



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

(21) PI 0716921-3 A2



(22) Data de Depósito: 17/09/2007
(43) Data da Publicação: 12/11/2013
(RPI 2236)

(51) *Int.Cl.:*
C01B 31/26
C09K 8/58
C07C 29/151
C10G 2/00

(54) Título: PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE DISSULFETO DE CARBONO

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 18/09/2006 EP 06120802.1

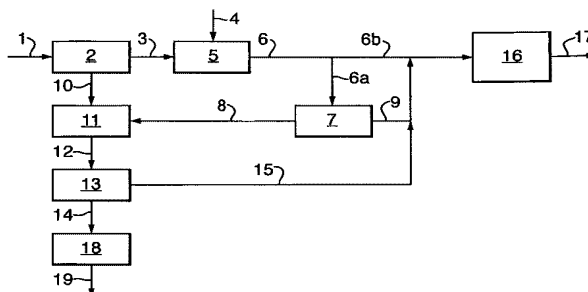
(73) Titular(es): Shell Internationale Research Maatschappij B. V.

(72) Inventor(es): Dean Chien Wang

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007059746 de 17/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/034777 de 27/03/2008



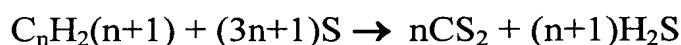
“PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE DISSULFETO DE CARBONO”

CAMPO DA INVENÇÃO

A invenção diz respeito a um processo para a fabricação de dissulfeto de carbono a partir de monóxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. O processo resulta adicionalmente na fabricação de hidrogênio e dióxido de carbono.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Dissulfeto de carbono é tipicamente fabricado reagindo hidrocarbonetos saturados leves com enxofre elementar que está na fase vapor de acordo com a equação da reação:



Em GB 1.173.344, por exemplo, é revelado um processo para reagir enxofre e propano na fase vapor na ausência de um catalisador sob uma pressão não superior a 10 atmosferas em uma zona de reação que é mantida a uma temperatura de 550 a 850°C.

Em US 3.087.788 é revelado um processo para produzir dissulfeto de carbono a partir de gás de hidrocarboneto e enxofre volátil em um estágio de reação não catalítica combinado com um estágio de reação catalítica, preferivelmente seguido por ele, em que ambos estágios são operados a uma pressão entre 2 e 20 atmosferas e uma temperatura entre 400 e 750°C.

É também de conhecimento fabricar dissulfeto de carbono reagindo cataliticamente enxofre líquido com um hidrocarboneto. Em US 2.492.719 por exemplo, é revelado um processo para preparar dissulfeto de carbono, em que uma suspensão de catalisador em enxofre fundido é colocada em contato com um gás de hidrocarboneto a uma temperatura de aproximadamente 500 a 700°C, sob pressão suficiente para manter o enxofre em fase líquida.

Uma desvantagem de usar hidrocarbonetos como uma fonte de

carbono para a fabricação de dissulfeto de carbono é que os átomos de hidrogênio no hidrocarboneto reagem com o enxofre elementar para formar sulfeto de hidrogênio. Uma vez que a liberação de sulfeto de hidrogênio na atmosfera é altamente indesejada e quase nem sempre é permitida, tratamento
5 caro é exigido, normalmente pela conversão em enxofre elementar. Seria vantajoso usar uma fonte de carbono sem átomos de hidrogênio para fabricação de dissulfeto de carbono.

Antes de 1960, material carbonáceo sólido tal como carvão foi usado como fonte de carbono para fabricação de dissulfeto de carbono.
10 Material carbonáceo sólido foi colocado em contato com enxofre elementar vaporizado em temperaturas muito altas. Estes processos usando material carbonáceo sólido entretanto, foram substituídos pelos processos supramencionados usando hidrocarbonetos leves tais como metano e propano como fonte de carbono por motivos ambientais e de segurança.

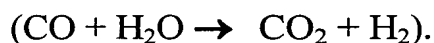
15 É de conhecimento usar monóxido de carbono como fonte de carbono para fabricação de dissulfeto de carbono. Em US 2004/0146450, por exemplo, é revelado um processo de dois reatores para a fabricação de dissulfeto de carbono a partir de monóxido de carbono e dióxido de enxofre. Duas reações catalíticas são operadas em tandem. Em um primeiro reator,
20 monóxido de carbono e dióxido de enxofre são reagidos na presença de um catalisador para formar sulfeto de carbonila e dióxido de carbono. Em um segundo reator, o sulfeto de carbonila formado no primeiro reator é cataliticamente convertido em dissulfeto de carbono e dióxido de carbono. Dissulfeto de carbono é continuamente removido do segundo reator por um
25 solvente.

Também em US 4.122.156, é revelado um processo de dois reatores para a fabricação de dissulfeto de carbono a partir de monóxido de carbono e dióxido de enxofre.

Em U.S. 2.767.059, é descrito um processo de uma etapa para

converter H_2S e CO em CS_2 . O único produto neste processo é CS_2 .

Em U.S. 4.999.178 um esquema do processo é descrito para a conversão de H_2S em hidrogênio e enxofre. O processo não produz nenhum dissulfeto de carbono. Na primeira etapa H_2S é reagido com um gás reciclado compreendendo H_2S , COS e CS_2 e com uma corrente de CO_2 puro. Nenhuma reação entre H_2S e CO é descrita. O hidrogênio produzido na reação é produzido por meio de reação de deslocamento.



SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Observou-se agora que dissulfeto de carbono pode ser fabricado a partir de monóxido de carbono, reagindo monóxido de carbono com sulfeto de hidrogênio para formar sulfeto de carbonila e hidrogênio e então desproporcionando o sulfeto de carbonila formado em dissulfeto de carbono e dióxido de carbono.

Desta maneira, a invenção diz respeito a um processo para a fabricação de dissulfeto de carbono compreendendo as seguintes etapas:

(a) reagir monóxido de carbono com sulfeto de hidrogênio para formar sulfeto de carbonila e hidrogênio;

(b) colocar o sulfeto de carbonila formado na etapa (a) em contato com um catalisador efetivo para desproporcionar sulfeto de carbonila em dissulfeto de carbono e dióxido de carbono.

Uma vantagem do processo de acordo com a invenção, comparado ao processo de fabricação dissulfeto de carbono convencional usando hidrocarbonetos como fonte de carbono é que não é formado nenhum sulfeto de hidrogênio que teria de ser reciclado para uma unidade Claus para conversão em enxofre.

Uma vantagem do processo de acordo com a invenção, comparado aos processos de fabricação de dissulfeto de carbono conhecidos que usam monóxido de carbono como fonte de carbono, isto é, os processos

revelados em US 2004/0146450 e US 4.122.156 em que monóxido de carbono é reagido com dióxido de enxofre, é que menos dióxido de carbono é co-produzido. No processo de acordo com a invenção, um mol de dióxido de carbono é co-produzido com um mol de dissulfeto de carbono, ao passo que, nos
5 processos de US 2004/0146450 e US 4.122.156, cinco mols de dióxido de carbono são co-produzidos com um mol de dissulfeto de carbono. No presente processo, hidrogênio é co-produzido, que pode resultar em benefício significativo de projeto e custo quando usado e integrado em outros processos.

O processo de acordo com a invenção, tem vantagens
10 particulares quando operados em combinação com a conversão de uma carga de alimentação hidrocarbonácea em gás de síntese, isto é, uma mistura gasosa compreendendo principalmente monóxido de carbono e hidrogênio. Gás de síntese é tipicamente produzido para síntese de hidrocarbonetos subsequente pelo processo Fischer-Tropsch, outros processos de síntese química, por
15 exemplo, síntese de metanol ou amônia, geração de energia em turbinas a gás ou para produção de hidrogênio. Frequentemente, a razão de monóxido de carbono para hidrogênio em gás de síntese é grande demais para a aplicação visada e parte do monóxido de carbono no gás de síntese é portanto tipicamente convertida em hidrogênio, submetendo o gás de síntese a
20 conversão de deslocamento água-gás. Um outro meio para resolver este problema é produzir hidrogênio extra, por exemplo, por meio de reforma, especialmente reforma de metano vapor. Combinar o processo de acordo com a invenção com produção de gás de síntese tem a vantagem de que parte do monóxido de carbono é usada para fabricação de dissulfeto de carbono,
25 diminuindo desta maneira a razão de monóxido de carbono para hidrogênio no gás de síntese remanescente a um nível mais desejável. Além disso, hidrogênio adicional é co-produzido na reação de monóxido de carbono com sulfeto de hidrogênio. Este hidrogênio adicional pode vantajosamente ser usado para diminuir ainda mais a razão de monóxido de carbono para

hidrogênio do gás de síntese remanescente. O hidrogênio feito pelo processo da invenção pode também ser usado na melhoria do grau de frações de óleo pesado, por exemplo, hidrocrackeamento, hidrogenação etc., ou para a geração de eletricidade.

5 Uma outra vantagem é que sulfeto de hidrogênio é tipicamente disponível em locais de produção de gás de síntese, uma vez que a carga de alimentação hidrocarbonácea tipicamente compreende compostos de enxofre. Se o composto de enxofre for sulfeto de hidrogênio, tal como é o caso for gás natural amargo, o sulfeto de hidrogênio será tipicamente separado da carga de
10 alimentação hidrocarbonácea antes da gaseificação. Se a carga de alimentação compreender outros compostos de enxofre, a carga de alimentação pode ser hidrodesulfurada antes da gaseificação, produzindo assim sulfeto de hidrogênio. Uma vantagem adicional é que os átomos de hidrogênio de
15 composto hidrocarbonáceo são convertidos em hidrogênio de valor. O monóxido de carbono que é co-produzido serve como uma carga de alimentação sem hidrogênio para fabricação de dissulfeto de carbono e, assim, é evitada a formação de sulfeto de hidrogênio.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

20 Na Figura 1 é mostrado um esquema do processo para fabricação de dissulfeto de carbono e hidrocarbonetos líquidos a partir de gás natural amargo.

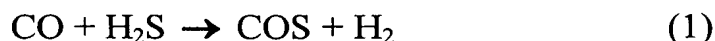
Na Figura 2 é mostrado um esquema do processo para fabricação de dissulfeto de carbono e hidrogênio para geração de eletricidade a partir de gás natural amargo.

