

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

(21) PI0706663-5 A2



* B R P I 0 7 0 6 6 6 3 A 2 *

(22) Data de Depósito: 18/01/2007
(43) Data da Publicação: 05/04/2011
(RPI 2100)

(51) Int.CI.:
C07C 1/20
C07C 11/06

(54) Título: MÉTODO DE PRODUÇÃO DE PROPILENO, MÉTODO DE REGENERAÇÃO DE CATALISADOR, E CATALISADOR SÓLIDO ÁCIDO

(30) Prioridade Unionista: 20/01/2006 JP 2006-012634

(73) Titular(es): TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA,
TOYOTA TSUSHO CORPORATION

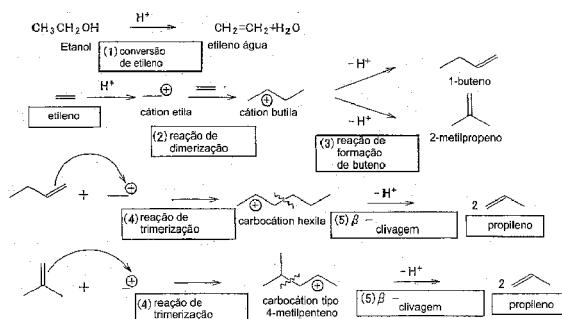
(72) Inventor(es): Nobutaka Homma, Reiko Ono, Toshihide Baba

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT IB2007000191 de 18/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/083241 de 26/07/2007

(57) Resumo: MÉTODO DE PRODUÇÃO DE PROPILENO, MÉTODO DE REGENERAÇÃO DE CATALISADOR, E CATALISADOR SÓLIDO ÁCIDO. A presente invenção refere-se a um método de produção de propileno é caracterizado pelo fato de que etanol é convertido em propileno por uma reação contínua de etanol com um catalisador. Um catalisador ácido sólido é caracterizado pelo fato de que a constante cinética k da reação de craqueamento de butano sobre o catalisador a 50000 é de 0,1 a 30 ($\text{cm}^3/\text{min g}$), e o catalisador sólido ácido é usado no método de produção de propileno. Um catalisador sólido ácido é caracterizado pelo fato de que o diâmetro de abertura de poros formados na superfície do catalisador é de 0,3 a 1,0 nm, e o catalisador sólido ácido é usado no método de produção de propileno. Além disso, um método de regeneração para o catalisador é caracterizado pelo fato de que um tratamento de aquecimento em uma atmosfera de oxigênio é realizado em um catalisador que tenha sido usado para produzir propileno no método de produção de propileno da invenção.





P10706663-5

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "MÉTODO DE PRODUÇÃO DE PROPILENO, MÉTODO DE REGENERAÇÃO DE CATALISADOR, E CATALISADOR SÓLIDO ÁCIDO".

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

5 1. Campo da Invenção

A invenção refere-se a um método para produção de propileno, a um catalisador sólido ácido que é usado no método de produção e a um método para regenerar o catalisador usado no método de produção.

2. Descrição da Técnica Relacionada

10 A demanda por propileno, uma material prima importante para a petroquímica, tem expectativa de rápido crescimento no futuro. A fim de aumentar a produção de propileno vários métodos de produção têm sido descritos, por exemplo, na Publicação de Pedido de Patente Japonesa Nº 2003-326169 (no que segue "JP-A-2003-326169"), e PETROTEC Vol. 27, Nº 8, p. 15 628-632 (2004) (no que segue "PETROTEC"), etc.

JP-A-2003-326169 descreve um catalisador em que um metal, como níquel ou similar, é suportado sobre um corpo regular mesoporoso com tamanho de poros de 2 a 10 nm. Então, em fase gasosa, propileno ou similar pode ser seletivamente produzido a partir de etileno. PETROTEC 20 descreve um exemplo em que um catalisador sólido ácido, suportado com níquel, é usado para formar propileno a partir de etileno. Em particular, o exemplo descrito em PETROTEC usa o catalisador sólido ácido H-ZSM-5 (trocador de prótons tipo ZSM-5).

Entretanto, um mecanismo de reação geralmente usado baseado na reação de metátese entre etileno e 2-buteno tem um problema de baixa seletividade de propileno. Além disso, como a matéria-prima de partida é um gás (etileno), a estocagem, o manuseio e o transporte do mesmo são incômodos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

30 A invenção provê um método para produção de propileno que tem alta seletividade de propileno, e permite o uso de um material que é mais fácil de manusear, e é capaz de produzir propileno com alta seletivida-

de. A invenção também provê um catalisador sólido ácido que é adequado para o método de produção de propileno. Além disso, a invenção provê um método para regenerar o catalisador que eficientemente regenera o catalisador usado no método de produção.

5 No método para produção de propileno de acordo com a invenção, etanol é convertido em propileno por reação contínua de etanol sobre um catalisador.

10 A citada "reação contínua" refere-se a uma conversão de primeiro estágio de etanol a propileno, ou uma conversão a partir de etileno, substância formada por uma reação de desidratação intramolecular de etanol, em propileno. Estes mecanismos de reação da conversão são diferentes do mecanismo de formação de propileno através de um intermediário carbeno em uma reação de metátese convencional.

15 No método de produção, o etanol pode ser convertido em propileno por: formação de etileno através de uma reação de desidratação entre o catalisador e o etanol; formação de um cátion butila através de uma reação de dimerização entre o etileno formado e um cátion etila obtido do catalisador; formação de um buteno a partir do cátion butila; formação de um carbocátion através de uma reação de trimerização entre o buteno e o cátion etila; 20 e formação de propileno através de uma reação de clivagem do carbocátion.

25 O catalisador usado no método para produção de propileno pode ser um catalisador sólido ácido. No método de produção, é usado um sistema de reação em fluxo por leito fixo, e a reação progride via intermediários de reação carbocatiónicos. Portanto, um catalisador sólido ácido com prótons presentes sobre a superfície do catalisador é adequado para o método.

30 Uma constante cinética da reação de craqueamento de butano com o catalisador sólido ácido pode ser de 0,1 a 30 ($\text{cm}^3/\text{min}\cdot\text{g}$). Com o coeficiente de atividade definido dentro da faixa citada, é improvável a ocorrência de reações de oligômeros em excesso, e a seletividade de propileno é melhorada.

Em particular, o catalisador sólido ácido pode ser uma zeólita. Neste texto, "zeólita" é um silicato hidratado baseado em alumínio contendo

poros de nível molecular, que pode ser representado pela fórmula geral: $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$. Existem zeólicas variadas na classificação IUPAC indicando estruturas cristalinas, e nomes de minerais de acordo com as diferentes composições. O tipo de zeólica usado na invenção não é limitado a 5 qualquer tipo particular, isto é, qualquer zeólica pode ser usada. Por exemplo, podem ser usadas zeólica tipo A, zeólica tipo L, zeólica tipo X, zeólica tipo Y, zeólica tipo β , zeólica tipo ferrierita, zeólica tipo mordenita, zeólica tipo FMI (zeólica ZSM-5), zeólica baseada em fosfato etc. Em adição, o catalisador sólido ácido da invenção pode também ser usado não somente na forma de 10 uma espécie de catalisador, mas também como combinação de várias espécies de catalisadores. O catalisador sólido ácido pode estar na forma de pó ou grânulos, e pode também ser um catalisador obtido depositando um catalisador sólido ácido sobre uma superfície de suporte (substância porosa).

Levando em consideração a taxa de conversão a propileno, o 15 catalisador sólido ácido pode ser uma zeólica baseada em fosfato. A zeólica baseada em fosfato tem uma estrutura em que alguns dos átomos de Si dos tetraedros SiO_4 da zeólica são substituídos por átomos de alumínio trivalente Al e átomos de fósforo pentavalente P, e além disso alguns dos átomos de P ou Al são substituídos por cátions metálicos de diferentes valências a fim de 20 prover acidez sólida. Exemplos concretos das mesmas incluem aluminofosfatos de silício ($SiAlPO_4-n$) com alguns dos átomos de P substituídos por Si; metal aluminofosfatos ($MeAlPO_4-n$) com átomos de Al substituídos por cátions metálicos de diferentes valências; e composições intermediárias ($MeAlPSiO_4-n$) entre estes aluminofosfatos ("n" no parêntese é um número indicando uma estrutura cristalina). Mais concretamente, SiAlPO-5, SiAlPO-11, 25 SiAlPO-18, SiAlPO-34, CoAlPO-5, CoAlPO-34, CoAlPO-34, BeAlPO-5, BeAlPO-34, BeAlPSO, MnAlPO-34, MnAlPO-36 etc. podem ser usados.

Se uma zeólica baseada em fosfato é usada como catalisador sólido ácido, a temperatura de reação pode ser de 300 a 500°C. Uma temperatura de reação de 300 a 500°C torna possível manter uma alta taxa de seleção a propileno e manter alta a velocidade de conversão a etileno. A temperatura de reação pode ser 350 a 470°C e a temperatura de reação pode 30

também ser 400 a 450°C.

Pelo menos uma espécie de íon metálico selecionado no grupo que consiste em metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, metais do grupo 5, metais do grupo 8, metais do grupo 10, metais do grupo 11 e metais do 5 grupo 12 pode ser suportada (dopada) no catalisador sólido ácido. Usando estes íons metálicos, o montante de prótons no catalisador pode ser ajustado para controlar a reação. Conseqüentemente, a seletividade de propileno pode ser melhorada. Se um catalisador com íons metálicos introduzidos for usado, a temperatura de reação pode ser de 300 a 500°C.

10 Alternativamente, íons de cálcio, chumbo e zinco podem também ser usados como íon metálico. Neste caso, a temperatura de reação pode ser de 300 a 500°C.

