



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

(21) **PI0706770-4 A2**

(22) Data de Depósito: 22/01/2007
(43) Data da Publicação: 05/04/2011
(RPI 2100)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 29/44
B01J 35/10
B01J 37/10
C07C 15/04
C07C 5/393
C10G 35/095
C07B 61/00

(54) Título: **CATALISADOR MOLDADO CONTENDO ZEÓLITO, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UM COMPOSTO DE HIDROCARBONETO AROMÁTICO**

(30) Prioridade Unionista: 31/01/2006 JP 2006-022013

(73) Titular(es): Asahi Kasei Chemicals Corporation

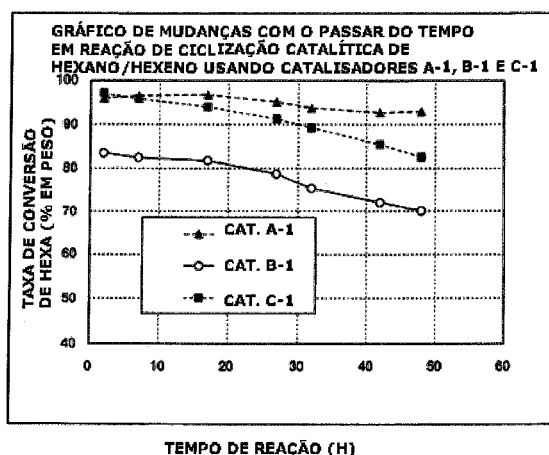
(72) Inventor(es): Mitsuhiro Sekiguchi, Yoshikazu Takamatsu

(74) Procurador(es): Custódio De Almeida & Cia

(86) Pedido Internacional: PCT JP2007050907 de 22/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/088745 de 09/08/2007

(57) **Resumo:** CATALISADOR MOLDADO CONTENDO ZEÓLITO, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UM COMPOSTO DE HIDROCARBONETO AROMÁTICO. Provê-se um catalisador moldado contendo zeólito para uso na produção de compostos de hidrocarbonetos aromáticos por cicização catalítica a partir de carga de alimentação de hidrocarbonetos leves, pelo que adeterioração devido à precipitação de material carbonáceo durante a reação e a degradação permanente devido ao contato com vapor em temperatura elevada durante o processo de regeneração de catalisador são suprimidos para permitir, assim, uma produção estável com um alto rendimento durante um período longo de tempo. Neste catalisador, o zeólito contido no catalisador moldado contendo zeólito atende às seguintes condições (1), (2) e (3): (1) o zeólito é um zeólito de diâmetro de poro médio com um diâmetro de poro de 5 a 6,5 Å, (2) o zeólito tem um diâmetro de partícula primária em uma faixa de 0,02 a 0,25 µm; e (3) o zeólito contém pelo menos um elemento de metal selecionado dentre o grupo consistindo dos elementos de metal pertencentes ao Grupo IB na tabela periódica, e o catalisador moldado contendo zeólito também contém pelo menos um elemento selecionado no grupo consistindo de elementos dos grupos IB, IIB, IIIB e VIII na tabela periódica.



"CATALISADOR MOLDADO CONTENDO ZEÓLITO, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UM COMPOSTO DE HIDROCARBONETO AROMÁTICO"

Campo Técnico

5 A presente invenção refere-se a um processo para produzir compostos de hidrocarbonetos aromáticos a partir de uma carga de alimentação de hidrocarbonetos leves por meio de uma reação de ciclização catalítica, e a um catalisador para uso no mesmo. Mais especificamente, a presente invenção refere-se a um processo para produzir compostos de hidrocarbonetos aromáticos levando uma carga de alimentação de hidrocarbonetos leves em contato com um catalisador moldado contendo zeólito, e a um catalisador moldado contendo zeólito para uso neste método.

Técnica Antecedente

15 Processos para produzir compostos de hidrocarbonetos aromáticos usando catalisadores de zeólito já são conhecidos. Os maiores problemas com os processos de produção de hidrocarbonetos aromáticos por reações de ciclização catalítica usando catalisadores de zeólito são, primeiro, deterioração por coqueificação, em que a atividade catalítica declina à medida que o material carbonáceo é depositado sobre o catalisador durante a reação e, segundo, degradação por regeneração (permanente), que ocorre porque o catalisador que foi deteriorado devido à precipitação do material carbonáceo durante uso industrial precisa ser regenerado, mas quando o material carbonáceo no catalisador deteriorado é removido por combustão para regenerar o catalisador, alumínio no retículo do zeólito é perdido devido à presença de vapor ocorrendo na atmosfera de alta temperatura. Nos anos recentes, foram realizadas muitas proposições para resolver aqueles dois tipos de deterioração.

25 Por exemplo, documento de patente 1 descreve um método em

que os cátions do grupo IB de átomos simples univalentes e preferivelmente cátions de prata são incluídos no zeólito a fim de melhorar a estabilidade hidrotérmica do catalisador de zeólito. No entanto, o documento de Patente 1 não inclui quaisquer exemplos de reações de ciclização catalítica, nem
5 descreve deterioração devido a coqueificação ou diâmetro de partícula de zeólito.

Documento de patente 2 informa que a deposição do material carbonáceo na reação pode ser controlada e a degradação permanente devido à desaluminação durante a regeneração catalítica simultaneamente evitada
10 usando-se um catalisador de zeólito de elevado teor de sílica exibindo um diâmetro de partícula específico, relação de sítio de ácido na superfície para sítio de ácido total e quantidade de adsorção de piridina antes e depois de tratamento com vapor ou, em outras palavras, demonstrando mudanças específicas no sítio de ácido. No entanto, o zeólito de ZSM5 preferido neste
15 método é sintetizado por um método usando suspensão de semente, que tem uma fraca produtividade, e porque a taxa de produção estável do zeólito de ZSM5 é estreita, a relação molar de sílica-alumina é limitada e as partículas primárias tendem a ser relativamente grandes. De acordo com o documento de Patente 2 tanto a deterioração devido à coqueificação como a degradação de
20 regeneração foram controladas, mas considerando o tamanho grande das partículas de zeólito, o efeito sobre a deterioração devido à coqueificação não parecia ser suficiente. Um zeólito com um diâmetro menor de partícula primária seria preferível, mas de acordo com o documento de patente 2, neste caso mais material carbonáceo se acumula durante a reação, e degradação por
25 regeneração (permanente) ocorre mais rapidamente. Estas circunstâncias são extremamente problemáticas para a produção industrial de compostos de hidrocarbonetos aromáticos.

Um exemplo de um método usando um zeólito livre de prótons é

o descrito no documento de patente 3. O catalisador usado neste método resiste efetivamente à degradação por regeneração, mas o problema de deterioração devido à coqueificação permanece. Consequentemente, deterioração devido à coqueificação é provável quando se utiliza carga de alimentação de hidrocarboneto contendo muitas olefinas. Além disso, documento de patente 3 não faz menção ao efeito do diâmetro da partícula do zeólito usado em uma reação de ciclização catalítica.

[Documento de Patente 1] Pedido de patente japonesa acessível ao público S59-117584

[Documento de Patente 2] Pedido de patente japonesa acessível ao público H10-052646

[Documento de Patente 3] WO 1996/13331, publicação

Descrição da Invenção

Problemas a serem resolvidos pela invenção

Como discutido acima, a técnica anterior não oferece propostas para resolver os problemas duplos de deterioração devido à coqueificação e degradação por regeneração através de métodos simples. É um objeto da presente invenção resolver estes problemas.

Meios para resolver os problemas

Como um resultado de exaustiva pesquisa intencionada à resolver estes problemas, os inventores aperfeiçoaram a presente invenção após a descoberta de que tanto a deterioração devido à coqueificação como a degradação por regeneração podem ser dramaticamente controladas incluindo um ou mais metais selecionados dentre um grupo consistindo de metais pertencentes aos Grupos IB, IIB, IIIB e VIII na tabela periódica em um catalisador moldado contendo zeólito usado em um processo de produzir compostos de hidrocarbonetos aromáticos levando uma carga de alimentação de hidrocarbonetos leves ao contato com um catalisador moldado contendo

zeólito, em que o zeólito contido no catalisador moldado contendo zeólito é um zeólito de diâmetro médio de poros tendo um diâmetro de partícula primária específico e contendo pelo menos um metal selecionado dentre o grupo consistindo dos metais pertencentes ao Grupo IB da tabela periódica.

5 Como descrito abaixo, a presente invenção provê o processo para produzir compostos de hidrocarbonetos aromáticos pela ciclização catalítica da carga de alimentação dos hidrocarbonetos leves, juntamente com o catalisador para uso neste método.

O primeiro aspecto da presente invenção provê:

10 [1] um catalisador moldado contendo um zeólito para uso em um processo de produção de um composto de hidrocarboneto aromático por ciclização catalítica de uma carga de alimentação de hidrocarbonetos leves, em que o zeólito contido no catalisador moldado contendo zeólito atende às seguinte condições (1), (2) e (3):

15 (1) o zeólito é um zeólito de diâmetro de poro médio com um diâmetro de poro de 5 a 6,5 Å;

 (2) o zeólito tem um diâmetro de partícula primária em uma faixa de 0,02 a 0,25 µm; e

20 (3) o zeólito contém pelo menos um elemento de metal selecionado dentre o grupo consistindo dos elementos de metal pertencentes ao Grupo IB na tabela periódica, e em que o catalisador moldado contendo zeólito também compreende pelo menos um elemento selecionado dentre o grupo consistindo de elementos pertencentes aos grupos IB, IIB, IIIB e VIII na tabela periódica,

25 [2] o catalisador de acordo com o item [1], em que o zeólito contém prata,

 [3] o catalisador de acordo com o item [1] ou [2], em que o zeólito é um zeólito de MFI,

[4] o catalisador de acordo com qualquer um dos item [1] ao [3], em que o catalisador moldado contendo zeólito é tratado termicamente a 500° C ou mais na presença de vapor antes de contatar com a carga de alimentação de hidrocarbonetos leves.