25 Na Figura 3 é mostrado um esquema do processo para fabricação de dissulfeto de carbono, amônia e tiocarbonato de amônio a partir de gás natural amargo.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

No processo de acordo com a invenção, monóxido de carbono

é reagido primeiro com sulfeto de hidrogênio para formar sulfeto de carbonila e hidrogênio de acordo com:



Esta reação é conhecida na tecnologia, por exemplo, pela US 5.609.845 e US 6.497.855 B1. A reação pode ser realizada de qualquer maneira adequada conhecida na tecnologia. Tipicamente, a reação será realizada colocando monóxido de carbono gasoso e sulfeto de hidrogênio gasoso em contato com um catalisador. Catalisadores adequados, por exemplo, são os descritos em US 5.609.845, a revelação da qual está aqui incorporada pela referência, por exemplo, sulfetos metálicos misturados, sulfetos de metais de transição, em particular sulfetos metálicos suportados por sílica. Temperaturas da reação típicas para etapa (a) são na faixa de 120 a 750°C.

O sulfeto de carbonila formado na etapa (a) do processo de acordo com a invenção é então colocado em contato na etapa (b) com um catalisador efetivo para desproporcionar sulfeto de carbonila em dissulfeto de carbono e dióxido de carbono de acordo com:



Preferivelmente, o hidrogênio formado na etapa (a) é separado do sulfeto de carbonila formado na etapa (a) antes de o sulfeto de carbonila ser desproporcionado. Esta separação pode ser feita por qualquer técnica convencional adequada, por exemplo, por absorção seletiva, adsorção, retificação ou peneira molecular. Absorção com Oscilação de Pressão (PSA) e separação da membrana são processos de separação adequados particulares. Um outro método adequado é separação criogênica, por exemplo, destilação de baixa temperatura.

Catalisadores efetivos para desproporcionamento de sulfeto de carbonila são conhecidos na tecnologia, por exemplo, pela US 2004/0146450 e US 4.122.156. Preferivelmente, o catalisador compreende um ou mais

óxidos metálicos. Exemplos de catalisadores adequados são alumina, titânia, alumina-titânia, sílica-alumina, quartzo, ou argila, por exemplo, caulim. O catalisador tem preferivelmente uma área superficial específica de pelo menos 50 m²/g, mais preferivelmente pelo menos 100 m²/g, ainda mais preferivelmente pelo menos 200 m²/g. Catalisadores particularmente preferidos são gama-alumina, titânia, alumina-titânia, ou sílica-alumina.

As condições de reação nas quais o sulfeto de carbonila é colocado em contato com o catalisador de desproporcionamento podem ser quaisquer condições de reação conhecidas por ser adequadas para aquela reação, por exemplo, as condições reveladas em US 2004/0146450 e US 4.122.156.

Reação de desproporcionamento (2) é uma reação irreversível termodinamicamente desfavorável. Uma vez que o calor da reação é próximo de zero, a constante de equilíbrio não muda muito com a temperatura. Se desejado, a conversão de sulfeto de carbonila pode ser aumentada removendo dissulfeto de carbono da mistura da reação, por exemplo, por extração ou condensação de solvente.

O monóxido de carbono que é reagido com sulfeto de hidrogênio na etapa (a) pode ser monóxido de carbono de qualquer fonte adequada. Preferivelmente, o monóxido de carbono é de uma corrente de gás de síntese. Portanto, o processo de acordo com a invenção, preferivelmente compreende adicionalmente a seguinte etapa:

(c) oxidar parcialmente uma carga de alimentação hidrocarbonácea para obter gás de síntese compreendendo monóxido de carbono e hidrogênio;

em que o monóxido de carbono que é reagido na etapa (a) é monóxido de carbono obtido na etapa (c).

Oxidação parcial de cargas de alimentação hidrocarbonáceas para produzir gás de síntese é conhecida na tecnologia. A carga de

alimentação hidrocarbonácea pode ser qualquer carga de alimentação adequada, por exemplo, uma corrente contendo hidrocarbonetos gasosos, líquidos ou sólidos, tais como gás natural, correntes destiladas, resíduo de destilação atmosférica ou a vácuo de óleo bruto, betume derivado de areia
5 betuminosa, resíduo de destilação atmosférica ou a vácuo de betume derivado de areia betuminosa, ou carvão. Correntes de biomassa lignocelulósicas, por exemplo, madeira, palha, bagaço de forragem de milho ou similares, podem também ser usadas como carga de alimentação hidrocarbonácea.

Na oxidação parcial de cargas de alimentação de
10 hidrocarbonáceas, é formado gás de síntese. Gás de síntese compreende principalmente monóxido de carbono e hidrogênio, e, nitrogênio também se ar for usado como oxidante para a reação de oxidação parcial. Gás de síntese pode compreender quantidades menores de outros compostos gasosos, por exemplo, dióxido de carbono, vapor, sulfeto de hidrogênio, e sulfeto de
15 carbonila.

O processo de acordo com a invenção, tem vantagens particulares se o monóxido de carbono que é reagido na etapa (a) for obtido por oxidação parcial de uma carga de alimentação hidrocarbonácea e o gás de síntese produzido pela oxidação parcial for usado para síntese de
20 hidrocarboneto ou metanol ou uma outra aplicação que precisa de gás de síntese com uma razão de monóxido de carbono para hidrogênio que é menor que a razão obtida pela etapa de oxidação parcial. Usando parte do monóxido de carbono para a fabricação de dissulfeto de carbono, a razão de monóxido de carbono para hidrogênio do restante do gás de síntese é diminuído para um
25 nível mais desejável. Adicionando o hidrogênio formado na etapa (a) do processo de acordo com a invenção ao restante do gás de síntese, a razão pode ser diminuída ainda mais. Assim, não existe necessidade de converter parte do monóxido de carbono em hidrogênio por conversão de deslocamento água-gás e/ou para produzir hidrogênio adicional reformando por exemplo, metano

vapor.

