



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

(21) **PI0612756-8 A2**

(22) Data de Depósito: 29/06/2006
(43) Data da Publicação: 30/11/2010
(RPI 2082)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 1/24
C07C 11/02

(54) Título: **DESTILAÇÃO REATIVA PARA A DESIDRATAÇÃO DE ALCÓÓIS MISTOS**

(30) Prioridade Unionista: 06/07/2005 EP 05254235.4

(73) Titular(es): BP CHEMICALS LIMITED

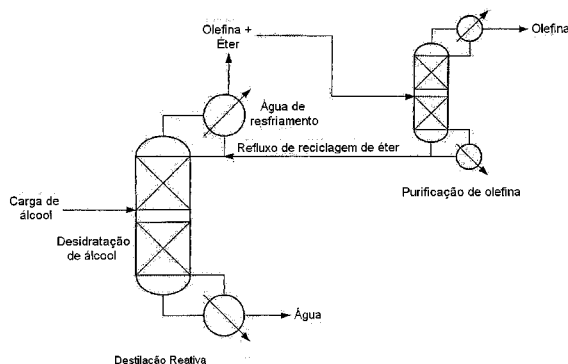
(72) Inventor(es): BENJAMIN PATRICK GRACEY, LESLIE
WILLIAM BOLTON

(74) Procurador(es): ORLANDO DE SOUZA

(86) Pedido Internacional: PCT GB2006002419 de 29/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/003899 de 11/01/2007

(57) Resumo: DESTILAÇÃO REATIVA PARA A DESIDRATAÇÃO DE ALCÓÓIS MISTOS. A presente invenção se refere a um processo para a produção de alqueno(s) a partir de um insumo compreendendo pelo menos um álcool parafínico alifático monoidrídico mediante uso de um reator de destilação para a desidratação de alcoóis misturados.



DESTILAÇÃO REATIVA PARA A DESIDRATAÇÃO DE ALCÓÓIS MISTOS

A presente invenção se refere a um processo para a produção de alqueno(s) a partir de um insumo compreendendo pelo menos um álcool parafínico alifático
5 monoídrico.

Olefina(s) tem sido produzida tradicionalmente mediante vapor ou quebra catalítica de hidrocarbonetos. Contudo, inevitavelmente à medida que os recursos petrolíferos estão diminuindo, o preço do petróleo está
10 aumentando; o que torna a produção de olefina(s) leve um processo dispendioso. Desse modo, existe uma necessidade sempre crescente de vias de não-petróleo para produzir C_2+ olefina(s) essencialmente etileno e propileno. Tais olefinas são materiais de partida úteis para vários
15 produtos químicos incluindo produtos poliméricos tal como polietileno.

Nos últimos anos a pesquisa para materiais alternativos para a produção de C_2+ olefina(s) levou ao uso de alcoóis tais como metanol, etanol e alcoóis superiores.
20 Os alcoóis mencionados podem ser produzidos através da fermentação, por exemplo, de açúcares e/ou materiais celulósicos.

Alternativamente, os alcoóis podem ser produzidos a partir de gás de síntese. Gás de síntese se refere a uma
25 combinação de hidrogênio e óxidos de carbono produzidos em uma usina de gás de síntese a partir de uma fonte de carbono tal como gás natural, líquidos de petróleo, biomassa e materiais carbonáceos incluindo carvão, plástico reciclado, lixos municipais, ou qualquer material orgânico.
30 Desse modo, o álcool e os derivados de álcool podem prover

vias baseadas em não-petróleo para a produção de olefina(s) e outros hidrocarbonetos relacionados.

Geralmente, a produção de oxigenados, principalmente metanol, ocorre por intermédio de três etapas de processo. As três etapas de processo são: preparação de gás de síntese, síntese de metanol, e purificação de metanol. Na etapa de preparação de gás de síntese, um estágio adicional pode ser empregado onde o insumo é tratado, por exemplo, o insumo é purificado para remover enxofre e outros potenciais venenos catalisadores antes de ser convertido em gás de síntese. Esse tratamento também pode ser conduzido após a preparação de gás de síntese; por exemplo, quando carvão ou biomassa é empregado.

Processos para produzir misturas de óxido(s) de carbono e hidrogênio (gás de síntese) são conhecidos. Cada um deles tem suas vantagens e desvantagens e a escolha de uso de um processo de reformação específica é determinada por considerações econômicas e de fluxo de alimentação disponível, assim como pela relação molar desejada de $H_2:CO$ no insumo resultante da reação de reformação. O gás de síntese pode ser preparado utilizando qualquer um dos processos conhecidos na técnica incluindo oxidação parcial de hidrocarbonetos, reformação de vapor, reformação aquecida de gás, reformação de micro canal (como descrito, por exemplo, na US 6.284.217 que é incorporada aqui como referência), reformação de plasma, reformação auto-térmica e qualquer combinação das mesmas. Uma discussão dessas tecnologias de produção de gás de síntese é provida em "Hydrocarbon Processing" V78, N.4, 87-90, 92-93 (abril de

1999) e "Petrole et Techniques", N.415, 86-93 (julho-agosto de 1998). Também é considerado que o gás de síntese pode ser obtido mediante oxidação catalítica parcial de hidrocarbonetos em um reator microestruturado conforme exemplificado em "IMRET 3: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology", Editor W Ehrfeld, Springer Verlag, 1999, páginas 187-196. Alternativamente, o gás de síntese pode ser obtido mediante oxidação catalítica parcial com curto tempo de contato de insumos hidrocarbonáceos conforme descrito em EP 0303438. Preferivelmente, o gás de síntese é obtido por intermédio de um processo "Reformador Compacto" conforme descrito em "Hydrocarbon Engineering", 2000, 5, (5), 67-69; "Hydrocarbon Processing", 79/9, 34 (setembro de 2000); "Today's Refinery", 15/8, 9 (agosto de 2000); WO 99/02254; e WO 200023689.

Tipicamente, para produção de gás de síntese comercial a pressão na qual o gás de síntese é produzido varia de aproximadamente 20 a 75 bars e a temperatura na qual o gás de síntese sai do reformador varia de aproximadamente 700°C a 1100°C. O gás de síntese contém uma relação molar de hidrogênio: óxido de carbono - que depende do insumo de gás de síntese - variando de 0,8 a 3.