5 Além disso, o segundo aspecto da invenção provê:

[5] um processo para produzir um composto de hidrocarboneto aromático, compreendendo levar uma carga de alimentação de hidrocarbonetos leves ao contato com um catalisador moldado contendo zeólito de acordo com qualquer um dos itens [1] a [4],

10 [6] o processo de acordo com o item [5], em que um reator usado no processo é um reator adiabático de leito fixo.

Efeitos vantajosos da invenção

Com o catalisador moldado contendo zeólito e processo de produção de composto de hidrocarboneto aromático de acordo com a presente invenção, é possível produzir estavelmente compostos de hidrocarbonetos aromáticos com alto rendimento por ciclização catalítica da carga de alimentação de hidrocarbonetos leves. O catalisador moldado contendo zeólito usado no processo de produção de acordo com a presente invenção é altamente resistente à deterioração devido à coqueificação e degradação por regeneração. Estas propriedades são extremamente úteis para aplicação industrial na produção de compostos de hidrocarbonetos aromáticos.

Melhor modo para realizar a invenção

A presente invenção é explicada em detalhes abaixo.

Um assim chamado "zeólito de diâmetro de poro médio" com um diâmetro de poro de 5 a 6,5 Å é usado como um zeólito contido no catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a presente invenção. Como usado na presente invenção, o termo "zeólito de diâmetro de poro médio" significa "um zeólito com uma faixa de diâmetros de poros entre os diâmetros de poro de

zeólitos de poro pequeno (tipicamente, zeólitos de tipo A) e os diâmetros de poro de zeólitos de poro grande (tipicamente zeólitos de mordenita e tipo X e tipo Y)", e este zeólito tem um anel de oxigênio de 10 membros na estrutura de cristal.

5 Exemplos dos zeólitos de diâmetro de poro médio podem incluir ZSM-5 e os assim chamados zeólitos de pentasil, que são estruturalmente similares a ZSM-5. Estes incluem ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-18, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-39 ou semelhantes. Dentre estes zeólitos, os tipos mais desejáveis de zeólitos são os representados como estruturas de MFI de
10 acordo com a nomenclatura IUPAC para estruturas de zeólito, e ZSM-5 é particularmente desejável.

 Um zeólito contendo pelo menos um metal selecionado dentre o grupo consistindo de materiais pertencentes ao Grupo IB da tabela periódica (referido a seguir como "metais do Grupo IB") ou, em outras palavras, do
15 grupo consistindo de cobre, prata e ouro, é usado como o zeólito. Dentre os metais do Grupo IB, o cobre e a prata são preferidos, sendo a prata especialmente preferida. Nessa descrição, o termo "Tabela Periódica" significa a tabela periódica descrita nas páginas 1-15 do CRC Handbook of Chemistry and Physics (75^a edição), David R. Lide et al., CRC Press Inc. (1994-1995).

20 O termo "zeólito contém pelo menos um elemento de metal selecionado dentre o grupo consistindo dos elementos de metal pertencentes ao grupo IB na tabela periódica" significa que o zeólito contém o metal do grupo IB na forma dos cátions correspondentes.

 No catalisador moldado contendo zeólito, de acordo com a
25 presente invenção, os cátions de metal do grupo IB transportados por troca iônica no zeólito são uma causa da atividade de craqueamento.

 Exemplos de métodos para incorporar o elemento de metal do grupo IB no zeólito podem incluir métodos em que um zeólito não contendo

metal do grupo IB é tratado pelo método de troca iônica conhecido para incorporar o elemento de metal, tal como um método de tratamento de troca iônica de fase líquida ou um método de tratamento de troca iônica de fase sólida em que o catalisador impregnado é submetido ao tratamento em temperatura elevada. Quando o metal do grupo IB é incorporado no zeólito por tal método de troca iônica, um sal de metal do grupo IB deve ser usado. Exemplos de sais metálicos do grupo IB podem incluir nitrato de prata, acetato de prata, sulfato de prata, cloreto de cobre, nitrato de cobre e cloreto de ouro. Nitrato de prata ou nitrato de cobre é preferido, e nitrato de prata é especialmente preferido.

O teor do metal de grupo IB no catalisador moldado, contendo zeólito como cátions de metais do grupo IB, não é estritamente limitado, mas porque a relação molar de sílica-alumina (relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) do zeólito usado é de 60 a 200, e porque o metal é transportado por troca iônica, o teor do metal do grupo IB é naturalmente determinado pela capacidade de troca e o teor de zeólito do catalisador moldado contendo zeólito. Assim, a taxa de troca dos cátions de metais do grupo IB como uma porcentagem de sítios de troca no zeólito devem estar na faixa de geralmente de 5% a 95%, preferivelmente de 30% a 90%, mais preferivelmente de 50 a 85%, porque, se a taxa de troca for muito baixa, a atividade será insuficiente, enquanto que, se a taxa de troca for muito alta, a etapa de preparação de troca iônica será muito difícil. Nota-se que o teor do metal de grupo IB no zeólito pode ser determinado pelo método conhecido como a análise de fluorescência de raios-x.

Além de ser incluído no zeólito como cátions, o metal de grupo IB no catalisador moldado contendo zeólito também pode ser incluído em uma forma diferente de cátions como discutido abaixo, como uma forma de óxido. Como discutido abaixo este metal de grupo IB adicional contribui para uma forte capacidade de desidrogenação para o catalisador de acordo com a

presente invenção, e está incluído a fim de melhorar o rendimento de compostos de hidrocarbonetos aromáticos.

Os sítios de troca iônica que não são trocados com os cátions de metal do grupo IB no zeólito contidos no catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a presente invenção são naturalmente trocados com prótons ou cátions de metais, e são preferivelmente trocados com cátions de metais alcalinos ou cátions de metais pertencentes ao grupo IIB, IIIB ou VIII.

A relação molar de sílica-alumina do zeólito é preferivelmente pelo menos 60 mas não mais que 200. Se a relação molar de sílica-alumina for menos que 60, o catalisador será um pouco menos estável com relação ao vapor em alta temperatura e menos resistente à degradação por regeneração, o que é indesejável porque é provável que a atividade decline gradualmente no curso de reação e regeneração repetidas no caso de aplicação industrial para a produção de compostos de hidrocarbonetos aromáticos.

Se a relação molar de sílica-alumina for superior a 200, no entanto, a quantidade transportada do metal do grupo IB será insuficiente, prejudicando a atividade de craqueamento e rendimento de hidrocarboneto aromático. Além disso, taxa de troca iônica do zeólito deve ser aumentada a fim de ajustar o teor do metal do grupo IB proporcionalmente a fim de manter a atividade catalítica do catalisador moldado contendo zeólito de alta relação molar sílica-alumina, mas isso leva a eficiência da taxa de troca iônica do metal do grupo IB a abaixar e a preparação de catalisador mais difícil, sendo altamente impraticável para propósitos industriais. Mais preferivelmente, a relação molar de sílica-alumina do zeólito é de pelo menos 80, mas não do mais que 120. A relação molar de sílica-alumina do zeólito pode ser determinada pelo método conhecido, tal como, por exemplo, um método em que o zeólito é completamente dissolvido em uma solução alcalina aquosa ou solução aquosa de ácido fluorídrico, e a solução resultante é analisada por

espectrometria de emissão de plasma, ou semelhante, para determinar a relação.

Um metaloaluminossilicato em que alguns dos átomos de alumínio na estrutura do zeólito são substituídos por átomos de Ga, Fe, B, Cr ou semelhantes, ou um metalossilicato em que todos os átomos de alumínio na estrutura do zeólito são substituídos por tais átomos, podem também ser usados como o zeólito. Neste caso, a relação molar de sílica-alumina é calculada após converter os teores dos elementos anteriormente mencionados no metaloaluminossilicato ou metalossilicato em mols de alumina.

O diâmetro de partícula primária do zeólito está na faixa de 0,02 a 0,25 μm . Preferivelmente, o diâmetro da partícula primária está na faixa de 0,02 a 0,2 μm , mais preferivelmente de 0,03 a 0,15 μm . As partículas primárias de zeólito podem estar presentes como partículas individuais ou como secundárias agregadas. Uma vez que na maioria dos casos as partículas primárias agregam para formar partículas secundárias, e uma vez que as partículas primárias assumem várias formas, um método de medir o diâmetro de Feret (ver The Society de Chemical Engineers, Japan Ed., Kagaku, Kogaku, Binran (Chemical Engineering Handbook) 6a. ed. revista, p. 233) de uma imagem de microscópio escaneada do pó de zeólito, tomada em uma ampliação de 100.000x pode ser adotada para medir o diâmetro de partícula primária na presente invenção. As partículas primárias tendo este diâmetro de partícula devem preferivelmente constituir-se de, pelo menos, 50% em massa, mais preferivelmente pelo menos 80% em massa do total.

Quanto menor o diâmetro de partícula do zeólito, maior a área de superfície efetiva, o que é conhecido como sendo uma vantagem em termos de tanto a atividade como a deterioração devido à coqueificação. O diâmetro da partícula do zeólito é influenciado não pelo diâmetro da partícula de partículas secundárias, formadas por agregação de partículas primárias, mas pelo

diâmetro de partícula das partículas primárias que podem ser distinguidas na ampliação de 100.000x sob um microscópio eletrônico de varredura. Conseqüentemente, o diâmetro de Feret das partículas primárias de zeólito como medidas por microscopia eletrônica de varredura de pó de zeólito em
5 ampliação de 100.000x está preferivelmente na faixa de 0,02 a 0,25 μm .

