



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

(11) PI 1014328-9 B1

(22) Data do Depósito: 03/06/2010

(45) Data de Concessão: 20/03/2018



(54) Título: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PRODUTOS HIDROCARBONETOS"

(51) Int.Cl.: C07C 1/04; C07C 1/12

(30) Prioridade Unionista: 26/06/2009 DK PA 2009 00798

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

(72) Inventor(es): SORENSEN, ESBEN LAUGE; JOENSEN, FINN; NIELSEN, POUL ERIK HOJLUND

“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PRODUTOS HIDROCARBONETOS”

Esta invenção refere-se a um processo para a produção de hidrocarbonetos, especialmente gasolina.

5 Em particular, a invenção refere-se a uma combinação de etapas do processo para a produção de compostos de gasolina a partir do gás de síntese, em que dióxido de carbono estando presente no gás de síntese e sendo formado durante o processo é separado dos compostos finais de gasolina líquida.

10 Sabe-se que o processo de gasolina sintética acontece em duas etapas: a conversão de gás de síntese em oxigenatos e a conversão de oxigenatos em produtos gasolina. Estas etapas do processo podem ser ou integradas, produzindo um intermediário de oxigenato, por exemplo, metanol ou misturas de metanol éter dimetílico, que junto com gás de síntese não
15 convertido é passado em sua totalidade para a etapa subsequente para a conversão em gasolina ou o processo pode ser conduzido em duas etapas separadas com a separação intermediária dos oxigenatos, por exemplo, metanol ou metanol bruto.

20 Oxigenatos utilizáveis incluem metanol, éter dimetílico e alcoóis superiores e éteres dos mesmos, mas também oxigenatos como cetonas, aldeídos e outros oxigenatos podem ser aplicados.

25 Em ambos os casos a conversão do gás de síntese em oxigenatos envolve o desenvolvimento de calor porque tanto a conversão do gás de síntese em oxigenatos como a conversão posterior de oxigenatos em produtos gasolina são processos exotérmicos. A produção de gasolina pelo sistema de processo integrado também é discutida na patente US 4481305. Hidrocarbonetos e especialmente como gasolina são preparados por conversão catalítica em dois reatores subsequentes de um gás de síntese contendo hidrogênio e óxidos de

carbono e tendo uma relação molar de CO/H₂ acima de 1 e quando a conversão começa uma relação molar CO/CO₂ de 5 a 20. O gás de síntese é convertido com alta eficiência em uma primeira etapa em um intermediário de oxigenato compreendendo predominantemente éter dimetílico (DME), a referida mistura sendo convertida em uma segunda etapa em gasolina pelo esquema de reação líquida



(CH₂)_n representa a ampla faixa de hidrocarbonetos produzidos na etapa de síntese de gasolina. Após a separação do produto hidrocarboneto, gás de síntese não convertido compreendendo hidrogênio e óxidos de carbono é reciclado para a etapa da síntese de oxigenatos após CO₂ ter sido pelo menos parcialmente removido, por exemplo, em uma lavagem com CO₂.

O objetivo geral da invenção é prover um esquema de processo integrado melhorado para a preparação de hidrocarbonetos valiosos, com ebulição na faixa da gasolina a partir do gás de síntese rico em monóxido de carbono, uma síntese de oxigenatos intermediários e uma síntese de gasolina, sem reciclar o gás de síntese não convertido para a síntese de oxigenatos e sem remover o dióxido de carbono a partir do produto da síntese de oxigenatos intermediários a montante da síntese de oxigenato e gasolina.

A invenção é baseada na descoberta de que quando operando a síntese de oxigenatos em alta pressão a conversão do gás de síntese em oxigenato está quase completa e em posterior observação que quantidades maiores de dióxido de carbono não têm efeito prejudicial na reação de oxigenatos em hidrocarbonetos superiores.