A preparação do gás de síntese, também conhecida como reformação, pode ocorrer em uma única etapa em que todas as reações de reformação que consomem energia são realizadas em um único reformador de vapor tubular. O reformador de etapa única resulta em uma produção de hidrogênio em excesso. Em uma alternativa preferida, a preparação do gás de síntese pode ocorrer em um processo de

reformação de duas etapas em que a reformação principal em um reformador de vapor tubular é combinada com uma etapa de reformação secundária de oxigênio queimado que produz um gás de síntese com uma deficiência de hidrogênio. Com essa
5 combinação é possível ajustar a composição do gás de síntese para se obter a composição mais adequada para síntese de metanol. Como uma alternativa, reformação auto-térmica - em que um reformador de queima de oxigênio independente, produz o gás de síntese tendo uma deficiência
10 de hidrogênio seguido da remoção a jusante de dióxido de carbono para restaurar a relação desejada de hidrogênio: óxido de carbono - resulta em um esquema de processo simplificado com custo de capital mais baixo. O modelo de queimador é uma parte importante da etapa de queima de
15 oxigênio. O queimador mistura o hidrocarboneto e oxigênio e mediante combustão na chama, o calor é provido para conversão dos hidrocarbonetos. A reação a partir do gás de síntese para oxigenados tal como metanol é uma reação limitada de equilíbrio exotérmico que é favorecida pelas
20 baixas temperaturas. Ela também requer altas pressões sobre um catalisador heterogêneo à medida que as reações que produzem o metanol exibem uma diminuição em volume. Conforme revelado na Patente US 3.326.956, a síntese de metanol de baixa pressão se baseia em um catalisador de
25 óxido de cobre - óxido de zinco - alumina que opera tipicamente em uma pressão nominal de 5-10 MPa e temperaturas variando de aproximadamente 150°C a 450°C sobre uma variedade de catalisadores, incluindo
30 CuO/ZnO/Al₂O₃, CuO/ZnO/Cr₂O₃, ZnO/Cr₂O₃, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Pt e Pd. Catalisadores baseados em ZnO para a produção de

metanol e dimetil éter são preferidos. O catalisador de síntese de metanol à base de cobre, de baixa pressão está comercialmente disponível a partir de fornecedores tais como BASF, ICI Ltd. do Reino Unido, e Haldor-Topsoe. As produções de metanol a partir dos catalisadores à base de cobre são geralmente superiores a 99,5% do CO+CO₂ convertidos presentes. A água é um subproduto da conversão do gás de síntese em oxigenados. Um documento intitulado "Selection of Technology for Large Methanol Plants", de Helge Holm-Larsen, apresentado na 1994 World Methanol Conference, 30 de novembro-1º de dezembro de 1994, em Genebra, Suíça, e aqui incorporado como referência, analisa os desenvolvimentos na produção de metanol e mostra como redução adicional em custos da produção de metanol resultarão na construção de instalações muito grandes com capacidades que se aproximam a 10.000 toneladas métricas por dia.

A Patente US 4.543.435 revela um processo para converter um insumo de oxigenados compreendendo metanol, dimetil éter ou semelhante em um reator de conversão de oxigenados em hidrocarbonetos líquidos compreendendo olefina(s) C2-C4 e C5 ou + hidrocarbonetos. A olefina(s) C2-C4 é compactada para recuperar o gás rico em etileno. O gás rico em etileno é reciclado para o reator de conversão de oxigenados.

A Patente US 4.076.761 revela um processo para converter oxigenados em gasolina com o retorno de um produto gasoso rico em hidrogênio para uma instalação de gás de síntese ou para a zona de reação de conversão de oxigenados.

A Patente US 5.177.114 revela um processo para a conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos da qualidade de gasolina e/ou olefina(s) mediante conversão do gás natural em um gás de síntese, e convertendo o gás de síntese em metanol bruto e/ou dimetil éter e convertendo adicionalmente o metanol bruto/dimetil éter em gasolina e olefina(s). O Pedido de Patente Internacional 93/13013 de Kvisle e cols. se refere a um método aperfeiçoado para produzir um catalisador de silício-alumino-fosfato que é mais estável para desativação mediante coqueificação. A patente revela que após um período de tempo, todos os tais catalisadores usados para converter metanol em olefina(s) (MTO) perdem a capacidade ativa de converter metanol em hidrocarbonetos principalmente porque a estrutura microporosa de cristal é coqueificada; isto é, preenchida com compostos carbonáceos de baixa volatilidade que bloqueiam a estrutura de poros. Os compostos carbonáceos podem ser removidos mediante métodos convencionais tal como combustão em ar.

A publicação EPO 0 407 038A1 descreve um método para produzir dialquil éteres compreendendo alimentar um fluxo contendo um álcool de alquila a um reator de coluna de destilação para uma zona de alimentação, contatando o fluxo com uma estrutura de destilação catalítica acídica de leito sólido fixo para formar o dialquil éster correspondente e água, e simultaneamente fracionando o produto de éter a partir da água e materiais não-reagidos.

A Patente US 5.817.906 descreve um processo para produzir olefina(s) leve a partir de um insumo de oxigenados bruto compreendendo álcool e água. O processo

emprega dois estágios de reação. Em primeiro lugar, o álcool é convertido utilizando reação com destilação para um éter. O éter é então subsequenteiramente passado para uma zona de conversão de oxigenados contendo um catalisador de aluminossilicato de metal para produzir um fluxo de olefina leve.

O processo de metanol para olefina(s) - MTO - pode ser descrito como o acoplamento desidratante de metanol para olefina(s) e é uma química bem conhecida que pode ser empregada para produzir olefina(s) a partir de álcool (alcoóis). Considera-se que esse mecanismo prossegue por intermédio de um acoplamento de fragmentos C1 gerados pela desidratação catalisada por ácido do metanol, possivelmente por intermédio de um intermediário de metiloxônio. Contudo, a principal desvantagem do processo MTO é que uma gama de olefina(s) é co-produzida em conjunto com subprodutos aromáticos e de alcano, o que por sua vez dificulta e torna dispendiosa a recuperação da olefina(s) desejada.