Portanto, em uma modalidade preferida da invenção, parte do monóxido de carbono obtido na etapa (c) é reagido com sulfeto de hidrogênio na etapa (a) e o restante do monóxido de carbono e o hidrogênio obtidos na etapa (c) são usados para síntese de hidrocarboneto em um processo Fischer-Tropsch ou para síntese de metanol. Mais preferivelmente, o hidrogênio formado na etapa (a) é, juntamente com o restante do monóxido de carbono e o hidrogênio obtido na etapa (c), usado para síntese de hidrocarboneto em um processo Fischer-Tropsch ou para síntese de metanol. O exposto é particularmente relevante para processos que começam com cargas de alimentação tendo uma baixa razão H/C, por exemplo, carvão.

A reação de parte do monóxido de carbono obtido na etapa (c) com sulfeto de hidrogênio pode ser feita colocando parte da corrente de gás de síntese obtida na etapa (c) em contato com sulfeto de hidrogênio em um reator para etapa (a). Preferivelmente, parte do monóxido de carbono na corrente de gás de síntese obtido na etapa (c) é primeiro separada da corrente de gás de síntese antes sendo reagido com sulfeto de hidrogênio na etapa (a). Isto pode ser feito separando pelo menos parte da corrente de gás de síntese em uma corrente enriquecida em hidrogênio e uma corrente enriquecida em monóxido de carbono. A separação pode ser realizada por qualquer meio adequado conhecido na tecnologia, por exemplo, Absorção com oscilação de Pressão ou separação da membrana. A corrente enriquecida em hidrogênio pode ser hidrogênio substancialmente puro, por exemplo, no caso de uma membrana seletiva de hidrogênio ser usada para a separação. A corrente enriquecida em monóxido de carbono é então colocada em contato com o sulfeto de hidrogênio na etapa (a) do processo de acordo com a invenção. A concentração de monóxido de carbono em cuja corrente pode variar, dependendo da composição do gás de síntese e do método de separação usado. Preferivelmente, a concentração de monóxido de carbono na corrente

enriquecida em monóxido de carbono é na faixa de 70 a 100 % em volume.

Em uma outra modalidade preferida da invenção, substancialmente todo monóxido de carbono que é obtido na etapa (c) é reagido com sulfeto de hidrogênio na etapa (a). Referência aqui a
5 substancialmente todo monóxido de carbono é até pelo menos 95 % em volume do monóxido de carbono, preferivelmente pelo menos 99 % em volume. O hidrogênio obtido na etapa (c) pode então ser usado vantajosamente para aplicações que necessitam de uma corrente de hidrogênio relativamente pura, por exemplo, geração de eletricidade em uma
10 turbina de hidrogênio ou em uma célula de combustível, ou fabricação de amônia. Mais preferivelmente, o hidrogênio formado na etapa (a) é, juntamente com o hidrogênio obtido na etapa (c), usado para tais aplicações.

Assim, em uma modalidade preferida da invenção, substancialmente todo monóxido de carbono obtido na etapa (c) é reagido
15 com sulfeto de hidrogênio na etapa (a) e o hidrogênio obtido na etapa (c) é usado para geração de eletricidade em uma turbina de hidrogênio ou uma célula de combustível. Mais preferivelmente, o hidrogênio formado na etapa (a) é, juntamente com o hidrogênio obtido na etapa (c), usado para geração de eletricidade em uma turbina de hidrogênio ou em uma célula de combustível.

20 A reação de substancialmente todo monóxido de carbono obtido na etapa (c) com sulfeto de hidrogênio na etapa (a) pode ser feito tanto colocando em contato toda a corrente de gás de síntese obtida na etapa (c) com sulfeto de hidrogênio em um reator para a etapa (a), quanto separando primeiro a corrente de gás de síntese em uma corrente enriquecida em
25 monóxido de carbono que compreende substancialmente todo monóxido de carbono formado na etapa (c) e uma corrente enriquecida em hidrogênio. A corrente enriquecida em monóxido de carbono é então colocada em contato com sulfeto de hidrogênio em um reator para a etapa (a). Neste caso, a corrente enriquecida em hidrogênio não contém substancialmente nenhum

monóxido de carbono e pode ser usada adequadamente, opcionalmente após as etapas de purificação adicionais, para geração de eletricidade em uma turbina de hidrogênio ou uma célula de combustível, fabricação de amônia, ou em processos de hidroconversão para refinamento de óleo bruto tal como

5 hidrocrackeamento, hidrodessulfuração, hidrogenação, ou outras aplicações conhecidas para hidrogênio relativamente puro.

Se toda a corrente de gás de síntese obtida na etapa (c) for reagida com sulfeto de hidrogênio, o hidrogênio obtido na etapa (c) estará presente no efluente da reação de etapa (a) juntamente com o hidrogênio

10 formado da etapa (a). Preferivelmente, o hidrogênio no efluente é então separado do sulfeto de carbonila e reagentes não convertidos, e usado para uma aplicação que necessita de uma corrente de hidrogênio relativamente pura, opcionalmente após as etapas de purificação adicionais.

O sulfeto de hidrogênio que é reagido com monóxido de carbono na etapa (a) pode ser sulfeto de hidrogênio a partir de qualquer fonte.

