



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

(21) **PI0611208-0 A2**

(22) Data de Depósito: 28/04/2006
(43) Data da Publicação: 24/08/2010
(RPI 2068)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 5/48
C07C 11/04
C07C 51/215
C07C 53/08

(54) Título: **PROCESSO PARA PREPARAR ETILENO A PARTIR DE ALIMENTAÇÃO GASOSA QUE COMPREENDE ETANO E OXIGÊNIO E PROCESSO PARA OXIDAR ETANO PARA PRODUZIR ETILENO E ÁCIDO ACÉTICO**

(57) Resumo: É descrito um processo para preparar seletivamente etileno por oxidação de etano na presença de oxigênio utilizando um catalisador que possui a fórmula $Mo_aV_vTa_xTe_y$. De preferência a é 1,0, v está entre aproximadamente 0,01 e aproximadamente 1,0, x está entre aproximadamente 0,01 e aproximadamente 1,0, e y está aproximadamente entre 0,01 e aproximadamente 1,0.

(30) Prioridade Unionista: 01/06/2005 US 60/686.099

(73) Titular(es): CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION

(72) Inventor(es): DEBRA A. RYAN

(74) Procurador(es): ORLANDO DE SOUZA

(86) Pedido Internacional: PCT US2006016458 de 28/04/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/130288 de 07/12/2006

PROCESSO PARA PREPARAR ETILENO A PARTIR DE ALIMENTAÇÃO
GASOSA QUE COMPREENDE ETANO E OXIGÊNIO E PROCESSO PARA
OXIDAR ETANO PARA PRODUZIR ETILENO E ÁCIDO ACÉTICO

Campo da Invenção

5 A invenção refere-se à produção de etileno. Especificamente, é descrito um método para oxidar seletivamente etano a etileno utilizando um catalisador de óxido misto que contém vanádio e tungstênio ou molibdênio.

Fundamentos da Invenção

10 A desidrogenação oxidativa de etano a etileno na fase de gás em temperaturas acima de 500°C foi discutida, por exemplo, nas Patentes U.S. Nos. 4.250.346, 4.524.236, e 4.568.790.

A Patente U.S. No. 4.250.346 descreve a utilização de
15 uma composição catalisadora que contém os elementos molibdênio, X e Y na razão a:b:c para oxidação de etano a etileno, em que X é Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V e/ou W, e Y é Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl e/ou U, e a é 1, b é entre 0,05 e 1, e c é entre 0 e 2. O valor total
20 de c para Co, Ni e/ou Fe deve ser inferior a 0,5. A reação é realizada na fase de gás em temperatura abaixo de aproximadamente 550°C. A eficiência da conversão em etileno varia entre 50 e 94%, dependendo da conversão de etano. Os catalisadores descritos podem ser utilizados da mesma forma
25 para a oxidação de etano em ácido acético, a eficiência da conversão em ácido acético sendo de aproximadamente 18%, com uma conversão de etano de 7,5%. As pressões de reação são muito baixas, normalmente 0,1013 MPa, o que restringe a produtividade e a viabilidade comercial.

30 A Patente U.S. No. 4.568.790 descreve um processo para

oxidação de etano a etileno que utiliza um catalisador de óxido que contém Mo, V, Nb, e Sb. A reação é de preferência realizada entre aproximadamente 200°C e aproximadamente 450°C. A seletividade calculada para etileno em conversão de 50% de etano varia entre 63 e 76%. Novamente, pressões de reação baixas limitam a utilidade.

A Patente U.S. No. 4.524.236 descreve um processo para oxidar etano a etileno que utiliza um catalisador de óxido que contém Mo, V, Nb, e Sb e pelo menos um metal do grupo que consiste em Li, Sc, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, Y, Ta, Cr, Fe, Co, Ni, Ce, La, Zn, Cd, Hg, Al, Tl, Pb, As, Bi, Te, U, e W. A reação é de preferência realizada entre 200°C e aproximadamente 400°C. A seletividade para etileno em conversão de 51% de etano é tão alta quanto 80% para uma das composições discutidas na patente '236, porém a produtividade é baixa.