Peneiras moleculares tal como os catalisadores não-zeolíticos e zeólito cristalino microporoso, particularmente silicoaluminofosfatos (SAPO), são conhecidas como promovendo a conversão de oxigenados mediante química de metanol para olefina (MTO) para misturas de hidrocarboneto. Várias patentes descrevem esse processo para diversos tipos desses catalisadores: Patentes US 3.928.483, 4.025.575, 4.252.479 (Chang et al.); 4.496.786 (Santilli et al.); 4.547.616 (Avidan et al.); 4.677.243 (Kaiser); 4.843.183 (Inui); 4.499.314 (Seddon et al.); 4.447.669 (Harmon et al.); 5.095.163 (Barger);

5.191.141 (Barger); 5.126.308 (Barger); 4.973.792 (Lewis);
e 4.861.938 (Lewis).

Contudo, essa reação tem uma etapa de energia de
ativação elevada - possivelmente na etapa de produção de
5 metanol ou dimetil éter - portanto para obter a alta
conversão existe a necessidade de altas temperaturas, por
exemplo, 450°C, para levar as reações adiante.
Convencionalmente vários meios, tal como uma reciclagem de
catalisador aquecida, e sistemas de aquecimento descendente
10 têm sido implementados em tais sistemas para obter essas
condições de alta temperatura. Infelizmente operar nessas
temperaturas elevadas leva a grandes problemas, tal como,
desativação do catalisador, formação de subproduto e
coqueificação. Para evitar esses problemas as reações podem
15 ser operadas em temperaturas mais baixas, mas isso
necessita de uma reciclagem dispendiosa de intermediários;
e reagentes.

Outra grande desvantagem associada a esse método
é que os subprodutos aromáticos e de alcano são co-
20 produzidos em conjunto com a olefina(s) e são difíceis e
dispendiosos de separar a partir dos produtos desejados,
por exemplo, separar etileno e etano é um processo
dispendioso.

Essas e outras desvantagens da técnica anterior
25 mostram que existe a necessidade de um processo
aperfeiçoado e/ou alternativo para a produção de C2+
alqueno(s) a partir de alcoóis.

A presente invenção se refere especificamente a
outro método - diferente do processo MTO - para produzir
30 alqueno(s) a partir de álcool (alcoóis). Acredita-se que a

química da presente invenção prossiga por intermédio da desidratação de C2+ alcoóis para produzir alqueno(s).

A presente invenção se refere a um processo para a produção de alqueno(s) a partir de um insumo
5 compreendendo pelo menos um álcool parafínico alifático monoídrico tendo de 2 a 5 átomos de carbono caracterizado nas seguintes etapas;

1. o álcool (alcoóis) parafínico alifático monoídrico contendo 2 a 5 átomos de carbono é
10 convertido em uma coluna de destilação reativa em pressão e temperatura elevadas em um fluxo de altura de carga e compreendendo o alqueno(s) com o mesmo índice de carbono e éter (éteres) correspondentes,
- 15 2. o fluxo de altura de carga a partir da etapa 1 é então separado em um fluxo enriquecido com éter (éteres) e um fluxo enriquecido com alqueno(s),
- 20 3. pelo menos parte, preferivelmente todo o fluxo enriquecido com éter (éteres) a partir da etapa 2 é então reciclada como um retorno de refluxo para a coluna de destilação reativa,
- 25 4. simultaneamente o fluxo enriquecido com alqueno(s) a partir da etapa 2 é separado em alqueno(s) e éter (éteres),
- 30 5. pelo menos parte, preferivelmente todo o éter (éteres) separado da etapa 4 é então reciclada na coluna de destilação reativa, e
então

6. um fluxo de alqueno(s) é recuperado a partir da etapa 4.

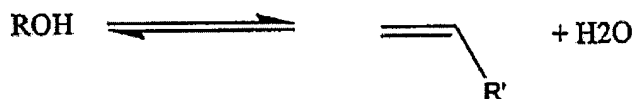
De acordo com uma modalidade preferida, a presente invenção provê um processo para a conversão de hidrocarboneto em alqueno(s) compreendendo as etapas de:

- a. converter em um reator de gás de síntese hidrocarboneto em uma mistura de óxido(s) de carbono e hidrogênio,
- b. converter a mistura de óxido(s) de carbono e hidrogênio a partir da etapa a na presença de um catalisador particulado em um reator sob uma temperatura compreendida entre 200 e 400°C e uma pressão de 5 a 20 mPa em um insumo compreendendo pelo menos um álcool parafínico alifático monoídrico tendo de 2 a 5 átomos de carbono, e
- c. prosseguir de acordo com as etapas 1 a 6 acima, de acordo com a presente invenção, para produzir os alquenos anteriormente mencionados.

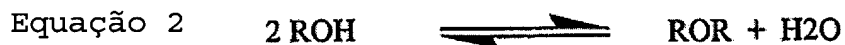
De acordo com a presente invenção o método para a produção de alqueno(s) a partir do álcool (alcoóis) prossegue por intermédio da desidratação de C₂+ alcoóis; para isso ocorrer um ou mais alfa hidrogênio(s) deve estar presente, por exemplo, fenol, neo-pentil glicol, por exemplo, 2,2,dimetil-propano-1-ol não desidratará por intermédio desse mecanismo enquanto que etanol, n-propanol e t-butanol desidratarão. Essas reações de desidratação são distintas do processo MTO anteriormente mencionado em que embora nenhum acoplamento de fragmentos de carbono seja

exigido no processo de desidratação, uma ligação dupla C-C é formada durante a eliminação da água e como resultado seletividade muito alta pode ser obtida. Em geral, as condições empregadas no processo MTO são muito mais severas do que aquelas empregadas na desidratação de álcool.

Vantajosamente, o processo da presente invenção, isto é, a conversão do insumo em éter (éteres) e/ou alqueno(s) é conduzida em uma única coluna de destilação reativa desse modo reduzindo os custos de capital e energia. Acredita-se que a desidratação do insumo prossiga quer seja pela desidratação direta para alqueno(s) e água; Equação 1



ou por intermédio de um intermediário de éter;



onde R e R' são um grupo etil, propil, butil ou pentil.