A invenção provê em sua forma de realização mais ampla um processo para a preparação de produtos hidrocarbonetos compreendendo as etapas de

(a) prover um gás de síntese compreendendo hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono;

(b) reagir o gás de síntese em uma mistura de oxigenato compreendendo metanol e éter dimetílico na presença de um ou mais catalisadores que juntos catalisam uma reação de hidrogênio e monóxido de carbono em oxigenatos a uma pressão de pelo menos 4 MPa;

(c) retirar da etapa (b) a mistura de oxigenato compreendendo quantidades de metanol, éter dimetílico, dióxido de carbono e água junto com o gás de síntese não reagido e introduzir a quantidade total da mistura de oxigenato sem tratamento adicional em uma etapa de conversão catalítica de oxigenatos (d);

(d) reagir a mistura de oxigenato na presença de um catalisador sendo ativo na conversão de oxigenatos em hidrocarbonetos superiores;

(e) separar o efluente da etapa (d) em um gás residual, uma fase de hidrocarboneto líquido e uma fase aquosa líquida, em que a pressão empregada nas etapas de (c) a (e) é substancialmente a mesma como a empregada na etapa (b).

Gás de síntese sendo utilizável para a invenção é preferivelmente ajustado em uma relação H_2/CO de cerca de 1, e é reagido na presença de um catalisador de oxigenato, incluindo os catalisadores de metanol conhecidos, por exemplo, catalisadores com óxido de cobre, zinco e alumínio combinados com um catalisador de desidrogenação compreendendo um ácido sólido, como um zeólito, alumina, ou sílica-alumina.

Em tais condições ricas em CO a reação de deslocamento água gás induz a uma melhora forte da conversão devido à termodinâmica favorável porque a água formada na etapa de produção de oxigenatos é deslocada virtualmente completamente pela reação com CO para formar hidrogênio e dióxido de carbono. A reação líquida então se torna essencialmente aquela de

hidrogênio + monóxido de carbono em DME + CO₂. Níveis elevados de conversão podem ser obtidos sob tais condições, mesmo quando quantidades apreciáveis de CO₂ estão presentes no gás de síntese. A Figura 1 mostra os níveis de conversão de equilíbrio do gás de síntese, definido como

5
$$((H_2 + CO) \text{ saída} / (H_2 + CO) \text{ entrada}) \times 100 \%$$

sobre um catalisador da síntese de oxigenato ativo nas sínteses de MeOH e DME e de deslocamento água gás. É observado a partir da Figura. 1 que uma conversão teórica de mais do que 90 % pode ser alcançada a 7 Mpa. A 13 MPa, mais do que 90 % de conversão podem ser realizados. A 7 MPa, mais
10 do que 80 % de conversão podem ser realizados e mesmo a uma pressão da síntese de 4 MPa, 75 % de conversão podem ser obtidos.

Consequentemente, quando operando a etapa da síntese de oxigenatos a uma pressão acima de 4 MPa de acordo com a invenção, o reciclo do gás de síntese não convertido é evitado com vantagem.

15 A faixa de pressão preferida para uso na síntese de oxigenatos está entre 4 e 13 MPa.

Todo o efluente retirado da etapa da síntese de oxigenatos, compreendendo principalmente éter dimetílico e dióxido de carbono junto com quantidades menores de metanol, hidrogênio e monóxido de carbono são então
20 introduzidos na síntese de gasolina subsequente.

A síntese de gasolina é realizada substancialmente na mesma pressão como a empregada na síntese anterior de oxigenato na presença de um catalisador sendo ativo na reação de oxigenatos em hidrocarbonetos superiores, preferivelmente hidrocarbonetos C₅+. Um catalisador preferido para esta reação
25 é o conhecido zeólito H-ZSM-5.

A reação de éter dimetílico em hidrocarbonetos superiores é conhecida por ser fortemente exotérmica e necessitar ou de resfriamento indireto (por exemplo, reator de água em ebulição ou de leito fluidizado), ou

diluição do gás da reação (por exemplo, reator adiabático de leito fixo) com um gás inerte ou o produto da reação a fim de controlar a temperatura da reação.

Em uma forma de realização preferida do processo de acordo com a invenção o efluente da síntese de oxigenatos é diluído com um gás inerte compreendendo principalmente dióxido de carbono sendo reciclado para a síntese de gasolina de uma etapa de separação do produto a jusante.

O dióxido de carbono contido no gás de reciclo se origina do gás de síntese não convertido e é formado como subproduto durante a síntese de éter dimetílico e gasolina.