No entanto, a estrutura de cristal de tal zeólito de partícula fina é instável, o alumínio do retículo é facilmente destacado por tratamento em alta temperatura na presença de vapor, como descrito no documento de patente 2, e tal estabilidade hidrotérmica fraca é provável de causar a degradação por
10 regeneração (permanente). Surpreendentemente, no entanto, com o catalisador moldado contendo zeólito usado na presente invenção, a estabilidade hidrotérmica é muito melhorada, mesmo no caso de um zeólito de partícula fina, e a degradação por regeneração pode ser bem controlada, como pode a quantidade de acúmulo de material carbonáceo. De acordo com a presente
15 invenção, o catalisador moldado contendo zeólito é alcançado, o qual é resistente a tanto os problemas convencionais de deterioração devido à coqueificação como de deterioração por regeneração.

Pelo menos um elemento selecionado dentre o grupo consistindo dos elementos pertencentes aos grupos IB, IIB, IIIB e VIII na tabela periódica
20 está incluído no zeólito e/ou no catalisador moldado contendo zeólito a fim de conferir uma forte capacidade de desidrogenação sobre o catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a presente invenção. Os metais de cobre, zinco, gálio, índio, níquel, paládio e platina e óxidos e óxidos complexos dos mesmos são preferidos, e zinco e compostos de zinco são mais preferidos.

25 A troca iônica ou impregnação é geralmente usada como o método de incorporar os elementos de metal e compostos de elementos de metal pertencentes aos grupos IB, IIB, IIIB e VIII na tabela periódica no zeólito e/ou catalisador moldado contendo zeólito a fim de conferir forte

capacidade de desidrogenação ao catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a presente invenção.

A quantidade de elementos de metal e compostos de elementos de metal pertencentes aos grupos IB, IIB, IIIB e VIII na tabela periódica, que é
5 incorporada no zeólito e/ou catalisador moldado contendo zeólito, a fim de conferir uma forte capacidade de desidrogenação no catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a presente invenção é geralmente de 0,1 a 25% em massa, preferivelmente de 5 a 20% em massa como elementos.

No catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a
10 presente invenção, o aglutinante ou diluente de moldagem (matriz) é geralmente um óxido inorgânico poroso, resistente a chama, tal como alumina, sílica, sílica/alumina, zircônia, titânia, terra diatomácea ou argila. Alumina ou sílica é preferida, e alumina é especialmente preferida. Esta é misturada com o zeólito descrito acima, a mistura é moldada, e o corpo moldado resultante é
15 usado como catalisador moldado contendo zeólito. Quando usando a matriz ou aglutinante, o teor do mesmo está preferivelmente na faixa de 5 a 90% em massa, mais preferivelmente de 5 a 50% em massa, com base no peso total do zeólito e a matriz ou aglutinante.

O catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a presente
20 invenção pode ser submetido a tratamento térmico a 500° C ou mais na presença de vapor antes de contatar com a carga de alimentação de hidrocarbonetos leves com o objetivo de aumentar a resistência à deterioração devido à coqueificação. Tratamento térmico é preferivelmente realizado em uma temperatura de pelo menos 500°C mas não mais que 900°C, sob uma
25 pressão parcial de vapor de 0,01 atm ou mais.

Em um exemplo preferido da presente invenção, o catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a presente invenção contém uma mistura de um zeólito trocado em metal do grupo IB, zinco e um composto do

mesmo e alumina, e neste caso o tratamento com vapor em alta temperatura serve para estabilizar o componente de zinco no catalisador como aluminato de zinco, assim alcançando o objeto adicional de controlar muito bem a perda por dispersão de zinco na atmosfera de reação. Este efeito é extremamente
5 vantajoso para a aplicação industrial na produção dos compostos de hidrocarbonetos aromáticos. O aluminado de zinco discutido na descrição do presente pedido tem um padrão de difração de raio-x idêntico ao padrão dado em JCPDS 5-0669NBS Circ., 539, Vol. II, 38(1953).

Compostos de hidrocarbonetos aromáticos podem ser obtidos
10 compactando-se o catalisador moldado contendo zeólito específico em um reator, ou leva-lo ao contato com a carga de alimentação de hidrocarbonetos leves para, assim, realizar a reação de ciclização catalítica. Os compostos de hidrocarbonetos aromáticos podem ser separados e coletados pelos métodos conhecidos a partir da mistura de reação resultante.

15 A carga de alimentação de hidrocarbonetos leves é uma carga de alimentação de hidrocarbonetos leves contendo pelo menos um selecionado dentre as olefinas e parafinas, em que os hidrocarbonetos têm 2 ou mais átomos de carbono e 90% da temperatura de destilação de 190° ou menos. Exemplos de tais parafinas podem incluir etano, propano, butano, pentano,
20 hexano, heptano, octano e nonano.

Exemplos de tais olefinas podem incluir etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno e noneno. Além disso, ciclopenteno, metilciclopentano, ciclohexano e outras cicloparafinas, ciclopenteno, metilciclopenteno, ciclohexeno e outras ciclooleofinas e/ou ciclohexadieno,
25 butadieno, pentadieno, ciclopentadieno e outros dienos podem ser incluídos.

Uma mistura de hidrocarbonetos leves pode ser usada como a matéria-prima, ou metano, hidrogênio ou um gás inerte tal como nitrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono ou semelhantes podem ser

incluídos na mistura como um diluente.

Estes diluentes podem constituir preferivelmente 20 ou menos, mais preferivelmente 10% ou menos em volume. É particularmente desejável usar uma mistura contendo hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos insaturados em uma relação em peso de entre 1/0,33 e 1/2,33. A relação em peso de hidrocarbonetos saturados para hidrocarbonetos insaturados aqui significa a relação em peso na mistura fornecida.

Para a carga de alimentação de hidrocarbonetos leves, é possível usar a mistura de hidrocarbonetos anteriormente mencionada, ou a fração de C_4 de um produto de pirólise de alta temperatura de um hidrocarboneto de petróleo, tal como nafta, uma fração obtida removendo o butadieno e o isobutileno de tal fração de C_4 , a fração de C_5 de um produto de pirólise de alta temperatura de um hidrocarboneto de petróleo, uma fração obtida removendo os dienos de tal fração de C_5 , gasolina termicamente craqueada, uma refinado obtido extraindo hidrocarbonetos aromáticos de FCC-LPG, gasolina craqueada de FCC ou reformado, ou LPG de coqueificador, nafta de ciclo direto ou semelhantes, mas dentre estes, é particularmente desejável usar fração de C_4 ou C_5 de um produto de pirólise de temperatura elevada de um hidrocarboneto de petróleo tal como nafta ou uma fração obtida removendo alguns ou todos dentre butadieno, isobutileno, isopropeno e ciclopentadieno de tal fração, e uma matéria-prima em que a relação em peso da fração C_4 para a fração C_5 é 3/7 a 7/3 é particularmente desejável. A relação em peso da fração C_4 para a fração C_5 aqui significa a relação em peso da mistura fornecida.

A carga de alimentação de hidrocarbonetos leves também pode conter, como impurezas, álcool terc-butilico, éter terc-butil metílico, metanol ou outros compostos contendo oxigênio.

As condições para a reação de ciclização catalítica variam de acordo com a carga de alimentação de hidrocarbonetos leves e particularmente

de acordo com as quantidades relativas de olefinas e parafinas na carga de alimentação, mas uma temperatura de 300 a 650°C, uma pressão parcial de hidrocarboneto de entre a pressão atmosférica e 30 atm, e uma velocidade espacial horária mássica (WHSV) a partir de 0,1 a 50h⁻¹, com base no peso do catalisador moldado são preferidas. Mais preferivelmente, a temperatura de reação está na faixa de 400 a 600°C.

Um reator de leito fixo, reator de leito móvel, reator de leito fluidizado ou sistema de transporte de corrente pode ser usado na presente invenção como o reator para a ciclização catalítica da carga de alimentação de hidrocarbonetos leves usando o catalisador moldado contendo zeólito, um reator de leito fixo adiabático estruturalmente simples é preferido.

O catalisador moldado contendo zeólito pode sofrer deterioração devido à coqueificação se usado em conversão catalítica por um longo período de tempo, mas neste caso o catalisador deteriorado pode ser regenerado queimando-se o coque no catalisador a uma temperatura a partir de 400 a 700°C, geralmente em uma atmosfera ou ar ou uma mistura gasosa de oxigênio e um gás inerte (este tratamento é referido em seguida como "processo de regeneração de catalisador").

Porque o catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a presente invenção é resistente à deterioração devido à coqueificação, compostos de hidrocarbonetos aromáticos podem ser estavelmente produzidos sob um longo período de tempo mesmo usando um reator de leito fixo. Porque o catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a presente invenção é também altamente resistente à desaluminação na presença de vapor em temperatura elevado, ele sofre uma degradação permanente muito pequena (degradação por regeneração) durante o processo de regeneração catalítica, e conseqüentemente sofre perda muito pequena de atividade mesmo após reação e regeneração repetidas. Conseqüentemente, compostos de hidrocarbonetos

aromáticos podem ser produzidos estavelmente e com alto rendimento durante um longo período de tempo. Estas características são extremamente úteis para a aplicação industrial na produção de compostos de hidrocarbonetos aromáticos.

5 Exemplos

A presente invenção é explicada em maiores detalhes abaixo por meio de exemplos e exemplos comparativos, mas a presente invenção não é, de nenhuma forma, limitada a estes exemplos.

