



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

**(11) PI 1009564-0 B1**

**(22) Data do Depósito:** 01/03/2010

**(45) Data de Concessão:** 26/12/2017



---

**(54) Título:** "MÉTODO PARA PRODUZIR PROPILENO."

**(51) Int.Cl.:** C07C 6/04; B01J 29/40; B01J 29/44; C07C 11/06; C07B 61/00

**(30) Prioridade Unionista:** 02/03/2009 JP 2009-048369

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

**(72) Inventor(es):** YOSHIKAZU TAKAMATSU; RYUSUKE MIYAZAKI

## “MÉTODO PARA PRODUZIR PROPILENO”

### Campo Técnico

A presente invenção refere-se a método para produzir propileno a partir de uma matéria-prima de hidrocarboneto contendo etileno usando um catalisador contendo zeólito.

### Técnica Antecedente

Vários métodos são conhecidos que produzem propileno a partir de uma matéria-prima de hidrocarboneto contendo olefinas usando um catalisador contendo zeólito. Exemplos conhecidos como catalisadores contendo zeólito para uso na produção de propileno a partir de olefinas incluem um catalisador em que Ag está contido em um zeólito de tamanho de poro intermediário que substancialmente não contém prótons e um catalisador em que a razão molar de sílica/alumina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) está dentro de uma faixa de 200 a 5000.

Embora o termo "olefinas" cubra um amplo conceito, as "olefinas" que foram até agora usadas como matérias primas para a produção de propileno são limitadas às olefinas tendo quatro ou mais átomos de carbono. No entanto, alguns documentos descrevem que matérias primas diferentes das olefinas acima citadas podem ser usadas.

Por exemplo, patente japonesa acessível ao público No. 2001-31979 descreve "um método incluindo contatar uma carga de alimentação de hidrocarboneto contendo um ou mais componentes olefínicos de  $\text{C}_4$  ou maiores com um catalisador de silicato cristalino para produzir um efluente tendo uma segunda composição de um ou mais componentes olefínicos de  $\text{C}_3$  ou maiores, a carga de alimentação e o efluente tendo substancialmente o mesmo teor de olefina" (reivindicação 1), e também descreve que "preferivelmente, o etileno compreende de 0,1 a 50 % em peso da carga de alimentação de hidrocarboneto" (parágrafo 0028).

Patente japonesa acessível ao público No. 2006-335730 descreve um método para produzir propileno a partir de etileno e metanol e/ou éter dimetílico.

Patente japonesa acessível ao público No. 2007-191444 descreve um método para produzir propileno a partir de etanol (isto é, etileno e água gerados através de uma reação de desidratação) com, como um catalisador de ácido sólido, um zeólito H-ZSM5 em que íons metálicos são introduzidos ou um zeólito de fosfato tal como SAPO-34.

### **Lista de Citações**

Literatura de patente

Literatura de patente 1: JP-A-2001-31979

Literatura de patente 2: JP-A-2006-335730

Literatura de patente 3: JP-A-2007-191444

### **Sumário da Invenção**

#### **Problema Técnico**

Um método para produzir propileno a partir de etileno é vantajoso do ponto de vista de custo em alguns casos e as patentes japonesas acessíveis ao público números 2001-31979 e 2006-335730 descrevem que propileno pode ser produzido a partir de uma matéria-prima contendo etileno. Apesar das vantagens, os métodos antecedentes não foram ainda colocados em uso prático. Razões porque os métodos não foram ainda colocados em uso prático podem ser considerados devido ao fato de catalisadores até então propostos não poderiam alcançar uma atividade suficiente para converter etileno estável com a seletividade mantida elevada.

Por outro lado, patente japonesa acessível ao público No. 2007-191444 descreve um método para produzir propileno a partir de etanol como uma matéria-prima. Isto é, descreve-se que um zeólito de fosfato exhibe elevada seletividade quando propileno é produzido a partir de uma matéria-

prima mista de etileno e água gerada por uma reação de desidratação de etanol. No entanto, de acordo com um exemplo onde um zeólito de fosfato é usado como catalisador, uma taxa de conversão de etileno é tão baixa quanto 40% ou menor e a taxa de conversão torna-se notavelmente inferior dentro de apenas algumas horas. Não é referido que tal catalisador do qual a atividade degrada em um curto tempo possa ser industrialmente usado.

Quando propileno é produzido industrialmente, um método onde etileno obtido por craqueamento a vapor de etano é usado, como é uma matéria-prima sem separar e purificar e um método onde etanol derivado de biomassa é usado como uma fonte de etileno de matéria-prima são vantajosos. Isto é, do ponto de vista de fácil disponibilidade de uma matéria-prima, pode ser considerada uma forma de realização preferível como a sendo capaz de alimentar uma fonte de etileno para um sistema de reação com água contida na fonte de etileno.

No entanto, de acordo com as investigações dos presentes inventores, um problema foi encontrado que quando água co-existe em um sistema de reação, uma vez que um catalisador contendo zeólito entra em contato com vapor d'água em elevadas temperaturas, dependendo dos tipos de zeólito usado, degradação devido à destruição estrutural (desaluminação de esqueleto) tende a proceder, e, uma vez que a degradação é assim chamada degradação permanente onde mesmo quando a regeneração é aplicada queimando e removendo coque, uma recuperação não pode ser obtida, tal catalisador não pode ser usado repetidas vezes.

Em uma reação de conversão catalítica de etileno de concentração elevada usando um catalisador contendo zeólito, degradação devido à deposição de um material carbonáceo sobre o catalisador, assim chamada degradação de coqueificação é inevitável. Quando a reação de conversão catalítica está sendo industrialmente aplicada, é necessário regenerar e reutilizar

o catalisador periodicamente queimando e removendo coque depositado sobre o catalisador. No entanto, quando o coque é queimado e removido, vapor d'água é gerado tendendo a resultar em degradação permanente do catalisador. Isto é, embora coque depositado da combustão possa recuperar a atividade do catalisador contendo zeólito degradado por coqueificação, degradação permanente irreversível é causada pelo tratamento de regeneração. Tais problemas que são gerados quando um catalisador é usado enquanto regenerando o catalisador e um método para resolver os problemas não foram descritos até agora incluindo os documentos de patentes incluídos acima.

Em vista das situações acima, um objeto da presente invenção é prover, em um método para produzir propileno a partir de uma matéria-prima de hidrocarboneto contendo etileno em uma quantidade excedendo 50% em massa sob a coexistência de água, um método para produzir propileno estavelmente durante um longo prazo a partir de etileno em um rendimento elevado e com reação/regeneração repetidas.

### **Solução do Problema**

Os presente inventores, após estudar a fundo visando resolver os problemas mencionados acima, verificaram que, quando uma reação de conversão catalítica de hidrocarboneto contendo etileno é conduzida com um catalisador contendo zeólito contendo um zeólito de tipo MFI tendo composições e propriedades físicas específicas, mesmo sob a co-existência de água, um catalisador é difícil de causar degradação permanente e pode ser regenerado a partir da degradação devido ao coque depositado por queima e remoção do coque, a degradação permanente do catalisador devido ao vapor d'água gerado quando o coque é um queimado e removido pode ser inibida, e assim, propileno pode ser estavelmente produzido em um rendimento elevado e com atividade mantida durante um longo prazo e, assim, a presente invenção foi completada.

Isto é, a presente invenção é como a seguir.

[1] Um método para produzir propileno compreendendo:

cataliticamente converter uma matéria-prima de hidrocarboneto contendo etileno em uma quantidade excedendo 50% em massa com um catalisador contendo zeólito enquanto alimentando água,

em que um zeólito contido no catalisador contendo zeólito atende (1) a (3) abaixo;

(1) o zeólito é um zeólito de tipo MFI,

(2) um índice de cristalização de zeólito obtido a partir de um espectro de difração de raio-X é 3,3 ou mais, e

(3) uma razão molar de sílica/alumina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é 20 a 300.

[2] O método para produzir propileno de acordo com [1], em que água é alimentada em uma quantidade de 10% em massa ou mais com base na matéria-prima de hidrocarboneto.

[3] O método para produzir propileno de acordo com [1] ou [2], ainda compreendendo:

tratar termicamente o catalisador contendo zeólito a uma temperatura igual a ou maior do que 550°C.

[4] O método para produzir propileno de acordo com qualquer um de [1] a [3], ainda compreendendo:

tratar termicamente o catalisador contendo zeólito a uma temperatura igual a ou maior do que 300°C sob a presença de vapor d'água.

[5] O método para produzir propileno de acordo com qualquer um de [1] a [4], em que o catalisador contendo zeólito contém pelo menos um tipo de elemento de metal selecionado dentre o grupo consistindo de elementos pertencendo ao grupo IB na tabela periódica.

[6] O método para produzir propileno de acordo com qualquer um de [1] a [5], ainda compreendendo:

queimar o coque aderido ao catalisador contendo zeólito.