Como outra vantagem da invenção, o teor de dióxido de carbono tendo uma capacidade elevada de calor ($C_p = 48\text{J/K/mol}$) atua como um dissipador de calor sendo favorável na reação exotérmica da gasolina, resultando em uma quantidade reduzida de reciclo comparado com processos conhecidos de oxigenato em gasolina.

O efluente da reação do reator de gasolina contém hidrocarbonetos na faixa de C1 a C11, água e dióxido de carbono e quantidades residuais de H_2 não convertido, CO e inertes.

Através de resfriamento e condensação uma primeira fase líquida com água, uma segunda fase líquida com hidrocarboneto de gasolina e GPL misturados é obtida, referida como gasolina bruta e é separada de uma fase gasosa contendo o dióxido de carbono que se originou do gás de síntese e sendo formado nos processos a montante como descrito acima. A gasolina bruta pode ser ainda processada por meios convencionais para obter uma fração de gasolina com ponto de ebulição mais baixo e uma fração leve de gás de petróleo (GPL).

Como já mencionado aqui acima, uma parte da fase gasosa contendo dióxido de carbono pode ser reciclada para a síntese de gasolina para controle de temperatura.

A quantidade de gás de reciclo é ajustada para prover uma entrada de concentração de oxigenato (MeOH + DME) do reator de gasolina entre 2 e 10 % em volume.

5 O processo de acordo com a invenção não exige vantajosamente qualquer remoção separada de dióxido de carbono a montante ou intermediária.

Ainda uma vantagem da invenção é que a quantidade de CO₂ presente na corrente de alimentação de gás de síntese e a quantidade de CO₂ sendo produzida na etapa de síntese podem ser recuperadas a jusante da síntese de gasolina em essencialmente a pressão da síntese prevalecendo na etapa da
10 síntese de oxigenato. Esta corrente, além de ser rica em CO₂, contém inertes, como N₂ e Ar, e também compostos combustíveis em quantidades apreciáveis: H₂ e CO não convertidos, assim como hidrocarbonetos não condensados, primariamente leves e, assim, representa um índice calorífico significativo.

Portanto, a parte da fase gasosa rica em CO₂ que não é reciclada
15 para a síntese da gasolina pode ser vantajosamente queimada assim provendo uma fonte para a produção de energia elétrica. O oxidante para a combustão pode ser ar, preferivelmente ar enriquecido com oxigênio ou, mais preferivelmente o próprio oxigênio. O uso de oxigênio puro ou quase puro como oxidante irá produzir uma corrente resultante de CO₂ essencialmente
20 puro contendo quantidades menores de inertes incombustíveis, como nitrogênio e argônio. A pressão desta corrente resultante de CO₂ essencialmente puro será essencialmente aquela da pressão da síntese de oxigenatos.

O sequestro de dióxido de carbono por injeção em alta pressão em formações geológicas subterrâneas serve para mitigar o acúmulo de gases de
25 efeito estufa na atmosfera. O sequestro é praticado em muitos lugares, por exemplo, em Beulah, North Dakota, que abriga a primeira planta usando carvão do mundo para capturar e armazenar dióxido de carbono por sequestro. Outro exemplo é o campo de gás de Sleipner no Mar do Norte, onde dióxido de

carbono é extraído do gás natural com solventes de amina e descartado em um aquífero salino profundo.

A recuperação de CO₂, em pressão elevada de acordo com a invenção representa uma vantagem significativa, porque ela permite um meio mais econômico para o sequestro de CO₂ do que processos usando métodos convencionais como absorção por processos de absorção de CO₂ líquido como, por exemplo, Rectisol, Selexol, ou soluções de amina, por exemplo, MDEA. Além de serem caros em termos de custo de capital e operação, estes processos de recuperação tipicamente rejeitam CO₂ perto da pressão atmosférica, exigindo vários estágios de compressão a fim de alcançar a pressão suficiente de 130 bar ou similar requerida para o sequestro.

Assim, a presente invenção torna o CO₂ purificado disponível em pressão elevada sem exigir qualquer uma das tecnologias mencionadas acima para remoção de CO₂ a montante simplesmente pela pós-combustão do gás residual a partir da síntese de gasolina.

As características e aspectos descritos acima da presente invenção serão explicados em maiores detalhes nos exemplos seguintes 1 e 2, com referência ao desenho e na Figura 2, que mostra um fluxograma de uma forma de realização específica da invenção.

