



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

(11) PI 0918927-0 B1

(22) Data do Depósito: 01/09/2009

(45) Data de Concessão: 06/03/2018



(54) Título: PROCESSO PARA PRODUZIR OLEFINA, E, APARELHO PARA PRODUZIR OLEFINA
TENDO 3 OU MAIS ÁTOMOS DE CARBONO A PARTIR DE ETANO

(51) Int.Cl.: C10G 50/00; C10G 55/04

(30) Prioridade Unionista: 17/09/2008 JP 2008-237886

(73) Titular(es): ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

(72) Inventor(es): MITSUHIRO SEKIGUCHI; TAKASHI TSUNODA

“PROCESSO PARA PRODUZIR OLEFINA, E, APARELHO PARA PRODUZIR OLEFINA TENDO 3 OU MAIS ÁTOMOS DE CARBONO A PARTIR DE ETANO”

Campo Técnico

5 A presente invenção refere-se a um processo e a um aparelho para produzir olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono por craqueamento térmico de etano e conversão catalítica com a catalisador de zeólito.

Técnica Antecedente

10 Um processo para eficientemente obter etileno por craqueamento térmico de etano já é amplamente conhecido. No entanto, em processos convencionalmente conhecidos, etileno pode ser produzido em rendimento elevado; no entanto, olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono é produzida apenas em uma quantidade extremamente pequena.

15 Por exemplo, Patente U.S No. 7223895 (Documento de Patente 1) descreve um processo para produzir propileno a partir de etileno, que é obtido por craqueamento térmico de etano na presença de vapor, por uso de uma reação de metátese.

Sumário da Invenção

Problemas a serem resolvidos pela invenção

20 No entanto, o procedimento descrito em documento de patente 1 requer uma etapa de compressão. Esse processo ainda requer uma etapa de purificação complicada consistindo de uma pluralidade de estágios para remover frações de baixo ponto de ebulição e frações de elevado ponto de ebulição, acetileno e água que estão contidos juntos com etileno no gás gerado
25 pelo craqueamento térmico acima citado. Nas circunstâncias, um processo mais simples para produzir olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono tem sido desejado.

Um objeto da presente invenção consiste em prover um processo

para produzir olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono a partir de etano, e mais especificamente, um processo e um aparelho para produzir olefina de modo mais fácil e estável.

Meios para resolver os problemas

Os presentes inventores conduziram estudos tendo em vista atingir os objetos acima mencionados. Como um resultado, verificou-se que olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono pode ser estavelmente fabricada contatando etano com um catalisador contendo um zeólito de diâmetro de poro médio sem purificar o gás obtido a partir de craqueamento térmico de etano na presença de vapor. Com base na descoberta, a presente invenção foi realizada.

Mais especificamente, a presente invenção provê os seguintes processos para produzir olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono.

[1] Um processo para produzir olefina compreendendo as etapas de: obter uma fração fria por resfriamento de um gás craqueado de etano, que é obtido por craqueamento térmico de etano na presença de vapor, a 600°C ou menos; e obter um gás de craqueamento catalítico contendo olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono contatando referida fração fria com um catalisador contendo um zeólito de diâmetro de poro médio.

[2] Um processo para produzir olefina compreendendo as etapas de: obter uma fração fria por resfriamento de um gás craqueado de etano, que é obtido por craqueamento térmico de etano na presença de vapor, a 600°C ou menos; separar referida fração fria em uma fração pesada líquida e um gás frio; e obter um gás de craqueamento catalítico contendo olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono contatando referido gás frio com um catalisador contendo um zeólito de diâmetro de poro médio.

[3] O processo de acordo com o item [2] acima, ainda compreendendo a etapa de separar e recuperar um todo ou parte de hidrocarbonetos aromáticos a partir de referida fração pesada.

[4] O processo de acordo com qualquer um dos itens [1] a [3] acima, em que, referida fração fria ou referido gás frio é contatada com referido catalisador em um reator de leito fluidizado em referida etapa de obter o gás de craqueamento catalítico; e ainda compreendendo as etapas de: remover continuamente ou intermitentemente uma parte de referido catalisador passado através de referida etapa de obter o gás de craqueamento catalítico a partir de referido reator de leito fluidizado, e contatar referido catalisador com um gás contendo oxigênio para queimar pelo menos uma parte dos compostos carbonáceos aderidos ao referido catalisador; e alimentar referido catalisador passado através de referida etapa de queima novamente para referido reator de leito fluidizado.

[5] O processo de acordo com qualquer um dos itens [1] a [4], em que referido gás craqueado de etano é resfriado a 300 a 600°C em referida etapa de obter a fração fria.

[6] O processo de acordo com qualquer um dos itens [1] a [5], ainda compreendendo as etapas de: separar etano a partir de referido gás de craqueamento catalítico; e reciclar pelo menos uma parte de referido etano como matéria-prima para o craqueamento térmico de etano.

[7] O processo de acordo com qualquer um dos itens [1] a [6], em que pelo menos um selecionado dentre o grupo consistindo de propileno, uma fração de C4 e uma fração de gasolina é gerada a partir do etileno contido em referido gás craqueado de etano em referida etapa de obter o gás de craqueamento catalítico.

[8] O processo de acordo com o item [7] acima, em que uma parte de referido pelo menos um e/ou pelo menos uma parte de etileno não reagido passado através de etapa de obter um gás de craqueamento catalítico é reciclada como matéria-prima a ser submetida à etapa de obter o gás de craqueamento catalítico.

[9] O processo de acordo com o item [7] ou [8] acima, ainda compreendendo a etapa de separar e recuperar i-butenos e/ou n-butenos a partir de referida fração de C4.

[10] O processo de acordo com qualquer um dos itens [7] a [9] acima, ainda compreendendo a etapa de separar e recuperar um todo ou parte de hidrocarbonetos aromáticos a partir de referida fração de gasolina.

A presente invenção ainda provê um aparelho para produzir olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono, abaixo.

[11] Um aparelho para produzir olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono a partir de etano, compreendendo

um resfriador conectado a um primeiro reator para obter gás craqueado de etano termicamente craqueando etano na presença de vapor, para obter uma fração fria recebendo e resfriando referido gás craqueado de etano descarregado de referido primeiro reator; e

um segundo reator conectado ao referido resfriador e cheio com um catalisador contendo um zeólito de diâmetro de poro médio, para receber referida fração fria descarregada de referido resfriador e contatar referida fração fria com referido catalisador.

[12] Um aparelho para produzir olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono a partir de etano, compreendendo

um resfriador conectado a um primeiro reator para obter gás craqueado de etano termicamente craqueando etano na presença de vapor, para obter uma fração fria recebendo e resfriando referido gás craqueado de etano descarregado de referido primeiro reator;

um separador de gás/liquido conectado ao referido resfriador, para separar referida fração fria descarregada de referido resfriador em uma fração pesada em estado líquido e um gás frio; e

um segundo reator conectado ao referido separador de gás/liquido

e cheio com um catalisador contendo um zeólito de diâmetro de poro médio, para receber referido gás frio descarregado de referido separador de gás/liquido e contatar referido gás frio com referido catalisador.

Efeito da Invenção

De acordo com o processo de produção e o aparelho da presente invenção, é possível prover um processo e aparelho para produzir olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono a partir de etano de modo simples e estável.

Breve Descrição dos Desenhos

FIG. 1 é uma vista esquemática mostrando um aparelho para uso em processo para produzir olefina de acordo com uma realização da invenção;

FIG. 2 é uma vista esquemática mostrando um aparelho para uso em processo para produzir olefina de acordo com outra realização da invenção; e

FIG. 3 é uma vista esquemática mostrando o aparelho para produzir olefina usado em um exemplo da presente invenção.

Modo para Realizar a Invenção

Agora, formas de realização para realizar a invenção (a seguir simplesmente referidas como "formas de realização") serão mais especificamente descritas, se necessário, com referência aos desenhos. As seguintes formas de realização são apenas exemplos para ilustrar a presente invenção e não se destinam a limitar a invenção apenas às formas de realização. A presente invenção pode ser realizada de vários modos enquanto eles não se afastam da essência da invenção. Note-se que, números de referência semelhantes designam elementos estruturais semelhantes nos desenhos e qualquer outra explicação é omitida. Além disso, indicações posicionais como cima/baixo e direita/esquerda são referidas com base nas posições mostradas nos desenhos salvo de outra forma especificado. Além disso, as razões dimensionais dos desenhos não são limitadas àquelas indicadas nos desenhos.

FIG. 1 é uma vista esquemática mostrando um aparelho para uso

em um processo para produzir olefina de uma forma de realização da invenção. O aparelho para produzir olefina mostrado em FIG. 1 tem um primeiro reator (reator de craqueamento térmico 1), um resfriador 2, um segundo reator (unidade de reação catalítica 3) e um separador 4.

5 Para o reator de craqueamento térmico 1, etano e vapor são alimentados através de um tubo 11. O reator de craqueamento térmico 1 contendo etano e vapor tem uma unidade de convecção (não mostrada), na qual etano e vapor são pré-aquecidos a cerca de 600°C. Note-se que, se necessário, um pré-aquecedor pode ser provido fora do reator de craqueamento térmico 1
10 em vez de ou em adição à unidade de convecção. Vapor e o etano pré-aquecidos são ainda aquecidos no reator de craqueamento térmico 1 e termicamente craqueados para produzir gás craqueado de etano contendo etileno (etapa de craqueamento térmico de etano).

 O material de etano a ser alimentado ao reator de craqueamento
15 térmico 1 pode conter pequenas quantidades de metano e propano etc. diferentes de etano. Além disso, o material de etano pode ser separado a partir de gás natural, fracionado a partir de gás de petróleo ou obtido como um subproduto através de craqueamento térmico de nafta ou óleo pesado. Alternativamente, o material de etano pode ser etano produzido a partir de um
20 processo para produzir outro produto.

 A temperatura de reação (temperatura de craqueamento térmico) na etapa de craqueamento térmico de etano preferivelmente está dentro da faixa de 780 a 880°C. A pressão de reação preferivelmente está dentro da faixa de 0,05 a 1 MPa, e mais preferivelmente dentro da faixa 0,1 a 0,5 MPa. A razão de
25 massa de vapor para etano preferivelmente está dentro da faixa de 0,1 a 2,0, e mais preferivelmente dentro da faixa de 0,2 a 1,0. O tempo de retenção de vapor e etano no reator de craqueamento térmico 1 está preferivelmente dentro de 5 segundos, e mais preferivelmente dentro de 2 segundos. Em vista de

suprimir a coqueificação, vapor e etano são preferivelmente alimentados simultaneamente ao reator de craqueamento térmico 1. Como a pressão de reação, por exemplo, a pressão de saída pode ser medida. No entanto, não há diferença substancial em pressão entre a entrada e a saída. A pressão de reação pode ser medida ou uma da entrada e uma da saída.