### **Efeitos Vantajosos da Invenção**

De acordo com o método de produção da presente invenção, mesmo sob a co-existência de água, propileno pode ser produzido em um rendimento elevado e estavelmente durante um longo prazo a partir de uma matéria-prima de hidrocarboneto contendo etileno em uma quantidade excedendo 50% em massa; consequentemente, o método de produção da invenção é muito vantajoso quando é industrialmente conduzido.

### **Breve Descrição dos Desenhos**

FIG. 1 mostra um resultado de uma medição de índice de cristalização (espectro de difração de raio-X) de um zeólito usado em Ex. 1;

FIG. 2 mostra um resultado de um teste de repetição de reação/regeneração em Exemplo 1;

FIG. 3 mostra um resultado de uma medição de índice de cristalização (espectro de difração de raio-X) de um zeólito usado em Ex. 3;

FIG. 4 mostra um resultado de um teste de repetição de reação/regeneração em Exemplo 3;

FIG. 5 mostra um resultado de uma medição de índice de cristalização (espectro de difração de raio-X) de um zeólito usado em Ex. 4;

FIG. 6 mostra um resultado de um teste de repetição de reação/regeneração em Exemplo 4;

FIG. 7 mostra um resultado de um teste de repetição de reação/regeneração em Exemplo 5;

FIG. 8 mostra um resultado de uma medição de índice de cristalização (espectro de difração de raio-X) de um zeólito usado em Exemplo Comparativo 1;

FIG. 9 mostra um resultado de um teste de repetição de reação/regeneração em Exemplo Comparativo 1;

FIG. 10 mostra um resultado de uma medição de índice de cristalização (espectro de difração de raio-X) de um zeólito usado em Ex. 6;

FIG. 11 mostra um resultado de um teste de repetição de reação/regeneração em Exemplo 6;

5 FIG. 12 mostra um resultado de uma medição de índice de cristalização (espectro de difração de raio-X) de um zeólito usado em Exemplo Comparativo 2; e

FIG. 13 mostra um resultado de um teste de repetição de reação/regeneração em Exemplo Comparativo 2.

10 **Descrição das Formas de Realização**

Em seguida, o modo (a seguir abreviado como "a presente forma de realização") para efetuar a presente invenção é descrito em detalhes. É entendido que a presente invenção não é limitada à seguinte forma de realização, e pode ser modificada para ser implementada dentro do escopo da essência da mesma.

Um método de acordo com a presente forma de realização para produzir propileno é um método para produzir propileno compreendendo:

15 cataliticamente converter uma matéria-prima de hidrocarboneto contendo etileno em uma quantidade excedendo 50% em massa com um catalisador contendo zeólito enquanto alimentando água,

em que um zeólito contido no catalisador contendo zeólito atende a (1) a (3) mostrados abaixo;

(1) o zeólito é um zeólito de tipo MFI,

25 (2) um índice de cristalização do zeólito obtido a partir de um espectro de difração de raio-X é 3,3 ou mais, e

(3) uma razão molar de sílica/alumina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é 20 a 300.

Um zeólito contido em um catalisador contendo zeólito da presente forma de realização é (1) um zeólito de tipo MFI. Isto é, o zeólito é um

zeólito classificado como uma estrutura MFI em termos do tipo de estrutura de armação em conformidade com a recomendação IUPAC e especificamente um zeólito ZSM-5.

Quando um zeólito contido em um catalisador contendo zeólito é um zeólito de tipo MFI, em uma reação de conversão catalítica de olefinas, atividade e seletividade elevadas são mostradas, e elevada resistência é mostrada para degradação por coqueificação. Aqui, o zeólito de tipo MFI é um zeólito de tamanho de poro intermediário.

(2) Um índice de cristalização de zeólito obtido a partir de um espectro de difração de raio-X do zeólito contido em um catalisador contendo zeólito da presente forma de realização é 3,3 ou mais. O índice de cristalização é preferivelmente 3,5 ou mais e mais preferivelmente 4,0 ou mais. Aqui, o índice de cristalização de zeólito é representado por uma razão de uma soma total de intensidades de pico de quatro linhas entre 23 a 24 graus em  $2\theta$ , que são característicos para o zeólito de tipo MFI e obtidos a partir de um espectro de difração de raio-X e uma intensidade de um pico a  $2\theta = 27,4$  graus derivado de titânia tipo rutilo que é um material de referência interna adicionado ao tempo de medição.

Em geral, intensidades de pico de  $2\theta = 23$  a 24 graus são tomadas como um índice representando o grau de cristalização de um zeólito de tipo MFI (refere-se à patente japonesa Acessível ao público No. 10-52646). Além disso, é também bem conhecido usar uma amostra de referência interna e titânia de tipo rutilo é conhecida como tendo uma menor variação em intensidades de linha de difração devido à pulverização ou esmagamento (refere-se a X-sen Bunseki no Shinpo 5, H. Sasuga e T. Nakamura, publicado por Kagaku Gijutsu-Sha (1973), pp. 133 - 144).

Um índice de cristalização de zeólito obtido a partir de um espectro de difração de raio-X pode ser obtido como mostrado abaixo. Titânia

de tipo rutilo é medida de modo a ser 5:1 por razão de massa para massa seca de zeólito e adicionada a um zeólito ou um catalisador contendo zeólito descrito abaixo. O sólido misturado é homogeneamente pulverizado amassando durante 30 min com um almofariz automático. A amostra resultante é medida por difratometria de raio-x geral na faixa de medição de  $2\theta = 20$  a 30 graus. A partir do espectro de difração de raio-X resultante, uma soma total (a) de intensidades de pico (unidade: cps) de quatro linhas a 23,06; 23,22; 23,70 e 23,90 graus característico de um zeólito de tipo MFI e uma intensidade (b) de um pico a 27,42 graus derivado de titânia tipo rutilo são obtidas e um índice de cristalização = (a)/(b) é calculado.

Como foi mencionado acima, intensidades de pico a  $2\theta = 23$  a 24 graus são conhecidas como sendo um índice mostrando um grau de cristalinidade de um zeólito de tipo MFI. Além disso, uma vez que titânia tipo rutilo é adequada como uma amostra de referência interna, quaisquer que sejam as variações leves de difratômetros de raio-x usados, intensidades de tubo e condições de medição, o índice de cristalização na presente forma de realização mostra um valor intrínseco a um zeólito.

Os zeólitos, mesmo quando esses têm o mesmo tipo de MFI e a mesma razão de sílica/alumina, quando os índices de cristalização dos mesmos são diferentes entre si, mostram naturezas diferentes. Os presente inventores verificaram, em uma reação, onde uma matéria-prima de hidrocarboneto contendo etileno em uma quantidade excedendo 50% em massa é cataliticamente convertida com um catalisador contendo zeólito enquanto alimentando água, que

(1) embora, no caso onde um índice de cristalização de um zeólito contido em um catalisador contendo zeólito é menor que 3,3, ao mesmo tempo com degradação de um catalisador devido à deposição de coque, degradação (degradação permanente) devido à destruição de uma estrutura de zeólito é

causada,

(2) no caso onde um índice de cristalização de um zeólito contido em um catalisador contendo zeólito é 3,3 ou mais, embora a deposição de coque seja causada, a continuação da degradação permanente do catalisador sob condições de reação contendo água em um sistema de reação pode ser notavelmente inibida.

A degradação permanente de catalisador não pode ser regenerada por combustão e remoção do coque depositado; conseqüentemente, a atividade degradada de catalisador não pode ser recuperada. Assim, um catalisador propenso a ser permanentemente degradado é difícil de manter repetidamente a atividade desejada. Por outro lado, quando a atividade de um catalisador contendo zeólito é degradada por deposição de coque, ativação (regeneração) pode ser realizada por combustão do coque depositado. Quando coque é depositado em um catalisador contendo um zeólito tendo um índice de cristalização de 3,3 ou mais, como mencionado acima, a degradação permanente pode ser notavelmente inibida; assim, conduzindo um tratamento de ativação, elevada atividade pode ser mantida mesmo quando o catalisador é usado repetidas vezes.

Como um tratamento de ativação industrial, um método de extração contínua - regeneração contínua em um sistema de leito fluidizado ou um método de reator oscilante de leito fixo pode ser adotado e, assim, um rendimento elevado pode ser mantido estavelmente durante um longo prazo.