O diâmetro de abertura dos poros formados no catalisador sólido ácido pode variar de 0,3 a 1,0 nm. Uma faixa mais estreita para o diâmetro 15 de abertura dos poros que é aceitável é 0,3 a 0,8 nm. A faixa de variação do diâmetro de abertura pode também ser tão estreita como 0,3 a 0,5 nm. Se o diâmetro de abertura do catalisador é aproximadamente igual ao diâmetro de ocupação de propileno (cerca de 0,4 nm), propileno, produzido pela reação, é seletivamente liberado do interior dos poros do catalisador, de modo que 20 uma reação adicional de propileno é inibida. Como resultado, a seletividade de propileno é melhorada. Incidentalmente, o diâmetro de abertura dos poros pode expandir e contrair de acordo com as vibrações moleculares em função da temperatura durante a reação, e não é necessariamente igual ao diâmetro de ocupação do propileno.

25 Qualquer um dos seguintes quatro métodos pode ser empregado como método para produzir propileno de acordo com a invenção. No primeiro método de produção, propileno é continuamente produzido suprindo etanol a um leito de reação carregado com pelo menos uma espécie do catalisador sólido ácido (ver figura 2A). No segundo método de produção, é 30 usado um vaso de catalisador, com pelo menos dois leitos que são um leito de reação (leito de catalisador de desidratação) carregado com um catalisador de desidratação, a ser descrito depois, e um leito de reação (leito de ca-

talíssador sólido ácido) carregado com pelo menos uma espécie do catalisador sólido ácido; propileno é continuamente produzido suprindo etanol ao leito de catalisador de desidratação (ver figura 2B). No terceiro método de produção, é usado um arranjo em série de um vaso de catalisador tendo um leito de reação (leito de catalisador de desidratação) carregado com um catalisador de desidratação, a ser descrito depois, e um vaso de catalisador tendo um leito de reação (leito de catalisador sólido ácido) carregado com pelo menos uma espécie do catalisador sólido ácido; propileno é continuamente produzido suprindo etanol ao leito de catalisador de desidratação (ver figura 2C). De acordo com um quarto método de produção, um leito de remoção de umidade é provido a jusante do leito de reação (no que segue "leito de catalisador de desidratação"), carregado com um catalisador de desidratação (a ser descrito depois) e a montante do leito de reação (no que segue "leito de catalisador sólido ácido"), carregado com pelo menos uma espécie do catalisador sólido ácido; propileno é continuamente produzido suprindo etanol ao leito de catalisador de desidratação (ver figura 2D).

O catalisador de desidratação refere-se a um catalisador que forma etileno a partir de etanol por meio de uma reação de desidratação intramolecular. Isto é, o catalisador sólido ácido da invenção pode ser um catalisador de desidratação. Além disso, um catalisador geralmente usado para produzir etileno a partir de etanol, como alumina ativa ou similar, pode também ser usado. Adicionalmente, uma combinação do catalisador sólido ácido da invenção e um catalisador geral de desidratação podem também ser usados. Adicionalmente, o catalisador de desidratação pode estar na forma de pó ou grânulos, e pode também ser um catalisador obtido depositando um catalisador de desidratação sobre uma superfície de suporte (substância porosa). Quanto à configuração do leito de catalisador de desidratação usada nos métodos de produção 2 a 4, é provido um catalisador de desidratação carregado em um vaso com uma entrada para suprimento de etanol e uma saída para descarga dos produtos de reação (etileno ou similar) do catalisador de desidratação. O leito de catalisador de desidratação pode ser do tipo de leito fixo, em que o catalisador de desidratação no vaso permanece

fixo na ocasião do suprimento de matérias-primas, ou do tipo leito fluidizado em que o catalisador de desidratação move-se devido ao fluxo de matérias-primas quando as matérias-primas são supridas.

Quanto à configuração do leito de catalisador sólido ácido usado 5 nos métodos de produção 1 a 4, é provido um catalisador sólido ácido carregado em um vaso com uma entrada para suprimento dos produtos de reação (etileno e similar) oriundos do catalisador de desidratação em um vaso e uma saída para descarga dos produtos de reação (propileno e similar) do catalisador sólido ácido. O leito de catalisador sólido ácido pode ser do tipo 10 de leito fixo, em que o catalisador sólido ácido no vaso permanece fixo na ocasião do suprimento de matérias-primas, ou do tipo leito fluidizado em que o catalisador sólido ácido move-se devido ao fluxo de matérias-primas quando as matérias-primas são supridas. Além disso, a "entrada... é provida" ou a 15 "saída... é provida", mencionadas acima, com referência à configuração do leito de catalisador de desidratação e à configuração do leito de catalisador sólido ácido indica a existência de uma região que separa um processo de pré-reação de um processo de pós-reação de cada leito um em relação ao outro. Com referência à figura 2B, na configuração do leito de catalisador de desidratação usada no segundo método de produção, uma região onde o 20 etanol penetra no leito de catalisador de desidratação no vaso de catalisador serve como a "entrada para suprimento de etanol", e uma região onde o etileno e similar formados pelo catalisador de desidratação saem do leito de catalisador de desidratação serve como "saída para descarga dos produtos resultantes das reações do catalisador de desidratação".

25 No segundo a quarto métodos de produção, operações da reação podem ser processadas com diferentes energias no leito de catalisador de desidratação e no leito de catalisador sólido ácido. Em particular, um método em que um gradiente de temperatura é provido no catalisador; um método que usa irradiação com feixes de elétrons de diferentes energias etc. 30 podem ser empregados. Na construção usada para o quarto método de produção, a água gerada na reação de desidratação de etanol pode ser removida, de modo que a seletividade de propileno é melhorada. Assim, embora

vários leitos de reação sejam incluídos, todos os processos na produção de propileno a partir de etanol podem ser realizados continuamente.

No método para regenerar o catalisador de acordo com a invenção, o catalisador usado no método para produção de propileno acima descrito é aquecido em uma atmosfera de oxigênio. Geralmente, durante a reação de formação de propileno, coque ou um precursor de coque é depositado no catalisador, o que reduz a atividade do catalisador. Aquecendo o catalisador em uma atmosfera de oxigênio, o coque ou o precursor de coque no catalisador é removido por combustão e a atividade catalítica restabelecida.

Adicionalmente, para o catalisador sólido ácido da invenção, a constante cinética k de uma reação de craqueamento de butano no catalisador sólido ácido a 500°C pode ser 0,1 a 30 (cm³/min·g), e o catalisador sólido ácido pode ser usado no método de produção de propileno acima descrito. Se a constante cinética k é 0,1 cm³/min·g ou maior, velocidade de reação suficiente para a conversão a propileno pode ser obtida. Se a constante cinética k é 30 cm³/min·g ou menor, ocorrência de excessivas reações de oligômeros torna-se improvável, e a seletividade de propileno pode ser melhorada.

Em relação ao diâmetro de abertura de poros formados em superfícies do catalisador sólido ácido, o diâmetro de aberturas apropriado pode ser 0,3 a 1,0 nm. O diâmetro de abertura de poros pode também ser 0,3 a 0,8 nm, e além disso, pode ser 0,3 a 0,5 nm. Então, o catalisador pode ser usado no método de produção de propileno. Como o diâmetro de abertura do catalisador fica próximo do diâmetro de ocupação de propileno (cerca de 0,4 nm), propileno é seletivamente liberado, após a reação, dos interiores dos poros do catalisador, de modo que transformação adicional de propileno em outros hidrocarbonetos é inibida. Como resultado, a seletividade de propileno pode ser melhorada. Incidentalmente, o diâmetro de abertura dos poros pode expandir e contrair de acordo com as vibrações moleculares baseadas na temperatura durante a reação, e não é necessariamente igual ao diâmetro de ocupação do propileno.

O método de produção de propileno de acordo com a invenção

provê alta seletividade de propileno, permite o uso de matérias-primas com características de manuseio adequadas e é capaz de produzir propileno com alta seletividade. Adicionalmente, o catalisador sólido ácido da invenção é adequado para o método de produção de propileno. Além disso, o método 5 de regeneração do catalisador regenera eficientemente o catalisador usado no método de produção.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Os já mencionados e/ou outros objetos, aspectos e vantagens da invenção ficarão mais evidentes a partir da descrição que segue de modalidades preferidas, com referência aos desenhos que a acompanham, em que números similares são usados para representar elementos similares e nos quais:

a figura 1 é um diagrama mostrando o esquema da reação de acordo com a invenção;

15 as figuras 2A a 2D são diagramas mostrando esquematicamente vias de reação dos métodos de produção de propileno de acordo com a invenção;

20 a figura 3 é um diagrama mostrando a relação entre a taxa de conversão de etileno e a seletividade de propileno para o catalisador H-ZSM-5 com íon Pb introduzido e catalisador H-ZSM-5 sem íon Pb introduzido;

a figura 4 é um diagrama mostrando a relação entre a taxa de conversão de etileno e etanol e a seletividade de propileno para o catalisador SiAlPO-34 em casos de tempos de contato variados;

25 a figura 5 é um diagrama mostrando mudanças dependentes do tempo na taxa de conversão de etileno com o catalisador SiAlPO-34 em várias temperaturas;

a figura 6 é um diagrama mostrando mudanças dependentes do tempo na seletividade de propileno com o catalisador SiAlPO-34 em várias temperaturas;

30 a figura 7 é um diagrama mostrando a relação entre a taxa de conversão de etileno e a seletividade de produto nos casos em que o catalisador H-ZSM-5 é usado e etanol é a matéria-prima de partida (temperatura

de reação 320°C);

a figura 8 é um diagrama mostrando a relação entre a taxa de conversão de etileno e a seletividade de produto nos casos em que H-ZSM-5 é usado e um tratamento de desidratação é feito após a reação de etanol a 5 etileno (temperatura de reação 320°C); e

a figura 9 é um diagrama mostrando mudanças dependentes do tempo da taxa de conversão de etileno em um catalisador SiAlPO-34 completamente novo e um SiAlPO-34 após tratamento de regeneração.

DESCRÍÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

10 Na descrição seguinte, a presente invenção será descrita com maior detalhe em termos de exemplos de modalidades.

Um método de produção de propileno será descrito. O método de produção de propileno de acordo com a invenção converte etanol em propileno reagindo continuamente etanol com um catalisador. Por este método, propileno é eficientemente produzido a partir de etanol. Além disso, como etanol é um líquido na temperatura ambiente, ele é de mais fácil manuseio que etileno, que é um gás na temperatura ambiente. Portanto, o custo de equipamento pode ser reduzido.

20 A figura 1 mostra um mecanismo de formação de propileno quando um catalisador sólido ácido é usado. No mecanismo de formação, propileno é formado por meio de um intermediário de reação carbocatiónico. Especificamente, como mostrado na figura 1, (1) primeiramente, etileno é formado a partir de etanol através de uma reação de desidratação com um catalisador ácido. (2) Em seguida, o etileno formado dimeriza com o cátion etila provido pelo catalisador ácido (reação de formação de cátions butila). (3) Em seguida, 1-buteno ou 2-metilpropeno é formado a partir dos cátions butila. (4) Em seguida, ocorre a reação de trimerização com adição de cátions etila aos dois isômeros de buteno (reação de formação de carbocátions tipo 4-metilpenteno ou carbocátions tipo hexila). Finalmente, propileno é formado através de uma clivagem β . Como acima, as reações ocorrem continuamente.

30 O método de produção de propileno da invenção pode ser qual-

quer um dos métodos mostrados nas figuras 2A-2D.

A figura 2A mostra uma via de reação em que propileno é continuamente produzido suprindo etanol ao leito de reação carregado com pelo menos uma espécie de catalisador sólido ácido (no que segue "leito de catalisador sólido ácido").

A figura 2B mostra uma via de reação em que etanol é convertido continuamente em propileno em um vaso único de catalisador construído com dois leitos. Isto é, o leito de reação carregado com o catalisador de desidratação (no que segue "leito de catalisador de desidratação") e o leito de catalisador sólido ácido são ambos providos dentro de um vaso único. Assim, no método mostrado, propileno pode ser continuamente produzido suprindo etanol ao leito de catalisador de desidratação.

A figura 2C mostra uma via de reação em que etanol é convertido continuamente em propileno em uma construção que consiste em um arranjo em série de um vaso de catalisador tendo um leito de catalisador de desidratação e um vaso de catalisador com um leito de catalisador sólido ácido. Como no método mostrado na figura 2B, propileno pode ser continuamente produzido suprindo etanol ao leito de catalisador de desidratação.

A figura 2D mostra uma via de reação em que etanol é convertido continuamente em propileno em uma construção em que um leito de remoção de umidade é disposto entre o leito de catalisador de desidratação e o leito de catalisador sólido ácido. Propileno é produzido enquanto etanol for suprido ao leito de catalisador de desidratação.

Os processos citados usados no método de produção de propileno de acordo com a invenção foram obtidos devido à descoberta que o catalisador sólido ácido mencionado acelera as três seguintes reações, especificamente, (1) a formação de propileno a partir de etanol, (2) a formação de etileno a partir de etanol (reação de desidratação), e (3) a formação de propileno a partir de etileno.

O catalisador de desidratação refere-se a um catalisador que forma etileno a partir de etanol através de uma reação de desidratação intramolecular. Assim, o catalisador sólido ácido da invenção pode servir como

o catalisador de desidratação. Além disso, um catalisador geralmente usado para produzir etileno a partir de etanol, como alumina ativa ou similar, pode também ser usado. Adicionalmente, uma combinação do catalisador sólido ácido da invenção e um catalisador geral de desidratação podem também 5 ser usados. O catalisador de desidratação pode estar na forma de um pó ou grânulos, e pode também ser um catalisador obtido suportando um catalisador de desidratação sobre superfícies de suporte (substância porosa).

O leito de remoção de umidade mencionado no parágrafo (D) remove água contida na matéria-prima e água formada no catalisador de 10 desidratação. Como método do parágrafo (D), podem ser usados processos como separação por liquefação obtida por resfriamento, separação por membrana permeável a vapor de água etc. Nos métodos (B), (C) ou (D), o leito de catalisador de desidratação fica a montante junto ao suprimento de etanol e nela etanol é desidratado para formar etileno e o leito de catalisador 15 sólido ácido fica a jusante sendo nela formado propileno a partir de etileno. Os dois leitos de catalisador podem ter temperaturas de reação iguais ou diferentes, mas uma pressão constante deve ser mantida nos processos para que as reações a partir do estágio de etanol até a formação de propileno prossigam.

20 Em cada um dos métodos descritos acima, a temperatura de reação deve ser mantida na faixa de 300°C a 500°C quando o catalisador sólido ácido, a ser descrito depois, é usado. A manutenção da temperatura de reação dentro da faixa especificada torna possível inibir reações de polymerização formadoras de compostos de pesos moleculares superiores ao do propileno, e restringir reação de craqueamento excessiva. Além disso, nos métodos (B), (C) e (D), a temperatura do leito de catalisador de desidratação deve ser de 230°C a 270°C. No método (B), um gradiente de temperatura pode ser estabelecido ajustando a temperatura do lado de suprimento de etanol (correspondente ao leito de catalisador de desidratação) em 230°C a 25 270°C, e a temperatura do lado de saída do produto de reação (correspondente ao leito de catalisador sólido ácido) em 300°C a 500°C. Assim, mesmo 30 se vários leitos de reação são incluídas como mostrado nos métodos (B) a

(D), todo o processo de produção de propileno a partir de etanol pode ser continuamente realizado.

Catalisadores sólidos ácidos adequados incluem, por exemplo, H-ZSM-5 (trocador de prótons tipo ZSM-5) ou uma zeólita baseada em fosfato (em particular, SiAlPO-34, SiAlPO-11 e SiAlPO-18 entre as zeólitas já mencionadas). Entretanto, por causa da alta seletividade de propileno resultante e da fácil regeneração e força de ácido apropriada, zeólitas baseadas em fosfatos são catalisadores sólidos ácidos particularmente adequados.

Adicionalmente, a zeólita baseada em fosfato pode ser usada como um catalisador sólido ácido em temperatura de reação de 300°C a 500°C. Adoção de tais condições irá inibir reações de polimerização e também de craqueamento excessivas.

O catalisador sólido ácido será agora descrito. É preferível que pelo menos uma espécie de íon metálico selecionado no grupo que consiste em metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, metais do grupo 5, metais do grupo 8, metais do grupo 10, metais do grupo 11 e metais do grupo 12 seja dopada no catalisador sólido ácido que é representado por zeólitas como H-ZSM-5 e similares. Considerando força de ácido apropriada, é preferível que pelo menos um entre íon cálcio, íon chumbo ou íon zinco seja introduzido. Como método de introdução, é possível aplicar um processo de troca de íon sólido ou similar.

No catalisador sólido ácido da invenção, a constante cinética k de uma reação de craqueamento de butano no catalisador sólido ácido a 500°C é 0,1 a 30 ($\text{cm}^3/\text{min}\cdot\text{g}$). A constante k pode ser determinada por um método descrito em "H. RASTELLI, Jr., B. M. LOK, J. A. DUISMAN, D. E. EARLS and J. T. MULLHAUPT, The Canadian Journal de Chemical Engineering, Vol.60 (1982), p. 44-49".

Concretamente, gás hélio contendo 2% n-butano é passado por um catalisador (SiAlPO-34 ou similar) mantido a 500°C, e o montante de n-butano consumido no gás liberado após consumo pela reação de craqueamento de butano é medido por cromatografia gasosa. O valor obtido na medição é substituído na seguinte expressão para determinar a constante k .

$$k = -(F/W) \ln(1-c) \text{ (cm}^3/\text{min}\cdot\text{g})$$

Na expressão, c é a fração molar do montante de n-butano consumido, F é a vazão de gás hélio contendo 2% n-butano (cm³/min), e W é o peso do catalisador (g).

5 As constantes k para H-ZSM-5, SiAlPO-34, e SiAlPO-11 são 65 a 70, 0,1 a 7,6, e 0,5 a 3,5, respectivamente.

No catalisador sólido ácido da invenção, o diâmetro de abertura dos poros é 0,3 a 1,0 nm. O diâmetro molecular (diâmetro de ocupação) dos butenos gerados pela reação de dimerização mostrada na figura 1 é de cerca de 0,5 nm e como o diâmetro molecular (diâmetro de ocupação) do propileno é de cerca de 0,4 nm, o diâmetro molecular de propileno é menor que o do produto intermediário. Portanto, por peneiramento dos produtos formados nos poros do catalisador por tamanho do diâmetro de abertura do catalisador, a proporção de propileno liberada a partir do sistema catalisador (seletividade do mesmo) é melhorada. Incidentalmente, o diâmetro de abertura dos poros expande e contrai de acordo com as vibrações moleculares baseadas na temperatura durante a reação, e não é necessariamente igual ao diâmetro de ocupação do propileno.