Todas as reações principais ocorrendo na coluna de destilação reativa mostradas acima são catalisadas por catalisadores ácidos. A Equação 1 mostra a eliminação endotérmica direta de álcool para alqueno(s) e água. Competindo com a Equação 1 estão as equações 2 e 3; a reação exotérmica de eterificação (Equação 2), e a eliminação endotérmica de éter (éteres) para produzir alqueno(s) e álcool (Equação 3). Contudo, a desidratação total dos alcoóis para alqueno(s) é um processo endotérmico.

As Equações 1, 2 e 3 são todas limitadas em termos de equilíbrio. Contudo, de acordo com a presente invenção, todas as três reações ocorrem na coluna de destilação reativa, existe a vantagem adicionada em que há uma conversão aumentada para reações de equilíbrio limitado como resultado da remoção contínua de produtos por intermédio da destilação. Essa vantagem é esperada com base no Princípio de Le Châtelier, que afirma que se qualquer perturbação for imposta a um sistema em equilíbrio, o sistema se ajustará por si para tornar a ganhar o equilíbrio. Portanto, é uma vantagem adicionada da presente invenção que a reação de equilíbrio limitado seja aumentada além de sua limitação termodinâmica devido à remoção contínua dos produtos por intermédio de destilação e como um resultado há uma concentração maior dos reagentes. Portanto, o produto de alqueno se torna concentrado no topo da coluna de destilação reativa junto com o éter (éteres) e é denominada de fluxo superior; e a água é concentrada na base da coluna de destilação reativa como sabido com o produto base. O álcool (alcoóis) e éter (éteres) tendo azeótropos de água são de ponto de ebulição intermediário e são concentrados na zona de reação da coluna de destilação reativa.

Sabe-se que ao se utilizar um catalisador heterogêneo na fase de vapor, o etanol inibe a eliminação de dietil éter (Reações 2 e 3) em virtude de sua interação de catalisador mais forte. Isso pode levar a uma seqüência de reações. Por exemplo, quando o etanol é alimentado a um reator de fluxo com um catalisador de desidratação, as Equações 1 e 2 predominam até que a concentração de etanol

caia para um nível onde o éter pode efetivamente competir com os locais catalíticos. A competição de dois reagentes por um local ativo pode ser descrita pelo mecanismo Langmuir Hinselwood (por exemplo, Chemical Kinetics 3ª edição autor K. J. Laidler P 249-251, publicadores Harper e Row, Nova Iorque). Um efeito dessa interação para reatores de fluxo ou de lotes foi descoberto como reduzindo a taxa de produção de etileno até que o etanol tenha consumido na maior parte, por exemplo, Collection of czechoslovak chemical comms 1986 51 (4) p763-73 V. Moravek e M. Kraus.

Contudo, de acordo com a presente invenção, outra vantagem é que através de uma combinação de reação e destilação essa limitação pode ser superada. Por exemplo, na coluna de destilação reativa o éter (éteres) e o álcool (alcoóis) são separados conformemente por intermédio de seus azeótropos e por seus pontos de ebulição. Desse modo, o éter (éteres) é separado conseqüentemente pelos seus azeótropos e pelos seus pontos de ebulição. Assim, o éter (éteres) é concentrado no catalisador em diferentes posições na coluna a partir do álcool (alcoóis) e, portanto, isso resultará na vantagem adicionada de inibição de álcool da reação diminuída.

A coluna de destilação reativa na qual o processo é conduzido se refere a uma coluna e reator de destilação combinada e reator. As partes internas da coluna de destilação reativa são arranjadas para prover uma pluralidade de "placas teóricas" que auxiliam na separação dos produtos a partir dos reagentes. As partes internas da coluna são normalmente aquelas usadas na destilação convencional, por exemplo, chapas de peneira, guarnição

não-estruturada e estruturada, tampa de bolha e suas misturas. Esse aparelho específico é muito eficaz na promoção de contato de vapor-líquido e, portanto, a destilação fracional do produto(s) a partir dos reagentes.

5 O catalisador (catalisadores) empregado pode ser ou homogêneo ou heterogêneo, o catalisador (catalisadores) homogêneo sendo a opção preferida.

De acordo com a presente invenção ao utilizar o catalisador (catalisadores) heterogêneo, o catalisador

10 (catalisadores) é posicionado de modo que ele tenha interação máxima com os reagentes e intermediários de reação; isso pode ser conseguido mediante sustentação do catalisador (catalisadores) nas partes internas da coluna, por exemplo, resinas de troca de íon tendo sido

15 sustentadas; em fardos de pano, em chapas de peneira, sacos de fibra de vidro, em usinas de destilação reativa de éter metil-terc-butílico (MTBE). O catalisador (catalisadores) também pode prover a guarnição de coluna, por exemplo, eles podem ser revestidos, extrusados, moldados em anéis de

20 Raschig ou qualquer outro tipo conhecido de guarnição de coluna. O catalisador (catalisadores) também pode ser disperso entre as guarnições de coluna não-modificadas. O catalisador (catalisadores) heterogêneo tem uma vantagem adicionada em que a separação dos reagentes e produtos é

25 trivial, isto é, ela é feita mediante separação física, por exemplo, filtração.

De acordo com a presente invenção o catalisador (catalisadores) heterogêneo adequado inclui, mas não é limitado aos heteropolíácidos insolúveis, suportes

30 sulfonados (por exemplo, Nafion e resinas de troca de

íons), zeólitos, zeólitos modificados, mordenitas e suas misturas; preferivelmente heteropoliácidos e resinas de troca de íons; mais preferivelmente heteropoliácidos; e ainda mais preferivelmente sais de ácido 12-tungstosilícico e ácido 18-tungstofosfórico.