Na patente japonesa acessível ao público No. 2007-191444, um exemplo onde um zeólito H-ZSM5 tendo uma razão molar de sílica/alumina de 23,8 é usado como um catalisador é descrito. No entanto, não há descrição detalhada do zeólito. Assim, um índice de cristalização do zeólito não é claro, não há exemplo onde um catalisador é repetidamente usado, e resistência à degradação permanente tampouco é clara. Os inventores tentaram confirmar

um índice de cristalização do zeólito. No entanto, foi sem sucesso porque o zeólito não estava disponível comercialmente e um método de produção deste foi tampouco descrito. Em patente japonesa acessível ao público No. 2007-191444, um método para produzir propileno através de uma reação de desidratação de etanol é descrito. De acordo com isso, mesmo quando etileno é usado como uma matéria-prima de partida, a atividade de um catalisador pode ser avaliada quando propileno é continuamente produzido a partir de etanol. No entanto, não há descrição da degradação de um catalisador devido à presença de água no sistema. Além disso, um zeólito tendo o índice de cristalização de 3,3 ou mais é uma substância difícil de gerar (de uma maneira natural) porque ela é intencionalmente sintetizada. Assumindo estes fatos, o índice de cristalização do zeólito H-ZSM5 descrito na patente japonesa acessível ao público No. 2007-191444 pode ser deduzido como sendo menor que 3,3.

(3) Uma razão molar de sílica/alumina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de um zeólito contido em um catalisador contendo zeólito da presente forma de realização está na faixa de 20 a 300. A razão molar de sílica/alumina do zeólito é 20 ou mais do ponto de vista de produção estável do catalisador. Por outro lado, quando a razão molar de sílica/alumina excede 300, uma atividade de conversão de etileno é baixa e, quando se tenta obter uma taxa de conversão elevada com o catalisador, a seletividade de propileno torna-se baixa. Em particular, como será descrito abaixo, quando uma etapa onde um tratamento térmico é conduzido a 300°C ou mais sob uma presença de vapor d'água é conduzido como um pré-tratamento, a atividade tende a ainda diminuir.

A razão molar de sílica/alumina de zeólito pode ser medida de acordo com métodos conhecidos. Por exemplo, um zeólito é completamente dissolvido em uma solução aquosa alcalina, uma solução resultante é analisada por espectroscopia de emissão de plasma, e assim a razão molar de sílica/alumina pode ser obtida.

Como o zeólito, um metaloaluminossilicato em que parte dos átomos de alumínio constituindo a armação de zeólito é substituída com elementos tais como Ga, Fe, B e Cr e um metalossilicato em que todos os átomos de alumínio constituindo a armação de zeólito são substituídos com os elementos tal como aqueles descritos acima podem ser usados. Em tal caso, o teor dos elementos substituídos no metaloaluminossilicato ou no metalossilicato é convertido no número de mols de alumina, e então a razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é calculada a partir do mesmo.

Do ponto de vista de atividade de conversão de etileno, uma quantidade de ácido (em seguida, referida como uma quantidade de ácido TPD) obtida de uma quantidade de dessorção de temperatura elevada em um espectro de dessorção programado em temperatura de amônio (TPD) de um catalisador contendo zeólito é preferível ser 50  $\mu\text{mol/g}$ -zeólito ou mais. Uma quantidade de TPD de ácido igual a ou maior que 50  $\mu\text{mol/g}$ -zeólito pode ser dita relativamente elevada como uma quantidade de ácido de um catalisador contendo zeólito. Em geral, quando um catalisador contendo zeólito com elevado teor na quantidade de ácido de TPD é usado em uma reação para produzir propileno com etileno como uma matéria-prima, além destes compostos aromáticos e compostos de hidrocarboneto parafínico serem muito sub-produzidos de modo a tender a diminuir o rendimento de propileno (seletividade), a atividade tende a ser notavelmente degradada devido à geração de coque. Por contraste com isso, na presente forma de realização, devido à co-existência de água durante uma reação, uma diminuição na atividade do catalisador é gradualmente mais moderada (conforme um ciclo de reação/regeneração é repetido) devido à influência de água e assim a seletividade torna-se menos degradada. Por outro lado, embora a co-existência de água influencie a degradação permanente do catalisador, configurando um índice de cristalização do zeólito a 3,3 ou mais, a degradação pode ser tornada

notavelmente menor em progresso (ainda menor conforme a atividade é degradada). Isto é, um problema de degradação da atividade causado por geração de coque é resolvido pela co-existência de água, e um problema de degradação permanente causado pela co-existência da água pode ser resolvido tornando um índice de cristalização de zeólito maior; assim, o rendimento de propileno pode ser mantido durante um longo prazo. Mesmo quando a degradação por coqueificação é suprimida pela co-existência de água, no caso onde um índice de cristalização de zeólito de um catalisador é 3,3 ou menor a degradação permanente prossegue em uma velocidade comparável à degradação por coqueificação para resultar em degradação notável em uma taxa de ativação de atividade após remoção de coque; consequentemente, uma atividade elevada não pode ser mantida.

A quantidade de ácido de TPD da presente forma de realização é uma quantidade como medida na maneira seguinte.

Um catalisador como uma amostra é colocado em uma célula de medição em um espectrômetro de dessorção programado em temperatura, o ar na célula de medição é substituído com gás hélio, a temperatura dentro da célula é estabilizada a 100°C, em seguida o interior da célula é uma vez submetida a tratamento de vácuo, e sucessivamente gás amônia é alimentado à célula até uma pressão de 100 Torr. Essa condição é mantida por 30 minutos, amônia é adsorvida para o catalisador. Em seguida, o interior da célula é novamente evacuado para vácuo para deixar fora o gás amônia não absorvido para o catalisador, e o gás carreador é mudado sobre o gás hélio para levar o interior da célula de volta à pressão atmosférica. Então, a célula de medição é conectada a um espectrômetro de massa quadrupolar, a pressão dentro da célula é configurada a 200 Torr, e enquanto o interior da célula está sendo aumentado até 600°C em temperatura a uma taxa de aumento de temperatura de 8,33°C/min, a amônia dessorvida do catalisador é detectada. A pressão do

interior da célula durante a dessorção é controlada assim como para ser mantida em aproximadamente 200 Torr.

O espectro de dessorção programado em temperatura obtido é dividido por meio da separação por forma de onda com base na distribuição gaussiana, a quantidade de dessorção de amônia é determinada a partir da soma das áreas das formas de onda cada tendo um topo de pico em uma temperatura de dessorção de 240°C ou maior, e a quantidade de ácido de TPD é representada pelo valor (unidade é  $\mu\text{mol/g-zeólito}$ ) obtida dividindo a quantidade de dessorção de amônia pela massa do zeólito contido no catalisador. "240°C" é um indicador a ser usado exclusivamente para identificação da posição de topo de pico, mas dose não significa restringir o cálculo de área às porções caindo na faixa de 240°C ou maior. Logo que uma forma de onda tenha um topo de pico a 240°C ou maior, o cálculo da "área da forma de onda" inclui a área total inclusive a porção caindo na faixa de 240°C ou menor. Quando duas ou mais formas de onda têm cada topo de pico a 240°C ou maior, a área em questão é definida como a soma das áreas de tais formas de onda individuais.

Um método de síntese do zeólito de tipo MFI mencionado acima tendo uma propriedade física específica e uma composição não é particularmente limitado. No entanto, o zeólito de tipo MFI pode ser produzido otimizando vários tipos de condições dos métodos de síntese hidrotérmica até agora conhecidos de zeólitos de tipo MFI.

Como meios para obter um zeólito de tipo MFI eficientemente por um método de síntese hidrotérmica, existem métodos onde uma síntese hidrotérmica é conduzida com sais de amônio, compostos de uréia, aminas ou alcoóis como um agente de moldagem orgânica apropriado (agente de direcionamento de estrutura = SDA) e um método onde uma síntese hidrotérmica é conduzida com um zeólito de tipo MFI obtido por síntese

hidrotérmica adicionado como um cristal de semente ou uma pasta fluida de semente em um estágio de cristal. Além disso, não apenas SDAs orgânicos, mas também íons positivos ou íons negativos inorgânicos são conhecidos como sendo relevantes a uma estrutura, isto é, uma síntese de zeólito depende em trabalhos complicados dos respectivos componentes. Nos métodos de síntese hidrotérmica tais como os mencionados acima de zeólito de tipo MFI, quando os tipos de matérias primas e aditivos (SDA), quantidades de adição, pH, razão molar de sílica/alumina, um meio, uma composição de carga de matéria-prima tal como uma razão de existência de íons positivos e íons negativos, condições de síntese tal como uma temperatura de síntese e um tempo de síntese são apropriadamente otimizados, um zeólito de tipo MFI tendo um índice de cristalização da presente forma de realização pode ser sintetizado.

Especificamente, podem ser citados um método onde uma pasta fluida de semente descrita em, por exemplo, patente japonesa acessível ao público No. 10-52646 é usada para sintetizar e um método onde uma síntese é conduzida com ésteres de silicato descritos em WO2002/064560 como uma fonte de sílica sob a co-existência de álcool e um sal de tetrapropil amônio (uma fonte de alumínio é necessária para ser apropriadamente adicionada de modo a ter uma razão molar de sílica/alumina desejada de um zeólito usado na presente forma de realização).