Exemplo 1

Um reator tubular tendo um diâmetro interno de 19 mm foi carregado com uma mistura física de 49 g de um catalisador comercial de síntese de metanol, disponível de Haldor Topsøe A/S sob o nome comercial de MK-131 e 21 g de catalisador comercial de síntese de DME disponível de Haldor Topsøe A/S sob o nome comercial de DMK-10. O catalisador foi reduzido por 2 horas a 190° C e 1,0 MPa em um fluxo (10 Nl/h) de 2 % de H₂ em N₂. O reator foi então alimentado com gás de síntese, tendo a composição 1 da Tabela 1 (Ar, listado na Tabela 1 como N₂/Ar, foi usado como um padrão

interno) a uma taxa de 100 NI/h, e a pressão foi subsequentemente aumentada para 8,8 MPa. Quando condições operacionais estáveis foram alcançadas o efluente do reator foi analisado em linha por cromatografia gasosa, mostrando a composição 2 na Tabela 1.

Exemplo 2

Com referência agora à Fig. 2 e Tabela 1 abaixo, um gás de síntese com a composição de acordo com o número de referência 1 na Tabela 1 é alimentado para um reator de oxigenatos de água em ebulição a uma pressão de 8,8 MPa para produzir uma mistura de reação 2 rica em DME e CO₂ a uma temperatura de saída de 260° C. O efluente do reator de oxigenato é misturado com uma corrente de reciclo 5', formando a corrente 3, e é passado para o reator de gasolina a 350° C. Saindo do reator de gasolina a aproximadamente 400°C, a corrente 4 é resfriada a 5°C, fazendo com que o efluente se separe em uma fase gasosa 5, rica em CO₂, uma fase líquida 6 de gasolina bruta e uma fase líquida 7 de água. Parte da fase gasosa 5, 5', é reciclada para o reator de gasolina, a fim de diluir a concentração de alimentação de oxigenato na entrada do reator de gasolina, servindo assim como um meio de reduzir a exotermicidade do reator gasolina. A parte restante da fase gasosa 5, 5', é queimada com oxigênio 8 no combustor para produzir calor e energia elétrica resultando em uma corrente de refugo 9 de > 99 % de C₂ a uma pressão de 8,3 MPa.

Tabela 1

No. corrente Fig. 2	1	2	3	4	5	6	9	10
(% em mols)								
H ₂	45,7	17,5	25,6	25,4	26,5			
H ₂ O	2	1,4	0,1	2,7			37,4	
CO	43,1	9,4	14,1	14,0	14,6			
CO ₂	7,5	41,9	50,2	49,7	51,2	2,1	62,3	99,6
N ₂ /Ar	0,14	0,28	0,4	0,4	0,4		0,2	0,4
MeOH		2,5	0,3					

DME		24,1	2,4					
C1-C2	1,5	3,0	5,1	5,2	5,3			
C3-C4			1,3	1,3	1,6	9,4		
C5+			0,4	1,4	0,5	88,5		
Nm ³ /h	1025	509	5068	5120	4905	28	571	357
Kg/h						114		

O exemplo demonstra que um gás de síntese contendo uma quantidade significativa de CO₂ pode ser convertido em hidrocarbonetos tipo combustível, como gasolina e GPL, com alta eficiência sem a remoção prévia de CO₂. Ao mesmo tempo este exemplo demonstra que essencialmente todo o CO₂ originalmente presente no gás de síntese assim como o CO₂ formado na síntese de oxigenato pode ser recuperado em alta pressão, similar à pressão de síntese exceto para perdas parasíticas devido à queda de pressão, etc. Sendo recuperado em pressão elevada, o CO₂ é utilizável para o sequestro como oposto aos processos conhecidos para captura de CO₂ em que o CO₂ é liberado a uma pressão muito mais baixa, geralmente perto da pressão atmosférica, exigindo várias etapas de compressão a fim de ser sequestrado.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de produtos hidrocarbonetos caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de

(a) prover um gás de síntese compreendendo hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono;

(b) reagir o gás de síntese com para uma mistura de oxigenato compreendendo metanol e éter dimetílico na presença de um ou mais catalisadores que juntos catalisam uma reação de hidrogênio e monóxido de carbono em oxigenatos a uma pressão de pelo menos 4 MPa;