As especificações acima mencionadas são principalmente relacionadas à preparação de etileno. A utilização de catalisadores de óxido de metal misturado para converter etano em ácido acético é também conhecida. Por exemplo, a Patente U.S. No. 5.162.578 descreve um processo para a preparação seletiva de ácido acético proveniente de etano, etileno ou misturas dos mesmos com oxigênio na presença de uma mistura catalisadora que compreende pelo menos: (A) um catalisador calcinado da fórmula Mo_xV_y ou $Mo_xV_yZ_z$, na qual Z pode ser um ou mais dos metais Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ce, Al, Tl, Ti, Zr, Hf, Pb, Nb, Ta, As, Sb, Bi, Cr, W, U, Te, Fe, Co e Ni, e x é entre 0,5 e 0,9, y é entre 0,1 e 0,4, e z é entre 0,001 e 1, e (B) um catalisador de hidratação de etileno e/ou catalisador de

oxidação de etileno. O segundo componente catalisador B é, especificamente, um catalisador de crivo molecular ou um catalisador de oxidação que contém paládio. A mistura catalisadora foi utilizada para produzir ácido acético e etileno a partir de uma mistura de gás de alimentação que consiste em etano, oxigênio, nitrogênio e vapor. A seletividade acética foi de 34% e a seletividade de etileno foi de 62% com uma conversão de etano de 4%. As taxas de conversão elevadas de etano foram apenas alcançadas com a mistura catalisadora descrita, porém não em um único catalisador que compreende os componentes A e B.

Um processo adicional para a preparação de um produto que compreende etileno e/ou ácido acético é descrito na Patente Européia No. EP 0 407 091 B1. De acordo com este processo, etano e/ou etileno e um gás que contém oxigênio molecular são colocados em contato em temperatura elevada com uma composição catalisadora de óxido de metal misturado da fórmula geral $A_aX_bY_c$ na qual A é $Mo_dRe_eW_f$; X é Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V e/ou W; Y é Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl e/ou U; a é 1; b e c são independentemente entre 0 e 2; $d+e+f=a$, e e não é zero. A seletividade para ácido acético ou etileno poderia ser ajustada ao ajustar a razão de Mo para Re. A seletividade máxima obtida para ácido acético foi de 78% a 14,3% de conversão de etano. A seletividade mais elevada para etileno foi de 70% em conversão de etano de 15%.

É, por conseguinte, um objetivo da invenção é fornecer um processo que permita ao etano e/ou ao etileno ser oxidado em etileno de uma maneira simples e determinada e em seletividade e rendimento espaço-tempo elevados sob

condições de reação que sejam tão brandas quanto possível.

Sumário da Invenção

Surpreendentemente verificou-se que é possível oxidar etano a etileno sob condições relativamente brandas de uma
5 maneira simples em seletividade elevada e rendimentos espaço-tempo excelentes ao utilizar um catalisador que possua a fórmula $Mo_aV_vTa_xTe_y$. De preferência a é 1,0; v é entre aproximadamente 0,01 e aproximadamente 1,0, mais preferivelmente entre aproximadamente 0,1 e aproximadamente
10 0,5; x é entre aproximadamente 0,01 e aproximadamente 1,0, mais preferivelmente entre aproximadamente 0,05 e aproximadamente 0,2; e y é entre aproximadamente 0,01 e aproximadamente 1,0, mais preferivelmente entre aproximadamente 0,1 e aproximadamente 0,5.

15 Um aspecto adicional da invenção propicia um catalisador especificamente adequado para oxidar etano para produzir etileno. De acordo com a modalidade especificamente preferida, o catalisador possui a fórmula $Mo_{1,0}V_{0,3}Ta_{0,1}Te_{0,3}O_z$, em que z depende do estado de oxidação
20 dos metais e é o número que torna o catalisador eletronicamente neutro.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção propicia um processo para preparar seletivamente etileno proveniente de uma alimentação gasosa
25 que compreende etano e oxigênio, ao colocar a alimentação gasosa em contato com o catalisador que possui a fórmula $Mo_aV_vTa_xTe_y$. De preferência a é 1,0; v é entre aproximadamente 0,01 e aproximadamente 1,0, mais preferivelmente entre aproximadamente 0,1 e aproximadamente
30 0,5; x é entre aproximadamente 0,01 e aproximadamente 1,0,