Além disso, desde que um zeólito de tipo MFI tenha a propriedade física específica e composição acima mencionada, produtos comercialmente disponíveis podem ser usados. Por exemplo, MFI-27 (nome comercial, fabricado por SudChemie AG e ZD03030 (MFI-42) (nome comercial, fabricado por Zeolyst International Company) podem ser citados.

Um catalisador contendo zeólito da presente forma de realização pode ser produzido moldando, por exemplo, como mostrado abaixo, um zeólito tendo a propriedade física e a composição específicas acima mencionadas.

O método de moldagem não é particularmente restrito e um método geral pode ser usado. Especificamente, podem ser citados um método onde componentes de catalisador são moldados por compressão, um método de moldagem por extrusão e um método de moldagem por secagem por pulverização mais apropriados para um métodos de reação de leite fluidizado. Além disso, um aglutinante pode ser usado em moldagem. O aglutinante não é particularmente restrito. Por exemplo, sílica, alumina e caulim podem ser usados sozinhos ou em uma combinação dos mesmos. Como os aglutinantes, produtos comercialmente disponíveis podem ser usados. Uma razão de massa de zeólito/aglutinante está preferivelmente na faixa de 10/90 a 90/10 e mais preferivelmente na faixa de 20/80 a 80/20.

O catalisador contendo zeólito da presente forma de realização pode conter pelo menos um elemento de metal selecionado dentre o grupo consistindo dos elementos pertencendo ao grupo IB na tabela periódica. Isso significa que o zeólito no catalisador de interesse contém ou suporta o(s) metal(is) de grupo IB como o(s) estado(s) do(s) cátion(s) correspondente(s). É um modo preferível que o catalisador contendo zeólito contenha pelo menos um metal selecionado dentre o grupo consistindo dos metais pertencendo ao grupo IB na tabela periódica, isto é, cobre, prata e ouro. Entre os metais do grupo IB, cobre e prata são preferíveis, e prata é mais preferível. É para ser notado que o termo "tabela periódica" na presente forma de realização significa a tabela periódica descrita em CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75ª. Ed., por David R. Lide et al., publicado em CRC Press Inc., (1994-1995), pp. 1 a 15.

Pelo menos parte dos sítios de troca iônica do zeólito contidos no catalisador contendo zeólito são preferivelmente trocados com os cátions e/ou prótons de metal de grupo IB. Adicionalmente, os sítios de troca iônica diferentes daqueles não trocados com os cátions e/ou prótons de metal de grupo

IB podem ser trocados com cátions de metal alcalino, cátions de metal alcalino terroso e outros cátions metálicos.

Exemplos de um método em que pelo menos um elemento de metal selecionado dentre o grupo consistindo dos elementos metálicos pertencendo ao grupo IB na tabela periódica é feito para estar contido no catalisador contendo zeólito incluem um método em que um elemento de metal de grupo IB é feito para estar contido no zeólito, em particular, por exemplo, um método em que um zeólito ou um catalisador contendo zeólito não contendo nenhum metal de grupo IB é tratado com um método de troca iônica, e mais especificamente, um método de troca iônica de fase líquida e um método em que um catalisador suportado por impregnação é tratado em temperaturas elevadas para ser assim submetido a um tratamento de troca iônica de fase sólida.

No caso onde um metal de grupo IB é feito para estar contido em um zeólito ou um catalisador contendo zeólito, é necessário usar um sal do metal de grupo IB. Exemplos de tal sal do metal de grupo IB incluem nitrato de prata, acetato de prata, sulfato de prata, cloreto de cobre, sulfato de cobre, nitrato de cobre e cloreto de ouro. Entre esses, são preferivelmente usados nitrato de prata e nitrato de cobre, e mais preferivelmente usado é nitrato de prata. O teor do metal de grupo IB no zeólito é preferivelmente 0,1 a 5% em massa e mais preferivelmente 0,2 a 3% em massa. Aqui, o teor do metal de grupo IB no zeólito pode ser determinado por meio de um método tal como análise de fluorescência de raio-x.

Antes de um catalisador contendo zeólito ser contatado com uma matéria-prima de hidrocarboneto, o catalisador contendo zeólito pode ser submetido a um pré-tratamento. Como uma etapa de pré-tratamento preferível,

(A) uma etapa onde um tratamento térmico é conduzido a uma temperatura igual a ou maior do que 550°C, e

(B) uma etapa onde um tratamento térmico é conduzido a uma temperatura igual a ou maior do que 300°C sob a presença de vapor d'água pode ser citada. Quando os pré-tratamentos são conduzidos, um catalisador tende a ser mais notável em suprimir a degradação e em melhorar a seletividade.

No caso de um método de (A), é desejável tratar a uma temperatura de 550°C ou mais e 1000°C ou menos sob o fluxo de ar ou um gás inerte tal como nitrogênio (embora uma atmosfera não seja particularmente limitada).

No caso de um método de (B), é desejável tratar em uma temperatura de 300°C ou mais e 900°C ou menos fluindo um gás misto de ar ou um gás inerte tal como nitrogênio e vapor (vapor d'água) (embora uma atmosfera não seja particularmente limitada) sob a condição de pressão parcial de vapor d'água de 0,01 atmosfera ou mais. No presente relatório, a etapa (B) é simplesmente referida como um "tratamento com vapor d'água " em alguns casos.

Em um método de produção da presente forma de realização, água co-existe em um sistema de reação; consequentemente, é realizado um estado igual ao submetido a um tratamento de vapor d'água em um estado aquecido em um sistema de reação ou um estado quase igual. Assim, sem conduzir, antes de uma reação, (A) um tratamento térmico a uma temperatura igual a ou maior do que 550°C e/ou (B) um tratamento de vapor d'água, isto é, um pré-tratamento, quando o catalisador contendo zeólito é fornecido a uma reação e o coque depositado é queimado e removido para regenerar, isto é, quando um ciclo de reação/regeneração é repetido, o catalisador contendo zeólito gradualmente se aproxima de uma propriedade de catalisador obtida quando é conduzido o pré-tratamento. Em outras palavras, o pré-tratamento pode ser dito como sendo um método capaz de obter um efeito de melhoria de seletividade

temporal de um catalisador da presente forma de realização ao encurtar o tempo. Nessa vez, em um zeólito da presente forma de realização onde um índice de cristalização é 3,3 ou mais, uma diminuição na atividade no pré-tratamento (ainda mais, mesmo quando um ciclo de reação/regeneração é repetido) é pequena, como mencionado acima.

Uma matéria-prima de hidrocarboneto contém etileno em uma quantidade excedendo 50% em massa. O teor de etileno em uma matéria-prima de hidrocarboneto é preferivelmente 55% em massa ou mais e mais preferivelmente 60% em massa ou mais. Quando o teor de etileno é 50% em massa ou menos como na tecnologia convencional, uma vez que há necessidade de misturar um gás de diluição em uma matéria-prima de hidrocarboneto em alguns casos, a produtividade tende a diminuir de forma não favorável.

Como a matéria-prima de hidrocarboneto contendo etileno, pode-se usar, como um material obtido, por exemplo, por decomposição térmica e/ou reação desidrogenação oxidativa de etileno, ou por reação de desidratação de etanol. Desnecessário dizer, etanol pode ser derivado de biomassa.

A matéria-prima de hidrocarboneto pode conter alcanos, outras olefinas e afins. Exemplos dos alcanos incluem metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano e nonano. Adicionalmente, exemplos das olefinas incluem propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno e noneno. Além das descritas acima, a matéria-prima de hidrocarboneto contendo etileno pode também conter: cicloalcanos tal como ciclopentano, metilciclopentano e ciclohexano; cicloolefinas tais como ciclopenteno, metilciclopenteno e ciclo-hexeno; e/ou dienos, como ciclo-hexadieno, butadieno, pentadieno e ciclopentadieno e acetilenos tal como acetileno, e metilacetileno. Além disso, a matéria-prima de hidrocarboneto contendo etileno pode também conter compostos contendo oxigênio tais como t-butil álcool, metil t-butil éter, dietil éter, metil etil éter, dimetil éter, etanol e metanol.

A matéria-prima de hidrocarboneto contendo etileno pode também conter hidrogênio, nitrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono e semelhantes.

5 Um produto de reação produzido por um assim chamado método de craqueamento a vapor de etano em que etano é termicamente decomposto na presença de vapor d'água contém, além de etileno, etano não reagido, hidrocarbonetos tais como acetileno, água, hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono; no entanto, o produto de reação pode ser usado, como tal, como uma matéria-prima.

10 Um etanol de biomassa não é particularmente limitado desde que o etanol de biomassa seja um etanol derivado de recursos vegetais. Exemplos específicos de etanol de biomassa incluem os etanóis obtidos por fermentação de cana-de-açúcar e milho, e o etanol obtido de recursos de madeira tais como madeira de refugo, madeira aparada, produtos de palha de arroz e agrícolas.