A taxa de conversão de etano derivada da seguinte expressão (1) preferivelmente está dentro da faixa de 40 a 80% em massa, e mais preferivelmente dentro da faixa de 60 a 80% em massa. Quando a taxa de conversão de etano não é menor que 40% em massa, maior rendimento suficiente de etileno pode ser assegurado. Em vista da resistência ao calor do material para o reator de craqueamento térmico 1, prefere-se que a taxa de conversão de etano não ultrapasse 80% em massa.

Taxa de conversão de etano = ((concentração de etano de fluxo de alimentação através da entrada de reator de craqueamento térmico) - (concentração de etano de fluxo de descarga através da saída de reator de craqueamento térmico))/(concentração de etano de fluxo de alimentação através da entrada de reator de craqueamento térmico) $\times$ 100 (1)

O gás craqueado de etano pode conter, além de etileno, por exemplo, etano não reagido, água, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, alcanos diferentes de etano, olefinas diferentes de etileno e hidrocarbonetos aromáticos. Exemplos dos alcanos incluem metano, propano, butano, pentano e hexano. Exemplos das olefinas incluem propileno, buteno, penteno e hexeno. Exemplos dos hidrocarbonetos aromáticos incluem benzeno, tolueno, xileno, etil benzeno e estireno. O gás craqueado de etano pode conter, diferente das substâncias acima citadas, cicloalcanos tais como ciclopentano, metilciclopentano e ciclohexano, cicloolefinas tais como ciclopenteno, metilciclopenteno e ciclohexeno.

Além disso, o gás craqueado de etano pode geralmente conter

compostos acetileno tais como compostos acetileno e metilacetileno e diolefina (dienos) tais como propadieno, butadieno, pentadieno e ciclopentadieno.

O reator de craqueamento térmico 1 é conectado ao resfriador 2 por meio de um tubo 12. Como o resfriador 2, um trocador de calor geral é preferivelmente usado. Nesse caso, vapor é empregado como um líquido refrigerante, e a quantidade de calor do gás termicamente craqueado de etano é usado para mudar para vapor de pressão elevada e coleta, que pode ser usado como uma fonte de energia para dirigir a etapa de separação descrita mais tarde. Note-se que, FIG. 1 mostra um resfriador simples 2; no entanto, se necessário, uma pluralidade de resfriadores pode ser provida.

O gás craqueado de etano contendo etileno descarregado do reator de craqueamento térmico 1 é alimentado ao resfriador 2 por meio do tubo 12. No resfriador 2, gás craqueado de etano é resfriado a 600°C ou menos para obter uma fração fria (etapa de resfriamento). A reação de olefina no gás craqueado de etano pode ser evitada resfriando o gás craqueado de etano a 600°C ou menos.

A temperatura de resfriamento preferivelmente está dentro da faixa de 300 a 600°C. Se a temperatura de resfriamento é controlada dentro da faixa, a temperatura de reação a partir de etileno para olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono (descrita mais tarde) pode ser controlada dentro de uma faixa preferível sem re-aquecimento por um gás de craqueamento térmico ou um aquecedor, ou sem aquecimento intermediário dentro de uma unidade de reação catalítica. Isso é devido à reação de conversão ser uma reação exotérmica. Portanto, se a temperatura da fração a ser alimentada à reação é configurada para estar dentro da faixa, uma temperatura apropriada pode ser mantida devido ao calor da reação de conversão sem aquecimento. De um ponto de vista similar, a temperatura de resfriamento é preferivelmente 300 a 550°C, ainda preferivelmente 300 a 500°C, e particularmente preferivelmente 300 a 450°C.

O resfriador 2 é conectado à unidade de reação catalítica 3 por meio de um tubo 13. A unidade de reação catalítica 3 é cheia com um catalisador contendo um zeólito de diâmetro de poro médio (a seguir simplesmente referido como "catalisador contendo zeólito"). O gás craqueado de etano resfriado no resfriador 2 é alimentado por meio do tubo 13 para a unidade de reação catalítica 3 e deixado estar em contato com o catalisador contendo zeólito na unidade de reação catalítica 3. Desta maneira, etileno contido no gás craqueado de etano é convertido em olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono para obter um gás de craqueamento catalítico contendo a olefina (etapa de conversão catalítica). Mais especificamente, o gás craqueado de etano é resfriado pelo resfriador 2 e descarregado do resfriador 2 como uma fração fria. Substancialmente, a quantidade completa de fração fria é alimentada como tal para a unidade de reação catalítica 3 sem aplicar um tratamento de purificação à mesma e submetida a uma reação de conversão catalítica. Note-se que o caso onde a fração fria é parcialmente liquefeita, enquanto a quantidade completa de fração fria é alimentada à reação de conversão catalítica, o caso é incluído nesta forma de realização. Mesmo se a fração liquefeita é alimentada à unidade de reação catalítica 3, substancialmente nenhum problema é colocado.

Neste momento, os compostos acetileno e compostos dieno acima citados contidos no gás craqueado de etano são também alimentados à unidade de reação catalítica 3. Esses compostos são substâncias altamente polimerizáveis e geram coque em um catalisador contendo zeólito para bloquear seus pontos ativos, causando deterioração do catalisador. Em vista de estabilização da reação de conversão catalítica de etileno prevenindo deterioração do catalisador devido à coqueificação, foi considerado que as quantidades de compostos acetileno e compostos dieno são preferivelmente minimizadas a um limite aplicando um tratamento tal como separação por

destilação e hidrogenação parcial antes da reação. Portanto, em procedimentos convencionais para olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono, etileno é purificado para remover compostos acetileno, etc. antes da reação de conversão catalítica de etileno ser efetuada. No entanto, quando tal tratamento é industrialmente realizado, o número de etapas inevitavelmente aumenta. Neste aspecto, deve-se dizer que esse processo é extremamente desfavorável. Então, os presentes inventores conduziram vários estudos. Como um resultado, eles verificaram que gás craqueado de etano pode ser introduzido para a unidade de reação catalítica 3 como tal, simplesmente resfriando sem necessidade de ser purificado. Geralmente, é um senso comum realizar uma reação química de múltiplas etapas que um produto obtido em uma etapa de reação é purificado e então submetido à etapa de reação seguinte. Além disso, é também um senso comum que uma substância que pode inibir uma reação é removida do sistema de reação. Em vista disto, pode ser dito que um processo de submeter uma fração fria contendo etileno a uma reação de conversão catalítica sem purificá-la é revolucionário.

Note-se que a reação de conversão a partir de etileno em olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono é uma reação exotérmica; significando que conforme a quantidade de conversão de etileno aumenta, valor calorífico aumenta. Assim, para estritamente controlar a temperatura de reação de conversão, um meio para efetivamente remover o calor da reação de conversão deve ser provido. Assim, a unidade de reação catalítica 3 deve ter desempenho para lidar com esses problemas.

O tipo de unidade de reação catalítica 3 não é particularmente limitado, qualquer tipo de reator tal como um reator de leito fixo, um reator de leito fluidizado e um reator de leito móvel podem ser usados.

Quando a unidade de reação catalítica 3 é um reator de leito fixo, a fim de prevenir a coqueificação mencionada acima de um catalisador, é

preferido usar uma unidade de reação catalítica tipo oscilante em que um processo de reação de conversão catalítica e um processo de regeneração de catalisador (descrito mais tarde) podem ser comutados entre si. Além disso, a fim de remover calor da reação de conversão, uma unidade de reação catalítica multitubular é preferida. À medida que a coqueificação de um catalisador prossegue, a composição de gás na saída da unidade de reação catalítica 3 varia. Então, para manter a composição dentro de uma faixa constante, com a passagem de tempo, a temperatura do gás craqueado de etano na entrada da unidade de reação catalítica 3 é elevada ou a temperatura de aquecimento intermediária da unidade de reação catalítica 3 pode ser elevada. Em resumo, a temperatura dentro do reator pode ser elevada por aplicação externa de calor. Como um método de elevar a temperatura de gás craqueado de etano na entrada da unidade de reação catalítica 3, menção pode ser feita de um método de elevar a temperatura de resfriamento do resfriador 2 e um método de reaquecer o gás craqueado de etano por um pré-aquecedor provido à montante da unidade de reação catalítica 3 como descrito acima.

No caso onde a unidade de reação catalítica 3 é um reator de leito fluidizado, uma unidade de reação catalítica de leito fluido, um unidade de reação catalítica de tubo ascendente (*riser*) e um unidade de reação catalítica de leito de jorro são preferivelmente usadas. Mais preferivelmente, para gerar de modo eficiente um catalisador, um reator de leito fluidizado equipado com uma unidade de regeneração de catalisador, isto é, um reator circulante de catalisador, é usado. O reator circulante de catalisador tem um tubo conectando um reator de leito fluidizado e uma unidade de regeneração de catalisador tal que um catalisador pode ser circulado entre eles. No reator de leito fluidizado, a reação de conversão catalítica de etileno usando um catalisador contendo zeólito prossegue. Uma parte do catalisador contendo zeólito submetido à reação de conversão catalítica é removida continuamente ou intermitentemente

a partir do reator de leito fluidizado e alimentada através do tubo à unidade de regeneração de catalisador. Na unidade de regeneração de catalisador, pelo menos uma parte do composto carbonáceo (coque) aderida ao catalisador contendo zeólito é queimada de acordo com o método de regeneração de catalisador (descrito mais tarde). Em virtude de remover coque aderido ao catalisador por queima, o desempenho catalítico do catalisador é recuperado. Em seguida, o catalisador contendo zeólito é alimentado novamente ao reator de leito fluidizado por meio de um tubo. Ao remover o calor de reação gerado pela reação de conversão catalítica, uma unidade de remoção de calor tal como uma bobina de resfriamento é preferivelmente usada.

O método de regeneração para o catalisador é como a seguir. Quando um catalisador contendo zeólito é usado para uma reação por um longo tempo, um composto carbonáceo é gerado no catalisador e assim a atividade do catalisador diminui em alguns casos. Quando o reator de leito fixo é usado, coque acumulado no catalisador contendo zeólito é queimado alimentando um gás contendo oxigênio enquanto temporariamente terminando a alimentação da matéria-prima (gás craqueado de etano) para o reator para, assim, regenerar o catalisador contendo zeólito. Além disso, quando um reator de leito móvel e um reator de leito fluidizado são usados, o catalisador contendo zeólito pode ser regenerado removendo uma parte do catalisador contendo zeólito continuamente ou intermitentemente a partir do reator e queimando-o por uso de um gás contendo oxigênio para queimar o coque aderido ao mesmo. O catalisador contendo zeólito regenerado pode ser retornado ao reator. O catalisador tendo coque aderido ao mesmo é contatado com o ar ou uma mistura de gás consistindo do ar e um gás inerte em temperatura elevada, preferivelmente a 400 a 700°C para queimar o coque. Dessa forma, o catalisador é regenerado.

O zeólito do catalisador contendo zeólito a ser cheio na unidade de

reação catalítica 3 é assim chamado "zeólito de diâmetro de poro médio" tendo poros de 5 a 6,5 angstroms em diâmetro. O termo "zeólito de diâmetro de poro médio" usado aqui se refere aos zeólitos dos quais os tamanhos de poro estão entre aqueles de zeólito de poro pequeno representado por Zeólito tipo A e aqueles de zeólito de poro grande representado por Mordenita, zeólito tipo X e tipo Y e que tem um assim chamado anel de oxigênio de 10 membros em sua estrutura cristalina.