O diâmetro de poro de ZSM-5 é de cerca de 0,6 nm, e o diâmetro de poro de SiAlPO-34 é de cerca de 0,4 nm. Como o diâmetro de poro de SiAlPO-34 é substancialmente igual ao diâmetro de molécula de propileno, o "efeito de peneira molecular" do diâmetro de abertura do catalisador aumenta o montante de propileno que é dessorvido a partir do interior do poro do catalisador.

25 O diâmetro de abertura de poros pode ser medido por um método conhecido. Por exemplo, o diâmetro de abertura de poros pode ser determinado por uma medição de poro baseada no processo de adsorção de um gás como nitrogênio, dióxido de carbono etc., ou uma medição com um microscópio eletrônico.

30 O método para regenerar o catalisador será agora descrito. No método de regeneração para o catalisador de acordo com a invenção o catalisador usado para produzir propileno pelo método de produção de propileno

acima descrito é aquecido em uma atmosfera de oxigênio. A atividade catalítica é restabelecida pela queima e remoção de coque ou precursores de coque nos catalisadores que são considerados como causa da degradação da atividade.

5 A temperatura de aquecimento adequada (temperatura de queima) para o tratamento de aquecimento é 600 a 700°C onde o coque ou o precursor de coque queima completamente. A atmosfera de oxigênio pode ser estabelecida introduzindo ar atmosférico no vaso do catalisador. Incidentalmente, este método de regeneração simples e fácil é particularmente adequado para ser aplicado a um catalisador óxido de acordo com a invenção que tem resistência ao calor. Tais catalisadores incluem, por exemplo, SiAlPO-34, SiAlPO-11, SiAlPO-5 e SiAlPO-18.

No que segue como exemplo da invenção, teste de produção de propileno usando um catalisador H-ZSM-5 dopado com metal será descrito.

15 Um catalisador H-ZSM-5 dopado com metal (montantes de cada íon metálico introduzido: M/Al (relação molar) =0,17 a 0,5, em que M é o montante molar do íon metálico, e Al é o montante molar de íon alumínio) foi preparado dopando um catalisador H-ZSM-5 (feito por Tosoh Corporation) com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23,8$, íon Pb, íon Ca, íon Zn, íon Ag, íon Na, íon In, íon Ga and íon 20 Ta, respectivamente, por um processo de troca de íon sólido. Como precursores de íon Pb, íon Ca, íon Zn, íon Ag, íon Na, íon In, íon Ga e íon Ta, nitratos dos mesmos foram usados. Como matéria-prima de partida, foi usado etileno. Incidentalmente, como etanol é facilmente convertido em substancialmente 100% de etileno (reação de desidratação pelo catalisador sólido 25 ácido), quando suprido ao leito de catalisador sólido ácido, em temperatura de 230°C ou mais alta, o uso de etileno como matéria-prima de partida permite, também, avaliação da atividade do catalisador sólido ácido na produção contínua de propileno a partir de etanol. Portanto, o exemplo corresponde à reação com o catalisador sólido ácido, após a passagem através do 30 leito de catalisador de desidratação e do leito de remoção de umidade, mostrada na figura 2D.

As condições de reação no teste de produção são as seguintes.

A relação entre os montantes de íon metálico dopado e Al no H-ZSM-5 (relação molar: "montante molar de íon metálico introduzido"/"montante molar de íon alumínio") é 0,5. As pressões de etileno gasoso, um gás carreador N₂, e gás carreador He são 33,8 kPa para cada um. O tempo de contato é 0,45 a 5 1,8 (g-catalisador·h/mol). A temperatura de reação é 325°C. A figura 3 mostra resultados de determinação da taxa de conversão de etileno e da seletividade de propileno com tempos de contato. A figura mostra resultados para Pb/H-ZSM-5 tendo íon Pb como íon metálico introduzido, e resultados para H-ZSM-5.

10 A introdução de um íon metálico reduz a força de ácido do próton do catalisador H-ZSM-5. Adicionalmente, como mostrado na figura 3, extrapolação da taxa de conversão de etileno a 0 mol% torna possível avaliar a influência do íon metálico sobre a seletividade de propileno. Resultados (valores de extrapolação) obtidos nos casos de vários íons metálicos introduzidos são mostrados na Tabela 1.

15

Tabela 1

Íon metálico introduzido	Seletividade de propileno em valor de extrapolação (% de átomo de C)
Nenhum	42
Pb	72
Ca	48
Zn	46
Ag	44
Na	42
In	41
Ga	40
Ta	37

Para o catalisador H-ZSM-5, a seletividade de propileno no caso de extrapolação da taxa de conversão de etileno a 0 mol% foi cerca a de 20 40% de átomo de C (% de átomo de C: proporção do número de átomos de carbono mudados em propileno relativamente ao número total de átomos de

carbono na matéria-prima de partida). Em contraste, os resultados para o catalisador H-ZSM-5 com vários íons metálicos introduzidos mostram que os catalisadores com íon Ca, íon Pb e íon Zn apresentaram seletividade de propileno com valores tão altos como 48 a 72% de átomo de C na extrapolação da taxa de conversão de etileno a 0 mol%, como mostrado na figura 3 e Tabela 1.

No que segue, o teste de produção de propileno em que um catalisador baseado em fosfato foi usado será descrito. Este catalisador tipo zeólita baseada em fosfato (SiAlPO-34) tem força de ácido mais baixa que a do catalisador H-ZSM-5.

O SiAlPO-34 foi preparado usando o método descrito em "A. M. Prakash e S. Unnikrishnan, J. CHEM. SOC. FARADAY. TRANS., 1994, 90 (15), 2291-2296".

Concretamente, a formação do composto foi feita de modo a atingir a seguinte proporção: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{morfolina}=1:1:0,5:60:2$. Para formar o composto, água destilada foi adicionada a 85% ácido ortofosfórico, e então alumina foi adicionada e a mistura foi agitada durante 6 horas. Separadamente, foi preparada uma mistura de sílica pirogênica e morfolina, em água destilada, e a mistura anterior foi nela derramada com agitação forte. Então, a substância gelatinosa obtida foi envelhecida durante 24 horas a 27°C. Em seguida, a substância foi transferida para um recipiente resistente a calor e uma reação de síntese hidrotérmica foi realizada durante 120 horas a 190°C. Após ser resfriada, a substância foi lavada com água, a água foi decantada, e a substância foi então seca para obtenção de SiAlPO-34.

As condições de reação no teste de produção são as seguintes. A condição é a mesma nos casos de uso de etanol ou de etileno como matéria-prima de partida. As pressões de etanol ou etileno gasoso, gás carreador N_2 e gás carreador He foram ajustadas cada uma a 33 kPa, o tempo de contato a 3,6 a 24,0 (g-catalisador·h/mol), e a temperatura de reação a 350 a 400°C. Resultados de teste são mostrados na figura 4. Incidentalmente, etanol é facilmente convertido em substancialmente 100% etileno (reação de desidratação pelo catalisador sólido ácido) quando suprido a um leito de ca-

talísalador sólido ácido com temperatura de 230°C ou mais alta. Portanto, o eixo horizontal na figura 4 representa a taxa de conversão de etileno. Além disso, no exemplo, os resultados a partir do teste usando etileno como matéria-prima de partida correspondem à reação pelo catalisador sólido ácido 5 após a passagem pelo leito de catalisador de desidratação e o leito de remoção de umidade, mostradas na figura 2D.

Como mostrado na figura 4, a seletividade de propileno relativa ao etanol e a taxa de conversão de etileno é notadamente mais alta quando comparada com a do catalisador H-ZSM-5. Especificamente, enquanto a 10 seletividade de propileno do catalisador H-ZSM-5 é 42% de átomo de C, a seletividade de propileno do catalisador SiAlPO-34 é 83 a 87% de átomo de C. Uma razão concebível para isto é que devido à menor força de ácido do catalisador SiAlPO-34 quando comparado com o H-ZSM-5, a formação de hidrocarbonetos com maior número de átomos de carbono é improvável e 15 ocorre o "efeito de peneira molecular". Incidentalmente, no catalisador H-ZSM-5 em que um íon metálico é introduzido (catalisador H-ZSM-5 com Pb introduzido ou similar), um aumento na taxa de conversão de etileno reduz fortemente a seletividade de propileno (ver figura 3), ao passo que no SiAlPO-34 catalisador, um aumento na taxa de conversão de etileno tem efeito 20 desprezível sobre a seletividade de propileno .

No que segue, o teste de produção de propileno em várias temperaturas será descrito. O teste de produção de propileno foi conduzido usando SiAlPO-34 como catalisador e mudando a temperatura de reação. 25 Etileno foi usado como matéria-prima de partida. As condições de reação do teste de produção são as seguintes: as pressões de etileno gasoso, gás carreador N₂ e gás carreador He foram ajustadas em 33 kPa, o tempo de contato em 8,0 (g-catalisador·h/mol), e a temperatura de reação em 350 a 500°C. A figura 5 mostra a taxa de conversão de etileno com mudanças dependentes do tempo, e figura 6 mostra a seletividade de propileno com mudanças 30 dependentes do tempo.

Como mostrado na figura 5, a taxa de conversão de etileno é alta quando a temperatura de reação está na faixa de 400°C a 500°C, e é

particularmente alta a 430°C. Entretanto, em todas as temperaturas de reação, a taxa de conversão declinou com o tempo.

Como mostrado na figura 6, a seletividade de propileno permaneceu substancialmente a mesma na faixa de temperaturas de reação de 5 400°C a 430°C. Entretanto, em uma temperatura de reação de 500°C ou mais alta, a seletividade de propileno declinou com o tempo.

Estes resultados mostram que uma temperatura de reação de 400°C a 500°C alcança valores altos de taxa de conversão de etileno e seletividade de propileno.