10 Note-se que as medições nos exemplos e exemplos comparativos foram realizadas como a seguir.

(1) Medição de relação molar de sílica-alumina de zeólito

0,2 g de amostra de pó de zeólito foi colocado em um vaso de Teflon®, e após a adição de 6 ml de ácido nítrico (68% grau ultrapuro) e 1 ml de ácido fluorídrico (grau ultrapuro), foi decomposta e dissolvida com um
15 posto laboratorial de microondas Ethos Plus da Milestone General. Uma vez que dissolução estava completa, água pura foi adicionada a um total de 20 g. A solução de zeólito resultante foi diluída com água trocada em íons, as concentrações de silicone e alumínio no líquido diluído foram medidas com um espectrômetro de plasma (dispositivo de ICP), e a relação molar de sílica-
20 alumina do zeólito foi calculada a partir dos resultados.

Dispositivo de ICP e condições de medição

Dispositivo: Jobin Yvon (JY138 Ultrace), Rigaku Corp.

Condições de medição:

25	Comprimento de onda de medição de silicone	251,60 nm
	Comprimento de onda de medição de alumínio	396,152 nm
	Potência de plasma	1,0 kw
	Gás nebulizador	0,28 L/min
	Gás de bainha	0,3 a 0,8 L/min

Gás refrigerante

13 L/min

(2) Medição do diâmetro de partícula primária de zeólito

Uma amostra de pó de zeólito foi fixada com fita adesiva de carbono em uma plataforma de amostra de alumínio, e submetida à decomposição de Pt com um borrifador de íons (Hitachi E-1030) para manter a condutividade.

Imagens de SEM tomadas com um Hitachi E-SEM (S-800) , em uma voltagem de aceleração (HV) de 210 kV em ampliações de 500, 15.000 ou 100.000.

Partículas secundárias são freqüentemente formadas por agregação de partículas primárias finas no zeólito usado na presente invenção, de modo que os diâmetros de Feret de 20 ou mais partículas primárias que foram determinadas como sendo as partículas primárias porque elas apareceram como massas simples sem fendas na imagem de microscópio eletrônico de varredura de 100.000x foram medidas, e a média foi dada como o diâmetro de partícula primária. Quando o diâmetro de partícula primária era muito grande que não poderia ser avaliado em uma imagem de microscópio eletrônico de varredura de 100.000x, a imagem de microscópio eletrônico de varredura da diferente ampliação foi selecionada apropriadamente para fins de comparação, e o diâmetro de partícula primária foi determinado da mesma forma.

[Exemplo 1]

(Preparação de catalisador)

O diâmetro de partícula primária de um pó de zeólito tipo H ZSM-5 com uma relação molar de sílica-alumina de 92 foi 0,06 μm , como medido a partir da imagem de microscópio eletrônico de varredura tomada em uma ampliação de 100.000x.

1,3 kg de nitrato de zinco hexaidratado e sol de alumina foram

misturados com 2 kg deste pó de zeólito de modo a realizar uma relação de zeólito/alumina de 8/2. Isso foi misturado e amassado com o teor de umidade ajustado como necessário, e moldado por extrusão a 0,158 cm x 5 a 10 mm. O catalisador moldado por extrusão resultante foi seco por 12 horas a 120°C, e
5 então queimado por 6 horas a 500°C.

A seguir, o catalisador moldado resultante contendo zeólito transportando zinco foi disperso em solução aquosa 1N de nitrato de sódio (10 cm³/ zeólito moldado g), e submetido três vezes a tratamento de troca iônica por 1 hora em temperatura ambiente. Este foi então filtrado, lavado com água
10 e secado. Este foi então disperso em solução aquosa 0,1 N de nitrato de prata (10 cm³/g zeólito moldado), e submetido a tratamento de troca iônica por 2 horas em temperatura ambiente. Este foi então filtrado, lavado com água e secado para preparar o catalisador A.

O teor de Ag do catalisador A, como medido por análise de raios-
15 x fluorescente, foi 1,80% em massa com base em 100% em massa de catalisador A. A taxa de troca iônica de cátions de prata relativos a sítios de troca de zeólito foi estimada como sendo de 66%.

(Tratamento com vapor)

100 g de catalisador A foram compactados em um tubo de reator
20 Hastelloy com um diâmetro interno de 27,2 mm, aquecidos a 650°C em um fluxo de nitrogênio em pressão atmosférica, e então vaporizados por 3 horas sob condições de taxa de fluxo de vapor de 218 g/H, taxa de fluxo de nitrogênio 220 NL/H para obter catalisador A-1. Um tratamento com vapor similar foi também realizado mas com um tempo de processamento de 10
25 horas para obter catalisador A-2.

(Teste de reação de ciclização catalítica)

Uma reação de ciclização catalítica foi realizada usando o aparelho de reação mostrado em FIG. 2 e uma carga de alimentação misturada

tendo uma relação em peso de n-hexano/1-hexeno de 1/1,60 g de catalisador A-1 foram compactados em reator de Hastelloy 7 tendo um diâmetro interno de 27,2 mm. A carga de alimentação foi misturada no tanque de carga de alimentação 1, e fornecida ao reator por bomba 3 em uma taxa de suprimento de 300 g/H enquanto sendo vaporizada via evaporador 5. A temperatura da camada do catalisador de reator foi controlada a 515°C por meio de forno elétrico 8. O gás de descarga do reator foi resfriado por resfriador 9 e separado no gás e líquido por separador de gás-líquido 11, e o componente de gás foi exaurido para fora do sistema via a válvula de controle de pressão 12. Uma pressão de 0,5 MPa/manométrica foi mantida dentro do sistema por meio de válvula de controle de pressão 12. O sistema foi também aquecido com um aquecedor em linha de modo a manter uma fase gasosa até que a linha de amostragem de cromatografia de gás 10 na saída do reator, de modo a que todos os componentes de saída do reator poderiam ser amostrados e analisados como uma fase gasosa.

Um tempo predeterminado após o suprimento de carga de alimentação foi iniciado, o produto de reação foi introduzido diretamente da saída do reator para uma cromatografia de gás (TCD, detector de FID) e a composição foi analisada.

As condições para análise de cromatografia de gás foram como a seguir.

Dispositivo: Shimadzu GC-17A

Coluna: Supleco (U.S.) coluna capilar SPB-1 sob encomenda (diâmetro interno de 0,25 mm, comprimento de 60 m, espessura de película de 3,0 μm)

Volume de gás de amostra: 1mL (linha de amostragem mantida a 200 a 300°C)

Programa de temperatura: Mantido durante 12 minutos a 40°C,

então elevado a 200°C em 5°C/ minuto, então mantido durante 22 minutos a 200°C.

Relação de divisão: 200:1

Taxa de fluxo de gás veículo (nitrogênio): 120 mL/minuto

5 Detector de FID: Pressão de suprimento de ar 50 kPa (cerca de 500 mL/minuto), pressão de suprimento de hidrogênio 60 kPa (cerca de 50 mL/minuto).

Método de medição: Um detector de TCD e detector de FID foram conectados em uma linha, hidrogênio e hidrocarbonetos C₁ e C₂ foram
10 detectados com o detector de TCD, e hidrocarbonetos C₃₊ foram detectados com o detector de FID. 10 Minutos após o início de análise, a saída de detector foi comutada de TCD para FID.

O produto de reação foi analisado como apropriado enquanto a reação foi realizada continuamente por 48 horas. Uma reação similar foi
15 realizada usando catalisador A-2.

A resistência do catalisador à degradação por regeneração foi avaliada em termos de um valor numérico obtido da seguinte Fórmula (1), que mostra o decaimento na atividade em relação ao tempo de vaporização. Isto é, atividade no início da reação foi substituída no método descrito no documento
20 de patente 2 acima para avaliar, por meio de mudanças, a quantidade de adsorção de piridina.

Os resultados são mostrados na Tabela 1 e FIG 2.

Índice de degradação por regeneração $C = (1/B^2 - 1/A^2) \times 1000$ (1)

onde

25 B = constante K(2) de taxa de reação inicial em 10 horas de tratamento com vapor

A = constante K(2) de taxa de reação inicial em 3 horas de tratamento com vapor

K(2): constante de taxa de reação em 2 horas (atividade inicial)

K (constante de taxa de reação primária com base em hexano) = $WHSV \times \ln(1/(1 - \text{conv}/100))$.

A resistência do catalisador de deterioração devido à coqueificação foi avaliada em termos da constante D de deterioração devido à coqueificação, que foi determinada pela seguinte Fórmula (2).

$$K(48)/K(2) = \text{EXP}(-D \cdot t) \quad (2)$$

em que

D: constante de taxa de deterioração devido à coqueificação

K(48): constante de taxa de reação em 48 horas

K(2): constante de taxa de reação em 2 horas (atividade inicial)

t: tempo de reação (H).

Zeólitos de partícula fina são convencionalmente conhecidos por ter estruturas de cristal instáveis e estabilidade hidrotérmica pobre, mas isso pode ser visto a partir deste exemplo e de exemplos comparativos 1 e 2 abaixo que, apesar de conter um zeólito de partícula fina, o catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a presente invenção tem estabilidade hidrotérmica extremamente boa e é altamente resistente à degradação por regeneração. O catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a presente invenção também demonstra forte atividade de ciclização catalítica apesar de ter uma relação de sílica- alumina um pouco alta. Como evidente, isso é porque ocorre uma pequena perda de atividade mesmo após o pré-tratamento de vaporização que é necessário para controlar deterioração devido à coqueificação.

[Exemplo Comparativo 1]

Um zeólito de tipo H ZSM-5 foi sintetizado por métodos descritos no Exemplo 1 do relatório do documento de patente 2. O zeólito resultante tem uma relação de sílica-alumina de 42. Um pó deste zeólito tinha

um diâmetro de partícula primária de 1,54 μm , como medido por microscopia eletrônica de varredura em uma ampliação de 15.000x.