A razão de sílica/alumina (razão molar, a mesma deve-se aplicar a seguir) de zeólito é preferivelmente 20 ou mais em vista da capacidade de ser estável como um catalisador. O limite superior da razão de sílica/alumina não é particularmente limitado; no entanto, em vista de atividade de catalisador, geralmente, a razão de sílica/alumina está mais preferivelmente dentro da faixa de 20 a 1000, e ainda preferivelmente dentro da faixa de 20 a 500, e particularmente preferivelmente dentro da faixa de 20 a 300. A razão de sílica/alumina de zeólito pode ser obtida de acordo com um método conhecido, por exemplo, completamente dissolvendo zeólito em uma solução alcalina aquosa e analisando a solução resultante por análise espectroscópica de emissão de plasma.

Zeólito não é particularmente limitado desde que esteja dentro da faixa de "zeólito de diâmetro de poro médio". Exemplos do zeólito de diâmetro de poro médio incluem ZSM-5 e o assim chamado zeólito tipo pentasil, que tem uma estrutura análoga como ZSM-5, podem ser mencionados. Mais especificamente, exemplos do zeólito de diâmetro de poro médio incluem ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-18, ZSM-23, ZSM-35 e ZSM-39. Exemplos preferíveis do zeólito de diâmetro de poro médio são representados como estruturas MFI de acordo com a nomenclatura IUPAC para arcabouços de zeólito, e ZSM-5 é particular preferível.

Como o zeólito de diâmetro de poro médio, uso pode ser feito de

um metalo aluminossilicato em que os átomos de alumínio (Al) constituindo um esqueleto de zeólito são parcialmente substituídos com um elemento tal como gálio (Ga), ferro (Fe), boro (B) e cromo (Cr) e um metalossilicato em que átomos de alumínio completos constituindo um esqueleto de zeólito são substituídos com o elemento acima citado. A "razão de sílica/alumina" do metalo aluminossilicato ou o metalossilicato é computacionalmente obtida convertendo a quantidade de átomos de alumínio substituídos com o elemento acima em termos do número de mol de Al_2O_3 (alumina).

O método para moldar um catalisador contendo zeólito não é particularmente limitado e um método geral pode ser usado. Mais especificamente, um método de secagem por pulverização, um método de moldagem por compressão e um método de moldagem por extrusão de um precursor de um catalisador podem ser mencionados. No método para moldar um catalisador contendo zeólito, um aglutinante e um diluente (matriz) para moldar pode ser usado. O aglutinante e diluente para moldar não são particularmente limitados; no entanto, óxidos inorgânicos porosos resistentes à chama tal como alumina, sílica, sílica/alumina, zircônia, titânia, terra diatomácea e argila podem ser usados sozinhos ou como uma mistura. Como estes, aglutinantes e/ou diluentes para moldar, comercialmente disponíveis, podem ser usados ou pode ser sintetizados por métodos convencionais. A razão de massa entre o zeólito de diâmetro de poro médio e o aglutinante e diluente para moldar, isto é, (zeólito de diâmetro de poro médio)/(aglutinante e diluente para moldar) preferivelmente está dentro da faixa de 10/90 a 90/10, e mais preferivelmente está dentro da faixa de 20/80 a 80/20,

Quando um catalisador contendo zeólito é moldado por secagem por pulverização, pelo menos um tipo de composto solúvel em água selecionado dentre o grupo consistindo de nitrato, acetato e carbonato pode ser adicionado à pasta fluida contendo um zeólito de diâmetro de poro médio antes

de submeter à secagem por pulverização, para melhorar o formato e a resistência mecânica. Como um composto solúvel em água preferível, um sal de amônio que é altamente solúvel em água e pode ser decomposto e removido do catalisador por cozimento pode ser mencionado.

5 A fim de suprimir degradação e melhorar seletividade, um tratamento térmico pode ser aplicado a um catalisador contendo zeólito. Preferivelmente, tratamento térmico pode ser aplicado na presença de vapor, antes de contatar com uma fração fria, isto é, gás craqueado de etano. A temperatura do tratamento térmico é preferivelmente 500°C ou mais, e mais
10 preferivelmente 500 a 900°C, indiferente da presença ou ausência de vapor. Quando vapor está presente, o tratamento térmico é preferivelmente efetuado em uma pressão parcial de vapor de 0,01 atm ou mais.

 Como um dos índices indicando as atividades iniciais de um catalisador contendo zeólito na reação de conversão catalítica de etileno, a
15 quantidade de ácido (a seguir referida como "quantidade de ácido TPD") obtida a partir de dessorção em temperatura elevada em espectro de dessorção programada de temperatura de amônia (TPD) pode ser usada. Quando um catalisador contendo zeólito tem uma quantidade de ácido TPD excedendo 0, uma reação de conversão prossegue. Quantidade de ácido TPD é
20 preferivelmente não menor que 20 $\mu\text{mol/g-zeólito}$, mais preferivelmente 20 a 500 $\mu\text{mol/g-zeólito}$, e particularmente preferivelmente 20 a 300 $\mu\text{mol/g-zeólito}$. O limite superior da quantidade de ácido TPD é configurado em vista de rendimento de olefina.

 A quantidade de ácido TPD é medida pelo método seguinte.
25 Primeiro, uma amostra de catalisador é colocada em uma célula de medição de um aparelho para medir um espectro de dessorção programado em temperatura. A atmosfera da célula de medição é substituída com gás hélio e a temperatura é mantida a 100°C. Então, a pressão da célula de medição é uma vez reduzida, e

em seguida, aumentada para 100 Torr como uma pressão interior da célula de medição alimentando gás amônia. Esse estado é mantido por 30 minutos para deixar o catalisador adsorver amônia. A pressão interior da célula de medição é reduzida novamente para remover amônia não aderida ao catalisador e retornada à atmosfera ambiente por alimentação de hélio. Em seguida, a célula de medição é conectada a um espectômetro de massa de tipo de quadrupólo, e a pressão interior da célula é configurada a 200 Torr. Enquanto a temperatura da célula é aumentada em uma taxa de 8,33 °C/minuto até 600°C, amônia dissociada do catalisador é detectada para obter o espectro de dessorção programado em temperatura. Durante a dessorção, a pressão interior da célula é controlada de modo a manter cerca de 200 Torr.

O espectro de dessorção programado em temperatura resultante é dividido de acordo com a separação de forma de onda com base na distribuição gaussiana. Com base na soma de áreas de formas de onda (pico) tendo um topo de pico em uma temperatura de dessorção de 240°C ou mais, a quantidade de dessorção de amônia é obtida. A quantidade de dessorção de amônia é dividida pela massa de zeólito contido no catalisador para obter uma quantidade de ácido TPD (unidade: $\mu\text{mol/g-zeólito}$). Note-se que "240°C" é um índice para determinar uma posição de topo de pico mas não significa que apenas uma área de uma porção de forma de onda de 240°C ou mais é obtida. Enquanto uma forma de onda tem um topo de pico a 240°C ou mais, a área total da forma de onda incluindo a área de menos que 240°C é obtida e usada como a "área da forma de onda". No caso onde existe uma pluralidade de formas de onda tendo um topo de pico a 240°C ou mais, a soma das áreas de formas de onda individuais é usada.

O catalisador contendo zeólito pode conter pelo menos um tipo de elemento metálico selecionado dentre o grupo consistindo de elementos metálicos pertencendo ao metal de Grupo IB da tabela periódica (a seguir

simplesmente referido como "o metal de Grupo IB"). A frase "contendo um elemento metálico" usada aqui significa que um zeólito de diâmetro de poro médio no catalisador contendo zeólito contém o elemento metálico no estado de um cátion correspondendo ao elemento metálico ou que o elemento metálico é transportado pelo catalisador contendo zeólito no estado de um metal ou um óxido. Além disso, "a tabela periódica" no relatório refere-se à tabela periódica descrita em CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75^a. Ed., escrita por David R. Lide et al., publicada por CRC Press Inc. (1994-1995), página 1-15.

Como descrito acima, como uma das formas de realização preferíveis, o catalisador contendo zeólito contém pelo menos um tipo de elemento metálico selecionado dentre o grupo consistindo dos elementos metálicos do Grupo IB, mais especificamente, cobre, prata e ouro. Como o metal de Grupo IB, preferivelmente cobre e prata podem ser mencionados, e ainda preferivelmente, prata é mencionada.

Como um método para adicionar pelo menos um tipo de elemento metálico selecionado dentre o grupo consistindo dos elementos metálicos do Grupo IB ao catalisador contendo zeólito, um método para adicionar um elemento metálico do Grupo IB a um zeólito de diâmetro de poro médio pode ser mencionado. Mais especificamente, menção pode ser feita de um método no qual um zeólito de diâmetro de poro médio ou um catalisador contendo zeólito contendo no metal de Grupo IB é submetido a um tratamento de troca iônica. O tratamento de troca iônica pode ser efetuado de acordo com quer um método de fase líquida ou um método de fase sólida. No método de troca iônica de fase sólida, um zeólito de diâmetro de poro médio ou catalisador contendo zeólito (contendo no metal de Grupo IB) é impregnado com uma solução contendo um metal de Grupo IB. Em preparar a solução contendo um metal de Grupo IB, um sal de um metal de Grupo IB, por exemplo, nitrato de prata, acetato de prata, sulfato de prata, cloreto de cobre, sulfato de cobre, nitrato de cobre e cloreto de

ouro pode ser usado. Destes, nitrato de prata e nitrato de cobre são preferivelmente usados e nitrato de prata é mais preferivelmente usado. O teor do metal de Grupo IB no zeólito de diâmetro de poro médio é preferivelmente 0,1 a 10% em massa, e mais preferivelmente 0,2 a 5% em massa com base na quantidade total de zeólito de diâmetro de poro médio. O teor do metal de Grupo IB pode ser obtido por fluorometria de raios X, etc.

Pelo menos uma parte dos sítios de troca iônica do zeólito de diâmetro de poro médio contido no catalisador contendo zeólito é preferivelmente trocada com um cátion e/ou próton de metal de Grupo IB. Além disso, os sítios de troca iônica exceto os sítios trocados com o cátion e/ou próton de metal de Grupo IB podem ser trocados com um cátion de metal alcalino, cátion de metal alcalino terroso e outros cátions metálicos.

Na unidade de reação catalítica 3, quando a fração fria do gás craqueado de etano é contatada com o catalisador contendo zeólito, etileno contido no gás craqueado de etano é convertido em olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono pela reação de conversão catalítica. A reação de conversão catalítica é preferivelmente efetuada nas condições (mostradas abaixo) onde matéria-prima, isto é, etileno, contido no gás craqueado de etano, é convertido com elevada seletividade em olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono e parafina presente no gás craqueado de etano não reage substancialmente.