10 No que segue, o teste de produção de propileno em um sistema de reação em que água foi removida pela reação de desidratação de etanol será descrita. Neste teste de produção, catalisador H-ZSM-5 de Si-O₂/Al₂O₃=23,8 foi usado. Etanol e etileno foram usados como matérias-primas de partida. Resultados de teste são mostrados nas figuras 7 e 8.

15 As condições de reação são as seguintes. As pressões de etanol e gás carreador (He) foram ajustadas a 50 kPa cada uma, o montante total de fluxo em 20 cm³/min, e a temperatura de reação a 320°C. As condições de reação após a reação de desidratação de etanol são as seguintes: as pressões de etileno gasoso, gás carreador N₂ e gás carreador He foram a-
20 justadas em 33 kPa, o montante total de fluxo em 17 cm³/min, e a tempera-
tura de reação em 320°C.

A 320°C, todo o etanol sofreu a reação de desidratação; assim todo o etanol foi consumido. Especificamente, o etanol foi convertido em hidrocarbonetos. Na figura 7, o eixo horizontal representa a taxa de conversão de etileno. Na região indicada por uma linha tracejada na figura 7, a seletividade de propileno decresce rapidamente em torno de uma faixa de taxa de conversão de etileno de 0 a 10 mol%. De outro lado, foi confirmado que a exposição de etanol ao catalisador H-ZSM-5 (temperatura de reação: 250°C) resultou na formação de etileno com um rendimento de cerca de 100%. O etileno é formado pela desidratação de etanol. A figura 8 mostra resultados obtidos realizando o teste citado no sistema de reação em que a água eliminada foi removida. Resultados do teste mostram que a remoção de água

após a conversão de etanol a etileno inibiu o decréscimo na seletividade de propileno quando o catalisador H-ZSM-5 foi usado, como mostrado na região de linha tracejada na figura 8.

No que segue, será descrito o teste da regeneração do catalisador. Como mostrado no teste de produção de propileno no caso em que a temperatura de reação foi mudada, a atividade catalítica declinou com o tempo. Análise do catalisador após a reação revelou que coque ou um precursor de coque foi depositado no catalisador. Para regenerar o catalisador removendo o coque ou o precursor de coque, foi efetuado um tratamento de aquecimento em ar atmosférico (uma atmosfera de oxigênio).

A condição de regeneração foi a mostrada a seguir. Foi empregado um catalisador SiAlPO-34 que tinha sido usado no teste de produção a uma temperatura de reação de 400°C. A atmosfera da reação foi ar atmosférico (uma atmosfera de oxigênio), e o tempo de aquecimento foi 3 horas. Duas temperaturas de aquecimento de 430°C e 630°C foram usadas.

Após o tratamento de regeneração, o teste de produção de propileno foi novamente efetuado. Foi confirmado que no catalisador submetido ao tratamento de regeneração a 430°C, a atividade catalítica permaneceu em nível reduzido e no catalisador submetido ao tratamento de regeneração a 630°C, a atividade catalítica retornou ao nível original. Então, foi conduzido um teste substancialmente igual ao já mencionado, sendo observadas mudanças na taxa de conversão de etileno ao longo do tempo. As condições de reação são as seguintes: as pressões de etileno gasoso, gás carreador N₂ e gás carreador He foram ajustadas em 33 kPa, o tempo de contato em 8,0 (g-catalisador·h/mol), e a temperatura de reação em 400°C. Resultados do teste são mostrados na figura 9.

Como mostrado na figura 9, submetendo o catalisador ao tratamento de regeneração a 630°C uma atividade catalítica significativa foi recuperada, de modo que o catalisador recuperado passou a ter atividade substancialmente igual à de um catalisador não usado (completamente novo). O declínio da atividade catalítica é causado principalmente por deposição de coque ou de um precursor de coque. Portanto, efetuando o tratamento de

regeneração do catalisador nas condições descritas, o coque ou o precursor de coque é removido. Assim, a atividade catalítica é facilmente recuperada.

Embora a invenção tenha sido descrita por referência a exemplos de modalidades da mesma, deve ser entendido que a invenção não é limitada às modalidades ou construções descritas. Ao contrário, a invenção pretende cobrir várias modificações e arranjos equivalentes. Além disso, embora os diversos elementos das modalidades descritas tenham sido mostradas em várias combinações e configurações, outras combinações e configurações, incluindo mais, menos ou só um único elemento estão também dentro do espírito e do escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de produção de propileno, caracterizado pelo fato de que etanol é convertido em propileno reagindo continuamente etanol em um catalisador.
 - 5 2. Método de produção de acordo com a reivindicação 1, em que o etanol é convertido em propileno por:
 - formação de etileno através de uma reação de desidratação entre o catalisador e o etanol;
 - 10 formação de um cátion butila através de uma reação de dimerização entre o etileno formado e um cátion etila obtido do catalisador;
 - 15 formação de um buteno a partir do cátion butila;
 - formação de um carbocáton através de uma reação de trimerização entre buteno e cátion etila; e
 - formação de propileno através de uma reação de clivagem do carbocáton.
 3. Método de produção de propileno de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que o catalisador é um catalisador sólido ácido.
 4. Método de produção de propileno de acordo com a reivindicação 3, em que a constante cinética k de uma reação de craqueamento de butano do catalisador sólido ácido é 0,1 a 30 ($\text{cm}^3/\text{min}\cdot\text{g}$).
 5. Método de produção de propileno de acordo com a reivindicação 3 ou 4, em que o catalisador sólido ácido é uma zeólita baseada em fosfato.
 6. Método de produção de propileno de acordo com a reivindicação 5, em que é usada a zeólita baseada em fosfato e a temperatura de reação é de 300 a 500°C.
 7. Método de produção de propileno de acordo com a reivindicação 3 ou 4, em que o catalisador sólido ácido é dopado com pelo menos uma espécie de íon metálico selecionado no grupo que consiste em metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, metais do grupo 5, metais do grupo 8, metais do grupo 10, metais do grupo 11 e metais do grupo 12.
 8. Método de produção de propileno de acordo com a reivindicação

ção 3 ou 4, em que o catalisador sólido ácido é dopado com íons chumbo.

9. Método de produção de propileno de acordo com a reivindicação 3 ou 4, em que o catalisador sólido ácido é dopado com íons cálcio.

10. Método de produção de propileno de acordo com a reivindicação 3 ou 4, em que o catalisador sólido ácido é dopado com íons zinco.

11. Método de produção de propileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 10, em que o catalisador no qual o íon metálico foi introduzido é usado como catalisador sólido ácido, e a temperatura de reação é de 300 a 500°C.

10 12. Método de produção de propileno de acordo com qualquer das reivindicações 3 a 11, em que o diâmetro de abertura dos poros do catalisador sólido ácido é 0,3 a 1,0 nm.

15 13. Método de produção de propileno de acordo com qualquer das reivindicações 3 a 12, em que, quando etanol é continuamente convertido em propileno, um leito de catalisador sólido carregado com pelo menos uma espécie de catalisador sólido ácido é disposto do lado oposto ao lado em que o etanol é suprido, e um leito de catalisador de desidratação carregado com um catalisador de desidratação é disposto no lado a montante do leito de catalisador sólido ácido.

20 14. Método de produção de propileno de acordo com a reivindicação 13, em que um leito de remoção de umidade é disposto entre o leito de catalisador de desidratação e o leito de catalisador sólido ácido.

25 15. Método de regeneração para um catalisador, caracterizado pelo fato de que um tratamento de aquecimento em uma atmosfera de oxigênio é aplicado a um catalisador que foi usado para produzir propileno no método de produção de propileno de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 14.

30 16. Catalisador sólido ácido caracterizado pelo fato de que a constante cinética k de uma reação de craqueamento de butano no catalisador sólido ácido a 500°C é 0,1 a 30 ($\text{cm}^3/\text{min}\cdot\text{g}$), e o catalisador sólido ácido é usado no método de produção de propileno como definido em qualquer das reivindicações 3 a 14.

17. Catalisador sólido ácido caracterizado pelo fato de que o diâmetro de abertura dos poros do catalisador sólido ácido é 0,3 a 1,0 nm, e o catalisador sólido ácido é usado no método de produção de propileno como definido em qualquer das reivindicações 3 a 14.