Um catalisador moldado contendo zeólito H-ZSM-5 contendo 10% em massa de zinco, catalisador B, foi obtido pelos mesmos métodos
5 como no Exemplo 1.

Catalisador B foi submetido a tratamento com vapor pelos mesmos métodos como no Exemplo 1 para preparar um catalisador tratado 3 horas (B-1) e um catalisador tratado 10 horas (B-2).

Reações foram realizadas na mesma maneira como o teste de
10 reação de ciclização catalítica de Exemplo 1, mas usando catalisadores B-1 e B-2. Os resultados são mostrados na Tabela 1 e FIG 2.

Pode ser visto a partir do Exemplo Comparativo 1 que com o sistema convencional de zeólito tipo H, mesmo se o zeólito (em seguida simplesmente referido como "zeólito de documento de patente 2") tem as
15 propriedades físicas estipuladas na invenção de documento de patente 2, a estabilidade hidrotérmica é muito menor do que com o catalisador de acordo com a presente invenção. Isto é, parece que usando o zeólito de documento de patente 2, a degradação permanente (degradação por regeneração) é provável de progredir ao longo do tempo no curso de uso industrial. Além disso, o
20 diâmetro de partícula do zeólito de documento de patente 2 é maior do que o diâmetro de partícula primária do zeólito usado no catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a presente invenção e, conseqüentemente, a taxa de deterioração devido à precipitação de material carbonáceo durante a reação (deterioração devido à coqueificação) é muito mais rápida do que com
25 o catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a presente invenção.

[Exemplo Comparativo 2]

Troca iônica de Na e troca iônica de Ag de catalisador B foram realizadas pelos mesmos métodos de troca iônica como no Exemplo 1 para

preparar o catalisador C. O teor de Ag de catalisador C foi 1,87% em massa, com base em 100% em massa de catalisador C.

Catalisador C foi tratado com vapor como no Exemplo 1 para preparar um catalisador tratado em 3 horas (C-1) e um catalisador tratado em 10 horas (C-2).

Reações foram realizadas da mesma forma como o teste de reação de ciclização catalítica de Exemplo 1, mas usando catalisadores C-1 e C-2. Os resultados são mostrados na Tabela 1 e FIG 2.

Pode ser visto de Exemplo Comparativo 2 que, em comparação com o catalisador de tipo H, a estabilidade hidrotérmica é muito melhorada usando o zeólito de documento de patente 2 com prata transportada assim por troca iônica. No entanto, deterioração devido à coqueificação é ainda muito maior do que com o catalisador de acordo com a presente invenção.

[Exemplo 2]

(Preparação de catalisador)

1,25 kg de nitrato de prata hexaidratado e sol de alumina foram misturados com 3 kg do pó de zeólito tipo H ZSM-5 com relação molar de sílica-alumina de 92 que foi usada no Exemplo 1 de modo a obter uma relação de zeólito/alumina de 9/1 (7,5 % em massa como zinco relativo a catalisador moldado contendo zeólito). Este foi misturado e amassado com o teor de umidade ajustado como necessário, e moldado por extrusão a 0,158 cm x 5 a 10 mm. O catalisador moldado por extrusão resultante foi secado durante 12 horas a 120°C, e então queimado durante 6 horas a 500°C para obter um catalisador moldado contendo zeólito transportando zinco.

A seguir, 1 kg do catalisador moldado contendo zeólito transportando zinco resultante foi imerso em uma solução aquosa de nitrato de prata contendo 30 g de nitrato de prata dissolvidas em 500 g de água não trocada em íons, e a umidade foi então extraída pela vaporização com um

evaporador rotatório como uma temperatura de banho de 60° C e uma pressão de 55 torr. O catalisador moldado secado foi coletado, secado por 5 horas a 120° C, e queimado por 15 horas a 500° C para obter catalisador D.

5 1,25 kg de nitrato de zinco hexaidratado, 120 g de nitrato de prata e sol de alumina foram misturados com 3 kg do pó de zeólito tipo H ZSM-5 com uma relação molar de sílica-alumina de 92 que foi usada no Exemplo 1 de modo a obter uma relação de zeólito/alumina de 9/1. Isto foi misturado e amassado com o teor de umidade ajustado como necessário, e moldado por extrusão a 1,568 cm x 5 a 10 mm. O catalisador moldado por extrusão
10 resultante foi secado durante 12 horas a 120°C, e então queimado durante 15 horas a 500° para obter catalisador E.

Os teores de Ag de catalisadores D e E como medidos por análise de raios-x de fluorescência foram 1,85 e 1,96% em massa, respectivamente, com base em 100% em massa de catalisadores D e E, enquanto os teores de
15 zinco foram 7,32 e 7,22% em massa, respectivamente catalisadores D e E foram também esmagados e pulverizados, adicionados a soluções aquosas de nitrato de sódio 1 mol/L, e agitadas durante 3 horas a 60° C. Os sólidos foram filtrados, os teores de Ag nas soluções foram medidos com o dispositivo ICP, e, com bases nessas medições, as concentrações de Ag de catalisadores D e E
20 foram verificadas como sendo de 1,75 e 1,88 % em massa, respectivamente. Isto mostra que com os métodos de preparação destes exemplos, a prata está contida nos sítios de troca de zeólito na forma de cátions.

(Tratamento com vapor)

25 Catalisadores D e E foram tratados a vapor durante 3 horas a 650°C pelo mesmo método como no Exemplo 1 para obter catalisadores D-1 e E-1.

(Testes de reação de ciclização catalítica)

Testes de reação de ciclização catalítica foram realizados como

no Exemplo 1 exceto que o volume de compactação de catalisador foi 10 g, a taxa de suprimento de carga de alimentação foi 150 g/H e o tempo de reação foi 36 horas. Os resultados dos testes de reação realizados usando catalisador A-1, catalisador D-1 e catalisador E-1 são mostrados na Tabela 2.

5 [Exemplo 3]

Um teste de reação de ciclização catalítica foi realizado com catalisador A-1 (60 g) usando o mesmo aparelho como no Exemplo 1.

Para a carga de alimentação de hidrocarbonetos leves de matéria-prima, a fração C₄ e fração C₅ mostradas na Tabela 3 foram supridas por bombas 3 e 4 de tanques de matéria-prima 1 e 2, respectivamente, misturadas e usadas. A relação em peso da fração C₄ para a fração C₅ foi 4:6. A relação em peso de hidrocarbonetos insaturados para hidrocarbonetos saturados nesta carga de alimentação de hidrocarbonetos leves mista foi 47,8/52,2. A taxa de suprimento de matéria-prima foi 168 g/H (WHSV = 2,8).

15 A temperatura de reação foi 515°C, a pressão de reação foi 0,5 MPa/manométrica e o tempo de reação foi 72 horas.

Após a conclusão da reação, o catalisador foi regenerado pelos seguintes procedimentos como processo de regeneração de catalisador. Nitrogênio foi substituído à medida que o catalisador foi aquecido a 420° C sob o curso de 2 horas, e gás diluído de nitrogênio com uma concentração de oxigênio de 1% foi então substituído para iniciar a regeneração. As concentrações de CO e CO₂ do gás de descarga foram monitoradas conforme a temperatura e a concentração de oxigênio foram gradualmente elevadas, e nitrogênio foi substituído uma vez que a concentração de CO₂ de descarga estava em ou abaixo do limite de detecção na concentração final de oxigênio de 5% de temperatura de 550°, completando o processo de regeneração de catalisador. O tempo requerido para o processo de regeneração de catalisador foi 20 a 40 horas. Este ciclo de 72 horas de reação seguido por 20 a 40 horas

de regeneração foi repetido 10 vezes em operação contínua.

Os resultados são mostrados na FIG 3.

Pode ser visto que usando o catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a presente invenção, três dias de operação contínua podem ser alcançados sem dificuldade e sem afetar adversamente a deterioração, a quantidade de material carbonáceo que se acumula durante a reação pode ser removida em um processo de regeneração de catalisador de um dia, e a atividade inicial do catalisador não é diminuída por repetição da reação 10 vezes.

[Exemplo 4]

O diâmetro de partícula primária do pó de zeólito ZSM-5 tipo H com uma relação molar de sílica-alumina de 83 foi 0,13 μm , como medido com o microscópio eletrônico de varredura em uma ampliação de 100.000x.

1,3 kg de nitrato de zinco hexaidratado e sol de alumina foram misturados com 2 kg deste pó de zeólito de modo a obter uma relação de zeólito/alumina de 8/2.. Este foi misturado e amassado com o teor de umidade ajustado como necessário, e moldado extrusão a 0,158 cm x 5 a 10 mm. O catalisador moldado por extrusão resultante foi secado durante 12 horas a 120°C, e então queimado por 6 horas a 500°C.

O catalisador moldado contendo zeólito transportando zinco resultante foi dispersado em solução aquosa 1 N de nitrato de sódio (10 cm^3/g zeólito moldado), e submetido três vezes a um tratamento de troca iônica de 1 hora a temperatura ambiente. Este foi então filtrado, lavado em água e secado. Este foi dispersado em solução aquosa 0,1 N de nitrato de prata (10 cm^3/g zeólito moldado), e tratado por troca iônica durante 2 horas a temperatura ambiente. Este foi então filtrado, lavado em água e secado para preparar catalisador F.

O teor de Ag de catalisador F como medido por análise de raios-x

de fluorescência foi 1,77% em massa, com base em 100% em massa de catalisador D.