15 No caso o monóxido de carbono é obtido por meio de etapa de oxidação parcial (c), o sulfeto de hidrogênio é preferivelmente sulfeto de hidrogênio que tanto é separado da carga de alimentação hidrocarbonácea quanto obtido dos compostos de enxofre na carga de alimentação hidrocarbonácea. Sulfeto

20 de hidrogênio pode, por exemplo, ser obtido de tais compostos de enxofre por hidrodessulfuração da carga de alimentação ou em etapa de oxidação parcial (c). Sulfeto de hidrogênio também extraído a partir de gás natural amargo pode ser usado.

Em uma modalidade preferida da invenção, a carga de

25 alimentação hidrocarbonácea é gás natural que compreende sulfeto de hidrogênio, isto é, gás natural amargo, e pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio que é reagida com monóxido de carbono na etapa (a) é sulfeto de hidrogênio que é separado do gás natural. A separação de sulfeto de hidrogênio de uma carga de alimentação hidrocarbonácea que compreende

sulfeto de hidrogênio pode ser feita por qualquer técnica adequada conhecida na tecnologia, por exemplo, por absorção física em um solvente orgânico seguido por regeneração do solvente.

Na etapa (b) do processo de acordo com a invenção, dissulfeto de carbono e dióxido de carbono são formados. O dissulfeto de carbono pode ser separado do dióxido de carbono e sulfeto de carbonila o não reagido, por exemplo, por condensação ou extração do solvente.

Alternativamente, uma mistura compreendendo dissulfeto de carbono, dióxido de carbono e sulfeto de carbonila não reagido pode ser obtida. Dissulfeto de carbono que é separado do dióxido de carbono e o sulfeto de carbonila não reagido pode ser usado para aplicações convencionais de dissulfeto de carbono, por exemplo, como matéria-prima para produção de raíom ou como solvente.

Sabe-se que dissulfeto de carbono pode ser usado como solvente para recuperação de óleo melhorada por fluidificação miscível.

Em recuperação de óleo melhorada por fluidificação miscível, um solvente para óleo é introduzido em um reservatório de óleo e conduzido através do reservatório para aumentar a recuperação de óleo do reservatório além do que pode ser obtido por meios convencionais. Em US 3.847.221, por exemplo, é revelado o uso de dissulfeto de carbono para recuperação de óleo melhorada a partir de areias betuminosas.

Preferivelmente, o processo de acordo com a invenção compreende adicionalmente injetar pelo menos parte do dissulfeto de carbono formado na etapa (b) em um reservatório de óleo para recuperação de óleo melhorada. O dissulfeto de carbono injetado pode ser dissulfeto de carbono relativamente puro que é separado do dióxido de carbono formado e do sulfeto de carbonila não reagido. Para recuperação de óleo melhorada, entretanto não é necessário usar dissulfeto de carbono puro. O solvente da recuperação de óleo melhorada pode, por exemplo, compreender uma

quantidade substancial de dióxido de carbono. Portanto, o dissulfeto de carbono injetado é preferivelmente na forma de uma mistura com dióxido de carbono formado na etapa (b) e sulfeto de carbonila não reagido. Outros componentes líquidos ou correntes podem também ser misturados com o
5 dissulfeto de carbono antes de o dissulfeto de carbono ser injetado no reservatório de óleo.

O processo de acordo com a invenção é particularmente adequados para recuperação melhorada da carga de alimentação hidrocarbonácea que é usado na etapa de oxidação parcial (c). Especialmente
10 no caso de cargas de alimentação hidrocarbonáceas sólidos ou semi-sólidos, tal como carvão ou betume de areia betuminosa, o dissulfeto de carbono que é fabricado pode ser vantajosamente usado para recuperar a carga de alimentação hidrocarbonácea.

Em vez de injetar diretamente o dissulfeto de carbono formado
15 na etapa (b) em um reservatório de óleo, todo ou parte do dissulfeto de carbono formado na etapa (b) pode ser primeiro convertido em um sal de um ácido tri ou tetratiocarbônico. Um sal como esse pode ser então ser introduzido em um reservatório de óleo para recuperação de óleo melhorada em condições que levam a decomposição do sal em dissulfeto de carbono
20 livre. A recuperação de óleo melhorada usando sais de ácido tri ou tetratiocarbônico é conhecida na tecnologia, por exemplo, pela US 5.076.358. Em uma modalidade preferida da invenção, parte do dissulfeto de carbono formado na etapa (b) é reagida com sulfeto de hidrogênio e amônia que é formado com hidrogênio obtido na etapa de oxidação parcial (c) e/ou etapa de
25 conversão de monóxido de carbono (a) para formar tiocarbonato de amônio. Tiocarbonato de amônio pode, por exemplo, ser preparado da maneira revelada em US 4.476.113.

DESCRIÇÃO DETALHADA DOS DESENHOS

Agora com referências às Figuras 1 a 3, cada qual mostrando

esquemáticamente um esquema do processo de uma modalidade da invenção, a invenção é ilustrada com mais detalhes. Para partes do processo que são as mesmas, são usados os mesmos números de referência em todas três Figuras.