Para ser mais específico, a temperatura de reação é preferivelmente 400 a 650°C, e mais preferivelmente 450 a 600°C. A pressão parcial do gás craqueado de etano é desejavelmente baixa, geralmente 0,01 a 1 MPa, e mais preferivelmente 0,05 a 0,5 MPa. A velocidade horária espacial de peso (WHSV) do gás craqueado de etano relativo à massa do catalisador contendo zeólito está dentro da faixa de 0,1 a 50 h⁻¹, e preferido 0,2 a 20 h⁻¹.

Quando a reação de conversão catalítica é efetuada nas condições onde parafina não reage substancialmente, a reação de conversão de etileno no

gás craqueado de etano é seletivamente acelerada considerando que a reação de conversão de parafina é suprimida. Como um resultado, subprodução de metano, etano, propano e butano devido à reação de conversão de parafina é suprimida. Como resultado, separação e purificação de olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono da mistura de reação podem ser realizadas de modo fácil.

A reação de conversão catalítica de olefina tendo 2 ou mais átomos de carbono tendo etileno como um componente principal contido no gás craqueado de etano para produzir olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono é uma reação de equilíbrio. Devido à reação de equilíbrio, um rendimento máximo de olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono pode ser obtido na proximidade de uma taxa de conversão de etileno (componente principal) de 60 a 70% em massa. Portanto, para eficientemente obter olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono, a taxa de conversão de etileno preferivelmente está dentro da faixa de 45 a 85% em massa, e mais preferivelmente dentro da faixa de 50 a 80% em massa. A taxa de conversão de etileno aqui é calculada de acordo com a seguinte expressão de computação (2).

$$\text{Taxa de conversão de etileno} = \frac{((\text{concentração de etileno de gás craqueado de etano a ser alimentado à unidade de reação catalítica 3}) - (\text{concentração de etileno de gás de craqueamento catalítico descarregado de unidade de reação catalítica 3}))}{(\text{concentração de etileno de gás craqueado de etano a ser alimentado à unidade de reação catalítica 3})} \times 100 \quad (2)$$

A unidade de reação catalítica 3 é conectada ao separador 4 por meio de um tubo 14. O gás de craqueamento catalítico contendo olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono obtidos na unidade de reação catalítica 3 é alimentado ao separador 4 por meio do tubo 14 e separado em frações individuais no separador 4 (etapa de separação). Na etapa de separação, frações individuais são separadas por vários métodos tais como fracionamento e extração ou em combinação dos mesmos. O separador 4 não é particularmente

limitado enquanto é desejável para esses métodos. Por exemplo, uma torre de destilação tal como uma torre de bandeja e uma torre recheada pode ser usada. Após o gás de craqueamento catalítico ser separado, etileno é recuperado através de um tubo 15 (e uma fração mais leve que etileno, se presente), propileno por meio de um tubo 16, uma fração de C4 incluindo buteno por meio de um tubo 17, e uma fração de gasolina incluindo hidrocarbonetos aromáticos por meio de um tubo 18. A "fração de gasolina" usada aqui se refere a uma fração tendo um ponto de ebulição dentro da faixa de 30 a 220°C.

A partir do propileno recuperado por meio do tubo 16, acrilonitrila e polipropileno podem ser produzidos pelo método descrito em Patente Japonesa No. 3214984, etc.

FIG. 2 é uma vista esquemática mostrando um aparelho que pode ser usado em outro método para produzir olefina de acordo com a forma de realização da invenção. O aparelho para fabricar olefina mostrado em FIG. 2 é o mesmo como o mostrado em FIG. 1 exceto que as seguintes unidades (1), (2) e (3) são providas:

(1) um separador de gás/liquido 5 conectado entre o resfriador 2 e a unidade de reação catalítica 3 e tendo ainda um tanque 6 de recuperação de fração pesada conectado ao mesmo;

(2) um separador 8 para separar a fração de C4 descarregada do separador 4 em i-butenos e n-butenos, e um separador 7 para separar a fração de gasolina em hidrocarbonetos aromáticos e uma fração C5; e

(3) tubos para alimentar frações individuais separadas em separadores 4 e 7 para o reator de craqueamento térmico 1 ou a unidade de reação catalítica 3.

No seguinte, apenas as diferenças do aparelho para produzir olefina mostrado em FIG. 1 e o processo de produzir olefina relevante para o aparelho serão discutidas.

No separador de gás/líquido 5, a fração fria obtida resfriando o gás craqueado de etano no resfriador 2 é separada em uma fração pesada (estado líquido), que é um condensado contido no mesmo, e uma fração mais leve, isto é, um gás frio (etapa de separação gás/líquido). O separador de gás/líquido 5 não é particularmente limitado desde que possa separar um gás de um líquido. Por exemplo, um tambor de lavagem ou um separador de gás/líquido de tipo ciclone pode ser usado. A fração pesada em estado líquido separada pelo separador de gás/líquido 5 é retirada e transferida através de um tubo 19 para o tanque 6 de recuperação de fração pesada. Por outro lado, o componente de gás não liquefeito, isto é, gás frio, é enviado para unidade de reação catalítica 3 por meio do tubo 13. Nesse caso, a fração pesada em estado líquido não flui na unidade de reação catalítica 3, a quantidade total de fração fria não é alimentada à unidade de reação catalítica 3. Neste aspecto, esse processo difere do processo para produzir olefina usando o aparelho de produção mostrado em FIG. 1. No entanto, como para o gás frio que não é liquefeito, porque substancialmente a quantidade total do gás frio é submetida como tal, sem ser purificada para a reação de conversão catalítica, uma etapa de purificação de gás não é provida. Nesse aspecto, este processo é comum para o processo de produção pelo aparelho mostrado em FIG. 1.

Os componentes contidos na fração pesada em estado líquido e o gás frio variam dependendo da temperatura e da pressão do resfriador 2. Por exemplo, a fração pesada em estado líquido principalmente contém uma fração tendo um ponto de ebulição, que não é menor que os pontos de ebulição de hidrocarbonetos aromáticos, e água; considerando que o gás frio principalmente contém etileno e etano.

Para remover uma parte da fração fria como uma fração pesada em estado líquido, é necessário configurar a temperatura da etapa de resfriamento para ser baixa em alguma extensão. Como um resultado, a temperatura do gás

frio descarregada do separador de gás/liquido 5 pode ser menor que uma temperatura adequada do gás a ser alimentado à reação de etapa posterior. Nesse caso, o gás deve ser reaquecido antes de ser alimentado para a unidade de reação catalítica 3. Esse caso pode ser desfavorável de um ponto de vista 5 térmico. No entanto, remoção da fração pesada exerce um efeito de suprimir deterioração de catalisador contendo zeólito alimentado na unidade de reação catalítica 3, causada por coqueificação. Neste aspecto, remoção da fração pesada em estado líquido pode ser preferível.

Uma parte de água contida no gás craqueado de etano pode ser 10 removida por condensação dependendo da temperatura de resfriamento do gás craqueado de etano no resfriador 2. Também nesse caso, é algumas vezes necessário reaquecer o gás frio similarmente ao caso acima; no entanto, é preferido remover a fração pesada em estado líquido uma vez que um efeito de suprimir degradação permanente (desaluminização) do catalisador contendo 15 zeólito pode ser produzido.

É também possível ainda extrair hidrocarbonetos aromáticos da fração pesada retirada e transferida para o tanque 6 de recuperação de fração pesada por meio do tubo 19. A partir dos hidrocarbonetos aromáticos recuperados aqui, similarmente aos hidrocarbonetos aromáticos descritos 20 depois, que é recuperado a partir de uma fração de gasolina por meio de um tubo 29, benzeno pode ser produzido em uma concentração elevada por uma reação de desalquilação e tolueno pode ser produzido em uma concentração elevada por um desproporcionamento.

Nessa forma de realização, a fim de aumentar o rendimento de 25 cada produto por unidade de etano servindo como matéria-prima, várias frações são recicladas e reutilizadas como matérias primas. Por exemplo, pelo menos uma parte do etileno não reagido recuperado do separador 4 por meio do tubo 15 é reciclado por meio de um tubo 21, misturado com a fração fria ou o gás

frio no tubo 13 e em seguida alimentado à unidade de reação catalítica 3. No exemplo mostrado FIG. 2, o separador de gás/liquido 5 é provido no meio do tubo 13, o etileno para uso de reciclagem pode ser misturado com a fração fria ou o gás frio à montante ou à jusante do separador de gás/liquido 5; no entanto, a jusante é preferido.

Pelo menos uma parte do etano fracionado no separador 4 é reciclado por meio do tubo 20, misturado com o etano (não de uso de reciclagem) no tubo 11 e em seguida alimentado ao reator de craqueamento térmico 1. Alternativamente, no caso onde etano é fracionado em uma fração tendo 2 ou menos átomos de carbono (em seguida referida como "Fração C2") e uma fração tendo 3 ou mais átomos de carbono (em seguida referida como "Fração C3"), no separador 4, e em seguida, apenas etileno é extraído e recuperado da fração C2, a fração restante é reciclada como um gás contendo etano através do tubo 21. No entanto, nesse caso, é preferido que a fração a ser reciclada seja limitada, assim evitando acúmulo de metano, que serve como um componente inerte na etapa de contato seguinte.

A fração de C4 recuperada do separador 4 por meio do tubo 17 é parcialmente reciclada por meio do tubo 22, misturada com a fração fria ou o gás frio no tubo 13, e então alimentada à unidade de reação catalítica 3. Quando o separador de gás/liquido 5 é provido no meio do tubo 13, a posição na qual a fração de C4 para uso de reciclagem é misturada com a fração fria ou o gás frio não é limitada à montante ou à jusante do separador de gás/liquido 5, no entanto, o à jusante do separador de gás/liquido 5 é preferido. Além disso, a extremidade do tubo 22 no lado à jusante é conectada à posição no meio do tubo 21 em que o etileno para uso de reciclagem é misturado com a fração de C4 e então pode ser misturado (não mostrado) com a fração fria ou o gás frio.

Além disso, uma parte da fração de gasolina recuperada do separador 4 por meio do tubo 18 pode ser reciclada por meio de um tubo 23 e

misturada com a fração fria ou o gás frio no tubo 13 e em seguida alimentada à unidade de reação catalítica 3. Nesse caso, o separador de gás/liquido 5 é provido no meio do tubo 13, a fração de gasolina para uso de reciclagem pode ser misturada com o gás frio à jusante do separador de gás/liquido 5 ou misturada com a fração fria à montante do mesmo (não mostrado).

A fração de gasolina recuperada por meio do tubo 18 é alimentada ao separador 7 para separar uma fração C5 de outros componentes e em seguida uma parte da fração C5 recuperada por meio de um tubo 24 é reciclada por meio de um tubo 25. Neste caso, o separador 7 não é particularmente limitado desde que possa separar a fração C5 de outros componentes. Por exemplo, uma torre de destilação ou um separador de gás/liquido pode ser empregado. A fração C5 para uso de reciclagem é misturada com a fração fria ou o gás frio no tubo 13. Quando o separador de gás/liquido 5 é provido no meio do tubo 13, a fração C5 para uso de reciclagem é preferivelmente misturada com o gás frio à jusante do separador de gás/liquido 5. Desnecessário dizer, a fração C5 para uso de reciclagem pode ser misturada com a fração fria à montante do separador de gás/liquido 5 (não mostrado).