Os heteropoliácidos da presente invenção são ânions de elevado peso molecular, complexos compreendendo átomos de metal polivalentes ligados com oxigênio. Tipicamente, cada ânion compreende 12-18 átomos de metal polivalentes ligados ao oxigênio. Os átomos de metal polivalentes, conhecidos como átomos periféricos, circundam um ou mais átomos centrais de uma maneira simétrica. Os átomos periféricos podem ser um ou mais de molibdênio, tungstênio, vanádio, nióbio, tântalo, ou qualquer outro metal polivalente. Os átomos centrais são preferivelmente silício ou fósforo, mas podem compreender alternativamente qualquer um de uma grande variedade de átomos a partir dos Grupos I-VIII na Tabela Periódica de elementos. Esses incluem cobre, berílio, zinco, cobalto, níquel, boro, alumínio, gálio, ferro, cério, arsênico, antimônio, bismuto, cromo, ródio, silício, germânio, estanho, titânio, zircônio, vanádio, enxofre, telúrio, manganês-níquel, platina, tório, ráfnio, cério, arsênico, vanádio, íons de antimônio, telúrio e iodo. Heteropoliácidos incluem Keggin, Wells-Dawson e heteropoliácidos Anderson-Evans-Perloff. Exemplos específicos de heteropoliácidos são conforme a seguir:

ácido 18-tungstofosfórico	-	H ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂] .xH ₂ O
ácido 12-tungstofosfórico	-	H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] .xH ₂ O
ácido 12-molibdofosfórico	-	H ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀] .xH ₂ O

ácido 12-tungstosilícico - $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
 ácido 12-molibdosilícico - $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
 Tungstosilicato de cézio hidrogênio - $Cs_3H[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
 e o ácido livre ou sais parciais dos seguintes
 5 heteropoliácidos:
 Tungstofosfato de potássio - $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$
 Molibdofosfato de sódio - $Na_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
 Molibdodifosfato de amônio - $(NH_4)_6[P_2Mo_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$
 Fosfato de potássio molibdodivanado - $K_5[PMoV_2O_{40}] \cdot xH_2O$

10 Os heteropoliácidos empregados na presente
 invenção podem ter pesos moleculares superiores a 700 e
 inferiores a 8.500; preferivelmente mais do que 2.800 e
 menos do que 6.000. Tais heteropoliácidos também incluem os
 complexos diméricos.

15 Para preparar os catalisadores que podem ser
 usados vantajosamente na presente invenção, um suporte de
 catalisador é impregnado com uma solução não-aquosa do
 heteropoliácido e o catalisador é precipitado mediante
 preparação de um sal de baixa solubilidade in situ. Tal
 20 solução é preparada mediante dissolução do heteropoliácido
 em um solvente não-aquoso. Solventes adequados incluem
 solventes polares tais como alcoóis, cetonas e aldeídos.
 Alcoóis adequados incluem alcoóis C_1 a C_8 , preferivelmente
 alcoóis C_1 a C_4 , e mais preferivelmente metanol e etanol.
 25 Cetonas adequadas são cetonas C_2 a C_4 , por exemplo,
 acetona. A concentração do heteropoliácido na solução é
 preferivelmente de 10 a 80% em peso, mais preferivelmente
 de 20 a 60% em peso e ainda mais preferivelmente de 30 a
 50% em peso.

30 A impregnação pode ser realizada utilizando-se a

técnica de umedecimento incipiente, com um estágio de neutralização parcial para preparar o catalisador insolúvel. Qualquer técnica de secagem adequada pode ser empregada, com evaporação em um evaporador rotatório padrão
5 sendo preferida.

Alternativamente, o suporte de catalisador pode ser imerso na solução aquosa, e deixado encharcar e então uma solução de contra-íon é adicionada para precipitar o HPA sobre o suporte. O suporte impregnado pode ser então
10 lavado e seco. Isso pode ser conseguido utilizando-se qualquer técnica de separação convencional, incluindo, por exemplo, decantação e/ou filtração. Quando recuperado, o suporte impregnado pode ser seco, preferivelmente mediante colocação do suporte em um forno. Alternativamente, ou
15 adicionalmente, um dessecador pode ser empregado. A quantidade de heteropoliácido impregnado no suporte está adequadamente na faixa de 10% em peso a 60% em peso e preferivelmente de 30% em peso a 50% em peso com base no peso total do heteropoliácido e do suporte.

20 Suportes de catalisador conhecidos incluem suportes de sílica, tal como suportes de sílica gel e suportes produzidos por intermédio da hidrólise de chama de SiCl_4 . Suportes preferidos são substancialmente livres de metais ou elementos estranhos que poderiam afetar
25 adversamente a atividade catalítica do sistema. Desse modo, suportes de sílica gel são de pelo menos 99% em peso/peso puros. As impurezas representam menos do que 1% em peso/peso, preferivelmente menos do que 0,60% em peso/peso e mais preferivelmente inferiores a 0,30% em peso. O volume
30 de poros do suporte é de 0,3-1,2 ml/g, preferivelmente 0,6-

1,0 ml/g. O raio de poro médio (antes do uso) do suporte é de 10 a 500Å, preferivelmente 30 a 100Å. O suporte tem uma resistência a trituração de pelo menos 2 Kg de força, adequadamente de pelo menos 5 Kg de força, preferivelmente de pelo menos 6 Kg e mais preferivelmente de pelo menos 7 Kg. A densidade de massa do suporte é de pelo menos 380 g/l, preferivelmente de pelo menos 440 g/l.

Suportes adequados de sílica gel incluem Grace 57 e 1371, Grace N° 1371 sendo preferido. Grace N° 1371 tem um tamanho médio de partícula de 0,1-3,5 mm. Contudo, essas partículas devem ser trituradas e peneiradas para tamanhos menores, por exemplo, de 0,5-2 mm, se desejado.

Suportes adequados produzidos pela hidrólise de chama de SiCl_4 podem ser preparados mediante a peletização de AEROSIL® 200 (ex Degussa). Um exemplo de tal suporte é o Suporte 350. Procedimentos de peletização adequados são descritos na Patente US 5.086.031, particularmente nos exemplos. O diâmetro médio de partícula das pelotas é de 2 a 10 mm, preferivelmente de 4 a 6 mm.

Uma modalidade adicional da invenção é onde o suporte de catalisador, conforme usado na presente invenção é primeiramente tratado com um agente de fluoração; acredita-se que devido à natureza altamente eletronegativa do flúor o efeito resultante é que as propriedades eletrônicas do suporte catalítico serão modificadas e acredita-se que isso permita as seguintes vantagens: inércia do suporte e/ou acidez aperfeiçoada, desse modo melhorando a seletividade global e/ou a atividade do catalisador.