FIG. 1

1/7

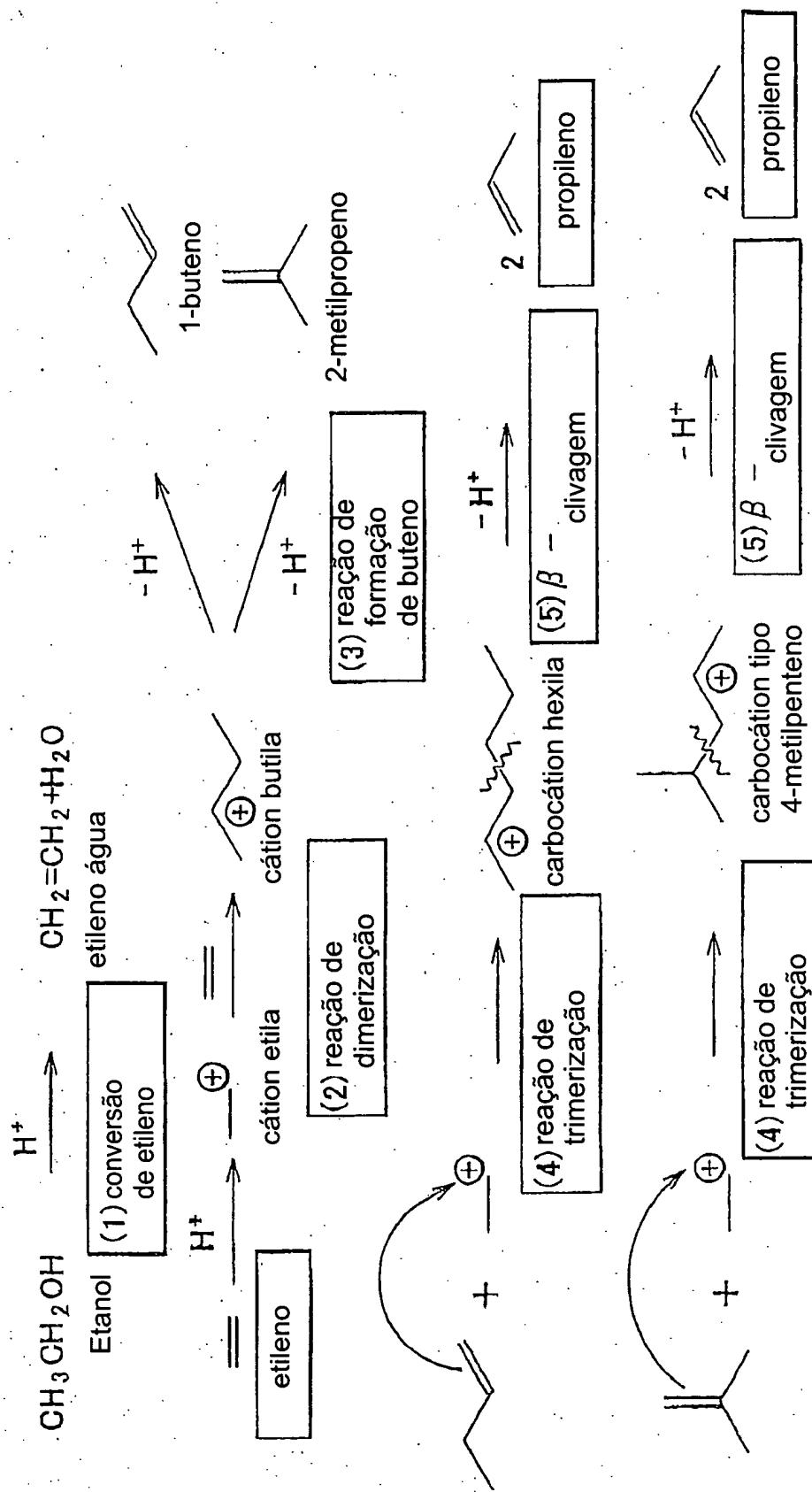


FIG. 2A

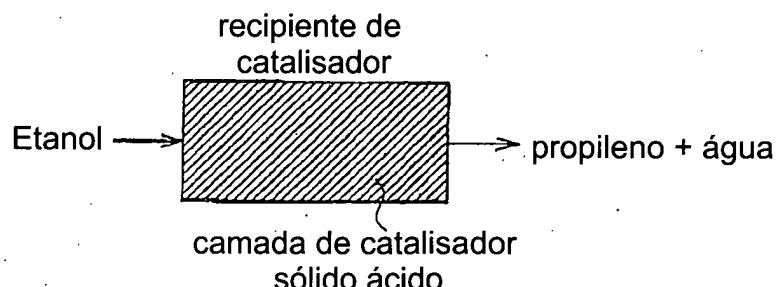


FIG. 2B

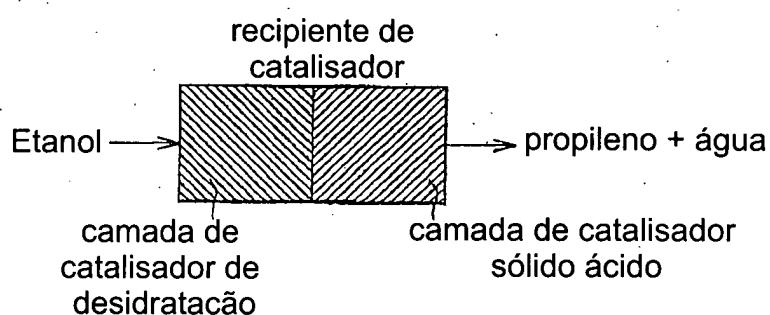


FIG. 2C

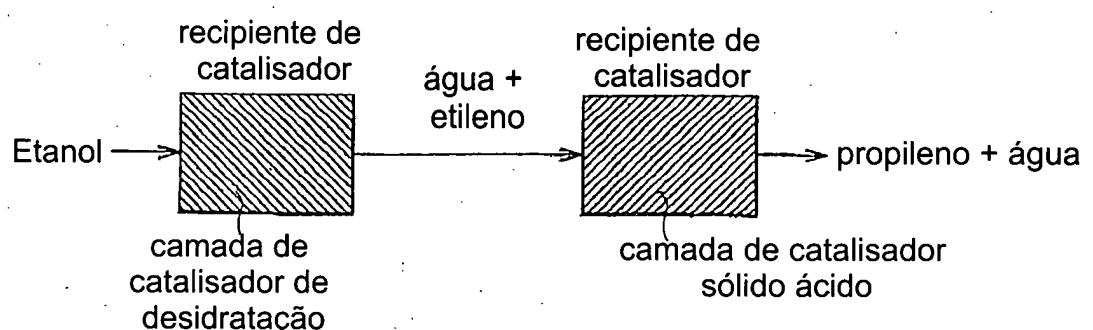


FIG. 2D

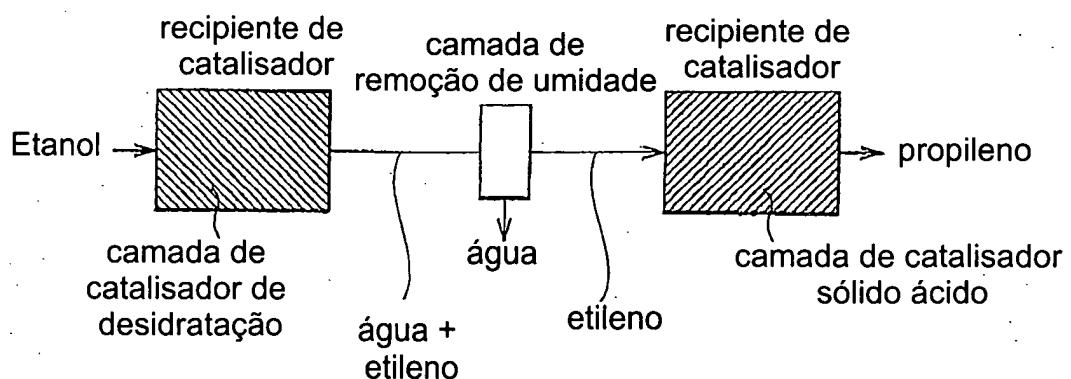


FIG. 3

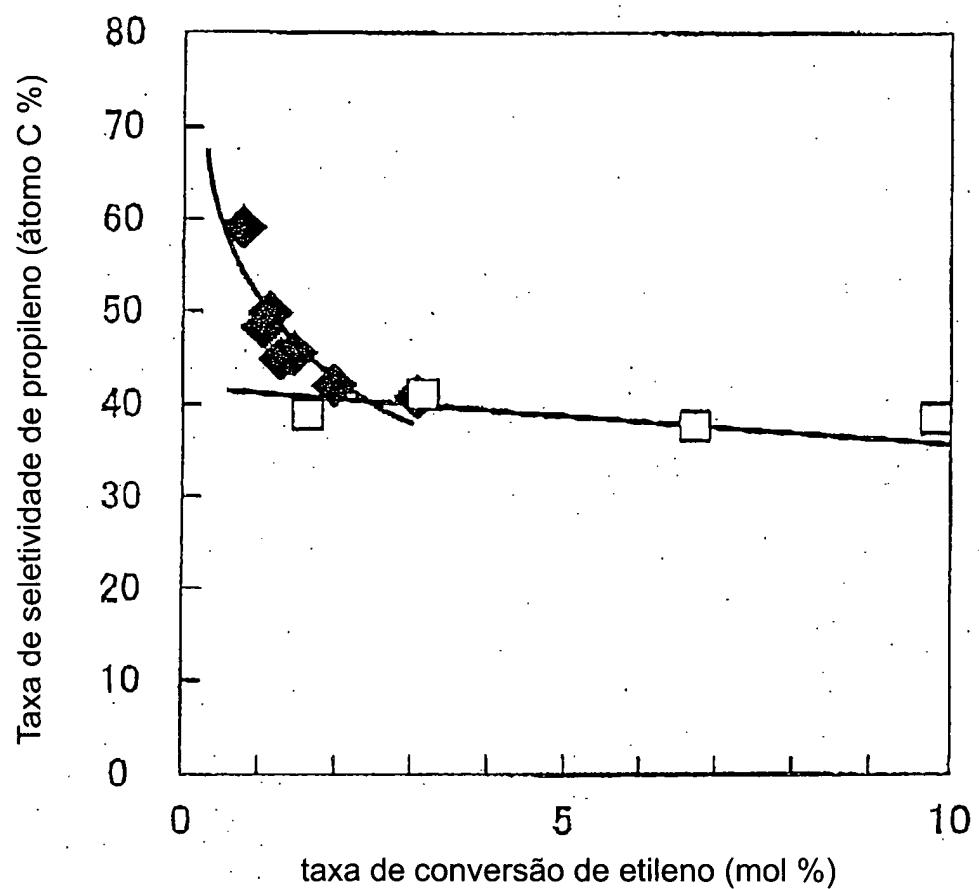
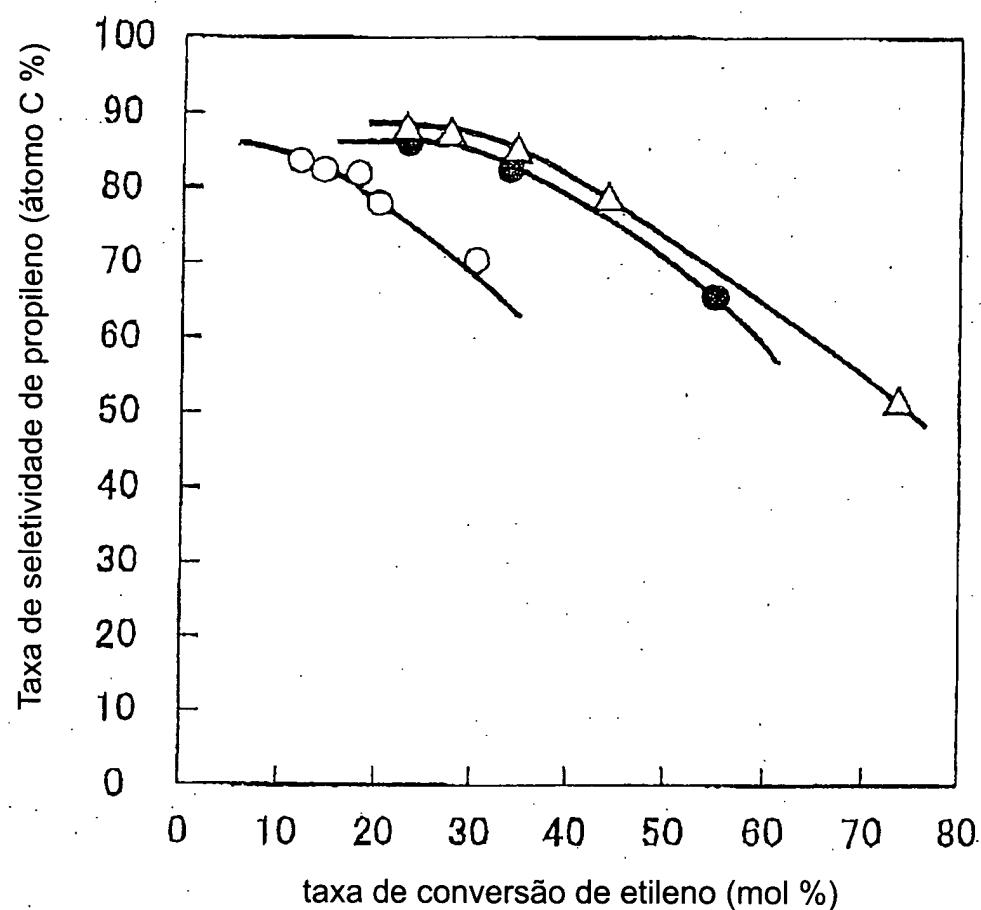