mais preferivelmente entre aproximadamente 0,05 e aproximadamente 0,2; e y é entre aproximadamente 0,01 e aproximadamente 1,0, mais preferivelmente entre aproximadamente 0,1 e aproximadamente 0,5. Conforme
5 utilizado aqui, o catalisador é mencionado para utilizar a fórmula $Mo_aV_vTa_xTe_y$. Aquele versado na técnica observará que o catalisador é na verdade um óxido misturado que possui a fórmula $Mo_aV_vTa_xTe_yO_z$. A quantidade de oxigênio, z, é determinada pelos estados de oxidação de A, V, Ta, e Te e
10 não pode ser genericamente especificado.

De acordo com uma modalidade preferida, o catalisador possui a fórmula $Mo_aV_vTa_xTe_yO_z$, em que a, v, x, e y possuem as faixas especificadas acima. Um catalisador especificamente preferido possui a fórmula
15 $Mo_{1,0}V_{0,3}Ta_{0,1}Te_{0,3}O_z$.

O catalisador da invenção pode ser preparado conforme descrito na Patente U.S. No. 6.653.253, por Lin, cujos conteúdos totais são incorporados aqui mediante referência. Resumidamente, compostos de metal que são as fontes dos
20 metais no catalisador são combinados em pelo menos um solvente em quantidades apropriadas para formar uma solução. Normalmente, os compostos de metal contêm elementos A, V, X, Y, e pelo menos um dos compostos de metal contém O. Por exemplo, um composto de acordo com
25 $A_aV_vX_xY_yO$ em que A é Mo, X é Ta, e Y é Te, pode ser preparado ao combinar-se uma solução aquosa de oxalato de tântalo com uma solução ou suspensão aquosa de heptamolibdato de amônio, metavanadato de amônio e ácido telúrico, em que as concentrações dos compostos de metal
30 são tais que a razão atômica dos elementos de metal

respectivos estejam nas proporções prescritas pela estequiometria do catalisador alvo.

Adicionalmente, uma ampla faixa de materiais que inclui óxidos, nitratos, haletos ou oxi-haletos, alcóxidos, acetilacetonatos, e compostos organometálicos pode ser utilizada. Por exemplo, heptamolibdato de amônio pode ser utilizado como a fonte de molibdênio no catalisador. Contudo, compostos tais como MoO_3 , MoO_2 , MoCl_5 , MoOCl_4 , $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, acetilacetonato de molibdênio, ácido fosfomolibdico e ácido silicomolibdico podem ser utilizados ao invés de heptamolibdato de amônio. De forma similar, metavanadato de amônio pode ser utilizado como a fonte de vanádio no catalisador. Contudo, compostos tais como V_2O_5 , V_2O_3 , VOCl_3 , VCl_4 , $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, acetilacetonato de vanádio e acetilacetonato de vanadila podem ser também utilizados ao invés de metavanadato de amônio. A fonte de telúrio pode incluir ácido telúrico, TeCl_4 , $\text{Te}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, $\text{Te}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ e TeO_2 . A fonte de tântalo pode incluir oxalato de tântalo de amônio, Ta_2O_5 , TaCl_5 , ácido tantálico ou $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ bem como o oxalato de tântalo mais convencional.

Solventes adequados incluem água, álcoois (incluindo metanol, etanol, propanol, e dióis, etc., porém sem se limitar aos mesmos), bem como outros solventes polares conhecidos na técnica. Normalmente, água é preferida. A água é qualquer água adequada para utilização em síntese química incluindo, sem limitação, água destilada e água deionizada. A quantidade de água presente é aquela quantidade suficiente para manter os elementos substancialmente em solução tempo suficiente para evitar ou minimizar segregação de composição e/ou de fase durante as

etapas de preparação. Uma vez que a solução aquosa seja formada, a água é removida por uma combinação de quaisquer métodos adequados conhecidos na técnica para formar um precursor catalisador. Tais métodos incluem, sem limitação, 5 secagem a vácuo, secagem por congelamento, secagem por pulverização, evaporação rotativa, e secagem a ar. A evaporação rotativa ou secagem a ar são normalmente preferidas.