(c) retirar da etapa (b) a mistura de oxigenato compreendendo quantidades de metanol, éter dimetílico, dióxido de carbono e água junto com o gás de síntese não reagido e introduzir a quantidade total da mistura de oxigenato sem tratamento adicional em uma etapa de conversão catalítica de oxigenatos (d);

(d) reagir a mistura de oxigenato na presença de um catalisador sendo ativo na conversão de oxigenatos em hidrocarbonetos superiores;

(e) retirar um efluente da etapa (d) e separar o efluente em um gás residual, uma fase de hidrocarboneto líquido contendo os hidrocarbonetos superiores produzidos na etapa (d) e uma fase aquosa líquida, em que a pressão empregada nas etapas de (c) a (e) é substancialmente a mesma como a empregada na etapa (b).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que parte do gás residual restante da etapa (e) é queimada em um gás de combustão contendo CO₂.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que parte do gás residual restante da etapa (e) é queimada com oxigênio para produzir energia e prover uma corrente de CO₂ em pressão elevada.

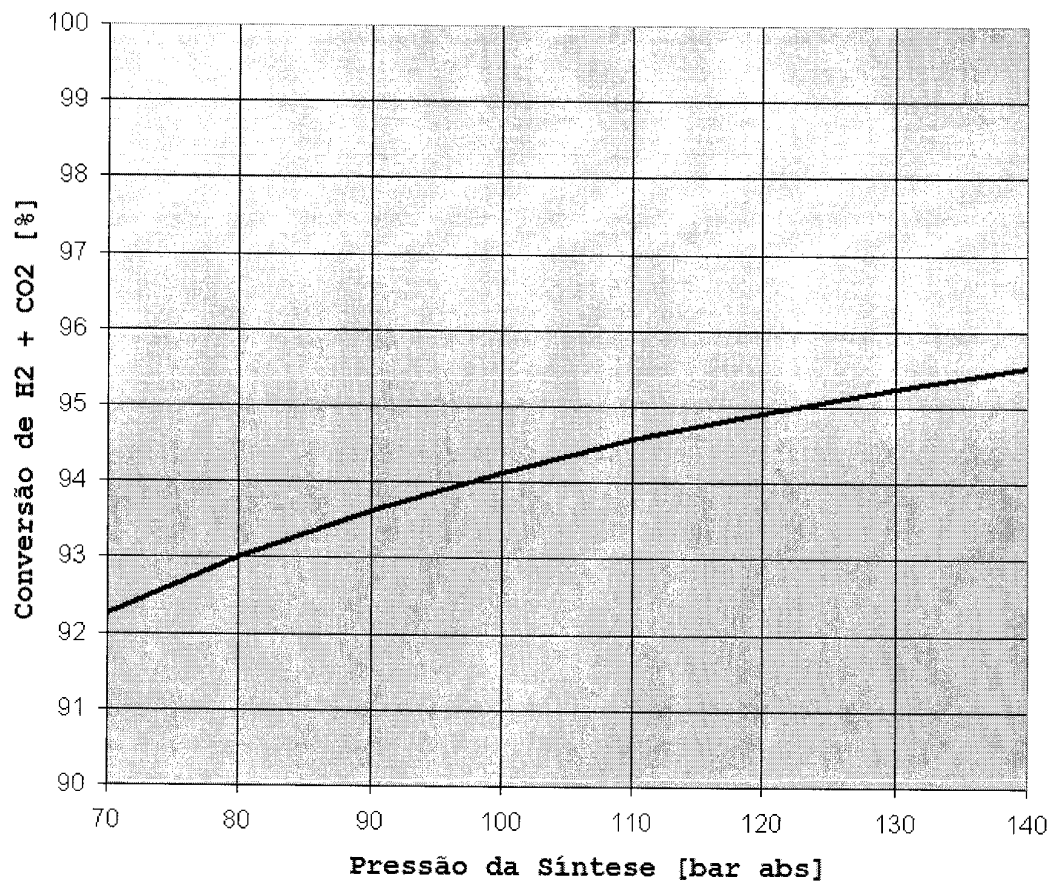
4. Processo de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado

pelo fato de que o CO₂ é eventualmente sequestrado.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pressão na etapa (b) está entre 4 e 13 MPa.