FIG. 4



- △ 350C tempo de contato = 24,0 g x h/mol
material de partida = etileno
- 400C tempo de contato = 15,0 g x h/mol
material de partida = etileno
- 400C tempo de contato = 8,0 g x h/mol
material de partida = etanol

FIG. 5

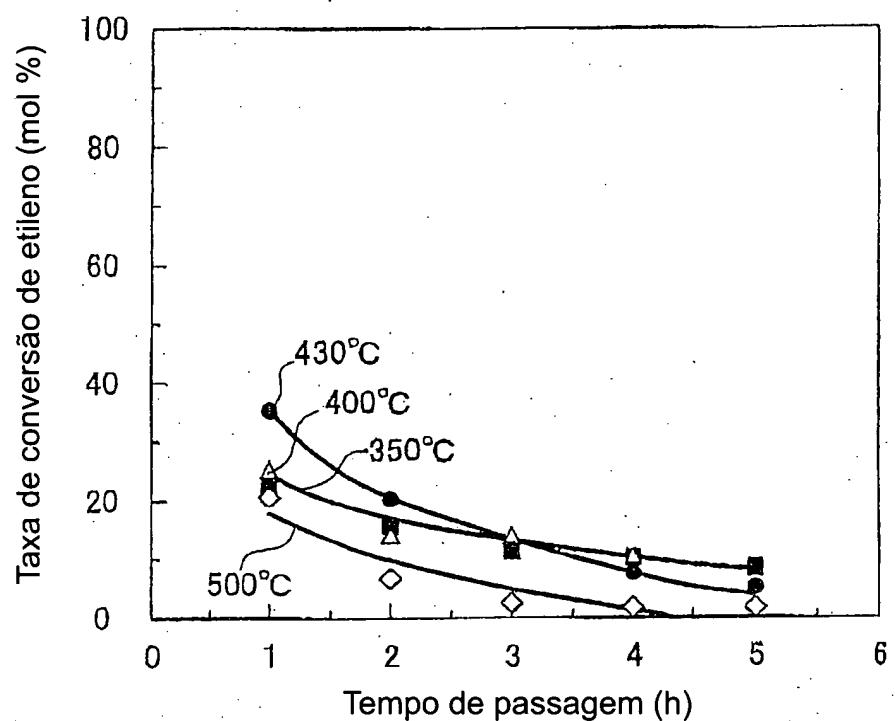


FIG. 6

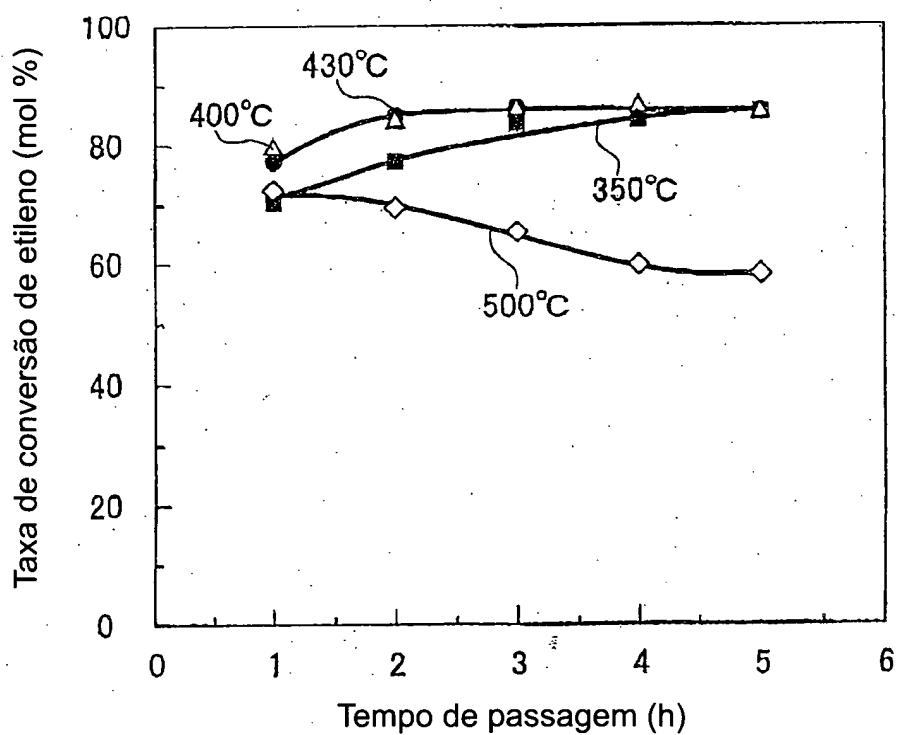


FIG. 7

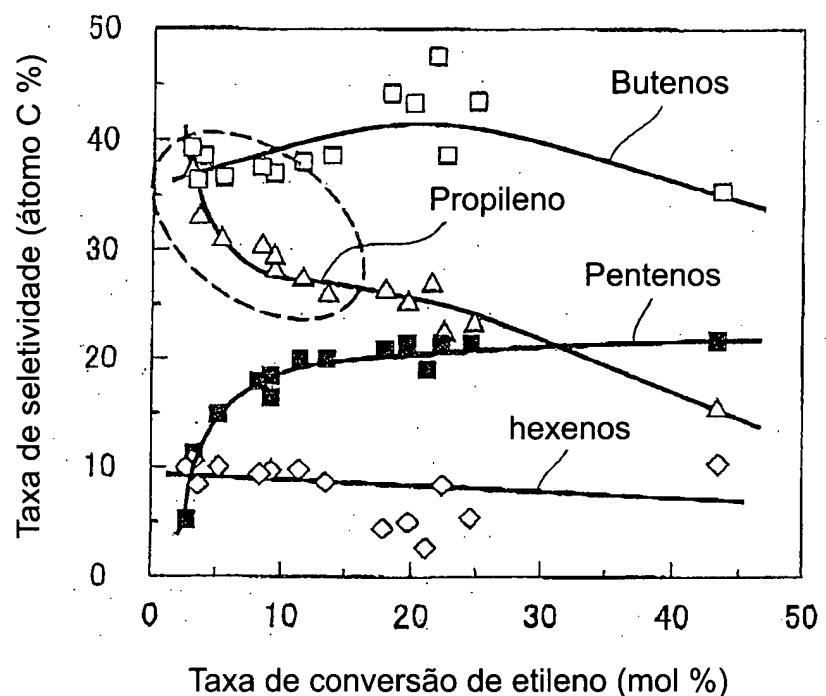


FIG. 8

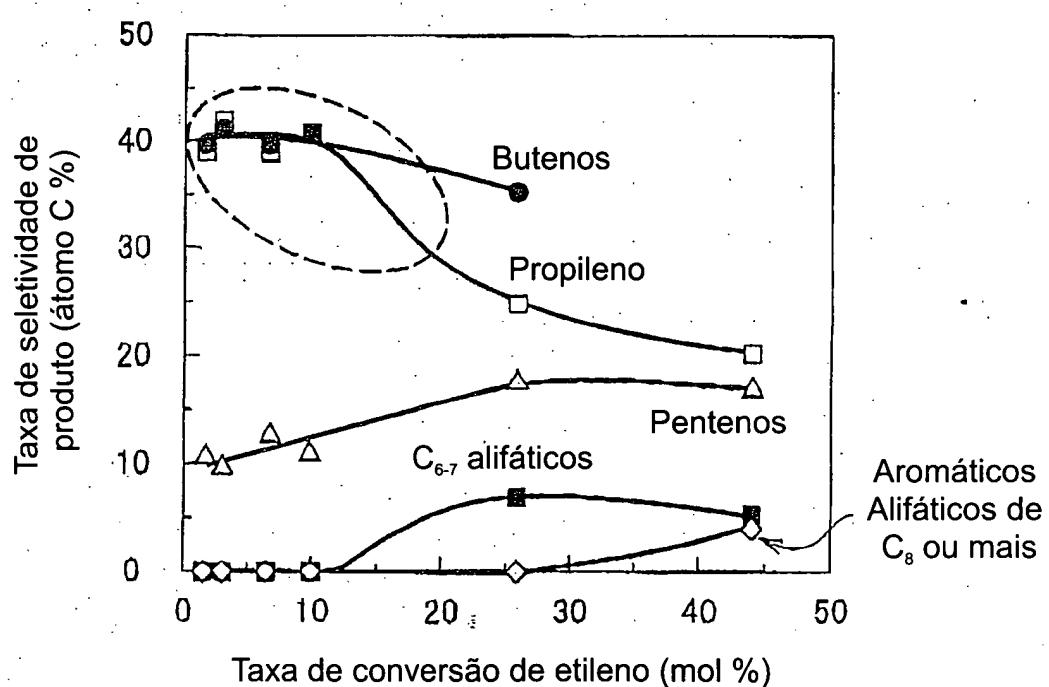
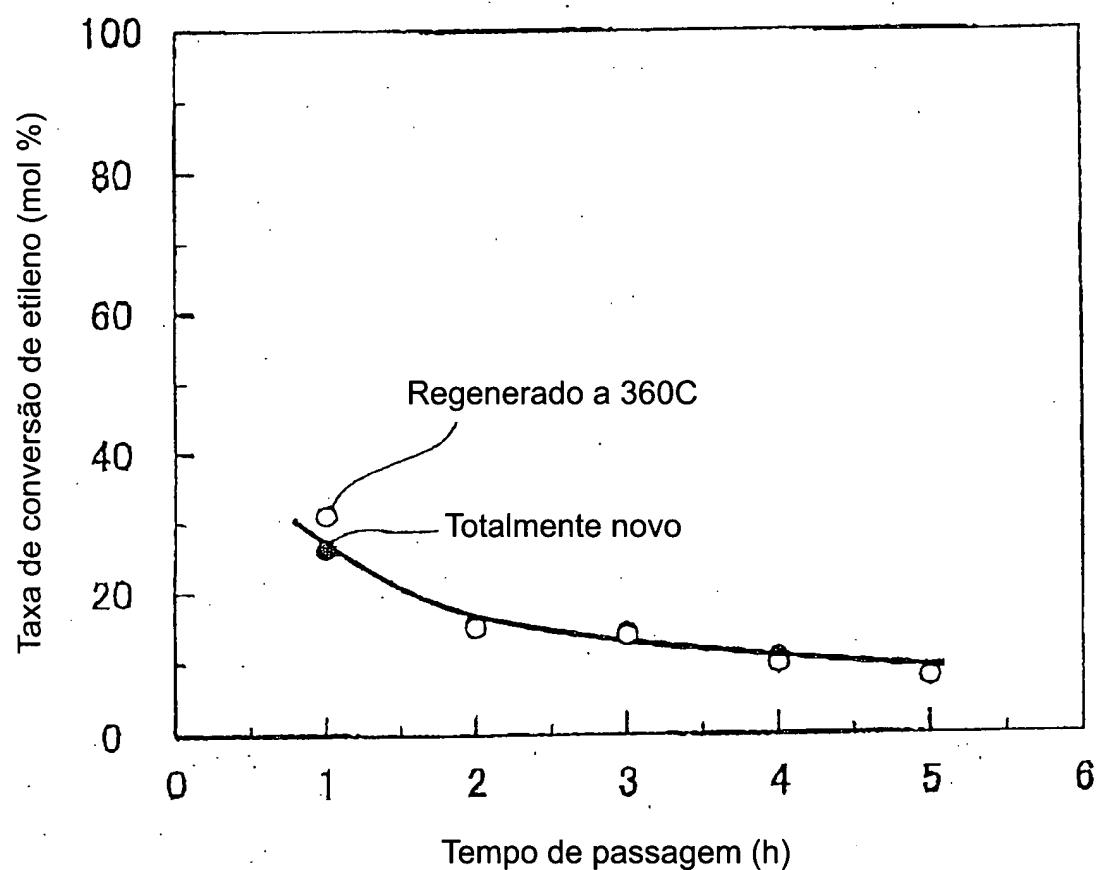


FIG. 9



RESUMO

Patente de Invenção: "MÉTODO DE PRODUÇÃO DE PROPILENO, MÉTODO DE REGENERAÇÃO DE CATALISADOR, E CATALISADOR SÓLIDO ÁCIDO".

5 A presente invenção refere-se a um método de produção de propileno é caracterizado pelo fato de que etanol é convertido em propileno por uma reação contínua de etanol com um catalisador. Um catalisador ácido sólido é caracterizado pelo fato de que a constante cinética k da reação de craqueamento de butano sobre o catalisador a 500°C é de 0,1 a 30

10 (cm³/min⁰g), e o catalisador sólido ácido é usado no método de produção de propileno. Um catalisador sólido ácido é caracterizado pelo fato de que o diâmetro de abertura de poros formados na superfície do catalisador é de 0,3 a 1,0 nm, e o catalisador sólido ácido é usado no método de produção de propileno. Além disso, um método de regeneração para o catalisador é ca-

15 racterizado pelo fato de que um tratamento de aquecimento em uma atmosfera de oxigênio é realizado em um catalisador que tenha sido usado para produzir propileno no método de produção de propileno da invenção.

Novo quadro reivindicatório (total de 15 reivindicações), incorporando as emendas às reivindicações, conforme relatório exame preliminar.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de produção de propileno, caracterizado pelo fato de que etanol é convertido em propileno reagindo continuamente etanol em um catalisador;
 - 5 o catalisador é um catalisador ácido sólido; e
o diâmetro de abertura dos poros formados no catalisador ácido sólido é de 0,3 a 0,5 mm.
 2. Método de produção de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o etanol é convertido em propileno por:
 - 10 formação de etileno através de uma reação de desidratação entre o catalisador e o etanol;
 - formação de um cátion butila através de uma reação de dimerização entre o etileno formado e um cátion etila obtido do catalisador;
 - formação de um buteno a partir do cátion butila;
 - 15 formação de um carbocáton através de uma reação de trimerização entre buteno e cátion etila; e
formação de propileno através de uma reação de clivagem do carbocáton.
 3. Método de produção de propileno de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a constante cinética k de uma reação de craqueamento de butano do catalisador sólido ácido é 0,1 a 30 (cm³/min·g).
 4. Método de produção de propileno de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o catalisador sólido ácido é uma zeólita baseada em fosfato.