Na Figura 1 é mostrado um esquema do processo para
5 fabricação tanto de dissulfeto de carbono quanto hidrocarbonetos líquidos a partir de gás natural amargo. Uma corrente de gás natural 1 que compreende sulfeto de hidrogênio, isto é, gás natural amargo, é suprida a uma unidade de remoção de sulfeto de hidrogênio 2. Gás natural dessulfurado 3 e um gás contendo oxigênio molecular 4 são supridos à unidade parcial de oxidação 5.
10 Em unidade parcial de oxidação 5, a carga de alimentação de gás natural 3 é parcialmente oxidada e é obtida uma corrente de gás de síntese 6 compreendendo principalmente monóxido de carbono e hidrogênio. A parte 6a de corrente de gás de síntese 6 é suprida ao separador 7 e separada em uma corrente de gás enriquecida em monóxido de carbono 8 e uma corrente de gás enriquecida em hidrogênio 9.
15

A corrente de gás enriquecida em monóxido de carbono 8 é, juntamente com sulfeto de hidrogênio 10 que é separado do gás natural amargo 1, suprida ao reator 11 para a conversão de monóxido de carbono e sulfeto de hidrogênio em sulfeto de carbonila e hidrogênio. Uma mistura 12
20 compreendendo sulfeto de carbonila e hidrogênio formado no reator 11 é suprida à etapa de separação 13 e separada em uma corrente compreendendo sulfeto de carbonila 14 e hidrogênio 15. O hidrogênio 15 é adicionado à corrente de gás enriquecida em hidrogênio 9 do separador 7 e combinado com a parte 6b da corrente de gás de síntese 6 que não foi enviada ao separador 7.
25 As correntes combinadas 6b, 9, e 15 são supridas a um reator para síntese de hidrocarboneto 16 para a fabricação de hidrocarbonetos pelo processo Fischer-Tropsch. Alternativamente, as correntes combinadas 6b, 9, e 15 podem ser supridas a um reator para síntese de metanol (não mostrado). Em uma outra modalidade alternativa da invenção, correntes 6b e 9 (não

mostrada) são combinadas e supridas a um reator para síntese de hidrocarboneto e corrente 15 é suprida a uma célula de combustível ou uma turbina de hidrogênio para geração de eletricidade.

5 A corrente compreendendo sulfeto de carbonila 14 é suprida ao reator de desproporcionamento 18. No reator 18, é formada uma mistura da reação compreendendo dissulfeto de carbono, dióxido de carbono e sulfeto de carbonila não convertido. A mistura da reação 19 é extraída do reator 18. Dissulfeto de carbono pode ser separado da mistura 19 por dispositivo de separação convencional (não mostrado) e em seguida, por exemplo, usado
10 para recuperação de óleo melhorada. Alternativamente, a mistura 19 é usada como tal como solvente para recuperação de óleo melhorada.

Na Figura 2 é mostrado um esquema do processo para fabricação tanto de dissulfeto de carbono quanto de hidrogênio para geração de eletricidade a partir de gás natural amargo. Na modalidade da invenção da
15 maneira mostrada na Figura 2, toda a corrente de gás de síntese 6 é separada em separador 7 em uma corrente de gás enriquecida em monóxido de carbono 8 e uma corrente de gás enriquecida em hidrogênio 9. O hidrogênio 15, isto é, o hidrogênio formado na etapa (a) do processo no reator 11 e subsequentemente separado do sulfeto de carbonila, é combinado com
20 corrente de gás enriquecida em hidrogênio 9 e a corrente combinada é suprida à célula de combustível 20 para geração de eletricidade. Alternativamente, a corrente combinada pode ser suprida a uma turbina de hidrogênio (não mostrada) para geração de eletricidade.

Na Figura 3 é mostrado um esquema do processo para
25 fabricação de dissulfeto de carbono, amônia e tiocarbonato de amônio a partir de gás natural amargo.

Na modalidade da invenção, da maneira mostrada na Figura 3, toda a corrente de gás de síntese 6 é separada no separador 7 em uma corrente de gás enriquecida em monóxido de carbono 8 e uma corrente de gás

enriquecida em hidrogênio 9. O hidrogênio 15, isto é, o hidrogênio formado na etapa (a) do processo no reator 11 e subsequentemente separado do sulfeto de carbonila, é combinado com corrente de gás enriquecida em hidrogênio 9. As correntes de hidrogênio combinadas e corrente de nitrogênio 22 são
5 supridas ao reator de amônio 23 para formar amônia 24. A parte 24a da amônia é recuperada a partir do processo, por exemplo, para uso em fertilizantes. A parte 24b da amônia é reagida com sulfeto de hidrogênio 25 e dissulfeto de carbono 26 no reator 27 para formar tiocarbonato de amônio 28. Dissulfeto de carbono 26 é separado da mistura da reação 19 no separador 29.
10 O restante 30 da mistura da reação 19 pode, se ele ainda compreender dissulfeto de carbono, ser usado como solvente para recuperação de óleo melhorada. Alternativamente, parte do dissulfeto de carbono separado 26 é diretamente injetada em um reservatório de óleo para recuperação de óleo melhorada e parte é suprida ao reator 27 para conversão em tiocarbonato de
15 amônio.

A integração do processo adicional pode ser obtida usando sulfeto de hidrogênio separado do gás natural amargo 1 em unidade de remoção de sulfeto de hidrogênio 2 como sulfeto de hidrogênio 25 para a fabricação de tiocarbonato de amônio. A corrente de nitrogênio 22 que é
20 suprida ao reator de amônio 23 pode ser obtida por separação a ar (não mostrado). O oxigênio assim obtido pode então ser suprido como gás contendo oxigênio molecular 4 à unidade parcial de oxidação 5.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a fabricação de dissulfeto de carbono, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

5 (a) reagir monóxido de carbono com sulfeto de hidrogênio para formar sulfeto de carbonila e hidrogênio;

(b) colocar o sulfeto de carbonila formado na etapa (a) em contato com um catalisador efetivo para desproporcionar sulfeto de carbonila em dissulfeto de carbono e dióxido de carbono.