Uma fração de gasolina é alimentada ao separador 7 e hidrocarbonetos aromáticos são extraídos e apenas descarregados por meio de um tubo 29. Uma parte da fração (refinado) restante pode ser reciclada por meio do tubo 26 no lugar da fração C5 para uso de reciclagem. Nesse caso, o separador 7 não é particularmente limitado enquanto a unidade pode extrair hidrocarbonetos aromáticos da fração de gasolina. Por exemplo, uma torre de destilação pode ser usada. Nesse caso, o separador de gás/liquido 5 é provido no meio do tubo 13. Portanto, o refinado para uso de reciclagem pode ser misturada com o gás frio à jusante do separador de gás/liquido 5 ou pode ser misturada com a fração fria à montante desta (não mostrada).

É desejável que a temperatura das frações acima citadas tais como

etileno, uma fração de C4 e uma fração de gasolina a ser reciclada para a unidade de reação catalítica 3 é apropriadamente controlada previamente aquecendo até a temperatura do gás frio passado através do resfriador 2 ou aumentando a temperatura de resfriamento do resfriador 2. Além disso, após o gás frio e as frações para uso de reciclagem são fundidas, o fluxo misturado pode ser reaquecido por um aquecedor (não mostrado) e alimentado à unidade de reação catalítica 3.

A fração de C4 completa a ser recuperada por meio do tubo 17, ou a parte da fração de C4 exceto a parte a ser reciclada para a unidade de reação catalítica 3 por meio do tubo 22 é separada pelo separador 8. i-butenos pode ser recuperado por meio do tubo 27 e n-butenos pode ser recuperado por meio do tubo 28. O separador 8 não é particularmente limitado enquanto pode separar i-butenos e n-butenos. Por exemplo, uma torre de destilação tal como uma torre de bandeja e uma torre carregada pode ser mencionada.

A partir do i-butenos recuperado, metacrilato de metila pode ser produzido pelo processo descrito em Patente Japonesa No. 4076227, etc. Além disso, a partir do n-butenos, butanol pode ser produzido pelo processo descrito em Patente Japonesa No. 2005-225781, etc., e metil etil cetona pode ser produzida. Também, butadieno pode ser produzido pelo processo descrito em Publicação de Patente Japonesa No. 3-2126, etc.

Exemplos

A presente invenção será mais especificamente descrita por meio de Exemplos; no entanto, a presente invenção não é limitada apenas a esses Exemplos. FIG. 3 é uma vista esquemática mostrando o aparelho para produzir olefina (craqueamento térmico – aparelho de reação de conversão catalítica) usado nos seguintes Exemplos. Note-se que "unidade de recuperação de manutenção de pressão" e "unidade de recuperação" mostrada em FIG. 3 são equipadas com um separador (não mostrado). Os tubos são providos tal que

componentes individuais separados pelo separador podem ser reciclados ao reator de craqueamento térmico, resfriador, um reator de leito fixo e um reator de leito fluidizado.

Os métodos de medição efetuados em Exemplos são os seguintes.

5

(1) Medição de razão de sílica/alumina de zeólito

10

Zeólito (0,2 g) foi adicionado a uma solução de NaOH aquosa de 5N (50 g). Esta foi transferida para um microcilindro feito de aço inoxidável e equipado com um tubo interior feito de Teflon (marca comercial registrada) e o microcilindro foi fechado hermeticamente. O microcilindro foi mantido em um banho de óleo por 15 a 70 horas para completamente dissolver zeólito. A solução de zeólito resultante foi diluída com água de troca iônica e as concentrações de silício e alumínio na solução diluída foram medidas por um espectômetro de emissão de plasma (aparelho ICP). Com base nos resultados, a razão de sílica/alumina de zeólito foi calculada.

15

O aparelho ICP e as condições de medição são como a seguir.

Aparelho: nome comercial "JOBIN YVON (JY138 ULTRACE)"
fabricado por Rigaku Denki,

Condições de medição:

Comprimento de onda de medição silício: 251,60 nm

20

Comprimento de onda de medição de alumínio: 396,152 nm

Potência de Plasma: 1,0 kw

Gás de nebulizador: 0,28 L/minuto

Gás de bainha: 0,3 a 0,8 L/minuto

Gás refrigerante: 13 L/minuto

25

(2) Medição de quantidade de ácido TPD

Usando um aparelho de espectro de dessorção programado em temperatura totalmente automático "TPD-1-ATw" (nome comercial) fabricado por BEL Japan Inc., a quantidade de ácido TPD de catalisador foi medida pelo

seguinte método de acordo com o seu manual anexo.

Primeiro, uma amostra de catalisador (100 mg) foi carregada em um célula de vidro dedicada. Nesta vez, quando a amostra de catalisador era um produto moldado, ele foi pulverizado e carregado. Subsequentemente, enquanto hélio foi alimentado como um gás veículo à célula em um taxa de 50 cm³/minuto, um tratamento térmico foi aplicado como um pré-tratamento por 1 hora elevando a temperatura da amostra a 500°C, e então a temperatura foi configurada a 100°C. Após a temperatura ser estabilizada a 100°C, a pressão dentro da célula foi reduzida para 0,01 Torr. Subsequentemente, gás amônia foi alimentado na célula e a pressão foi ajustada a 100 Torr. A célula de medição foi deixada permanecer nesse estado por 30 minutos para permitir o catalisador adsorver amônia. A pressão da célula foi reduzida novamente para remover amônia que não adere ao catalisador. Subsequentemente, hélio servindo como um gás veículo foi alimentado à célula de medição e a pressão da célula foi retornada à pressão atmosférica. Em seguida, a pressão da célula foi controlada tal que a pressão dentro da célula pode ser mantida a 200 Torr. Enquanto a temperatura foi aumentada em uma taxa de 8,33°C/minuto a 600°C, amônia dissociada do catalisador foi medida por um espectômetro de massa de tipo de quadrupólo (fabricado por Anelva) conectado à célula para obter um espectro de dessorção programado de temperatura.

O espectro de dessorção programado em temperatura obtido foi separado usando *software* de análise de forma de onda "Wave Analysis" (nome comercial) fabricado por BEL Japan Inc. de acordo com a separação de forma de onda com base na distribuição gaussiana.

Como um resultado da análise de separação de forma de onda, uma quantidade de dissociação de amônia foi obtida da soma de áreas de formas de onda tendo um topo de pico em uma temperatura de dissociação de 240°C ou mais e com base na curva de calibração obtida separadamente e

convertida em termos de zeólito por massa (unidade: $\mu\text{mol/g-zeólito}$).

(3) Análise de composição de produto

O gás craqueado de etano (fração fria) alimentado da saída do resfriador ou o gás de craqueamento catalítico alimentado da saída do reator de leito fixo ou o reator de leito fluidizado é diretamente introduzido a cromatografia de gás (detector: TCD, FID) provido na "unidade de análise" mostrada em FIG. 3 para analisar a composição. Note-se que a análise cromatográfica de gás foi efetuada nas seguintes condições.

(Condições de análise de cromatografia de gás)

Aparelho: Nome "GC-17A" fabricado por Shimadzu Corp.,

Coluna: Coluna capilar sob encomenda, nome comercial "SPB-1" (fabricado por SUPELCO USA), diâmetro interno: 0,25 mm, comprimento: 60m, espessura de filme: 3,0 μm ,

Quantidade de gás de amostra: 1 mL (Linha de amostragem foi mantida a 200 a 300°C)

Programa de elevação de temperatura: mantida a 40°C, por 12 minutos, subsequentemente, elevada a uma taxa de 5°C/minuto a 200°C, e em seguida, mantida a 200/°C por 22 minutos,

Razão de *Sprit*: 200:1,

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

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

Método de medição: O detector TCD e detector FID foram conectados em série e hidrocarboneto tendo 1 ou 2 átomos de carbono em adição a átomos de hidrogênio foi detectado pelo detector TCD e um hidrocarboneto tendo 3 ou mais átomos de carbono foi detectado pelo detector FID. Dez minutos após iniciação da análise, a produção foi mudada do detector

TCD para o detector FID.

[Exemplo 1]

Zeólito ZSM-5 tipo H tendo uma razão de sílica/alumina de 27 foi amassado com sol de sílica e submetido à moldagem por extrusão para obter um catalisador de coluna tendo um diâmetro de 2 mm e um comprimento de 3 a 5 mm. O teor de zeólito no produto moldado obtido foi 50% em massa. O produto moldado obtido foi secado no ar a 120°C por 6 horas e em seguida cozido no ar a 700°C por 5 horas. O catalisador de coluna cozido foi agitado em uma solução de ácido nítrico aquosa de 1N para efetuar troca iônica, e em seguida lavado com água e secado no ar a 120°C por 5 horas para obter um catalisador contendo zeólito. Quantidade de ácido TPD de catalisador contendo zeólito foi 222 $\mu\text{mol/g}$ -catalisador. Mais especificamente, a quantidade de ácido TPD em termos de massa de zeólito foi 444 $\mu\text{mol/g}$ -zeólito.

Para reator de craqueamento térmico tubular em formato de U tendo um diâmetro interno de 9,4 mm e um comprimento completo de 4,0 m, etano aquecido para 600°C foi alimentado em uma taxa de 1,21 kg/hora e vapor em uma taxa de 0,47 kg/hora e a reação de craqueamento térmico foi efetuada configurando a temperatura da saída do reator de craqueamento térmico a 847°C e pressão manométrica de saída a 0,21 MPa. Subsequentemente, gás craqueado de etano descarregado do reator de craqueamento térmico foi resfriado por um resfriador a uma temperatura de 250°C para obter fração fria.

A partir da fração fria obtida (teor de água: 27,7% em massa) uma fração de 32,2 g/hora foi reaquecida a 390°C por um aquecedor (não mostrado) e carregada para um reator de leito de fixado de aço inoxidável tendo um diâmetro interno de 15 mm e cheio com o catalisador contendo zeólito (8,0 g). Uma reação de conversão catalítica foi efetuada em uma temperatura de reação de 550°C e uma pressão manométrica de reação de 0,07 MPa. Os rendimentos de componentes individuais do gás craqueado de etano e do gás de

craqueamento catalítico obtidos 4 horas após iniciação da reação (em uma base seca, o mesmo deve-se aplicar em seguida) são mostrados em Tabela 1. Note-se que, em Exemplos 1 a 3, rendimentos são representados por porcentagem por massa, assumindo que o etano a ser alimentado ao reator de craqueamento térmico é 100% em massa e a quantidade completa de fração fria após a reação de craqueamento térmico é alimentada ao reator.