Uma vez obtido, o precursor catalisador é calcinado 10 sob uma atmosfera inerte. A atmosfera inerte pode ser qualquer material que seja substancialmente inerte ao, isto é, que não reaja ou interaja com o precursor catalisador. Exemplos adequados incluem, sem limitação, nitrogênio, argônio, xenônio, hélio ou misturas dos mesmos. De 15 preferência, a atmosfera inerte é argônio ou nitrogênio, mais preferivelmente argônio. A atmosfera inerte pode ou não circular sobre a superfície do precursor catalisador. Normalmente, se o nitrogênio é utilizado, é utilizada circulação. Se a atmosfera inerte for argônio, então 20 normalmente não é utilizada circulação. Quando a atmosfera inerte não circular sobre a superfície do precursor catalisador, a taxa de circulação pode variar dentro de uma ampla faixa, por exemplo, a uma velocidade espacial entre 1 e 500 hr^{-1} . A calcinação é normalmente feita em uma 25 temperatura entre 350°C e 850°C, de preferência entre 400°C e 700°C, mais preferivelmente entre 500°C e 640°C. A calcinação é realizada por tempo suficiente para formar o catalisador. Em uma modalidade, a calcinação é realizada entre 0,5 e 30 horas, de preferência entre 1 e 25 horas e 30 mais preferivelmente entre 1 e 15 horas.

O catalisador da invenção pode ser utilizado como um catalisador sólido isolado ou pode ser utilizado com um suporte adequado. Materiais de suporte convencionais são adequados, por exemplo, dióxido de silício poroso, dióxido de silício inflamado, diatomito, sílica gel, óxido de alumínio poroso e não-poroso, dióxido de titânio, dióxido de zircônio, dióxido de tório, óxido de lantânio, óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de bário, óxido de estanho, dióxido de cério, óxido de zinco, óxido de boro, nitreto de boro, carboneto de boro, fosfato de boro, fosfato de zircônio, silicato de alumínio, nitreto de silício ou carboneto de silício, porém também vidro, fibra de carbono, carbono ativado, óxido de metal ou redes de metal ou monólitos correspondentes.

Os materiais de suporte devem ser escolhidos com base na otimização tanto da área superficial como do tamanho de poro para a oxidação específica de interesse. O catalisador pode ser empregado após a modelagem com um elemento de suporte moldado de forma regular ou irregular, porém, também na forma de pó como um catalisador de oxidação heterogênea.

De forma alternativa, o catalisador da invenção pode ser encapsulado em um material. Materiais adequados para encapsulamento incluem SiO_2 , P_2O_5 , MgO , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , e Al_2O_3 . Métodos de encapsulamento de materiais em óxidos são conhecidos na técnica. Um método adequado de materiais de encapsulamento em óxidos é descrito na Patente U.S. No. 4.677.084 e em referências citadas na mesma, cujos conteúdos totais são incorporados aqui mediante referências.

A oxidação de etano pode ser realizada em um leito fluidizado ou em um reator de leito fixa. Para utilização em um leito fluidizado, o catalisador é normalmente granulado para um tamanho de partícula na faixa entre 10 e 5 200 μm ou preparado por secagem por pulverização.

O estoque de alimentação gasoso, e qualquer gás reciclado combinado com o referido gás de estoque de alimentação, contém principalmente etano, porém pode conter alguma quantidade de etileno, e é alimentado para o reator 10 como um gás puro ou em uma mistura com um ou outros gases. Exemplos adequados de tais gases adicionais ou portadores são nitrogênio, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, ar e/ou vapor. O gás que contém oxigênio molecular pode ser ar ou um gás que possua uma concentração de 15 oxigênio molecular mais alta ou mais baixa do que o ar, por exemplo, oxigênio puro.