10 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o compreende adicionalmente a seguinte etapa:

(c) oxidar parcialmente uma carga de alimentação hidrocarbonácea para obter gás de síntese compreendendo monóxido de carbono e hidrogênio;

15 em que o monóxido de carbono que é reagido na etapa (a) é monóxido de carbono obtido na etapa (c).

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que parte do monóxido de carbono obtido na etapa (c) é reagida com sulfeto de hidrogênio na etapa (a) e o restante do monóxido de carbono e o hidrogênio obtido na etapa (c) são usados para síntese de hidrocarboneto em
20 um processo Fischer-Tropsch ou para síntese de metanol.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o hidrogênio formado na etapa (a) é, juntamente com o restante do monóxido de carbono e o hidrogênio obtido na etapa (c), usado para síntese de hidrocarboneto em um processo Fischer-Tropsch ou para
25 síntese de metanol.

5. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que substancialmente todo monóxido de carbono obtido na etapa (c) é reagido com sulfeto de hidrogênio na etapa (a) e o hidrogênio obtido na etapa (c) é usado para geração de eletricidade em uma turbina de hidrogênio

ou uma célula de combustível.

5 6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o hidrogênio formado na etapa (a) é, juntamente com o hidrogênio obtido na etapa (c), usado para geração de eletricidade em uma turbina de hidrogênio ou em uma célula de combustível.

10 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 6, caracterizado pelo fato de que a carga de alimentação hidrocarbonácea compreende sulfeto de hidrogênio e pelo menos parte do sulfeto de hidrogênio que é reagido com monóxido de carbono na etapa (a) é sulfeto de hidrogênio que é separado da carga de alimentação hidrocarbonácea.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a carga de alimentação hidrocarbonácea é gás natural.

15 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente injetar pelo menos parte do dissulfeto de carbono formado na etapa (b) em um reservatório de óleo para recuperação de óleo melhorada.

Fig.1.

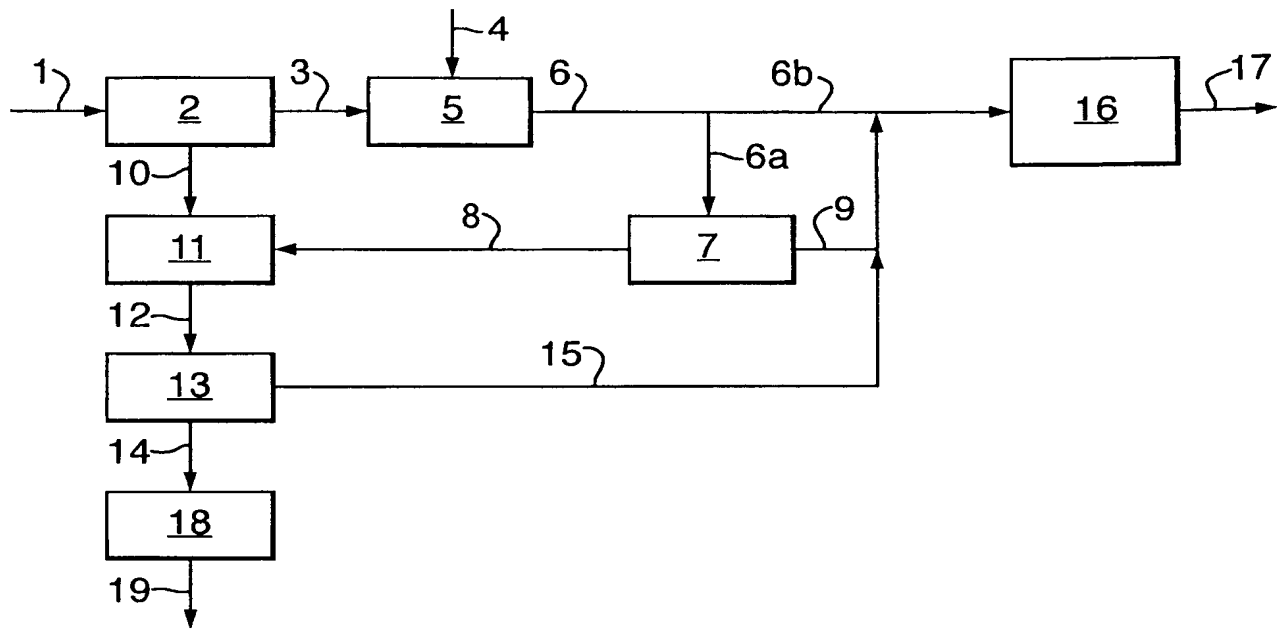


Fig.2.