15 Propileno é separado por meio de uma técnica tal como separação de destilação do produto de reação (gás contendo propileno) produzido contatando a matéria-prima de hidrocarboneto com o catalisador contendo zeólito, e pelo menos parte do resto pode ser reciclado para o reator. O resíduo obtido removendo propileno do produto de reação contém um componente de  
20 ponto de ebulição baixo contendo etileno e/ou um componente de ponto de ebulição baixo contendo buteno. Nesse caso, o teor de etileno na matéria-prima misturada composta do componente reciclado e da carga de alimentação é uma concentração excedendo 50% em massa.

25 Um catalisador contendo zeólito contendo um zeólito, que é usado na presente forma de realização e tem propriedade física específica e composição é difícil de causar degradação permanente mesmo quando água está presente em um sistema de reação. Assim, uma vez que os produtos de reação gerados por um assim chamado método de craqueamento a vapor onde

etano, que está recentemente chamando atenção como uma matéria-prima de uma nova reação de produção de propileno é pirolisado sob uma presença de vapor d'água, podem ser usados como tais, etanol de biomassa (etileno e água são gerados por desidratação) pode ser usado como tal, o catalisador contendo zeólito da forma de realização pode ser industrialmente usado de um modo muito vantajoso.

Um método da presente forma de realização para produzir propileno inclui uma etapa de conversão catalítica onde uma matéria-prima de hidrocarboneto contendo etileno em uma quantidade excedendo 50% em massa é contatada com um catalisador contendo zeólito contendo o zeólito específico com água fornecida.

Aqui, a "conversão catalítica" significa uma reação de contato que prossegue em uma interface de uma fase heterogênea, isto é, uma reação onde uma matéria-prima de reação em fase gasosa e/ou fase líquida é contatada com um catalisador sólido, e uma reação onde uma matéria-prima é convertida por contato (conversão de substância). No caso de conversão catalítica de etileno, quando uma matéria-prima contendo etileno é fornecida a um reator incorporando um catalisador contendo zeólito, a matéria-prima entra em contato com o catalisador e assim pelo menos parte de etileno contido na matéria-prima é cataliticamente convertida para gerar propileno.

Em um método da presente forma de realização para produzir propileno, uma reação é conduzida com uma matéria-prima de hidrocarboneto contendo etileno e água fornecidos a um reator. A co-existência de água é conhecida como sendo efetiva, melhorando a seletividade de reação e suprimindo a geração de coque, ao estender a vida útil de um catalisador e é também efetiva, diluindo uma matéria-prima de hidrocarboneto, em diminuir a pressão parcial de etileno em um sistema de reação. Uma diminuição em pressão parcial de olefina é vantajosa em melhorar um rendimento de propileno

devido a um equilíbrio de reação. No entanto, quando pressão parcial de água em um sistema de reação é elevada, há uma preocupação de aceleração da degradação permanente devido à destruição estrutural do zeólito. Assim, uma quantidade de fornecimento de água em um reator é, com base em uma  
 5 matéria-prima de hidrocarboneto, preferivelmente 10% em massa ou mais, mais preferivelmente 20% em massa ou mais e ainda mais preferivelmente 30 a 80% em massa do ponto de vista do resultado de reação, efeito de supressão de coque, supressão de degradação permanente e produtividade.

A fim de fornecer água a um reator, diferente de uma via de  
 10 fornecimento de uma matéria-prima de hidrocarboneto, separadamente, uma via de fornecimento de água pode ser disposta, ou uma matéria-prima de hidrocarboneto contendo água pode ser fornecida. Como foi mencionado acima, produtos de reação obtidos por craqueamento a vapor de etano contém água como uma matéria-prima e, quando etanol é usado como uma matéria-  
 15 prima, etileno e água são gerados por desidratação; assim, não há necessidade de separadamente alimentar água.

A produção de propileno com base na reação de conversão catalítica de etileno é uma reação de equilíbrio, e o rendimento máximo de propileno é fixado na proximidade da razão de conversão de etileno de 70% no  
 20 equilíbrio. Assim, para o propósito de eficientemente obter propileno, a razão de conversão de etileno preferivelmente está dentro de uma faixa de 45 a 85% e mais preferivelmente dentro de uma faixa de 50 a 80%. Deve ser notado aqui que a razão de conversão de etileno é calculada com base na seguinte fórmula (1) de cálculo.

25 [Fórmula (1)]

Razão de conversão de etileno = (concentração de etileno no fluxo de alimentação na entrada de reator - concentração de etileno no fluxo de descarga na saída do reator)/(concentração de etileno no fluxo de alimentação

na entrada de reator)  $\times 100$

Nota-se um equilíbrio térmico de olefinas geradas; consequentemente, do ponto de vista de obter propileno em um rendimento elevado, como uma temperatura de reação, é adequada uma temperatura elevada excedendo 500°C. Uma temperatura de reação está preferivelmente na faixa de 520°C a 600°C do ponto de vista de suprimir aromatização e aceleração de degradação de coqueificação em temperaturas mais elevadas. É comum que, sob condições de reação de temperatura elevada, quando água co-existe em um sistema de reação, um catalisador é acelerado em degradação. No entanto, quando um índice de cristalização de zeólito é 3,3 ou mais, mesmo sob elevadas temperaturas, degradação causada por co-existência de água pode ser suprimida; assim, um rendimento elevado pode ser mantido durante longo prazo. A pressão de reação preferivelmente cai dentro de uma faixa de 0,1 a 30 atm e mais preferivelmente dentro de uma faixa de 0,5 a 10 atm.

A taxa de alimentação da matéria-prima de hidrocarboneto é preferivelmente 0,1 a 20 h<sup>-1</sup> e mais preferivelmente 0,5 a 10 h<sup>-1</sup>, em termos da velocidade espacial horária mássica (WHSV) com referência à massa do zeólito no catalisador contendo zeólito.

Nenhuma restrição particular é imposta ao reator em que a matéria-prima de hidrocarboneto contendo etileno é levada a reagir sendo contatada com o catalisador contendo zeólito; como o reator, qualquer um dentre um reator de leito fixado, um reator de leito fluido, um reator de leito móvel e semelhantes podem ser utilizados.

Quando um catalisador contendo zeólito é usado em uma reação de produção de propileno, compostos carbonáceos (coque) são gradualmente gerados no catalisador e, assim, a atividade catalítica diminui em alguns casos. Nesse caso, quando um reator de leito fixado é usado na reação de produção de propileno, o suprimento de matéria-prima de hidrocarboneto é temporariamente

interrompido, e o coque acumulado no catalisador contendo zeólito é queimado com um gás contendo oxigênio e assim o catalisador contendo zeólito pode ser regenerado. Adicionalmente, quando é usado um reator de leito móvel ou um reator de leito fluidizado, parte do catalisador contendo zeólito é continuamente ou intermitentemente retirado do reator, o coque depositado no catalisador contendo zeólito é queimado com um gás contendo oxigênio e deste modo a regeneração do catalisador contendo zeólito pode ser conduzida. O catalisador contendo zeólito após regeneração pode ser retornado para o reator. A regeneração do catalisador contendo zeólito é geralmente conduzida em ar ou um gás misto composto de ar e um gás inerte sob a condição de 400 a 700°C.

### **Exemplos**

Aqui abaixo, a presente forma de realização é descrita mais especificamente com referência aos exemplos, mas a presente forma de realização não é limitada apenas a estes exemplos.

Deve ser notado aqui que os métodos de medição adotados nos exemplos e exemplos comparativos são como a seguir.

(1) Medição da razão molar de sílica/alumina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de zeólito.

A 50 g de uma solução aquosa 5 N de hidróxido de sódio (NaOH), 0,2 g de zeólito foi adicionado. A mistura assim obtida foi transferida a uma microbomba de aço inoxidável com um tubo interno feito de Teflon (marca registrada), e a microbomba foi vedada. A microbomba foi retida em um banho de óleo durante 15 a 70 horas para dissolver completamente o zeólito. A solução de zeólito obtida foi diluída com água trocada em íons, e as concentrações do silício e do alumínio na solução diluída foram medidas com um espectrômetro de emissão de plasma (aparelho ICP) descrito abaixo, e a partir dos resultados de medição, a razão molar de sílica/alumina do zeólito foi calculada.

Aparelho: JOHBIN YVON (JY138 ULTRACE) fabricado por Rigaku Denki Co., Ltd.