[Exemplo 2]

Zeólito ZSM-5 tipo H tendo uma razão de sílica/alumina de 412 foi amassado com sol de sílica e submetido à moldagem por extrusão. O teor de zeólito do produto moldado obtido foi 50% em massa. O produto moldado obtido foi secado no ar a 120°C por 6 horas e cozido no ar a 700°C por 5 horas para obter um catalisador de coluna tendo um diâmetro de 2 mm e um comprimento de 3 a 5 mm. O catalisador de coluna obtido foi agitado em uma solução de ácido nítrico aquosa de 1N para efetuar troca iônica, e em seguida lavado com água e secado no ar, a 120°C por 5 horas para obter um catalisador contendo zeólito. A quantidade de ácido TPD de catalisador contendo zeólito foi 43 $\mu\text{mol/g}$ -catalisador. Mais especificamente, a quantidade de ácido TPD em termos de massa de zeólito foi 86 $\mu\text{mol/g}$ -zeólito.

Uma reação de craqueamento térmico foi efetuada da mesma maneira como em Exemplo 1. Subsequentemente, o gás craqueado de etano descarregada do reator de craqueamento térmico foi resfriado pelo resfriador até 397°C para obter uma fração fria. Da fração fria obtida, uma fração de 12,3 g/hora foi carregada a um reator de leito de fixado de aço inoxidável tendo um diâmetro interno de 15 mm e cheio com o catalisador contendo zeólito (8.56 g). Uma reação de conversão catalítica foi efetuada a uma temperatura de reação de 550°C e uma pressão manométrica de reação de 0,14 MPa. Os rendimentos de componentes individuais do gás craqueado de etano e do gás de craqueamento catalítico obtidos 18 horas após iniciação da reação são

mostrados em Tabela 2.

[Exemplo 3]

Para 2000 g de sol de sílica (teor de sílica: 15% em massa fabricado por Nalco Company), 40 g de ácido nítrico (um reagente contendo ácido nítrico (60% em massa) fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd.) foi adicionado para ajustar pH a 1,1 para a mistura, 100 g de nitrato de amônio (reagente de grau de especial fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd.) foi adicionado, e subsequentemente, zeólito ZSM-5 tipo NH₄ (300 g) tendo um razão de sílica/alumina de 42 foi adicionado para preparar uma pasta fluida de matéria-prima de catalisador. A pasta fluida de matéria-prima de catalisador obtida foi agitada a 25°C por 3 horas e secada por pulverização por um secador por pulverização para obter pó seco. As condições de secagem à seco para pasta fluida de matéria-prima de catalisador foram: um temperatura de fluxo de entrada secador de pulverizador: 220°C, temperatura de fluxo de saída: 130°C, e sistema de secagem por pulverização: sistema de disco rotatório. O pó seco obtido foi cozido em um forno de mufla a 700°C por 5 horas no ar para obter catalisador em pó.

O catalisador em pó obtido foi trocado ionicamente em uma solução de ácido nítrico aquosa diluída de 1N a 25°C por 1 hora, e em seguida lavado com água e secado no ar a 120°C por 5 horas para preparar um catalisador de troca iônica. O catalisador trocado ionicamente foi carregado em um reator de aço inoxidável tendo um diâmetro interno de 60 mm ϕ e tratado com vapor nas condições: uma temperatura de 650°C, 0,1 MPaG, taxa de fluxo de vapor de 12 g/hora e uma taxa de fluxo de nitrogênio de 22,4 NL/hora, por 24 horas para obter um catalisador contendo zeólito. A quantidade de ácido TPD de catalisador contendo zeólito deste modo obtido foi 17 μ mol/g-catalisador. Mais especificamente, a quantidade de ácido TPD em termos de massa de zeólito foi 34 μ mol/g-zeólito.

Uma reação de craqueamento térmico foi efetuada da mesma maneira como em Exemplo 1 exceto que a temperatura da saída do reator de craqueamento térmico foi configurada a 855°C. Subsequentemente, o gás craqueado de etano descarregado do reator de craqueamento térmico foi resfriado pelo resfriador para 415°C para obter uma fração fria. Da fração fria obtida (teor de água: 27,6% em massa), uma fração de 221 g/hora foi carregada para um reator de aço inoxidável de leito fluidizado tendo um diâmetro interno de 52,7 mm e cheio com o catalisador contendo zeólito (212 g). Uma reação de conversão catalítica foi efetuada em uma temperatura de reação de 550°C e uma pressão de reação de 0,14 MPaG. Em intervalos de 1 hora após iniciação da reação, o catalisador contendo zeólito (9,0 g) foi retirado do reator e cozido em um forno de mufla a 580°C por 2 horas no ar. Devido ao cozimento, um composto carbonáceo aderido ao catalisador contendo zeólito foi quase completamente (100%) removido. Até 4 horas após iniciação de reação, um catalisador contendo zeólito fresco (9,0 g) foi adicionado ao reator de leito fluidizado no lugar do catalisador contendo zeólito removido; no entanto, em e após 5 horas, o catalisador contendo zeólito cozido (9,0 g) foi retornado ao reator de leito fluidizado.

Rendimentos de componentes individuais do gás craqueado de etano e gás de craqueamento catalítico de estado normal são vistos na Tabela 3.

[Exemplo 4]

Gás de craqueamento catalítico foi obtido da mesma maneira como em Exemplo 3 exceto que a fração fria (221 g/hora) a ser carregada para o reator de leito fluidizado foi mudada para uma mistura de gás da fração fria (193 g/hora) e etileno 21 (g/hora) e a mistura de gás foi carregada para o reator de leito fluidizado a 373°C. Exemplo 4 corresponde ao caso onde 70% de etileno não reagido restando no gás de craqueamento catalítico foram reciclados.

Os rendimentos de componentes individuais da mistura de gás e o gás de craqueamento catalítico de estado normal são mostrados em Tabela 4.

[Exemplo 5]

O mesmo procedimento como em Exemplo 3 foi repetido até
5 iniciação da reação de conversão catalítica. O gás de craqueamento catalítico
obtido foi resfriado por uso de um trocador de calor (não mostrado) na saída do
reator de leito fluidizado para 10°C, e em seguida, alimentado à um separador
de gás/liquido (não mostrado). Após água foi separada, o gás de craqueamento
catalítico foi alimentado à uma torre de destilação (não mostrado) servindo
10 como um separador. Do fundo da torre, uma mistura de solução de uma fração
de C4 e uma fração de gasolina foi retirada e 50% da mistura de solução foi
reciclada para o reator de leito fluidizado. As condições de reação de conversão
catalítica foram: a quantidade de alimentação de fração fria estabilizada para o
reator de leito fluidizado: 190 g/hora, a quantidade de alimentação de C4/fração
15 de gasolina reciclada ao reator de leito fluidizado: 25 g/hora, a mistura de gás
dessas foi reaquecida antes de alimentada ao reator de leito fluidizado. A
temperatura da mistura de gás na entrada do reator de leito fluidizado foi
423°C.

Os rendimentos de componentes individuais da mistura de gás e o
20 gás de craqueamento catalítico de estado normal são mostrados em Tabela 4.

O rendimento total de C3 a C5 olefinas por etano a ser alimentado
ao reator de craqueamento térmico é 24.6% em massa em Exemplo 3 (via
simples), 31,8% em massa em Exemplo 4 (caso de reciclagem) e 26,2% em
massa Exemplo 5 (caso de reciclagem). Como um resultado, foi verificado que
25 o rendimento de olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono é aumentado por
reciclagem.

[Exemplo 6]

Zeólito ZSM-5 tipo H tendo uma razão de sílica/alumina de 280

foi amassado com sílica sol e submetido a moldagem por extrusão. O teor de zeólito no produto moldado obtido foi 50% em massa. O produto moldado obtido foi secado no ar a 120°C por 6 horas e cozido no ar a 700°C por 5 horas para obter um catalisador de coluna tendo um diâmetro de 2 mm e um comprimento de 3 a 5 mm. O catalisador de coluna obtido foi agitado em uma solução de ácido nítrico aquosa de 1N para efetuar troca iônica, e em seguida, lavado com água e secado no ar a 120°C por 5 horas para obter um catalisador contendo zeólito.

Uma reação de craqueamento térmico foi efetuada da mesma maneira como em Exemplo 1 exceto que a temperatura da saída do reator de craqueamento térmico foi configurada a 810°C. Subsequentemente, o gás craqueado de etano descarregado do reator de craqueamento térmico foi resfriado pelo resfriador até 372°C para obter uma fração fria.

A partir da fração fria obtida (teor de água: 27,7% em massa), uma fração de 46,7 g/hora foi carregada a um reator de leito de fixado de aço inoxidável tendo um diâmetro interno de 27 mm e carregado com o catalisador contendo zeólito (30,0 g). Uma reação de conversão catalítica foi iniciada em uma temperatura de reação de 500°C e uma pressão de reação de 0,14 MPaG.

Os rendimentos de componentes individuais do gás craqueado de etano e do gás de craqueamento catalítico obtidos após a reação foi continuamente efetuada por 24 horas são mostrados em Tabela 5. Note-se que esses rendimentos são representados por porcentagem por massa assumindo que o etano (excluindo etano reciclado) a ser alimentado ao reator de craqueamento térmico foi 100% em massa e a quantidade completa de fração fria após a reação de craqueamento térmico foi alimentado ao reator de leito fixo.

O teor de etano no gás de reação de catalisador 24 horas após iniciação da reação foi 53,1% em massa em uma base seca. A partir do gás de

craqueamento catalítico contendo olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono, etano foi separado, recuperado e pelo menos uma parte do etano foi reciclado ao reator de craqueamento térmico. Assim, quantidade de etano a ser de novo alimentada a um aparelho de produção de olefina foi reduzida com sucesso.

5 [Exemplo 7]

O catalisador contendo zeólito preparado em Exemplo 1 foi cheio em um reator de vidro de 0,95 litros tendo um diâmetro interno de 20 mmφ e tratado com vapor nas condições: uma temperatura de 650°C, pressão ambiente, uma taxa de fluxo de vapor de 31,8 g/hora, uma taxa de fluxo de nitrogênio de 2,76 NL/hora e uma taxa de fluxo de ar de 6,72 NL/hora, por 24 horas para obter um catalisador contendo zeólito de acordo com Exemplo 7. A quantidade de ácido TPD de catalisador contendo zeólito deste modo obtido foi 21 μmol/g-catalisador. Mais especificamente, a quantidade de ácido TPD em termos de massa de zeólito foi 42 μmol/g-zeólito.

15 A reação de craqueamento térmico foi efetuada da mesma maneira como em Exemplo 3. Subsequentemente, o gás craqueado de etano descarregado do reator de craqueamento térmico foi resfriado pelo resfriador até 80°C. Nessa vez, um condensado foi gerado. O condensado (fração pesado) foi separado e coletado por um separador de gás/liquido (não mostrado) provido no meio do tubo de saída do resfriador. Como um resultado, 15% em massa de fração pesada do gás craqueado de etano foi recuperado.