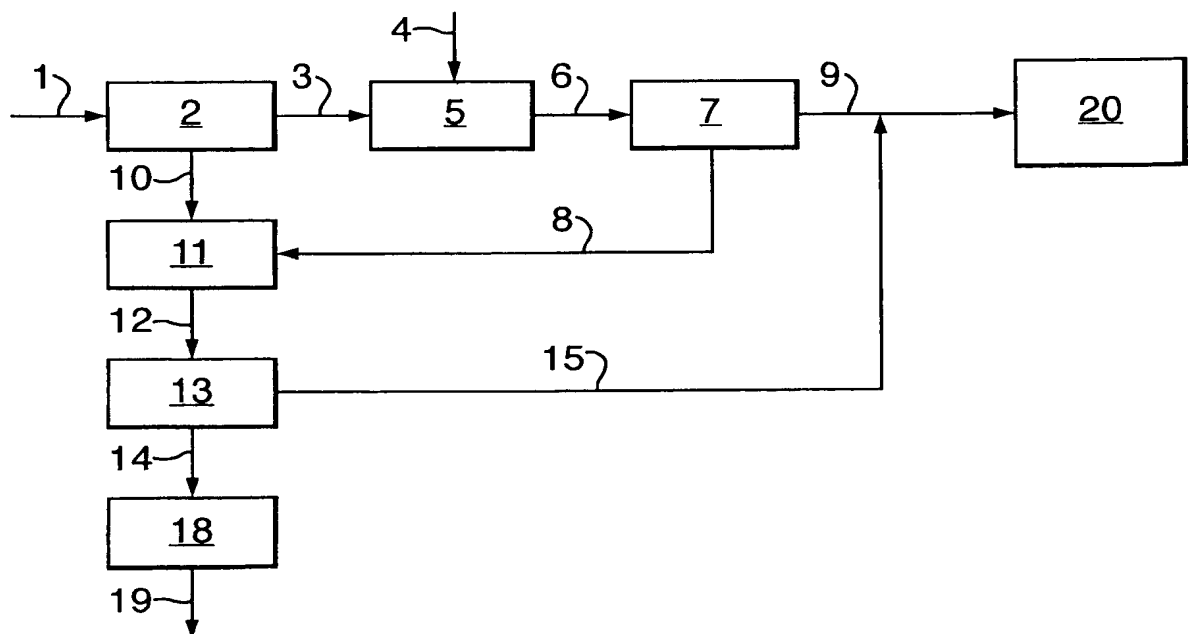
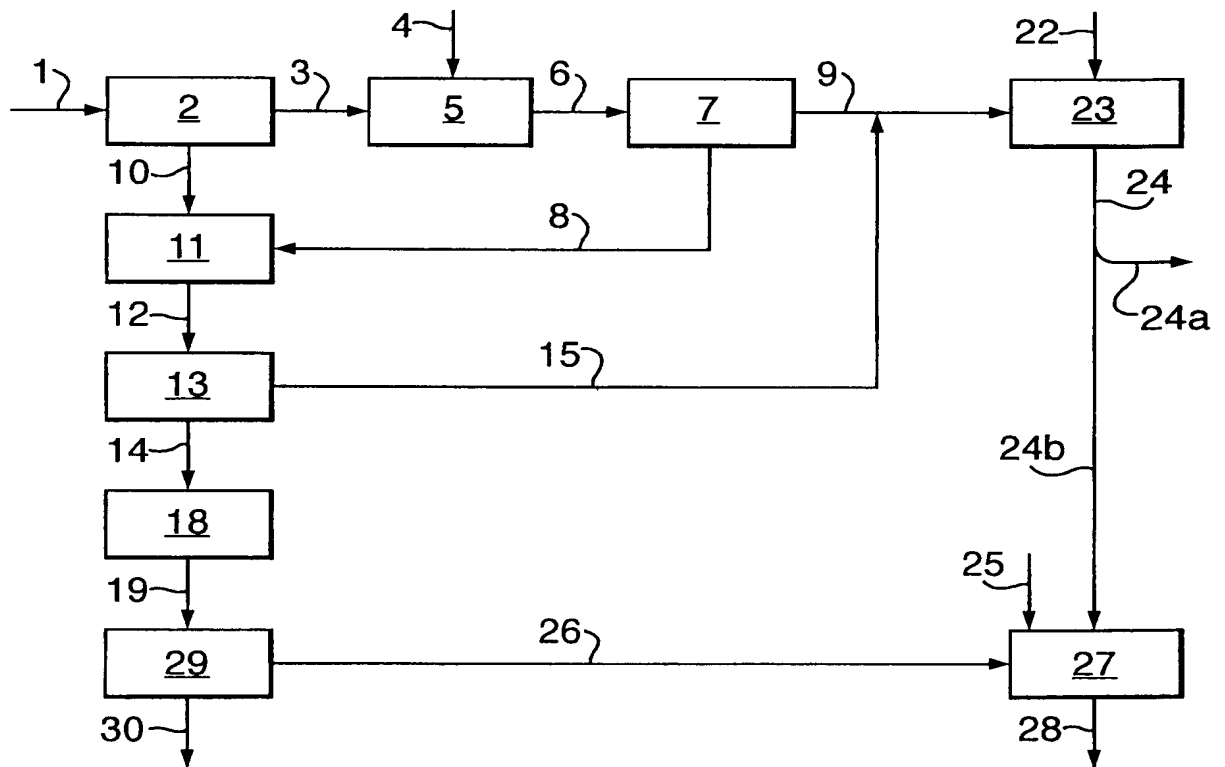


Fig.3.



RESUMO

“PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE DISSULFETO DE CARBONO”

É descrito um processo para a fabricação de dissulfeto de carbono compreendendo as seguintes etapas: (a) reagir monóxido de carbono com sulfeto de hidrogênio para formar sulfeto de carbonila e hidrogênio; (b) 5 colocar o sulfeto de carbonila formado na etapa (a) em contato com um catalisador efetivo para desproporcionar o sulfeto de carbonila em dissulfeto de carbono e dióxido de carbono.