Condições de medição

Comprimento de onda de medição de silício: 251,60 nm

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

Potência de plasma : 1,0 kW

Nebulizador de gás : 0,28 L/min

Gás de blindagem : 0,3 a 0,8 L/min

Gás refrigerante : 13 L/min

10 (2) Medição de difração de raio-X de zeólito

A 5 g de um zeólito (no caso de um corpo moldado, uma quantidade de um zeólito contido aí é fixada a 5 g.), 1 g de titânia de tipo rutilo pulverizada foi adicionado, seguido por amassamento com um almofariz eletricamente acionado durante 30 min. A amostra de pó resultante foi submetida à medição de difração de raio-X sob as seguintes condições.

Aparelho: MXP-18 (nome comercial, fabricado por MacScience)

Condições de medição:

Fonte de radiação: Cu (medida com linha  $K\alpha$ )

Voltagem do tubo : 40,0 KV

20 Corrente do tubo : 190,0 mA

Faixa de dados : 20 a 30 graus

Intervalo de amostragem: 0,02 graus

Velocidade de varredura: 2,00 graus/min

Fenda de dispersão : 1,00 grau

25 Fenda de espalhamento: 1,00 grau

Fenda receptora de luz: 0,15 mm

A partir do espectro de difração de raio-X resultante, uma soma total (a) de intensidades de pico (unidade: cps) de quatro linhas a 23,06, 23,22,

23,70 e 23,90 graus, que são picos característicos para um zeólito de tipo MFI, e um pico de intensidade (b) a 27,42 graus derivado de titânia de tipo rutilo foram obtidos, e, a partir da razão (a)/(b), foi obtido um índice de cristalização.

### (3) Medição da quantidade de ácido de TPD

5 A medição foi conduzida por uso de um espectrômetro automático de dessorção programado em temperatura, TPD-1-Atw, fabricado por BEL Japan, Inc. no seguinte modo.

Em uma célula de vidro especial, 100 mg de uma amostra de catalisador foram colocados (quando a amostra é um corpo moldado, a amostra  
10 foi tornada pulverulenta para ser colocada). Enquanto hélio como o gás carreador estava sendo alimentado para a célula em uma taxa de fluxo de 50 cm<sup>3</sup>/min, a amostra foi aquecida a 500°C e submetida a um tratamento térmico durante 1 hora como um tratamento preliminar, e então a temperatura de amostra foi fixada a 100°C. Depois uma temperatura de amostra foi  
15 estabilizada a 100°C, o interior da célula foi submetido a um tratamento a vácuo (0,01 Torr). Sucessivamente, o gás amônia foi alimentado ao interior da célula, e a pressão interna a célula foi fixada a 100 Torr. A amostra foi mantida sob tal condição durante 30 minutos como para a amônia ser adsorvida no catalisador. A seguir, o interior da célula foi novamente submetido a um  
20 tratamento a vácuo para remover a amônia não adsorvida. O gás carreador foi trocado com hélio, o interior da célula foi retornado à pressão atmosférica. Então, a pressão interna da célula foi fixada de modo a ser mantida a 200 Torr, e enquanto a temperatura estava sendo aumentada até 600°C a uma taxa de aumento da temperatura de 8,33°C/min, a amônia dessorvida foi detectada com  
25 um espectrômetro de massa quadrupolar, fabricado por ANELVA Corp., conectado na célula.

O espectro de dessorção programado em temperatura obtido foi dividido por meio da separação de forma de onda com base na distribuição

gaussiana, por uso de um software de análise de forma de onda "WaveAnalysis" fabricado por BEL Japan, Inc.

Com base nos resultados da análise de forma de onda de separação, a quantidade de dessorção de amônia foi determinada a partir da soma das áreas das formas de onda cada tendo um topo de pico a uma temperatura de dessorção 240°C ou maior, com referência a uma curva de calibração determinada separadamente, e a quantidade de dessorção obtida de amônia foi convertida a um valor representado nos termos da quantidade por massa unitária de zeólito (unidade:  $\mu\text{mol/g-zeólito}$ ).

#### 10 (4) Análise de produtos de reação

Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa (GC) com um aparelho e sob as condições mostradas abaixo.

Aparelho: GC-17A (nome comercial, fabricado por Shimadzu Corporation).

15 Coluna: coluna capilar personalizada SPB-1 (nome comercial, fabricada por SUPELCO Co., Ltd., U.S., diâmetro interno: 0,25 mm, comprimento: 60 m, espessura da película: 3,0  $\mu\text{m}$ ).

Quantidade de gás de amostra: 1 mL (uma linha de amostragem foi mantida a 200 a 300°C por aquecimento).

20 Programa de aumento da temperatura: A temperatura foi mantida durante 12 min a 40°C, seguido por elevação a 5°C/min até 200°C, ainda seguido por manutenção a 200°C durante 22 min.

Razão de divisão: 200:1

Taxa de fluxo de gás carreador (nitrogênio): 120 mL/min

25 Detector FID: pressão de alimentação de ar: 50 kPa (aproximadamente 500 mL/min); pressão de alimentação de hidrogênio: 60 kPa (aproximadamente 50 mL/min)

Método de medição: Um detector TCD e um detector FID foram

conectados em série, hidrogênio e hidrocarbonetos tendo um e dois átomos de carbono foram detectados com o detector TCD e hidrocarbonetos tendo três ou mais átomos de carbono foram detectados com o detector FID. A 10 min após o início de análise, a saída de detecção foi comutada de TCD para FID.

5 [Exemplo 1]

[Síntese hidrotérmica de zeólito matéria-prima]

A 92 kg de #3 de silicato de sódio (nome comercial, fabricado por Fuji-kagaku K.K.,  $\text{SiO}_2$ : 25% em massa,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 8% em massa), 95 kg de água e 7,3 kg de sulfato de alumínio hexadecaidratado, e 3,0 kg de ácido sulfúrico (pureza: 97%), e uma solução obtida dissolvendo 1,15 kg de 1,3-dimetil uréia em 150 kg de água foram adicionados sob agitação, e assim foi obtido um gel homogêneo. O gel foi carregado em um autoclave de 600 L, uma síntese hidrotérmica foi conduzida a  $160^\circ\text{C}$  durante 30 horas sob agitação, e assim uma pasta fluida de zeólito ZSM-5 de tipo Na foi obtida. A pasta foi repetidamente submetida a filtragem e lavagem com água até pH do filtrado tornar-se 8 ou menos, seguido por secagem a  $120^\circ\text{C}$  durante 20 horas, ainda seguido por calcinação em ar a  $550^\circ\text{C}$  durante 3 horas, e assim um pó de zeólito ZSM-5 de tipo Na foi obtido.

20 A 92 kg de #3 de silicato de sódio, 245 kg de água e 7,3 kg de sulfato de alumínio hexadecaidratado, e 3,8 kg de ácido sulfúrico (pureza: 97%), e 3,0 kg do pó resultante de zeólito ZSM-5 de tipo Na foram adicionados, e assim foi obtido um gel homogêneo. O gel foi carregado em um autoclave de 600 L, uma síntese hidrotérmica foi conduzida a  $150^\circ\text{C}$  durante 10 horas sob agitação, e assim foi obtida uma pasta fluida de semente.

25 No próxima vez, a 92 kg de #3 de silicato de sódio, 245 kg de água e 3,5 kg de sulfato de alumínio hexadecaidratado, e 4,9 kg de ácido sulfúrico (pureza: 97%), e 167 kg da pasta fluida de semente resultante foram adicionados, e assim foi obtido um gel homogêneo. O gel foi carregado em um

autoclave de 600 L e síntese hidrotérmica foi conduzida a 160°C durante 45 horas sob agitação para cristalizar.

A pasta fluida resultante foi lavada com água enquanto filtrando por centrifugação até pH se tornar 9 ou menos, seguido por secagem a 120°C durante 20 horas, ainda seguido por calcinação em ar a 550°C durante 3 horas, e assim um pó de zeólito ZSM-5 de tipo Na foi obtido. Além disso, o material seco foi levado a 10% por uma pasta em massa em solução 1 N aquosa de ácido nítrico e trocado por íons em temperatura ambiente durante 3 horas, seguido por lavagem com água enquanto filtrando por centrifugação até pH se tornar 4,5 ou mais, depois seguido por secagem a 120°C durante 20 horas, e assim foi obtido um pó de um zeólito ZSM-5 de tipo H.

A 5 g do zeólito ZSM-5 de tipo H resultante, 1 g de titânia de tipo rutilo foi adicionado, seguido por amassamento com um almofariz eletricamente acionado durante 30 min, e um espectro de difração de raio-X da amostra resultante é mostrado na figura 1. A partir dos resultados de medição de difração de raio-X, um índice de cristalização do zeólito ZSM-5 de tipo H foi obtido como 3,73. Além disso, uma razão molar sílica/alumina do mesmo foi 40.