(Tratamento com vapor)

100 g de catalisador F foram compactados em um tubo de reação de Hastelloy com um diâmetro interno de 27,2 mm, aquecido a 650°C em um
5 fluxo de nitrogênio a pressão atmosférica, e então vaporizados por 3 horas sob condições de taxa de fluxo de vapor 218 g/H, taxa de fluxo de nitrogênio 220 NL/H para obter catalisador F-1.

(Teste de reação de ciclização catalítica)

10 Um teste de reação de ciclização catalítica foi realizado conforme no Exemplo 2, mas usando F-1 como catalisador. O ciclo de reação de 72 horas foi repetido cinco vezes. Os resultados são mostrados na FIG 4.

[Exemplo Comparativo 3]

15 Apenas um ciclo de teste de reação de ciclização catalítica foi realizado como no Exemplo 2 mas usando B-1 como o catalisador. Os resultados são mostrados na FIG 5 junto com os resultados de Exemplo 2, e pode ser visto que o rendimento é um tanto inferior enquanto a deterioração devido à coqueificação é maior.

20 Julgando os dados dos Exemplos 2 e 3 e deste exemplo comparativo, o catalisador moldado contendo zeólito, no processo de acordo com a presente invenção, provê uma estabilidade térmica muito melhor em um zeólito de partícula fina do que os catalisadores de zeólito de tipo H convencionalmente propostos. Conseqüentemente, é possível controlar de modo notável os problemas convencionais de degradação por regeneração e
25 deterioração devido à coqueificação de modo que os compostos de hidrocarbonetos aromáticos possam ser produzidos de modo estável e com alto rendimento durante um longo período de tempo.

TABELA 1

RESULTADOS DE TESTE DE REAÇÃO DE CICLIZAÇÃO CATALÍTICA

	TEMPO TRATA- MENTO A VAPOR	TAXA DE CONVERSÃO DE C6P (% EM PESO)		RENDIMENTO DE AROMAT. DE C69 (% EM PESO)		ATIVIDADE INICIAL (H ⁻¹)	CONSTAN- TE TAXA DETER. P/ COQUEIF. D (*10 ⁻³)	ÍNDICE DETERIO- RAÇÃO P/ REGENE- RAÇÃO C
		2H	48H	2H	48H			
CATALISADOR A-1	3 H	96,4	93,3	45,2	44,3	16,62	4,33	2,98
CATALISADOR A-2	10 H	91,5	87,5	44,2	42,9	12,31	3,50	
CATALISADOR B-1	3 H	83,4	70,3	34,6	32,5	8,98	8,14	5,97
CATALISADOR B-2	10 H	77,1	60,0	31,2	28,2	7,38	9,94	
CATALISADOR C-1	3 H	97,0	82,8	45,3	39,4	17,60	14,41	2,61
CATALISADOR C-2	10 H	92,7	83,1	42,5	39,7	13,09	8,05	

TAXA DE CONVERSÃO DE C6P: TAXA DE CONVERSÃO DE HEXANO EM CARGA DE ALIMENTAÇÃO MOSTRADA COMO % EM PESO

RENDIMENTO DE AROMAT. DE C69: COMPOSTOS DE HIDROCARBONETOS AROMÁTISO C₆₋₉ EM PRODUTO DE REAÇÃO MOSTRADO COMO % EM PESO

CONSTANTE DE TAXA DE REAÇÃO PRIMÁRIA EM HEXANO $K = WHSV * \ln(1/(-\text{conv}/100))$

ÍNDICE C DE DETERIORAÇÃO POR REGENERAÇÃO: $C = (1/B2 - 1/A2) * 1000$

B=CONSTANTE DE TAXA DE REAÇÃO INICIAL COM TRATAMENTO COM VAPOR DE 10 H

A= CONSTANTE DE TAXA DE REAÇÃO INICIAL COM TRATAMENTO COM VAPOR DE 3 H

CONSTANTE D DE TAXA DE DETERIORAÇÃO DEVIDO À COQUEIFICAÇÃO $K(48)/K(2) = \exp(-D*t)$

K(48):CONSTANTE DE TAXA DE REAÇÃO A 48 HORAS

K(2): CONSTANTE DE TAXA DE REAÇÃO EM 2 HORAS (ATIVIDADE INICIAL)

t: TEMPO DE REAÇÃO (H)

TABELA 2

RESULTADOS DE TESTE DE REAÇÃO DE CICLIZAÇÃO CATALÍTICA

	Taxa conversão de C6P (% em peso)		Rendimento aromat. C69 (% em peso)		Constante D taxa deterioração devido à coqueificação
	2H	48H	2H	48H	
CATALISADOR A-1	75,6	50,2	37,6	28,9	0,020
CATALISADOR D-1	77,5	52,8	38,7	30,9	0,019
CATALISADOR E-1	76,8	51,2	37,9	29,7	0,020

TABELA 3

COMPOSIÇÃO DE CARGA ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETOS LEVES

Componente	Composição de hidrocarbonetos de fração C ₄ (% em peso)	Composição de hidrocarboneto de fração C ₅ (% em peso)
C ₃ H ₈	0,1	0,0
C ₃ H ₆	0,1	0,0
C ₄ H ₁₀	17,2	0,0
C ₄ H ₈	81,6	0,5
C ₅ H ₁₂	0,4	74,4
C ₅ H ₁₀	0,1	24,6

5 Aplicabilidade industrial

Compostos de hidrocarbonetos aromáticos podem ser produzidos estavelmente durante um período de tempo e com alto rendimento usando o catalisador moldado contendo zeólito de acordo com a presente invenção, que é um catalisador moldado contendo zeólito para uso em um processo de

10 produção de compostos de hidrocarbonetos aromáticos por ciclização catalítica de uma carga de alimentação de hidrocarbonetos leves, para produzir compostos de hidrocarbonetos aromáticos levando uma carga de alimentação de hidrocarbonetos leves ao contato com o catalisador moldado contendo zeólito em um reator. Tal produção estável com alto rendimento durante um

15 período longo de tempo pode ser concluída por um método simples porque o catalisador moldado contendo zeólito usado no processo de acordo com a presente invenção é altamente resistente tanto à deterioração devido à coqueificação como à degradação por regeneração. Estas características são extremamente úteis na aplicação industrial para a produção de compostos de

20 hidrocarbonetos aromáticos.

Breve descrição dos desenhos

FIG 1 é um diagrama de um aparelho de teste de reação de ciclização

catalítica usado em um exemplo da presente invenção.

FIG 2 é um gráfico mostrando mudanças na reação com o passar do tempo no Exemplo 1 da presente invenção e Exemplos Comparativos 1 e 2.

5 FIG 3 é um gráfico mostrando mudanças na reação com o passar do tempo no Exemplo 3 da presente invenção.

FIG 4 é um gráfico mostrando mudanças na reação com o passar do tempo no Exemplo 4 da presente invenção

FIG 5 é um gráfico mostrando mudanças na reação com o passar do tempo no Exemplo 3 da presente invenção e Exemplo Comparativo 3.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador moldado contendo zeólito caracterizado pelo fato de ser para uso em um processo de produção de um composto hidrocarboneto aromático por ciclização catalítica a partir de uma carga de alimentação de hidrocarbonetos leves, em que o zeólito contido no catalisador moldado
5 contendo zeólito atende às seguintes condições (1), (2) e (3):

(1) o zeólito é um zeólito de diâmetro de poro médio com um diâmetro de poro de 5 a 6,5 Å;

(2) o zeólito tem um diâmetro de partícula primária em uma faixa
10 de 0,02 a 0,25µm; e

(3) o zeólito contém pelo menos um elemento de metal selecionado dentre o grupo consistindo dos elementos de metal pertencentes ao Grupo IB na tabela periódica, e em que o catalisador moldado contendo zeólito também compreende pelo menos um elemento selecionado no grupo
15 consistindo de elementos dos grupos IB, IIB, IIIB e VIII na tabela periódica.

2. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o zeólito contém prata.

3. Catalisador de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o zeólito é um zeólito de MFI.

4. Catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o catalisador moldado contendo zeólito é tratado termicamente a 500°C ou mais na presença de vapor antes de contato com a carga de alimentação de hidrocarbonetos leves.

5. Processo para produzir um composto de hidrocarboneto aromático, caracterizado pelo fato de compreender levar uma carga de
25 alimentação de hidrocarbonetos leves ao contato com um catalisador moldado contendo zeólito de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que um reator usado no processo é um reator adiabático de leito fixo.

