de metanol 93 é desidratada na presença de um catalisador em um sistema reator de DME 110 para fornecer um primeiro produto contendo DME 111 (etapa a.). O sistema reator de DME é descrito em mais detalhes em relação às figuras 2 e 3, abaixo.

[034] Na etapa b. o primeiro produto contendo DME 111 é então introduzido em uma coluna extratora de olefina 120, na qual ele é separado em:

i. frações leves 121, e

ii. um segundo produto contendo DME 122.

[035] As frações leves 121 (que compreendem, entre outros, metano, CO_2 e N_2) são retiradas do tipo da referida

coluna extratora de olefina, enquanto um segundo produto contendo DME 122 é retirado do fundo da referida coluna extratora de olefina 120.

[036] Na etapa c, o segundo produto contendo DME 122 é então introduzido em uma coluna de DME 130, na qual ele é separado em:

i. frações leves 131,

ii. DME purificado 132 e

iii. metanol não-reagido e água 133.

[037] Quanto à coluna extratora de olefina 120, quaisquer frações leves 131 remanescentes no segundo produto contendo DME 121 são retiradas do topo da referida coluna de DME 130. O DME purificado 132 é removido 0 a 6 estágios a partir do topo da coluna de DME 130. O metanol não-reagido e a água 133 são removidos do fundo da coluna de DME, e adequadamente alimentados de volta na coluna estabilizadora/água residual combinada 90.

[038] Adequadamente todas as etapas da invenção a. b. e c. são executadas em séries diretas; isto é, sem nenhuma etapa interveniente.

[039] Geralmente, um resfriador de água está presente entre o sistema reator de DME 110 e a coluna de DME 130, de modo a reduzir a temperatura do primeiro produto contendo DME 111 até uma temperatura entre 80 e 100 adequada para fracionamento na coluna de DME 130. Entretanto, mediante a introdução de uma coluna extratora de olefina 120 no aparelho 100, e uso de calor sensível na corrente 111 para aquecer a coluna extratora de olefina 120, pode-se fazer uma melhor purificação do DME, sem um ebulidor.

[040] A figura 2 mostra uma configuração padrão para um

sistema reator de DME 110. A corrente de metanol 93 é passada através de um trocador de calor 210, no qual ela é aquecida por troca de calor com a primeira corrente de produto contendo DME 111. Antes de a corrente de metanol 93 ser passada para um reator de DME adiabático 220, um aquecedor de inicialização 215 está presente para regular a temperatura da referida corrente de metanol 93, e para evitar grandes oscilações de temperatura no sistema reator de DME 110. A corrente de metanol 93 é enviada para o sistema reator de DME 110 em uma temperatura de entre 150 e 180°C, e uma pressão entre 15 e 25 bar (1500 a 2500 kPa).

[041] No reator de DME adiabático 220, a corrente de metanol 93 é passada sobre um catalisador, que a converte em DME. Os catalisadores adequados para a conversão de metanol em DME podem ser de ocorrência natural ou sintética, e incluem zeólitos, alumina, sílica-alumina, catalisadores metálicos (por exemplo, cobre), e combinações dos mesmos.

[042] A figura 3 mostra uma configuração similar àquela da figura 2, compreendendo um trocador de calor 210 um aquecedor de inicialização 215 e um reator de DME adiabático 220. Além disso, a configuração na figura 3 compreende um reator de DME de troca de calor 217, conforme descrito no pedido co-pendente WO2011/0952270. A corrente de metanol 93 é dividida antes do trocador de calor 210, e é usada como um dissipador de calor para o reator de DME de troca de calor 217. A configuração da figura 3 permite uma temperatura de operação mais elevada dos reatores de DME 217 e 220, tornando este processo mais eficaz.

[043] Detalhes adicionais do sistema reator de DME e

seus componentes são conhecidos do versado na técnica e podem, por exemplo, ser obtidos a partir dos documentos US 5.684.213 e US 4.560.807, que estão aqui incorporados, por referência.

[044] As frações leves 121 e 131 da coluna extratora de olefina 120 e da coluna de DME 130, respectivamente, são individualmente separadas em correntes de efluente gasoso 123, 133 nos separadores suspensos da coluna 124, 134. Estas correntes de efluente gasoso 123, 133 contêm, geralmente, DME residual. Para isolar este DME, as duas correntes de efluente gasoso 123, 133 são combinadas e lavadas com metanol (da corrente de metanol 93) em uma coluna de lavagem com metanol 140.

[045] O DME contendo metanol 141 é então reintroduzido na corrente de metanol 93, enquanto o efluente gasoso combinado 142 é separado. O DME na corrente reciclada 141 passa sem ser afetado através do sistema reator de DME 110.