A reação é normalmente realizada entre aproximadamente 200 e aproximadamente 500°C, de preferência entre aproximadamente 200 e aproximadamente 400°C. A pressão pode 20 ser atmosférica ou sub-atmosférica, por exemplo, entre aproximadamente 0,1 e aproximadamente 5 MPa, de preferência entre aproximadamente 0,1 e aproximadamente 3 MPa.

A reação pode ser realizada em um leito fixo ou reator de leito fluidizado. Pode ser misturado etano com um gás 25 inerte tal como nitrogênio ou vapor antes que oxigênio ou o gás que contém oxigênio molecular seja alimentado no mesmo. Os gases misturados podem ser pré-aquecidos para a temperatura de reação em uma zona de pré-aquecimento antes da mistura de gás ser colocada em contato com o 30 catalisador. Ácido acético pode ser removido do gás

deixando o reator por condensação. Os outros gases podem ser devolvidos à entrada do reator, onde o oxigênio ou o gás que contém oxigênio molecular, e o etano são medidos no mesmo.

5 De acordo com uma modalidade preferida, a alimentação de etano é purificada e destilada para propiciar etano purificado como uma corrente superior e propano e outros gases mais pesados como uma corrente inferior. O etano é fornecido a um reator de oxidação, que é um reator de leito
10 fluidizado que utiliza o catalisador descrito acima. De acordo com uma modalidade especificamente preferida, o catalisador possui a fórmula $Mo_aV_vTa_xTe_yO_z$, em que a, v, x, y, e z são conforme definido acima. De acordo com uma modalidade especificamente preferida, o catalisador possui
15 a fórmula $Mo_{1,0}V_{0,3}Ta_{0,1}Te_{0,3}O_z$. O oxigênio também é fornecido ao reator.

A reação de oxidação produz uma mistura de gases que inclui etileno, ácido acético, água, CO_x (CO e CO_2), etano não-tratado, e sub-produtos pesados sortidos. O gás de
20 produto efluente do reator é de preferência filtrado para remover pequenas partículas de catalisador e é em seguida encaminhado para um adstringente de gás reciclado, que produz uma corrente superior que contém etileno, etano, e CO_x . A corrente superior proveniente do adstringente de gás reciclado é encaminhada para um conversor de CO de leito
25 fixa seguido por uma etapa de processamento que remove o CO_x da corrente superior. A corrente é em seguida encaminhada para uma torre de purificação de etileno que propicia etileno de produto como uma corrente superior e
30 etano como uma corrente inferior, que é reciclada para o

reator de oxidação.

A corrente inferior do adstringente de gás reciclado, que contém ácido acético, água, e subprodutos finais pesados, pode ser purificada como conhecido na técnica para propiciar ácido acético purificado. Por exemplo, a corrente inferior pode ser encaminhada para uma coluna de secagem para remover água seguida por uma coluna de extremidades pesadas para remover ácido propiônico e outros componentes pesados.

10 Aquele versado na técnica observará que as torres, adstringentes e encaminhamento mencionados nos parágrafos anteriores se associarão a diversos permutadores de calor, bombas, e conectores e operarão parâmetros que são determinados pela mistura específica de gases envolvidos.

15 Está dentro da capacidade daquele versado na técnica determinar as configurações adequadas e parâmetros, determinada a descrição acima.

Um aspecto adicional da invenção é um catalisador que é especificamente adequado para a oxidação de etano para produzir etileno e ácido acético com uma seletividade elevada para etileno. De preferência, a seletividade para etileno é de aproximadamente 80%, mais preferivelmente entre aproximadamente 70% e aproximadamente 80%. De acordo com uma modalidade preferida, o catalisador possui a fórmula $Mo_aV_vTa_xTe_yO_z$, em que a, v, x, y, e z são conforme definido acima. De acordo com uma modalidade especificamente preferida, o catalisador possui a fórmula $Mo_{1,0}V_{0,33}Ta_{0,12}Te_{0,28}O_z$.