Agentes de fluoração que podem ser usados para

tratar o suporte podem compreender, mas não são limitadas a; flúor de hidrogênio, soluções aquosas de ácido hidrofluóricos, misturas do ácido hidrofluórico com quantidades menores de outros ácidos tais como ácidos
5 clorídricos ou acéticos ou soluções ácidas as quais certos sais de alumínio foram adicionados ou soluções fracas de ácido hidrofluossilícico contendo um sal de alumínio. O tratamento do suporte de catalisador com soluções aquosas de ácido hidrofluórico pode ser realizado mediante
10 encharcamento das partículas de catalisador em uma solução do ácido de entre 1 a 8% de ácido por um período entre 1 a 24 horas. O suporte fluorado pode então ser impregnado com o catalisador de escolha.

De acordo com a presente invenção o catalisador
15 (catalisadores) heterogêneo também pode ser empregado na coluna de destilação reativa. O catalisador (catalisadores) homogêneo preferido é de um ponto de ebulição superior ao dos reagentes e produtos e como resultado residirá predominantemente na fase(s) líquida da coluna e
20 eventualmente se concentra na caldeira de reação. A interação entre o catalisador (catalisadores) e os reagentes na zona de separação pode ser controlada mediante variação da quantidade de catalisador (catalisadores) reciclada para a coluna de destilação reativa e mediante
25 mudança das partes internas da coluna para aumentar a contenção de líquido. A separação dos catalisadores homogêneos a partir da água se acumulando na caldeira pode ser obtida mediante condensação acima da caldeira de um fluxo de vapor de água predominantemente pura. Vantagens
30 adicionadas de utilizar um catalisador (catalisadores)

homogêneo é que a concentração do catalisador pode ser alterada livremente e que os catalisadores desativados podem ser facilmente eliminados do sistema e substituídos por catalisador fresco. A solução de catalisador homogênea recuperada a partir da caldeira é então reciclada para a coluna. Um ou mais pontos de adição podem ser empregados para concentrar o catalisador onde exigido.

Catalisadores homogêneos adequados incluem, mas não são limitados aos ácidos sulfônicos, tal como ácido sulfônico de metano, ácido sulfônico de para-tolueno, ácido tríflico, ácidos sulfúricos, heteropoliácidos e ácido fosfórico; ácido fosfórico e ácidos organosulfônicos são preferidos. De acordo com a presente invenção o fluxo superior de alqueno(s) e éter (éteres) que é extraído da parte superior da coluna de destilação reativa contém uma mistura de ambos, éter (éteres) e alqueno(s). Pelo menos parte - preferivelmente pelo menos 80% em peso; mais preferivelmente pelo menos 90% em peso; mais preferivelmente pelo menos 97% em peso; ainda mais preferivelmente pelo menos 99% em peso - do éter (éteres) são então separados do alqueno(s). Pelo menos parte - preferivelmente todo - do éter (éteres) separada é então reciclada de volta para a parte superior da coluna de destilação reativa como um refluxo.

De acordo com a presente invenção essa separação é realizada em pelo menos duas etapas consecutivas. Em primeiro lugar, o fluxo superior a partir da etapa 1 é separada em um fluxo enriquecido com éter (éteres) e um fluxo enriquecido com alqueno(s). Preferivelmente, o fluxo enriquecido com éter (éteres) compreende pelo menos 80% em

peso do éter (éteres) a partir do fluxo superior. Então, pelo menos parte, preferivelmente todo, o fluxo enriquecido com éter (éteres) a partir da etapa 2 é reciclada como um retorno de refluxo para a coluna de destilação reativa.

5 Em segundo lugar, o fluxo enriquecido com alqueno(s) a partir da etapa 2 é separado em éter (éteres) e alqueno(s). Então, pelo menos parte, preferivelmente todo o éter (éteres) separado é reciclado de volta para a coluna de destilação reativa, e um fluxo de alqueno(s) é
10 recuperado. A reciclagem do éter (éteres) recuperado (etapa 5) pode ser feita seja como um retorno de refluxo diretamente para a coluna de destilação reativa ou como uma co-alimentação com o fluxo superior na etapa 2.

 O éter (éteres) tal como dietil éter, n-propil
15 éter, iso-propil éter e butil éter (éteres) e o alqueno(s) recuperado a partir da coluna de destilação reativa são essencialmente etileno e n-propileno.

 Os estudos termodinâmicos mostraram que a presente invenção permite que a desidratação de uma mistura
20 de etanol e n-propanol em alqueno(s) correspondente seja conduzida com uma seletividade muito superior e com uma conversão inesperadamente alta. Essa conversão superior melhora a economia do processo drasticamente uma vez que devido à ausência de subprodutos não existe a necessidade
25 de realizar separações dispendiosas de subprodutos e produtos, as quais são atualmente exigidas com o processo MTO.

 A saída a partir do fundo da coluna de destilação reativa elimina a água predominantemente em excesso para
30 manter um meio equilibrado dentro da coluna.

O insumo de oxigenados bruto que é introduzido na coluna de destilação reativa compreende pelo menos um álcool C_2-C_5 o qual pode, por exemplo, ser etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, n-pentanol, iso-pentanol e suas misturas. Tipicamente, uma mistura de pelo menos dois alcoóis será empregada a qual será selecionada a partir de alcoóis parafínicos alifáticos monoídricos tendo de 2 a 5 átomos de carbono, preferivelmente uma mistura de pelo menos dois alcoóis selecionados de alcoóis parafínicos alifáticos monoídricos tendo de 2 a 4 átomos de carbono será usada, mais preferivelmente uma mistura de pelo menos dois alcoóis selecionados de alcoóis parafínicos alifáticos monoídricos tendo de 2 a 3 átomos de carbono será usada e mais preferivelmente uma mistura de etanol e n-propanol será usada. Preferivelmente, o álcool introduzido na coluna de destilação reativa, consiste em etanol, n-propanol, e/ou suas misturas. Mais preferivelmente, o álcool introduzido na coluna de destilação reativa consiste em etanol.

De acordo com a presente invenção água é permissível no insumo de oxigenados bruto; no modo preferido de operação ou insumo de oxigenados bruto pode compreender até 50% em peso de água. Em outro modo, que utiliza a capacidade de uma coluna de destilação reativa em efetivamente separar a água, bioetanol bruto e outros bioálcool (bioalcoóis) que podem compreender na maior parte água podem ser usados.