 5. Método de produção de propileno de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que é usada a zeólita baseada em fosfato e a temperatura de reação é de 300 a 500°C.
 6. Método de produção de propileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o catalisador sólido ácido é dopado com pelo menos uma espécie de íon metálico selecionado no grupo que consiste em metais alcalinos, metais alcalino-terrosos,

metais do grupo 5, metais do grupo 8, metais do grupo 10, metais do grupo 11 e metais do grupo 12.

7. Método de produção de propileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que o catalisador sólido ácido é dopado 5 com íons chumbo.

8. Método de produção de propileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o catalisador sólido ácido é dopado com íons cálcio.

9. Método de produção de propileno de acordo com qualquer 10 uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o catalisador sólido ácido é dopado com íons zinco.

10. Método de produção de propileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 9, caracterizado pelo fato de que o catalisador no qual o íon metálico foi introduzido é usado como catalisador sólido ácido, 15 e a temperatura de reação é de 300 a 500°C.

11. Método de produção de propileno de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que, quando etanol é continuamente convertido em propileno, um leito de catalisador sólido carregado com pelo menos uma espécie de catalisador sólido ácido é disposto do 20 lado oposto ao lado em que o etanol é suprido, e um leito de catalisador de desidratação carregado com um catalisador de desidratação é disposto no lado a montante do leito de catalisador sólido ácido.

12. Método de produção de propileno de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que um leito de remoção de umidade é disposto entre o leito de catalisador de desidratação e o leito de catalisador sólido ácido. 25

13. Método de regeneração para um catalisador, caracterizado pelo fato de que um tratamento de aquecimento em uma atmosfera de oxigênio é realizado em um catalisador que foi usado para produzir propileno 30 no método de produção de propileno de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 12.

14. Catalisador sólido ácido caracterizado pelo fato de que a

constante cinética k de uma reação de craqueamento de butano no catalisador sólido ácido a 500°C é 0,1 a 30 (cm³/min·g), e o catalisador sólido ácido é usado no método de produção de propileno como definido em qualquer das reivindicações 1 a 12.

5 15. Catalisador sólido ácido caracterizado pelo fato de que o diâmetro de abertura dos poros do catalisador sólido ácido é 0,3 a 0,5 nm, e o catalisador sólido ácido é usado no método de produção de propileno como definido em qualquer das reivindicações 1 a 12.