Os exemplos que se seguem são incluídos para demonstrar modalidades preferidas da invenção. Deve ser

30

observado por aqueles versados na técnica que as técnicas descritas aqui nos exemplos que se seguem representam técnicas descobertas pelos inventores para funcionarem bem na prática da invenção, e sendo assim podem ser
5 consideradas para constituir modos preferidos para sua prática. Contudo, aqueles versados na técnica deveriam observar, à luz da presente invenção, que muitas alterações podem ser feitas nas modalidades específicas que são descritas e ainda obtêm um resultado igual ou similar sem
10 se afastar do âmbito da invenção.

Exemplo

Exemplo 1:

Um catalisador que possui a fórmula $Mo_{1,0}V_{0,33}Ta_{0,12}Te_{0,28}O_z$ é preparado conforme se segue: 25,0 g
15 de tetra-hidrato de heptamolibdato de amônio (Aldrich Chemical Company), 5,47 g de metavanadato de amônio (Aldrich Chemical Company) e 9,10 g de ácido telúrico (Aldrich Chemical Company) são dissolvidos em 400 mL de água por aquecimento a 80°C. Após resfriamento a
20 temperatura ambiente, 28,0 mL de uma solução aquosa de oxalato de tântalo (0,5 M Ta, 1,5 M oxalato) são adicionados. A água é removida através de um evaporador rotatório com banho de água morna a 50°C para obter o sólido precursor de catalisador. O sólido é seco a 120°C
25 antes da calcinação.

O sólido precursor de catalisador é calcinado sob uma atmosfera de oxigênio em um cadinho coberto pré-depurado com nitrogênio a 600°C por 2 horas. O forno é posicionado em 10°C/min para 0°C e mantido por 2 horas, e em seguida
30 re-posicionado para 600°C a 10°C/min., e mantido em 600°C

por 2 horas. O catalisador obtido desse modo é triturado em um pó fino e pressionado em um molde e em seguida partido e peneirado em partículas de 600-710 microns.

Aproximadamente 3 mL do catalisador foram misturados com aproximadamente 7 mL de partículas de quartzo e carregados na metade inferior de um reator de tubo de aço inoxidável com um diâmetro interno de 7,7 mm. O quartzo é cortado em camadas sobre a parte superior do leito catalisadora tanto para preencher o reator quanto para pré-aquecer as alimentações gasosas antes de entrar no leito catalisador. O reator é aquecido e resfriado por utilização de óleo medido por termostato em uma jaqueta externa. A água é vaporizada em um vaporizador e misturada com volumes desejados de gases de etano, oxigênio, e nitrogênio antes de ser fornecida ao reator através de controladores de fluxo de massa. A pressão de reação é mantida no volume desejado por um regulador de pressão posterior situado no gás de ventilação de reator. A temperatura no leito catalisador é medida por um termopar móvel inserido em um termo-poço no centro do leito catalisador. A temperatura é aumentada na jaqueta de óleo até que a conversão de oxigênio desejada seja alcançada. O gás de alimentação de reação e o gás de produto são analisados on-line através de cromatografia gasosa.

O tempo de contato é definido como:

$$t(\text{seg}) = \frac{\text{volume do catalisador (mL)}}{\text{uma taxa de volume de fluxo do gás de alimentação através do reator em condições de reação (mL/s)}}.$$

GHSV = a velocidade espacial horária de gás, é a recíproca do tempo de contato, t , corrigida para STP (0°C,

0,1013 MPa).

A concentração de etano na alimentação foi variada entre 37 e 67% em moles, a concentração na alimentação foi variada entre 7,6 e 15,3% em moles, e a água foi variada entre 4 e 9%, com o balanço sendo feito com nitrogênio, conforme mostrado na Tabela 1. Uma seletividade muito elevada de etileno entre 74 e 80% é alcançada sobre uma faixa de tempos de contato, conforme mostrado na Tabela 2. Adicionalmente, a seletividade para CO₂ e CO é muito baixa, a soma nunca sendo maior que 8% dentro da faixa de condições testadas. A produtividade medida pelo STY em etileno é da mesma forma muito elevada com valores tão altos quanto 460 kg de etileno por m³ por hora.