#### [Preparação de catalisador contendo zeólito]

O zeólito ZSM-5 de tipo H resultante foi amassado com sol de sílica, seguido por moldagem por extrusão. O teor de zeólito foi de 50% em massa. O catalisador moldado por extrusão resultante foi secado a 120°C durante 6 horas, seguido por calcinação a 700°C durante 2 horas, e assim um catalisador moldado contendo zeólito colunar tendo um diâmetro de 2 mm e um comprimento de 3 a 5 mm foi obtido. O catalisador moldado resultante foi trocado em íons por agitação em solução 0,5 N aquosa de ácido nítrico, seguido por lavagem com água, ainda seguido por secagem a 120°C durante 5 horas.

#### [Produção de Propileno]

Nos exemplos de 1 a 4, para o propósito de comparar a atividade de um catalisador com o passar do tempo e comportamento de degradação do mesmo, os catalisadores foram tratados com vapor d'água antes e usados nas reações de produção de propileno, e os resultados da reação foram avaliados.

5                Em um tubo de reação inoxidável tendo um diâmetro interno  $\phi$  de 21,2 mm, 60 g do catalisador moldado contendo zeólito resultante foram carregados, e um tratamento com vapor d'água foi conduzido durante 5 horas sob as condições de uma temperatura de 650°C, uma taxa de fluxo de vapor de 107 g/hora, e uma taxa de fluxo de nitrogênio de 200 NL/hora. A quantidade de  
10              ácido de TPD de um catalisador tratado com vapor d'água foi medida e verificada ser de 87  $\mu\text{mol/g}$ -zeólito.

Em um tubo de reação inoxidável tendo um diâmetro interno  $\phi$  de 21,2 mm, 50 g do catalisador tratado com vapor d'água resultante foram carregados e uma reação foi conduzida sob as seguintes condições.

15              Taxas de alimentação de matéria-prima: etileno 50,77 NL/hora  
(taxa de fluxo com base nas condições padrão)

: hidrogênio 50,45 NL/hora

: nitrogênio 27,29 NL/hora

: água 31,75 g/hora

20              Pressão de reação: 0,14 MPa/G

Temperatura de reação: 550°C

Um produto de reação a 2 horas após o início da alimentação das matérias-primas foi introduzido de uma saída de reator diretamente na unidade de cromatografia gasosa (TCD, detector FIDs) para analisar uma composição.

25              A seguir, enquanto apropriadamente analisando um produto de reação, uma reação foi conduzida continuamente durante 24 horas.

Após a reação ser conduzida durante 24 horas, alimentação de etileno, hidrogênio e água foi parada, enquanto o gás de nitrogênio foi

alimentado a 480 NL/hora, uma temperatura de uma camada de catalisador foi fixada a 480°C. A seguir, a alimentação de ar foi iniciada a 24 NL/hora e assim coque depositado sobre o catalisador foi queimado e removido (etapa de regeneração). Uma concentração de oxigênio de um gás de entrada na hora da partida foi de 1%. Enquanto monitorando concentrações de CO e CO<sub>2</sub> em um gás em um reator de saída por GC, a regeneração do catalisador (combustão e remoção de coque depositado) foi completado sob as condições mostradas abaixo.

- (1) Temperatura: 480°C, concentração de oxigênio: 1%, 1 hora
- (2) Temperatura: 520°C, concentração de oxigênio: 1%, 3 horas
- (3) Temperatura: 550°C, concentração de oxigênio: 1%, 3 horas
- (4) Temperatura: 550°C, concentração de oxigênio: 5%, 1 hora
- (5) Temperatura: 580°C, concentração de oxigênio: 5%, 2 horas

De acordo com um método descrito acima, com um ciclo de uma reação de 24 horas e uma regeneração de 10 horas, 4 ciclos foram repetidos. Os resultados do teste são mostrados na tabela 1 e figura 2.

[Exemplo 2]

O zeólito obtido no exemplo 1 foi usado para preparar, moldar e pré-tratar um catalisador em um modo similar ao exemplo 1. A quantidade de ácido de TPD do catalisador contendo zeólito tratado com vapor d'água resultante foi medida e verificada ser de 89  $\mu\text{mol/g}$ -zeólito.

Um teste de avaliação de reação foi conduzido em um modo similar ao exemplo 1 exceto que 50 g do catalisador tratado com vapor d'água resultante foram carregados em um tubo de reação inoxidável tendo um diâmetro interno  $\phi$  de 21,2 mm, e um teste foi conduzido repetindo três ciclos em uma temperatura de reação para as primeira e terceira reações configuradas a 520°C e em uma temperatura de reação para a segunda reação configurada a 580°C. Os resultados do teste são mostrados na tabela 2.

A partir dos resultados de teste, verificou-se que, um rendimento de propileno tendeu a diminuir um pouco em temperaturas baixas da restrição de equilíbrio de olefinas, e degradação de coqueificação é acelerada a 580°C. No entanto, mesmo sob tal temperatura elevada como 580°C, a degradação devido à co-existência de água foi suprimida.

[Exemplo 3]

Um zeólito MFI de tipo NH<sub>4</sub> ZD03030 (razão molar de sílica/alumina: 42) fabricado por Zeolyst International Company foi amassado com sol de sílica e moldado por extrusão. O teor de zeólito foi de 50% em massa. O catalisador moldado por extrusão resultante foi secado a 120°C durante 6 horas e moldado por extrusão 700°C durante 2 horas e assim foi obtido um catalisador moldado contendo zeólito colunar tendo um diâmetro de 2 mm e um comprimento de 3 a 5 mm. O catalisador moldado resultante foi trocado em íons por agitação em solução 0,5 N aquosa de ácido nítrico, seguido por lavagem com água, ainda seguido por secagem a 120°C durante 5 horas.

Por contraste, um índice de cristalização do zeólito foi de 4,45. Um espectro de difração de raio-X é mostrado na figura 3.

[Produção de propileno]

Em um tubo de reação inoxidável tendo um diâmetro interno  $\phi$  de 21,2 mm, 60 g do catalisador moldado contendo zeólito resultante foram carregados, e um tratamento com vapor d'água foi conduzido durante 5 horas sob as condições de temperatura de 650°C, taxa de fluxo de vapor de 107 g/hora, e taxa de fluxo de nitrogênio de 200 NL/hora. A quantidade de ácido de TPD de um catalisador tratado com vapor d'água foi medida e verificada ser de 92  $\mu$ mol/g-zeólito.

Em um tubo de reação inoxidável tendo um diâmetro interno  $\phi$  de 21,2 mm, 50 g do catalisador tratado com vapor d'água resultante foram carregados e um teste de repetição de reação/ regeneração foi conduzido 15

ciclos sob as condições similares ao exemplo 1. Os resultados de teste são mostrados na figura 4.

[Exemplo 4]

Zeólito MFI-27 de tipo H-MFI (razão molar de sílica/alumina: 27) fabricado por SudChemie AG foi amassado com sol de sílica, seguido por moldagem por extrusão. O teor de zeólito foi de 50% em massa. O catalisador moldado por extrusão resultante foi secado a 120°C durante 6 horas, seguido por calcinação a 700°C durante 2 horas, e assim foi obtido um catalisador moldado contendo zeólito colunar tendo um diâmetro de 2 mm e um comprimento de 3 a 5 mm. O catalisador moldado resultante foi trocado em íons por agitação em solução 0,5 N aquosa de ácido nítrico, seguido por lavagem com água, ainda seguido por secagem a 120°C durante 5 horas.

Por contraste, um índice de cristalização do zeólito foi de 3,37. Um espectro de difração de raio-X é mostrado na figura 5.

[Produção de propileno]

Em um tubo de reação inoxidável tendo um diâmetro interno  $\phi$  de 21,2 mm, 60 g do catalisador moldado contendo zeólito resultante foram carregados, e um tratamento com vapor d'água foi conduzido durante 5 horas sob as condições de uma temperatura de 650°C, uma taxa de fluxo de vapor de 107 g/hora, e uma taxa de fluxo de nitrogênio de 200 NL/hora. A quantidade de ácido de TPD de um catalisador tratado com vapor d'água foi medida e verificada ser de 88  $\mu\text{mol/g}$ -zeólito. Em um tubo de reação inoxidável tendo um diâmetro interno  $\phi$  de 21,2 mm, 50 g do catalisador tratado com vapor d'água resultante foram carregados, e uma teste de repetição de reação/regeneração foi conduzido 10 ciclos sob as condições similares ao exemplo 1. Os resultados de teste são mostrados na figura 6.

[Exemplo 5]

A troca de prata foi aplicada ao catalisador moldado contendo

zeólito obtido no exemplo 1. Em 450 g de uma solução aquosa 0,1 N de nitrato de prata, 50 g do catalisador moldado contendo zeólito foram adicionados, seguido por agitação durante 2 horas em temperatura ambiente, ainda seguido por filtração e lavagem com água, depois seguido por secagem do catalisador moldado contendo zeólito a 120°C durante 5 horas, e assim foi obtido um catalisador moldado contendo zeólito de tipo suportando prata. Uma quantidade suportando prata foi medida por análise de raio-X fluorescente e verificada ser de 0,95% em massa.