De acordo com a modalidade mais preferida da presente invenção os alcoóis C_2-C_5 em conjunto com a água representam pelo menos 90% em peso do insumo de oxigenados

bruto introduzido na coluna de destilação reativa.

Em outra modalidade, a destilação reativa pode ter como uma co-alimentação um fluxo de éteres conforme previamente definido.

5 De acordo com outra modalidade da presente invenção a pressão na qual opera a coluna de destilação reativa é superior a 1.5 MPa, porém inferior a 4.0 MPa e preferivelmente superior a 1.8 MPa, porém inferior a 2.7 MPa. A temperatura empregada na coluna é controlada pelo
10 ponto de ebulição dos componentes especificados na pressão determinada, ela está preferivelmente na faixa de 150°C a 250°C. Temperaturas e pressões fora dos limites mencionados não são excluídas, contudo, elas não estão abrangidas pelas modalidades preferidas da presente invenção.

15 A Figura 1 representa uma modalidade de um esquema de processo de acordo com a presente invenção. Essa modalidade compreende etapas de processo opcionais e/ou preferidas de acordo com a presente invenção.

O exemplo a seguir se baseia em uma simulação de
20 engenharia utilizando software Aspen fornecido pela Aspen Technology Inc.:

EXEMPLO: A carga, consistindo em 500 kte/y (57 te/h) de etanol a 80%, 20% de água é alimentada em uma coluna de destilação reativa (coluna 1). A coluna consiste
25 em 40 bandejas teóricas (chapas). A carga entra na coluna sobre a bandeja 30, e a seção reativa foi montada a partir das bandejas 10 a 20 (numeradas a partir de cima). Supõe-se que a reação seja rápida, isto é, o equilíbrio é obtido em cada bandeja. O topo da coluna de destilação reativa também
30 é equipado com um condensador parcial (utilizando água de

esfriamento a 40°C). A caldeira é posicionada na base da coluna e é operada com vapor.

O vapor de cima a partir do condensador parcial da coluna de destilação reativa flui para a base da coluna 2, onde a coluna 2 consiste teoricamente em 20 bandejas. O fluxo de vapor a partir da parte de cima da coluna 2 é parcialmente condensado mediante refrigeração, a -40°C. O líquido a partir da base da coluna 2 é retornado para a coluna de destilação reativa, como um retorno de fluxo.

O desprendimento de vapor a partir de cima da coluna de destilação reativa após condensação parcial consistia conforme foi descoberto em etileno com aproximadamente 5,6% em peso/peso de dietil éter (DEE); 0,14% em peso/peso de água e menos do que 1 ppm de etanol.

O desprendimento de vapor a partir de cima da coluna 2 continua conforme foi descoberto, etileno com aproximadamente 1 ppm de DEE, água desprezível e etanol.

O produto líquido a partir da base da coluna de destilação reativa, continha água, conforme foi descoberto, com um nível desprezível de impureza, adequado para descarga direta para o efluente.

Para inteireza, o modelo também proporcionou as seguintes taxas de troca de calor:

Condensador de destilação reativa: 29.5 MW

Condensador da coluna 2: 3.0 MW

Caldeira de destilação reativa: 37.3 MW

Isso ilustra a vantagem de empregar condensação parcial na destilação reativa em conjunto com uma coluna 2 de polimento de etileno. O serviço do condensador refrigerado dispendioso exigido para polimento de olefina

foi reduzido considerável mediante separação do mesmo a partir da coluna de destilação reativa.

Equilíbrio de Massa

	Carga	Vapor Col 1->2	Líquido Col 2->1	Produto da Parte Superior (coluna 2)	Produto da Base (coluna 1)
	Kmol/h	Kmol/h	Kmol/h	Kmol/h	Kmol/h
DEE	0.0	62.5	62.5	0.0	0.0
Etanol	991.2	0.0	0.0	0.0	0.0
Etileno	0.0	1037.4	46.2	991.2	0.0
Água	633.7	1.5	1.5	0.0	1624.9

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de alqueno(s) a partir de um insumo compreendendo pelo menos um álcool parafínico alifático monoídrico tendo de 2 a 5 átomos de carbono caracterizado por compreender as seguintes etapas;

1. o álcool (alcoóis) parafínico alifático monoídrico contendo 2 a 5 átomos de carbono é convertido em uma coluna de destilação reativa à pressão e temperatura elevadas em um fluxo de altura de carga e compreendendo o alqueno(s) com o mesmo índice de carbono e éter (éteres) correspondentes,

2. o fluxo de altura de carga da etapa 1 é então separado em um fluxo enriquecido com éter (éteres) e um fluxo enriquecido com alqueno(s),

3. pelo menos parte, preferivelmente todo o fluxo enriquecido com éter (éteres) da etapa 2 é então reciclada como um retorno de refluxo para a coluna de destilação reativa,

4. simultaneamente o fluxo enriquecido com alqueno(s) da etapa 2 é separado em alqueno(s) e éter (éteres),

5. pelo menos parte, preferivelmente todo o éter (éteres) separado da etapa 4 é então reciclado na coluna de destilação reativa, e então

6. um fluxo de alqueno(s) é recuperado a partir da etapa 4.

2. Processo para a conversão de hidrocarboneto em

alqueno(s) caracterizado por compreender as etapas de

a. converter, em um reator de gás de síntese, hidrocarboneto em uma mistura de óxido(s) de carbono e hidrogênio,

b. converter a mistura de óxido(s) de carbono e hidrogênio da etapa a na presença de um catalisador particulado em um reator sob uma temperatura compreendida entre 200 e 400°C e uma pressão de 50 a 200 bars em um insumo compreendendo pelo menos um álcool parafínico alifático monoídrico tendo de 2 a 5 átomos de carbono, e

c. prosseguir de acordo com as etapas 1 a 6 acima, de acordo com a reivindicação 1, para produzir o alqueno(s).