[046] A invenção também fornece um aparelho (100) para a produção de éter dimetílico. O aparelho compreende:

a. um sistema reator de DME (110), disposto de modo a fornecer um primeiro produto contendo DME (111) a partir de uma corrente de metanol (93) na presença de um catalisador;

b. uma coluna extratora de olefina (120) conectada ao sistema reator de DME (110) e disposta para receber o primeiro produto contendo DME (111) a partir do referido sistema reator de DME (110), e que está disposto de modo a separar o primeiro produto contendo DME (111) em:

i. frações leves (121), e

ii. um segundo produto contendo DME (122);

c. uma coluna de DME (130) conectada à coluna extratora de olefina (120) e disposta para receber o segundo produto contendo DME (122) a partir da referida coluna extratora de olefina (120), a referida coluna de DME (130) disposta de modo a separar o segundo produto contendo DME (122) em:

i. frações leves (131),

ii. éter dimetílico purificado (132) e

iii. metanol não-reagido e água (133).

[047] Adequadamente, no aparelho da invenção, um ebulidor não está presente entre o sistema reator de DME e a coluna de DME. Em vez disso, calor sensível na corrente do reator de DME é usado para aquecer a coluna extratora de olefina 120, permitindo que uma melhor purificação do DME seja executada, sem um ebulidor.

[048] Todas as características do processo da invenção descritas acima também são relevantes para o aparelho da invenção.

[049] Outras vantagens da invenção incluem:

- A combinação da coluna de preparação de alimentação e a coluna de água residual economiza no número de equipamentos e consumo de energia

- As impurezas da matéria prima são removidas, resultando em um produto de DME mais puro

- Menos água é introduzida no reator de DME resultando em um reator menor

- Menos impurezas na alimentação para o reator de DME aumenta a atividade do catalisador e prolonga o ciclo de vida do catalisador

- Integração eficiente do calor, reduzindo os custos com produção e ao mesmo tempo garantindo um controle

individual completo de todas as colunas e reatores

- A invenção foi descrita com referência a inúmeras modalidades nas figuras e exemplos. Entretanto, a invenção não deve ser considerada estritamente limitada a isto. O versado na técnica pode executar variações da invenção, por exemplo, mediante a combinação de características e elementos de várias modalidades, enquanto ainda permanece dentro do escopo da invenção reivindicada.

EXEMPLOS

[050] Cálculos foram feitos para determinar o efeito da seção de extrator de olefina.

[051] A tabela 1 mostra dados para uma configuração de DME sem a seção de extrator de olefina e a tabela 2 mostra os mesmos dados com uma seção de extrator de olefina. Parece que a pureza do produto DME melhorou de 99,84 para 99,97 para o custo de um consumo de vapor d´água adicional de 9% ou 1% no consumo de energia total. Além disso, ela mostra que o nível de impurezas e o conteúdo de água é menor do reator de entrada do que no MeOH da alimentação

Tabela 1

	MeOH da alimentação (81)	**Alimentação do reator (93)**	**Produto de DME purificado (132)**	**Reciclo de MeOH/H_2O (133)**	**Efluente de H_2O**	**Consumo de vapor d´água**
Vazão	37,379 kg/h	43,977 kg/h	24,585 kg/h	19,268 kg/h	12,583 kg/h	41,695 kg/h
Componente	[% em peso]	[% em peso]	[% em peso]	[% em peso]		
MeOH	91,5	94,85		39,07		
CH_2	0,01	8 ppm	16 ppm			

C_2+	0,16	4 ppm	0,09			
CO_2	0,29	28 ppm	0,04			
EtOH+	0,16	0,12			0,04	
DME	0,01	0,23	99,84	0,01		
MFOR	0,02	23 ppm				
TMA	10 ppm	1 ppm		750 ppm		
H_2O	7,85	4,8		60,91	99,96	
MEE			0,03	75 ppm		

Tabela 2

	MeOH da alimen-tação (81)	**Reator Ração (93)**	**DME purifi-cado Produto (132)**	**Reciclo de MeOH/H_2O (133)**	**Efluente do H_2O**	**Consumo de vapor d´água**
Vazão	37,478 kg/h	44,789 kg/h	24,551 kg/h	19,645 kg/h	12,572 kg/h	45,376 kg/h
Componente	[% em peso]	[% em peso]	[% em peso]	[% em peso]		
MeOH	91,5	93,49		38,75		
CH_2	0,01	7 ppm	1 ppm			
C_2+	0,16	5 ppm	0,03			
CO_2	0,29	53 ppm	15 ppm			
EtOH+	0,16	0,13			0,04	
DME	0,01	1,11	99,97	0,13		
MFOR	0,02	26 ppm				
TMA	10 ppm	1 ppm		4 ppm		
H_2O	7,85	5,26		61,07	99,96	
MEE			26 ppm	0,05		