20 A partir do gás craqueado de etano, a fração pesada foi separada. A partir do gás frio restante (teor de água: 15,6% em massa), o gás frio (12,0 g/hora) foi reaquecido para 389°C por um aquecedor (não mostrado) e em seguida, carregado para um reator de leito de fixado de aço inoxidável tendo um diâmetro interno de 15 mm e cheio com o catalisador contendo zeólito (8,56 g). Uma reação de conversão catalítica foi efetuada em uma temperatura e reação de 550°C e uma pressão de reação de 0,12 MPaG. Os rendimentos de

componentes individuais do gás frio e o gás de craqueamento catalítico obtidos 13 horas após iniciação da reação são mostrados em Tabela 6. Note-se que esses rendimentos são representados por porcentagem por massa assumindo que o etano a ser alimentado ao reator de craqueamento térmico foi 100% em massa e a quantidade completa de gás frio foi alimentada ao reator de leito fixo.

[Tabela 1]

	Gás craqueado de etano	Gás de craqueamento catalítico
H ₂	4,2	4,2
CH ₄	6,6	7,3
C ₂ H ₄	51,2	16,7
C ₂ H ₆	30,1	32,3
C ₃ H ₆	1,7	12,2
C ₃ H ₈	0,2	4,4
C ₄ H ₈	0,2	6,1
C ₄ H ₁₀	0,4	3,6
Fração de gasolina	3,2	13,1
C ₅ H ₁₀	0,2	2,6
Hidrocarbonetos aromáticos	2,4	8,4
CO _x	0,1	0,1
Compostos acetileno	2,1	0,0
Compostos dieno		

[Tabela 2]

	Gás craqueado de etano	Gás de craqueamento catalítico
H ₂	4,2	4,7
CH ₄	6,6	8,6
C ₂ H ₄	51,2	16,2
C ₂ H ₆	30,1	35,0
C ₃ H ₆	1,7	13,7
C ₃ H ₈	0,2	1,7
C ₄ H ₈	0,2	7,2
C ₄ H ₁₀	0,4	1,4
Fração de gasolina	3,2	11,4

C ₅ H ₁₀	0,2	3,2
Hidrocarbonetos aromáticos	2,4	6,5
CO _x	0,1	0,1
Compostos acetileno Compostos dieno	2,1	0,0

[Tabela 3]

	Gás craqueado de etano	Gás de craqueamento catalítico
H ₂	4,4	4,8
CH ₄	7,9	8,3
C ₂ H ₄	52,5	17,9
C ₂ H ₆	26,1	27,7
C ₃ H ₆	1,7	14,1
C ₃ H ₈	0,2	4,1
C ₄ H ₈	0,2	7,5
C ₄ H ₁₀	0,3	3,0
Fração de gasolina	4,2	12,5
C ₅ H ₁₀	0,2	3,0
Hidrocarbonetos aromáticos	3,0	8,2
CO _x	0,1	0,1
Compostos acetileno Compostos dieno	2,4	0,0

[Tabela 4]

	Exemplo 4		Exemplo 5	
	Mistura de gás	Gás de craqueamento catalítico	Mistura de gás	Gás de craqueamento catalítico
H ₂	3,8	4,2	3,7	4,0
CH ₄	6,9	7,3	6,7	7,0
C ₂ H ₄	58,6	18,4	44,3	17,9
C ₂ H ₆	22,7	24,5	22,0	23,5
C ₃ H ₆	1,5	15,8	1,5	12,7
C ₃ H ₈	0,2	4,6	0,2	3,7
C ₄ H ₈	0,2	8,5	3,6	6,8

C ₄ H ₁₀	0,3	3,2	2,9	5,3
Fração de gasolina	3,6	13,3	13,0	18,9
C ₅ H ₁₀	0,2	3,4	1,9	2,7
Hidrocarbonetos aromáticos	2,6	8,4	9,7	14,4
CO _x	0,1	0,1	0,1	0,1
Compostos acetileno	2,1	0,0	2,0	0,0
Compostos dieno				

[Tabela 5]

	Gás craqueado de etano	Gás de craqueamento catalítico
H ₂	3,1	3,5
CH ₄	2,6	3,4
C ₂ H ₄	40,5	9,5
C ₂ H ₆	50,3	53,1
C ₃ H ₆	1,0	9,8
C ₃ H ₈	0,1	1,6
C ₄ H ₈	0,2	7,0
C ₄ H ₁₀	0,5	2,1
Fração de gasolina	0,7	10,0
C ₅ H ₁₀	0,2	3,4
Hidrocarbonetos aromáticos	0,5	3,5
CO _x	0,0	0,0
Compostos acetileno		
Compostos dieno	1,0	0,0

[Tabela 6]

	Gás frio	Gás de craqueamento catalítico
H ₂	4,4	5,0
CH ₄	7,9	10,2
C ₂ H ₄	52,8	16,5
C ₂ H ₆	26,3	27,8
C ₃ H ₆	1,7	15,8

C ₃ H ₈	0,2	2,7
C ₄ H ₈	0,2	8,3
C ₄ H ₁₀	0,3	2,3
Fração de gasolina	3,6	11,1
C ₅ H ₁₀	0,2	3,1
Hidrocarbonetos aromáticos	3,0	6,4
CO _x	0,1	0,1
Compostos acetileno	2,4	0,0
Compostos dieno		

O presente pedido é baseado em Pedido de Patente Japonesa No. 2008-237886 depositado em 17 de setembro de 2008 e cujo conteúdo é incorporado aqui por referência.

Aplicabilidade Industrial

5 É possível produzir olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono de modo simples e estável a partir de etano pelo processo para produzir olefina e o aparelho de produção da presente invenção. Além disso, a presente invenção é útil como um processo de produção industrial uma vez que uma variedade de matérias-primas pode ser usada para produzir olefina . Uma vez que olefina
10 tendo 3 ou mais átomos de carbono pode ser produzida de modo estável em um método simples a partir de etano, a presente invenção é extremamente vantajosa para ser colocada em uso industrial.

Explicações de letras ou números

15 1: REATOR DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO
 2: RESFRIADOR
 3: UNIDADE DE REAÇÃO CATALÍTICA
 4, 7, 8: SEPARADOR
 5: SEPARADOR DE GÁS/LÍQUIDO
 6: TANQUE DE RECUPERAÇÃO DE FRAÇÃO PESADA
20 11: TUBO PARA ALIMENTAR ETANO E VAPOR PARA O REATOR DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO

12: TUBO PARA ALIMENTAR GÁS CRAQUEADO DE ETANO PARA O RESFRIADOR

13: TUBO PARA ALIMENTAR FRAÇÃO FRIA OU GÁS FRIO A UNIDADE DE REAÇÃO CATALÍTICA

5 14: TUBO PARA ALIMENTAR GÁS DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO PARA O SEPARADOR

15: TUBO PARA RECUPERAR ETILENO DE SEPARADOR

16: TUBO PARA RECUPERAR PROPILENO DE SEPARADOR

10 17: TUBO PARA RECUPERAR FRAÇÃO DE C4 DE SEPARADOR

18: TUBO PARA RECUPERAR FRAÇÃO DE GASOLINA DE SEPARADOR

15 19: TUBO PARA RECUPERAR FRAÇÃO PESADA DE FRAÇÃO FRIA

20: TUBO PARA RECICLAR ETANO

21: TUBO PARA RECICLAR ETILENO

22: TUBO PARA RECICLAR FRAÇÃO DE C4

23: TUBO PARA RECICLAR FRAÇÃO DE GASOLINA

20 24: TUBO PARA RECUPERAR FRAÇÃO C5

25: TUBO PARA RECICLAR FRAÇÃO C5

26: TUBO PARA RECICLAR REFINADO

27: TUBO PARA RECUPERAR I-BUTENO

28: TUBO PARA RECUPERAR N-BUTENO

25 29: TUBO PARA RECUPERAR HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir olefina caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

obter uma fração fria por resfriamento de um gás craqueado de etano, que é obtido por craqueamento térmico de etano na presença de vapor, a 600°C ou menos; e

obter um gás de craqueamento catalítico contendo olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono contatando referida fração fria com um catalisador contendo um zeólito de diâmetro de poro médio, de tal modo que a taxa de conversão de etileno contido na fração fria seja de 45% em massa a 85% em massa.

2. Processo para produzir olefina caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

obter uma fração fria por resfriamento de um gás craqueado de etano, que é obtido por craqueamento térmico de etano na presença de vapor, a 600°C ou menos;

separar referida fração fria em uma fração pesada em estado líquido e um gás frio; e

obter um gás de craqueamento catalítico contendo olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono contatando referido gás frio com um catalisador contendo um zeólito de diâmetro de poro médio, de tal modo que a taxa de conversão de etileno contido na fração fria seja de 45% em massa a 85% em massa.

3. Processo de acordo com reivindicação 2, caracterizado pelo fato de ainda compreender a etapa de separar e recuperar um todo ou parte de hidrocarbonetos aromáticos a partir de referida fração pesada.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que referida fração fria ou referido gás frio é

contatada com referido catalisador em um reator de leito fluidizado em referida etapa de obter o gás de craqueamento catalítico; e

ainda compreendendo as etapas de:

remover continuamente ou intermitentemente uma parte de
5 referido catalisador passado através de referida etapa de obter o gás de
craqueamento catalítico a partir de referido reator de leito fluidizado, e contatar
referido catalisador com um gás contendo oxigênio para queimar pelo menos
uma parte de compostos carbonáceos aderidos ao referido catalisador; e

alimentar referido catalisador passado através de referida etapa de
10 queima novamente para referido reator de leito fluidizado.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4,
caracterizado pelo fato de que referido gás craqueado de etano é resfriado a 300
a 600°C em referida etapa de obter a fração fria.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5,
15 caracterizado pelo fato de ainda compreender as etapas de:

separar etano a partir de referido gás de craqueamento catalítico; e
reciclar pelo menos uma parte de referido etano como matéria-
prima para o craqueamento térmico de etano.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6,
20 caracterizado pelo fato de que pelo menos um selecionado dentre o grupo
consistindo em propileno, uma fração de C4 e uma fração de gasolina é gerado
a partir do etileno contido em referido gás craqueado de etano em referida etapa
de obter o gás de craqueamento catalítico.

8. Processo de acordo com reivindicação 7, caracterizado pelo fato
25 de que uma parte de referido pelo menos um e/ou pelo menos uma parte de
etileno não reagido passado através de referida etapa de obter o gás de
craqueamento catalítico é reciclado como matéria-prima a ser submetida à
referida etapa de obter o gás de craqueamento catalítico.

9. Processo de acordo com reivindicação 7 ou 8, caracterizado pelo fato de ainda compreender a etapa de separar e recuperar i-butenos e/ou n-butenos a partir de referida fração de C4.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 9, caracterizado pelo fato de ainda compreender a etapa de separar e recuperar um todo ou parte de hidrocarbonetos aromáticos a partir de referida fração de gasolina.

11. Aparelho para produzir olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono a partir de etano, caracterizado pelo fato de compreender
um resfriador conectado a um primeiro reator para obter gás craqueado de etano termicamente craqueando etano na presença de vapor, para obter uma fração fria recebendo e resfriando referido gás craqueado de etano descarregado de referido primeiro reator; e

um segundo reator conectado ao referido resfriador e cheio com um catalisador contendo um zeólito de diâmetro de poro médio, para receber referida fração fria descarregada de referido resfriador e contatando referida fração fria com referido catalisador, de tal modo que a taxa de conversão de etileno contido na fração fria seja de 45% em massa a 85% em massa.