3. Processo, de acordo com qualquer reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador usado no reator de destilação reativa é um catalisador heterogêneo escolhido entre heteropoliácidos insolúveis, suportes sulfonados (por exemplo, Nafion e resinas de troca iônica), zeólitos, zeólitos modificados de metal, mordenitas e suas misturas; preferivelmente heteropoliácidos e resinas de troca iônica; mais preferivelmente heteropoliácidos; e mais preferivelmente sais de ácido 12-tungstosilícico, e ácido 18-tungstofosfórico.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o suporte de catalisador é primeiramente tratado com um agente de fluoração.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o

catalisador usado no reator de destilação reativa é um catalisador homogêneo, preferivelmente um catalisador de ponto de ebulição superior ao dos reagentes e produtos.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador é escolhido entre os ácidos sulfônicos tal como ácido metano sulfônico, ácido para-tolueno sulfônico, ácido trifílico, ácidos sulfúricos, heteropoliácidos e ácido fosfórico; ácido fosfórico e ácidos organosulfônicos.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que pelo menos parte - preferivelmente pelo menos 80% em peso; mais preferivelmente pelo menos 90% em peso; mais preferivelmente pelo menos 97% em peso; ainda mais preferivelmente pelo menos 99% em peso - do éter (éteres) é então separada do alqueno(s) proveniente do fluxo de altura de carga de alqueno(s) e éter (éteres) que é extraído a partir de cima da coluna de destilação reativa.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que pelo menos parte - preferivelmente todo - do éter (éteres) separada é então reciclada de volta para a parte de cima da coluna de reação reativa como um refluxo.

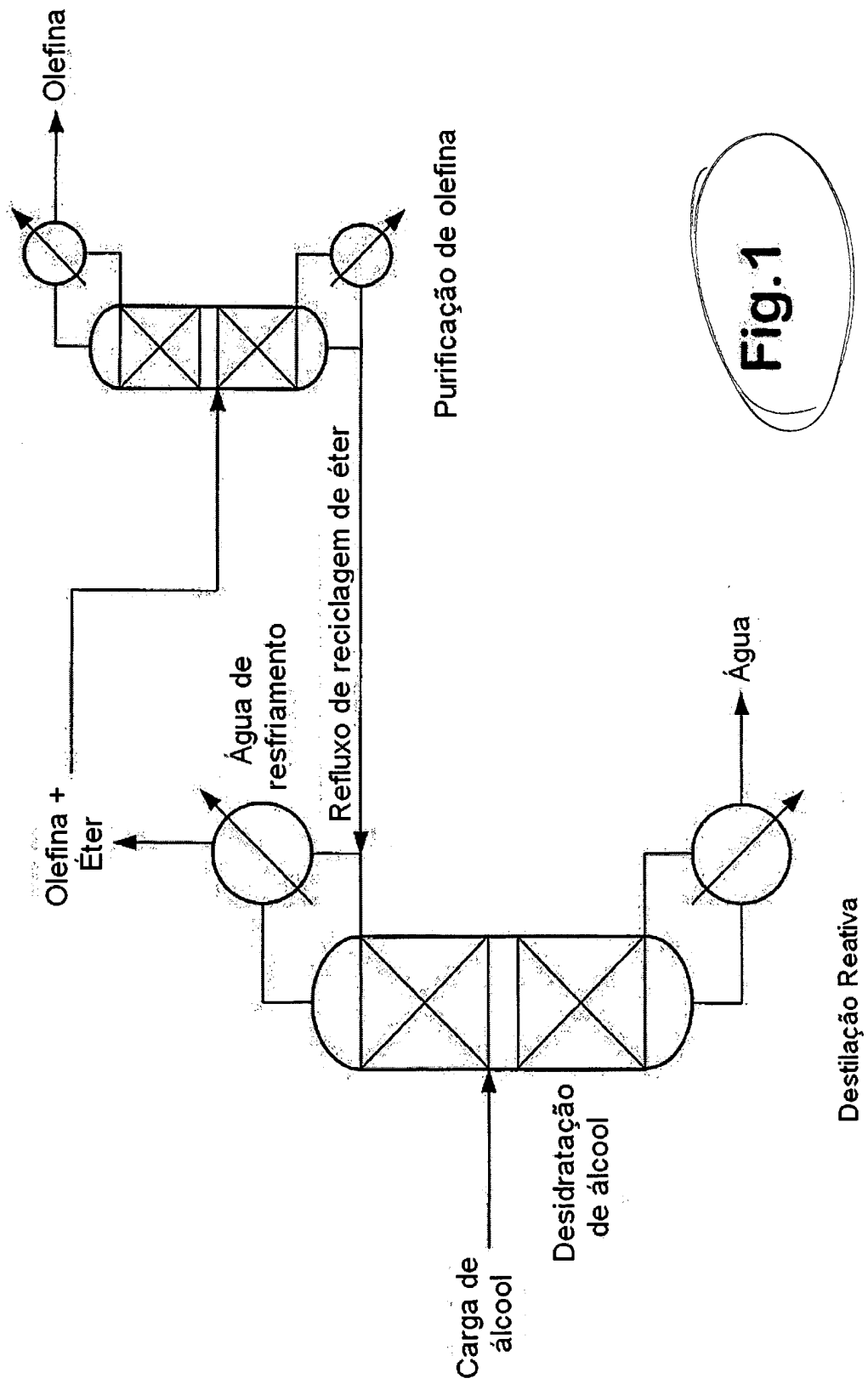
9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que o éter (éteres) que é recuperado e reciclado é essencialmente éter (éteres) derivado de álcool C₂-C₅ tal como dietil éter, n-propil éter, iso-propil éter e o butil éter (éteres) e o alqueno(s) recuperado a partir da coluna de destilação reativa é essencialmente etileno e n-

propileno.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que o insumo de oxigenados bruto que é
5 introduzido na coluna de destilação reativa compreende pelo menos um álcool C₂-C₅ que pode ser, por exemplo, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, n-pentanol, isopentanol e suas misturas, mais preferivelmente consistindo em uma mistura de etanol e n-propanol.

10 11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o estoque de oxigenados bruto compreende água, e os alcoóis C₂-C₅ em conjunto com a água representam pelo menos 90% em peso do insumo de
15 oxigenados bruto introduzido na coluna de destilação reativa.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que uma carga de éter adicional
20 é adicionada à carga de álcool para a destilação reativa.



DESTILAÇÃO REATIVA PARA A DESIDRATAÇÃO DE ALCOÓIS MISTOS

A presente invenção se refere a um processo para a produção de alqueno(s) a partir de um insumo compreendendo pelo menos um álcool parafínico alifático monoídrico mediante uso de um reator de destilação para a desidratação de alcoóis misturados.