5 6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fase de hidrocarboneto líquido compreende gasolina bruta.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que uma parte do gás residual obtido na etapa (e) é reciclada para a etapa (d).

**FIG. 1**

Síntese de oxigenatos (metanol/DME): Curva de conversão de equilíbrio H₂ + CO. Temperatura: 240° C; composição do gás de síntese (% em mols): H₂/CO/CO₂/CH₄ = 47/45/4/4.

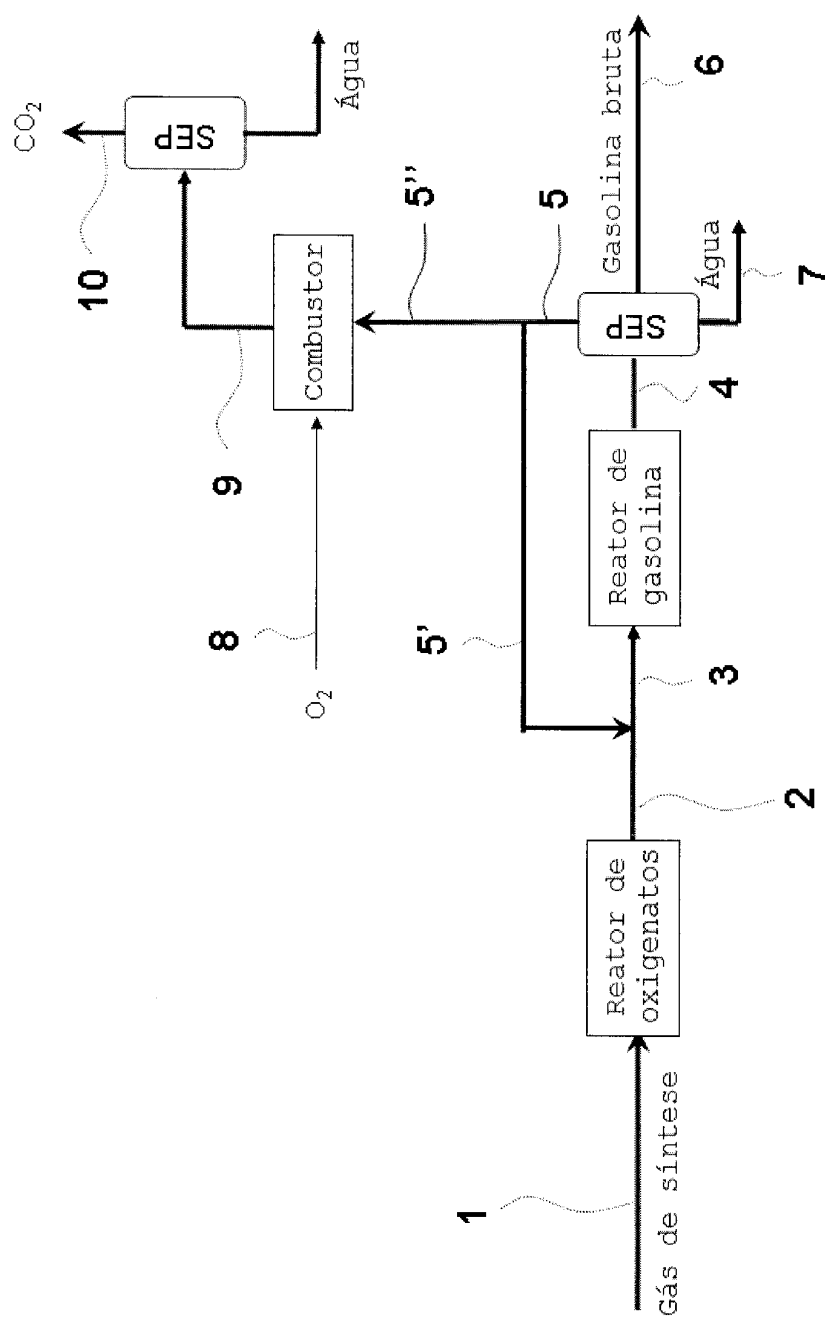


FIG. 2