FIG. 1

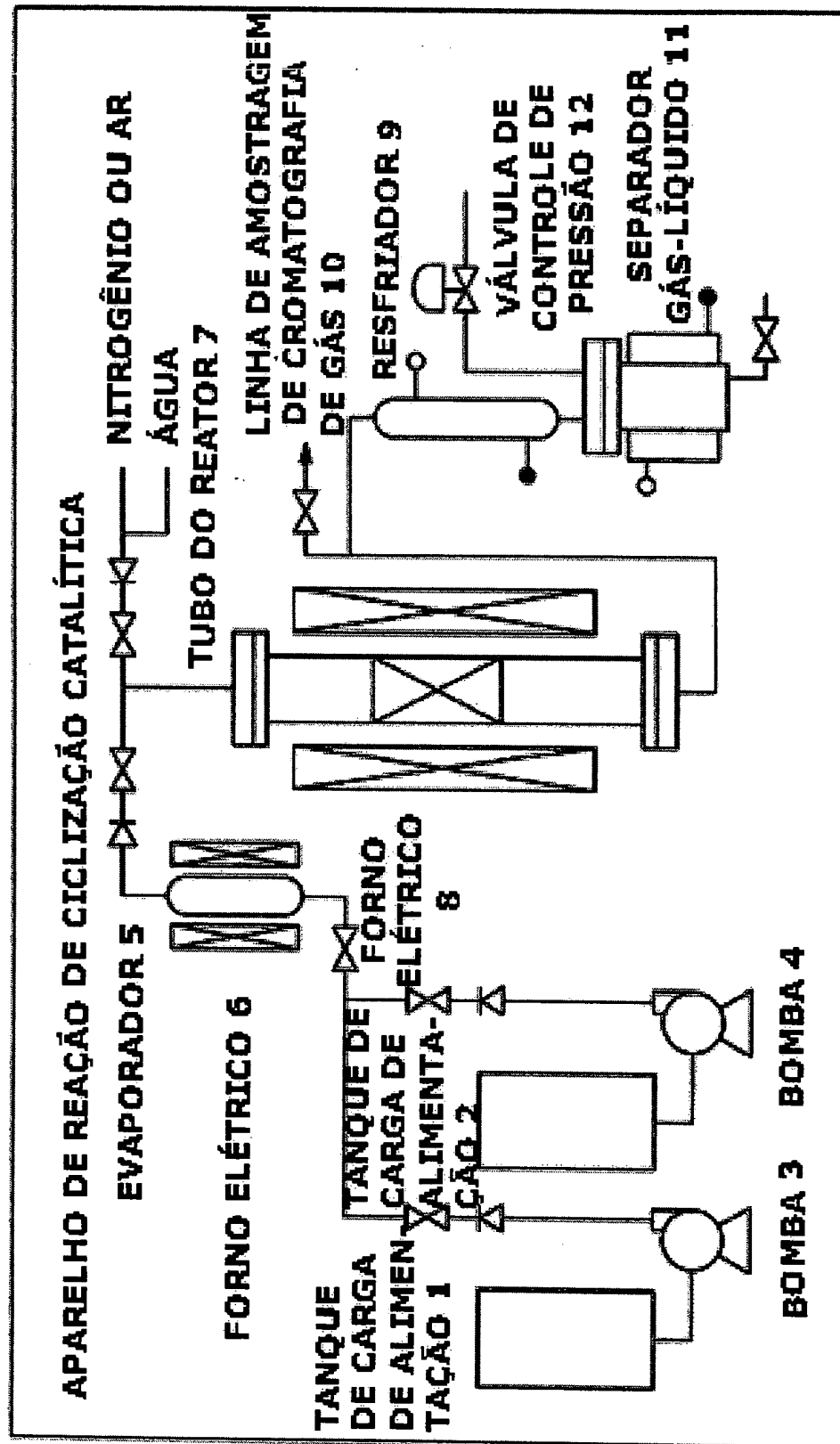


FIG. 2

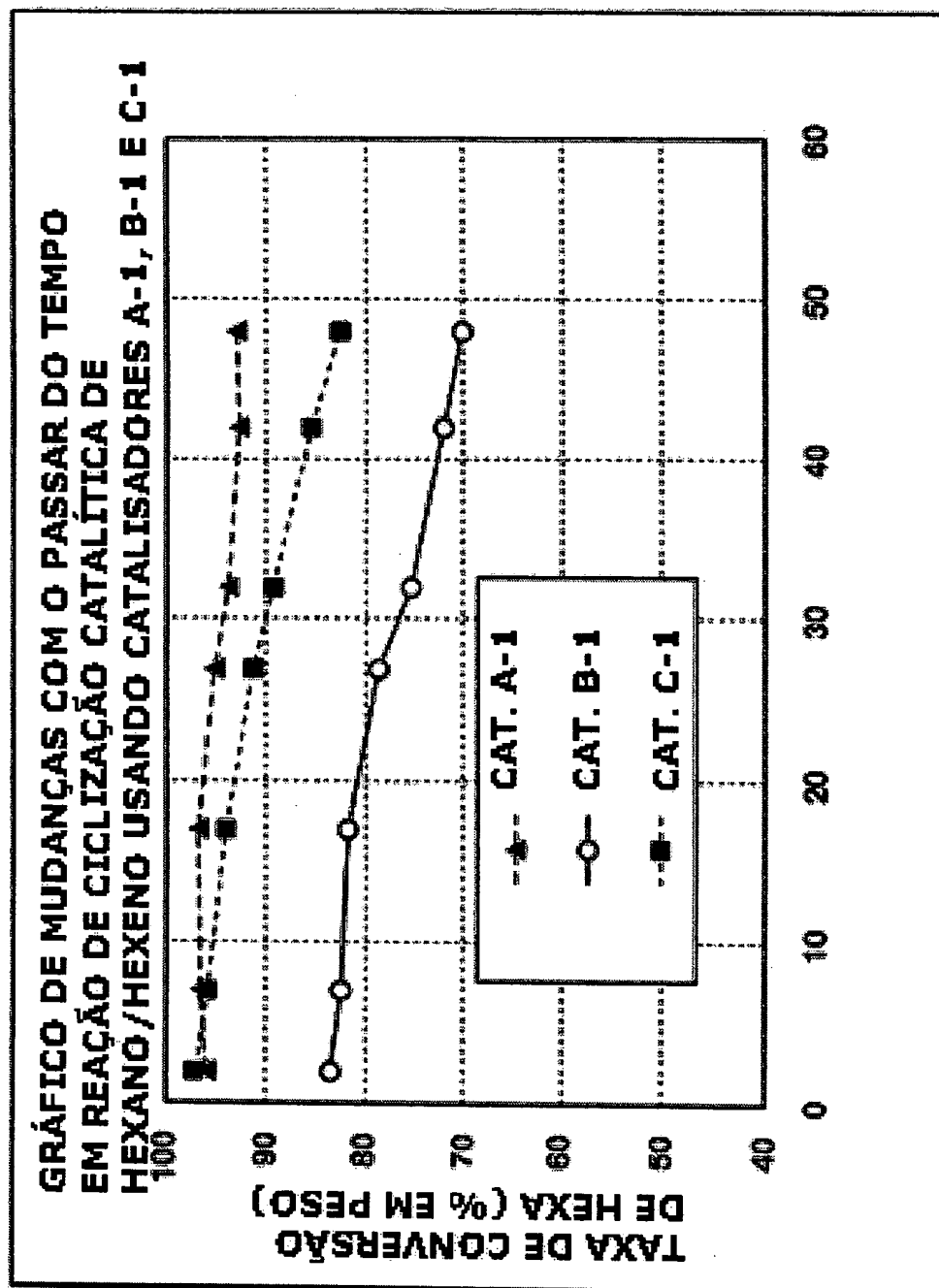


FIG. 3

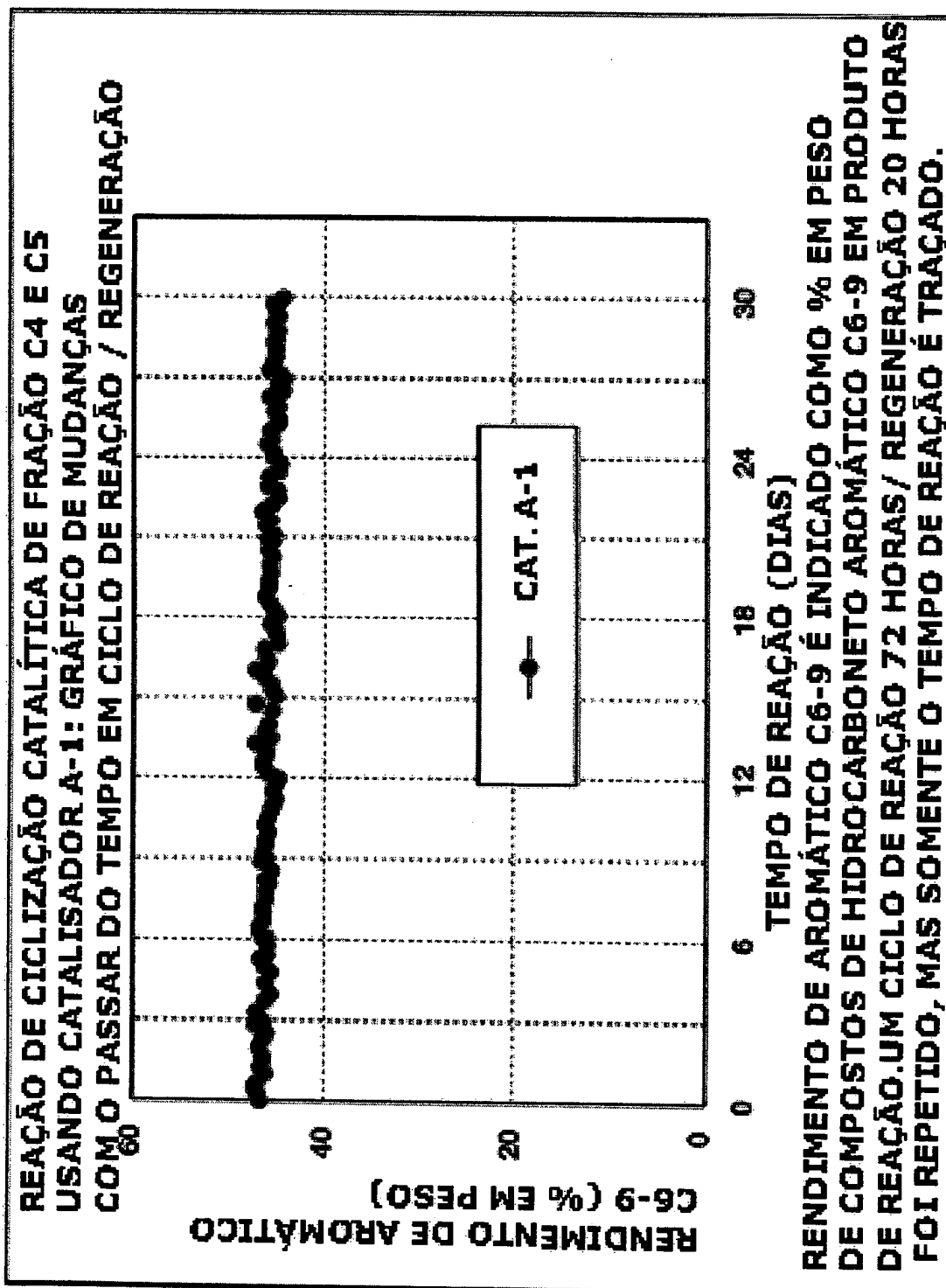


FIG. 4

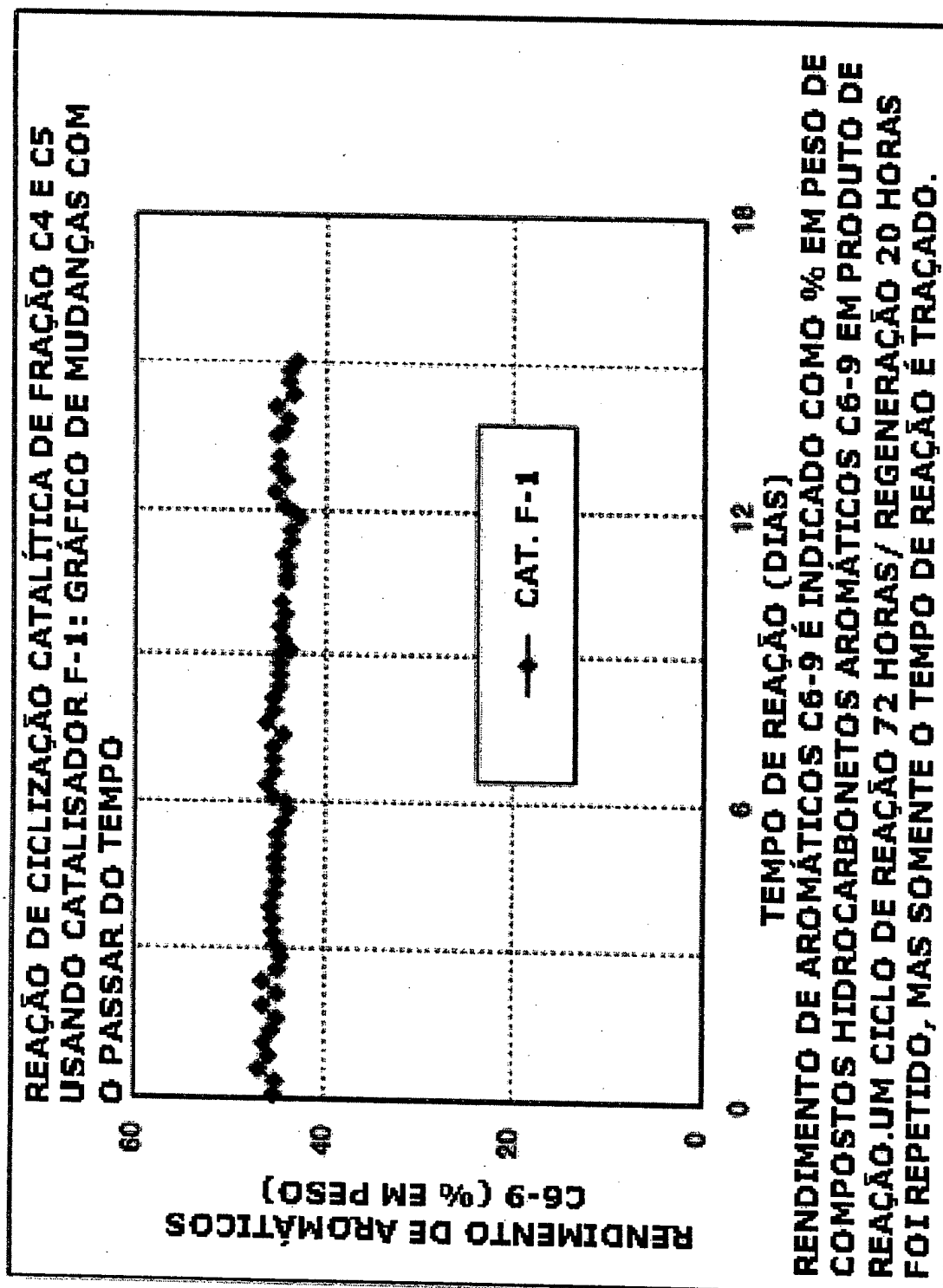
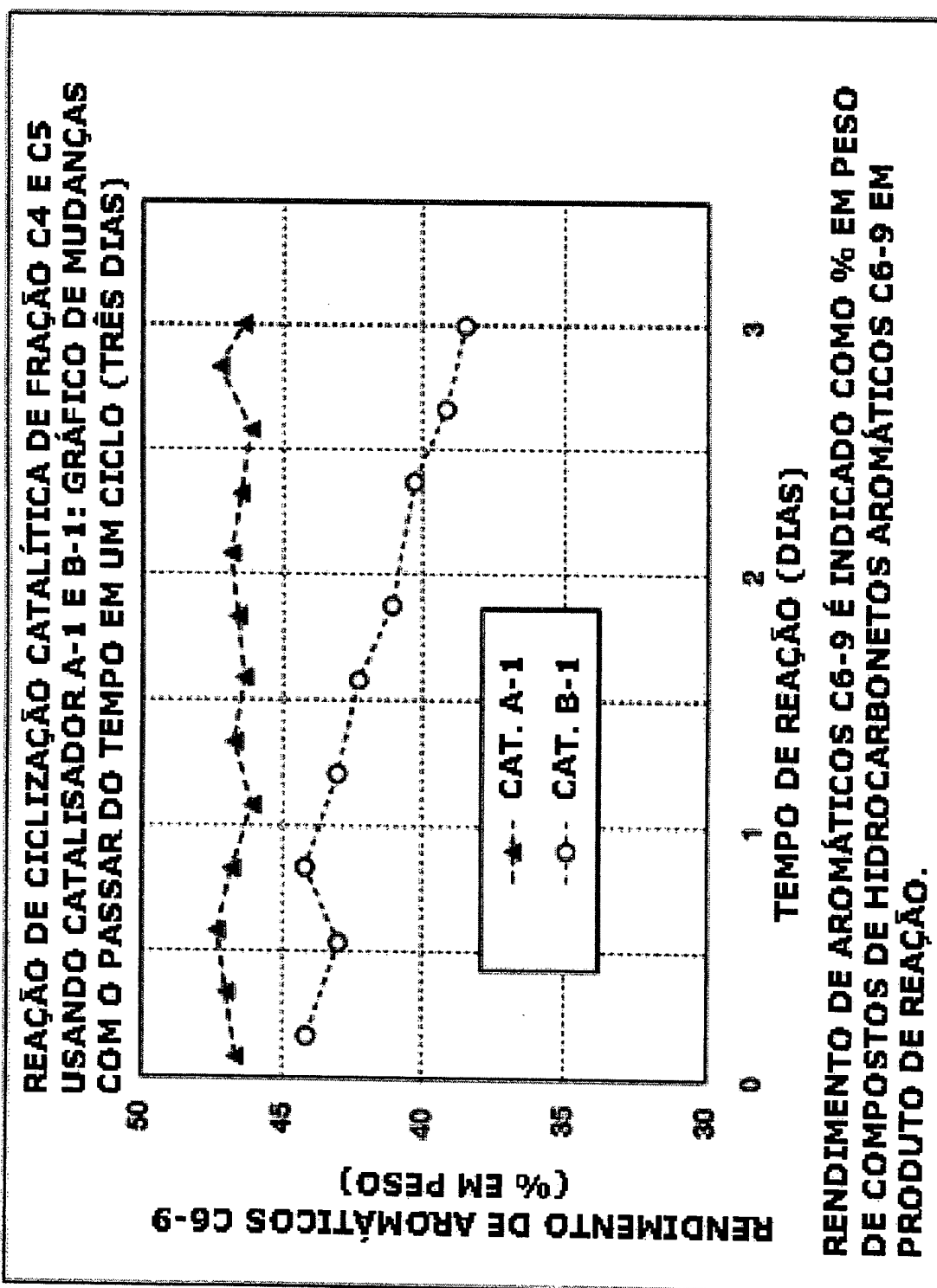


FIG. 5



RESUMO

"CATALISADOR MOLDADO CONTENDO ZEÓLITO, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UM COMPOSTO DE HIDROCARBONETO AROMÁTICO"

5 Provê-se um catalisador moldado contendo zeólito para uso na produção de compostos de hidrocarbonetos aromáticos por ciclização catalítica a partir de carga de alimentação de hidrocarbonetos leves, pelo que a deterioração devido à precipitação de material carbonáceo durante a reação e a
10 degradação permanente devido ao contato com vapor em temperatura elevada durante o processo de regeneração de catalisador são suprimidos para permitir, assim, uma produção estável com um alto rendimento durante um período longo de tempo. Neste catalisador, o zeólito contido no catalisador moldado contendo zeólito atende às seguintes condições (1), (2) e (3):

(1) o zeólito é um zeólito de diâmetro de poro médio com um
15 diâmetro de poro de 5 a 6,5 Å,

(2) o zeólito tem um diâmetro de partícula primária em uma faixa de 0,02 a 0,25µm; e

(3) o zeólito contém pelo menos um elemento de metal selecionado dentre o grupo consistindo dos elementos de metal pertencentes
20 ao Grupo IB na tabela periódica, e o catalisador moldado contendo zeólito também contém pelo menos um elemento selecionado no grupo consistindo de elementos dos grupos IB, IIB, IIIB e VIII na tabela periódica.