(Todos os valores em %, em peso, exceto onde indicado em contrário)

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de éter dimetílico (DME), o referido processo caracterizado por compreender as etapas de:

a. desidratar uma corrente de metanol na presença de um catalisador em um sistema reator de DME para fornecer um primeiro produto contendo DME;

b. introduzir o primeiro produto contendo DME em uma coluna extratora de olefina, na qual ela é separada em:

i. frações leves do extrator de olefina, e

ii. um segundo produto contendo DME;

c. introduzir o segundo produto contendo DME em uma coluna de DME, na qual ele é separado em

i. frações leves da coluna de DME,

ii. DME purificado, e

iii. metanol não-reagido e água.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as frações leves do extrator de olefina são resfriadas em um separador gás/líquido, separadas em uma fração gasosa e um líquido de refluxo e o líquido de refluxo é usado como líquido de refluxo no extrator de olefina.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o calor sensível do primeiro produto contendo DME fornece energia para a coluna extratora de olefina.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o metanol não-reagido e a água são alimentados de volta para a etapa a.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que uma ou mais das frações leves são separadas em gases exalados contendo DME, os referidos gases exalados são combinados, lavados com metanol para extrair DME e o metanol contendo DME é reciclado para a corrente de metanol inserida na etapa a.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a referida corrente de metanol da etapa a é obtida pela passagem de uma alimentação de metanol bruto através de uma coluna estabilizadora/água residual combinada.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o calor da etapa a. é usado para aquecer a coluna estabilizadora/água residual combinada.

8. Aparelho (100) para a produção de éter dimetílico, o referido aparelho caracterizado por compreender:

a. um sistema reator de DME (110), disposto de modo a fornecer um primeiro produto contendo DME (111) a partir de uma corrente de metanol (93) na presença de um catalisador;

b. uma coluna extratora de olefina (120) conectada ao sistema reator de DME (110) e disposta para receber o primeiro produto contendo DME (111) do referido sistema reator de DME (110), e que está disposto de modo a separar o primeiro produto contendo DME (111) em:

i. frações leves do extrator de olefina (121), e

ii. um segundo produto contendo DME (122);

c. uma coluna de DME (130) conectada à coluna

extratora de olefina (120) e disposta para receber o segundo produto contendo DME (122) a partir da referida coluna extratora de olefina (120), a referida coluna de DME (130) disposta de modo a separar o segundo produto contendo DME (122) em

i. frações leves da coluna de DME (131),

ii. éter dimetílico purificado (132), e

iii. metanol não-reagido e água (133).

9. Aparelho, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por compreender ainda um meio para resfriamento e um separador gás/líquido, em que o meio para resfriamento está disposto para receber as referidas frações leves do extrator de olefina e direcionar as frações leves do extrator de olefina resfriadas para um separador gás/líquido, e em que o separador gás/líquido e a coluna extratora de olefina são adicionalmente dispostos para direcionar o líquido separado como líquido de refluxo na coluna extratora de olefina.

10. Aparelho, de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizado por compreender ainda uma coluna estabilizadora/água residual combinada (90) disposta à montante do sistema reator de DME (110), e disposta de modo a fornecer a referida corrente de metanol (93) a partir de uma alimentação de metanol bruto (81).

11. Aparelho, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a coluna estabilizadora/água residual combinada (90) é disposta para receber o metanol não-reagido e água a partir da coluna de DME (130).

12. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 11, caracterizado por compreender ainda

uma coluna de lavagem com metanol (140), disposta de modo a receber gases exalados contendo DME (123, 133) a partir da referida coluna extratora de olefina (120) e da referida coluna de DME (130), lavá-los com metanol para extrair o DME e, então, passar o metanol contendo DME resultante para a corrente de metanol (93) inserida na etapa a.