12. Aparelho para produzir olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono a partir de etano, caracterizado pelo fato de compreender

um resfriador conectado a um primeiro reator para obter gás craqueado de etano termicamente craqueando etano na presença de vapor, para obter uma fração fria recebendo e resfriando referido gás craqueado de etano descarregado de referido primeiro reator;

um separador de gás/líquido conectado ao referido resfriador, para separar referida fração fria descarregada de referido resfriador em uma fração pesada em estado líquido e um gás frio; e

um segundo reator conectado ao referido separador de gás/líquido

e cheio com um catalisador contendo um zeólito de diâmetro de poro médio, para receber referido gás frio descarregado de referido separador de gás/liquido e contatando referido gás frio com referido catalisador, de tal modo que a taxa de conversão de etileno contido na fração fria seja de 45% em massa a 85% em massa.

5

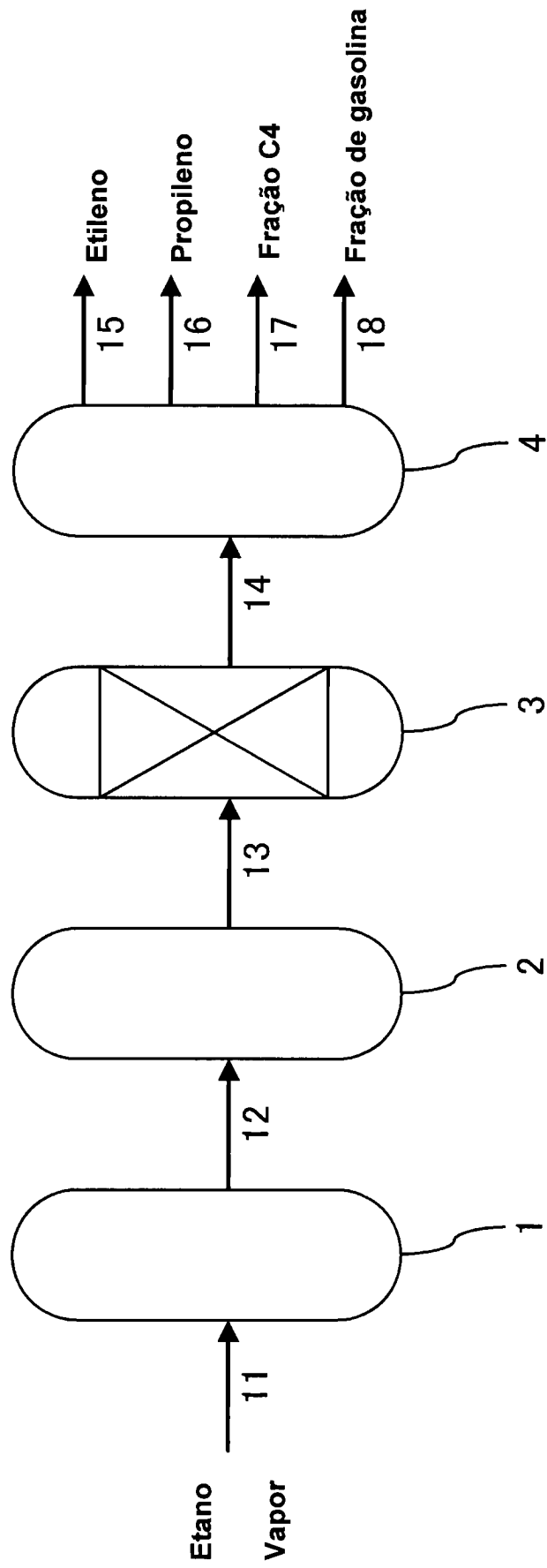


FIG. 1

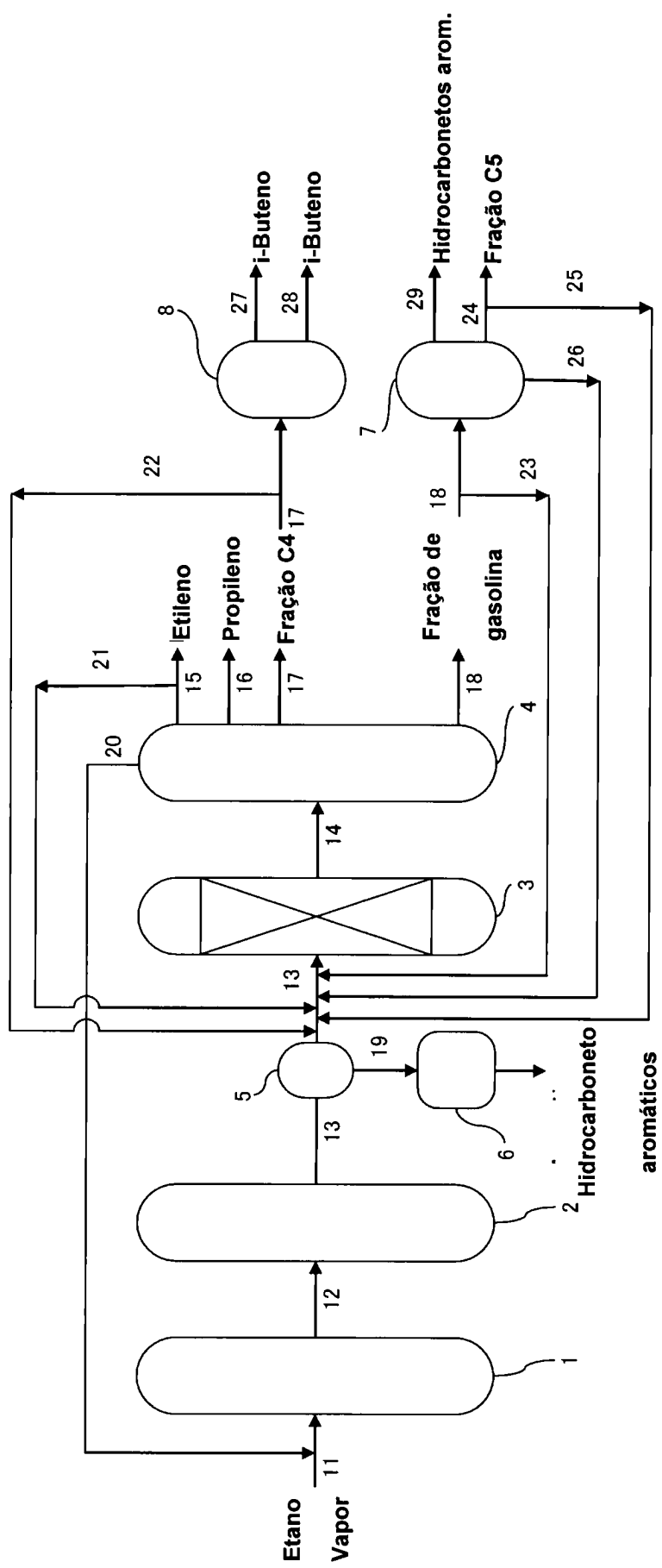


FIG. 2

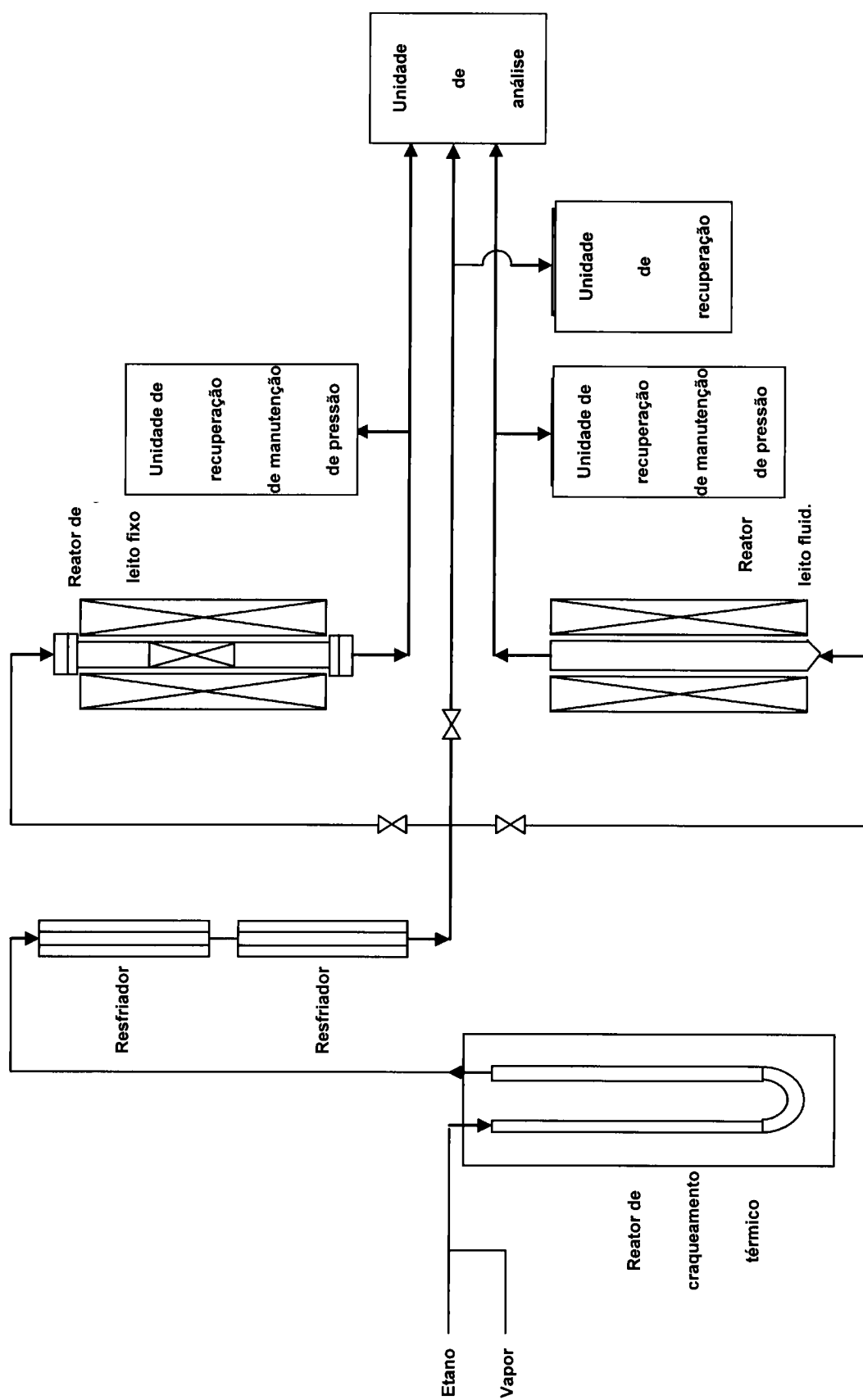


FIG. 3