Tabela 1: Condições de Reação

Condições de reação										
Amostra	Etano (%)	Etileno (%)	Oxigênio (%)	Nitrogênio (%)	Água (%)	P (MPa)	T (s)	GHSV (h ⁻¹)	T, Centro	T, Concha
1	39	0	8,1	43	5	1,517	10,2	2561	328	na
2	38	0	7,5	40	11	1,517	9,5	2732	318	na
3	37	0	8,4	49	9	1,489	9,7	2743	309	308
4	39	0	8,6	50	7	1,503	9,7	2746	309	308
5	38	0	8,7	53	3	1,496	9,6	2743	314	315
6	46	0	14,9	54	7	1,489	9,4	2738	323	320
7	38	0	15,3	41	5	1,482	9,3	2732	332	327
8	38	0	12,6	44	5	1,482	9,5	2742	320	319
9	40	0	14,4	41	4	1,482	14,4	1808	318	315
10	54	0	7,6	33	5	1,496	9,8	2740	305	303
11	66	0	7,8	19	5	1,496	10,0	2739	295	303
12	66	0	12,0	14	5	1,489	9,6	2737	315	312

13	65	0	15,1	11	5	1,482	9,4	2737	322	317
14	67	0	7,7	17	5	1,489	15,1	1814	290	291
15	67	0	12	13,6	4	1,489	14,8	1814	303	301
16	67	15	15	10,9	4	1,482	14,6	1813	310	307
17	66	14	14	15,5	0	1,489	14,4	1826	312	na

Tabela 2: Desempenho do Catalisador

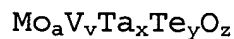
Amostra	Etano Conv. (%)	O ₂ Conv. (%)	Etileno Sel (%)	CO ₂ Sel (%)	CO Sel (%)	STY, etileno
1	24	91	79	1	3	258
2	23	95	75	1	3	241
3	24	93	77	1	3	252
4	24	93	76	1	3	247
5	25	94	80	1	3	276
6	32	86	79	2	3	344
7	42	94	76	3	5	436
8	32	93	77	2	4	354
9	39	96	74	2	5	261
10	16	88	77	1	2	236
11	14	95	78	1	2	265
12	21	97	76	1	3	382
13	26	97	75	2	4	460
14	13	92	77	1	2	160
15	19	98	74	1	3	230
16	24	98	73	2	4	274
17	24	97	77	2	4	298

Estes resultados são um aperfeiçoamento significativo comparado à técnica anterior. Por exemplo, o catalisador $\text{Mo}_{2,5}\text{V}_1\text{Nb}_{0,32}\text{Te}_{1,69}\text{E-05}$ descrito no Exemplo 10 da Patente U.S.

No. 6013957 produziu apenas uma seletividade de 28,4% para etileno, e, embora as seletividades para CO₂ e CO não tivessem sido relatadas, presume-se que os produtos não relatados são na verdade CO_x, então esta ineficiência poderia ser tão elevada quanto 34,4%. Da mesma forma, o Exemplo B da WO 2004/108277 relatou apenas 5% de seletividade de etileno para o catalisador MO₁V_{0,529}Nb_{0,124}Ti_{0,331}, com 35% de seletividade para CO_x. Assim, o presente catalisador oferece seletividade elevada para etileno com perda muito menor para os produtos de oxidação profunda, CO_x.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar etileno a partir de alimentação gasosa que compreende etano e oxigênio caracterizado pelo fato de compreender o contato da
5 alimentação gasosa com um catalisador em um reator para produzir um efluente que compreende etileno, o catalisador possuindo a fórmula



em que, a é 1,0, v é aproximadamente 1,0, x está entre
10 aproximadamente 0,01 e aproximadamente 1,0, e y está entre aproximadamente 0,01 e aproximadamente 1,0, e z é o número de átomos de oxigênio necessário para produzir o catalisador eletronicamente neutro.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da alimentação gasosa compreender
15 ainda etileno.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a ser 1,0, v ser entre
20 aproximadamente 0,1 e aproximadamente 0,5, x ser entre aproximadamente 0,05 e aproximadamente 0,2, e y ser entre aproximadamente 0,1 e aproximadamente 0,5.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de A ser Mo.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de X ser Ta.
25

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de Y ser Te.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do catalisador possuir a fórmula
30 $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,3}\text{Ta}_{0,1}\text{Te}_{0,3}\text{O}_z$.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do reator ser um reator de leito fixa que contém o catalisador.