Fig. 1

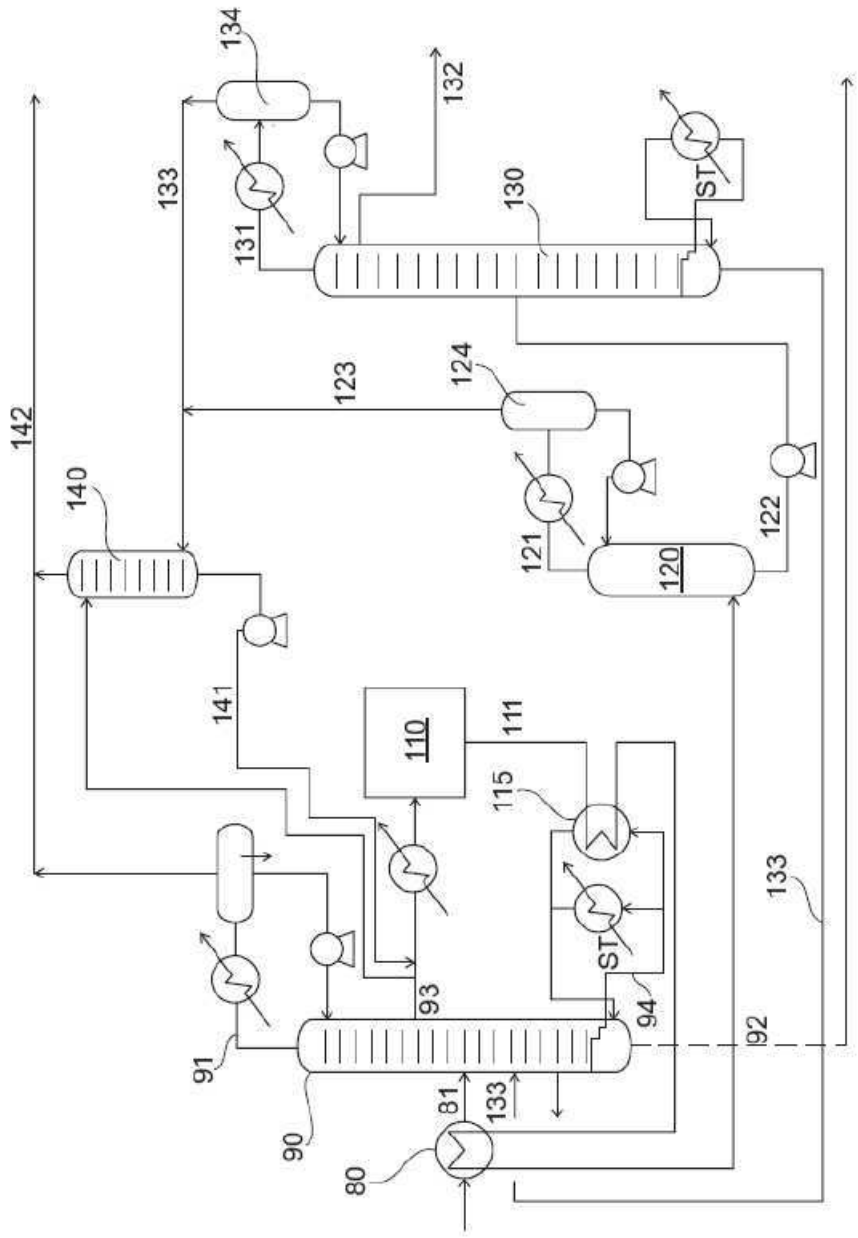

134
132
133
131
130
ST
123
124
142
140
121
122
120
141
110
111
115
ST
133
93
94
92
91
90
81
133
80

Fig. 2

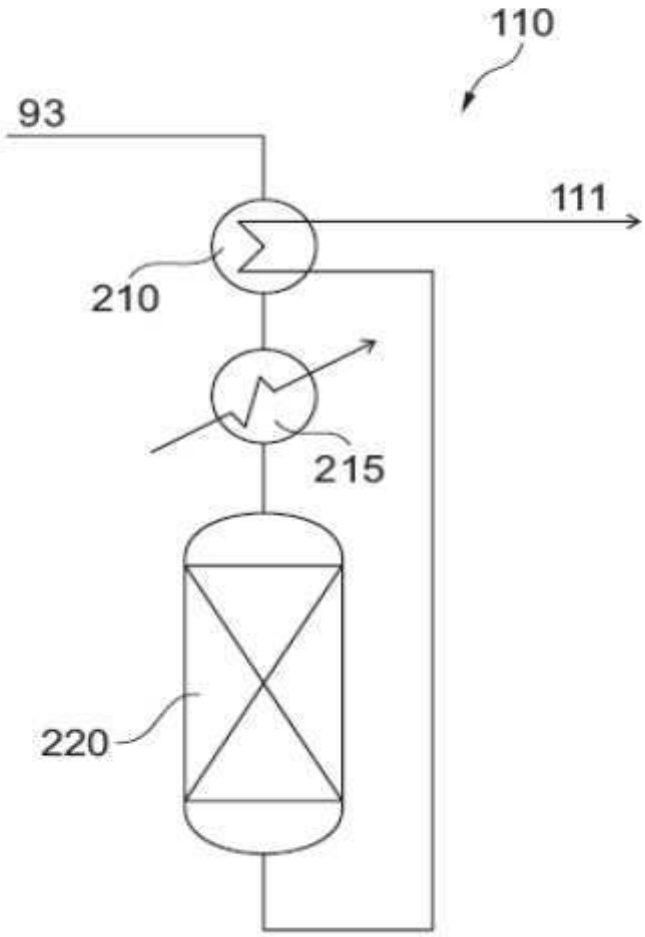


Fig. 3