5 9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do reator ser um reator de leito fluidizado que contém o catalisador.

10 10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da alimentação gasosa entrar em contato com o catalisador a uma temperatura entre aproximadamente 200°C e aproximadamente 500°C.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato da alimentação gasosa entrar em contato com o catalisador a uma temperatura entre aproximadamente 200°C e aproximadamente 400°C.

15 12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do catalisador ser sustentado em um suporte selecionado dentre o grupo que consiste em dióxido de silício poroso, dióxido de silício inflamado, diatomito, sílica gel, óxido de alumínio poroso e não-poroso, dióxido de titânio, dióxido de zircônio, dióxido de tório, óxido de lantânio, óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de bário, óxido de estanho, dióxido de cério, óxido de zinco, óxido de boro, nitreto de boro, carboneto de boro, fosfato de boro, fosfato de zircônio, silicato de alumínio, nitreto
20 de silício ou carboneto de silício, e vidro, carbono, fibra de carbono, carbono ativado, óxido de metal ou redes de metal ou monólitos correspondentes.

30 13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do catalisador não ser sustentado em um suporte.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do catalisador ser encapsulado em um material.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato do material ser selecionado dentre o grupo que consiste em SiO_2 , P_2O_5 , MgO , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , e Al_2O_3 .

16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda a etapa de separar um precursor de alimentação que compreende etano e propano para fornecer o etano.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do efluente compreender monóxido de carbono, compreendendo ainda a etapa de oxidar seletivamente o referido efluente para converter o monóxido de carbono para dióxido de carbono.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por compreender ainda a etapa de remoção do dióxido de carbono do efluente.

19. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 16, ou 18, caracterizado por compreender ainda a etapa de destilação do efluente para remover etano não-regido do mesmo.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por compreender ainda a etapa de reciclar o etano não-reagido para o reator.

21. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 16, ou 18, caracterizado pelo fato do efluente compreender ácido acético, o processo compreendendo ainda a etapa de separar o ácido acético do

efluente.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato do efluente compreender água, ácido propiônico, ou uma mistura dos mesmos, o processo
5 compreendendo a etapa de separar a referida água e o referido ácido propiônico do ácido acético.

23. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 16, 17, ou 18, caracterizado pelo fato de compreender ainda a etapa de reagir o etileno com ácido
10 acético para produzir acetato de vinila.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de pelo menos algum ácido acético ser produzido no reator.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do catalisador possuir uma
15 seletividade para etileno entre aproximadamente 50% e aproximadamente 80%.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato da seletividade para etileno ser
20 entre aproximadamente 70% e 80%.

27. Processo para oxidar etano para produzir etileno e ácido acético caracterizado por compreender o contato de um catalisador com uma alimentação gasosa que compreende etano e oxigênio a uma temperatura entre aproximadamente
25 200°C e aproximadamente 400°C, onde o catalisador possui a fórmula $Mo_{1,0}V_{0,33}Ta_{0,12}Te_{0,28}O_z$.

PROCESSO PARA PREPARAR ETILENO A PARTIR DE ALIMENTAÇÃO
GASOSA QUE COMPREENDE ETANO E OXIGÊNIO E PROCESSO PARA
OXIDAR ETANO PARA PRODUZIR ETILENO E ÁCIDO ACÉTICO

É descrito um processo para preparar seletivamente
5 etileno por oxidação de etano na presença de oxigênio
utilizando um catalisador que possui a fórmula $Mo_aV_vTa_xTe_y$.
De preferência a é 1,0, v está entre aproximadamente 0,01 e
aproximadamente 1,0, x está entre aproximadamente 0,01 e
aproximadamente 1,0, e y está aproximadamente entre 0,01 e
10 aproximadamente 1,0.