Em um tubo de reação inoxidável tendo um diâmetro interno  $\phi$  de 21,2 mm, 50 g do catalisador moldado contendo zeólito de tipo suportando prata resultante foram carregados, e um tratamento com vapor d'água foi conduzido durante 5 horas sob as condições de uma temperatura de 650°C, uma taxa de fluxo de vapor de 107 g/hora, e uma taxa de fluxo de nitrogênio de 200 NL/hora. A quantidade de ácido de TPD de um catalisador tratado com vapor d'água foi medida e verificada ser de 102  $\mu\text{mol/g}$ -zeólito.

Quatro ciclos do teste de repetição de reação/regeneração foram conduzidos de acordo com um método similar ao exemplo 1 exceto que uma reação foi conduzida com uma quantidade carregada do catalisador moldado contendo zeólito de tipo suportando prata tratado com vapor d'água fixada a 40 g. Os resultados dos testes são mostrados na tabela 3 e figura 7.

[Exemplo comparativo 1]

[Síntese hidrotérmica de zeólito de matéria-prima]

A uma solução obtida por adição de 0,05 kg de NaOH e 4,0 kg de água a 8 kg de uma solução aquosa de silicato de sódio (fabricada por Fuji Kagaku Corp.,  $\text{SiO}_2$ : 26% em massa,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 7% em massa), uma solução obtida por dissolução de 0,61 kg de sulfato de alumínio hexadecaidratado e 0,1 kg de 1,3-dimetil uréia em 15 kg de água foi adicionada sob agitação, seguido por adição de 10 kg de 5% em massa de ácido sulfúrico, e assim foi obtido um gel

homogêneo. O gel foi carregado em um autoclave tendo um volume interno de 50 L, uma síntese hidrotérmica foi conduzida a 160°C durante 10 horas sob agitação, seguido por resfriamento de uma pasta fluida resultante, e assim foi obtida uma pasta fluida de semente.

5                   A 12,6 kg da pasta fluida de semente resultante, 5,3 kg da solução aquosa de silicato de sódio usada acima, 30 g de NaOH e 2,67 kg de água foram adicionados. Além disso, uma solução obtida por dissolução de 0,41 kg de sulfato de alumínio hexadecaidratado e 0,06 kg de 1,3-dimetil uréia em 10 kg de água foi adicionado sob agitação, seguido por adição de 6,67 kg de 5%  
10 em massa de ácido sulfúrico, e assim foi obtido um gel homogêneo. O gel foi carregado em um autoclave tendo um volume interno de 50 L, e uma síntese hidrotérmica foi conduzida a 150°C durante 30 horas sob agitação para cristalizar.

                  A pasta fluida resultante foi lavada com água até pH de o filtrado  
15 tornar-se 9 ou menos enquanto filtrando por centrifugação, seguido por secagem a 120°C durante 20 horas, ainda seguido por calcinação em ar a 550°C durante 3 horas, e assim foi obtido um pó de zeólito ZSM-5 de tipo Na. Além disso, o material seco foi usado para preparar a 10% em pasta em massa em solução 1N aquosa de ácido nítrico e trocado por íons em temperatura ambiente  
20 durante 3 horas, seguido por lavagem com água enquanto filtrando por centrifugação até pH se tornar 4,5 ou mais, depois seguido por secagem a 120°C durante 20 horas, e assim foi obtido um pó de um zeólito ZSM-5 de tipo H.

                  A 5 g do zeólito ZSM-5 de tipo H resultante, 1 g de titânia de tipo  
25 rutilo foi adicionado, seguido por amassamento com um almofariz eletricamente acionado durante 30 min, e um espectro de difração de raio-X da amostra resultante é mostrado na figura 8. A partir dos resultados de medição de difração de raio-X, um índice de cristalização do zeólito ZSM-5 de tipo H

resultante foi obtido e verificada ser de 2,84. Além disso, uma razão molar de sílica/alumina do mesmo foi de 33.

[Preparação de catalisador contendo zeólito]

O zeólito ZSM-5 de tipo H resultante foi amassado com sol de sílica, seguido por moldagem por extrusão. O teor do zeólito foi de 50% em massa. O catalisador moldado por extrusão resultante foi secado a 120°C durante 6 horas, seguido por calcinação a 700°C durante 2 horas, e assim um catalisador moldado contendo zeólito colunar tendo um diâmetro de 2 mm e um comprimento de 3 a 5 mm foi obtido. O catalisador moldado resultante foi trocado em íons por agitação em solução 0,5 N aquosa de ácido nítrico, seguido por lavagem com água, ainda seguido por secagem a 120°C durante 5 horas. A quantidade de ácido de TPD do catalisador moldado contendo zeólito resultante foi medida e verificada ser de 105  $\mu\text{mol/g-zeólito}$ .

[Produção de propileno]

Em um tubo de reação inoxidável tendo um diâmetro interno  $\phi$  de 21,2 mm, 50 g do catalisador moldado contendo zeólito resultante foi carregado, e um tratamento com vapor d'água foi conduzido durante 5 horas sob as condições de uma temperatura de 650°C, uma taxa de fluxo de vapor de 107 g/hora, e uma taxa de fluxo de nitrogênio de 200 NL/hora. A quantidade de ácido de TPD de um catalisador tratado com vapor d'água foi medida e verificada ser de 23  $\mu\text{mol/g-zeólito}$ . Em um tubo de reação inoxidável tendo um diâmetro interno  $\phi$  de 14,8 mm, 8 g do catalisador moldado contendo zeólito tratado com vapor d'água foram carregados, e uma reação foi conduzido sob as seguintes condições.

Taxas de alimentação de matéria-prima: etileno 4,64 NL/hora (taxa de fluxo com base nas condições padrão)

: hidrogênio 4,58 NL/hora

: nitrogênio 2,46 NL/hora

: água 2,78 g/hora

Pressão de reação: 0,14 MPa/G

Temperatura de reação: 550°C

Os resultados da reação a 2 e 6 horas após o início de reação foram como mostrados abaixo. Em um catalisador que usa um zeólito tendo um índice de cristalização pequeno como no exemplo comparativo presente, quando foi conduzido um tratamento com vapor d'água a 650°C e durante 5 horas, que foi conduzido para comparar a atividade com o passar do tempo e comportamento de degradação com os de exemplos 1 a 4, uma degradação de atividade notável foi reconhecida e a atividade foi baixa; conseqüentemente, o comportamento de degradação por repetição não pôde ser avaliado.

Tempo de reação (hora)	2,0	6,0
Taxa de conversão de etileno (%) em massa)	11,6	10,3

Na próxima vez, em um tubo de reação inoxidável tendo um diâmetro interno  $\phi$  de 14,8 mm, 8 g do catalisador moldado contendo zeólito igual a acima (sem tratamento com vapor) foram carregados, e uma reação foi conduzida sob as mesmas condições. Uma reação foi continuada durante 24 horas. A seguir, etileno, alimentação de hidrogênio e água foram parados, e, enquanto alimentando gás nitrogênio a 10 NL/hora, uma temperatura de uma camada de catalisador foi fixada a 480°C. A seguir, ar foi ligado, alimentando a 0,5 NL/hora e assim coque depositado sobre o catalisador foi queimado e removido (etapa de regeneração). Uma concentração de oxigênio de um gás de entrada no tempo de partida foi de 1%. Enquanto monitorando concentrações de CO e CO<sub>2</sub> em um gás em um reator de saída por GC, com uma taxa de fluxo de gás total fixada constante, com taxa de fluxos de nitrogênio e ar variando, sob as condições mostradas abaixo, foi completada a regeneração do

catalisador (combustão e remoção de coque depositado).

- (1) Temperatura: 480°C, concentração de oxigênio: 1%, 1 hora
- (2) Temperatura: 520°C, concentração de oxigênio: 1%, 3 horas
- (3) Temperatura: 550°C, concentração de oxigênio: 1%, 3 horas
- (4) Temperatura: 550°C, concentração de oxigênio: 5%, 1 hora
- (5) Temperatura: 580°C, concentração de oxigênio: 5%, 2 horas

De acordo com o método descrito acima, com um ciclo de uma reação de 24 horas e uma regeneração de 10 horas, 3 ciclos foram repetidos. Os resultados do teste são mostrados na tabela 4 e figura 9.

A partir do exemplo comparativo presente, verificou-se que quando é usado um zeólito tendo um índice de cristalização de zeólito de menos do que 3,3, um catalisador é notavelmente degradado e não pode ser usado repetidamente.

[Exemplo 6]

[Síntese hidrotérmica de zeólito de matéria-prima]

Em uma solução obtida por dissolução de 130 g de silicato de etila em 278 g de etanol, 291 g de uma solução aquosa de hidróxido de tetrapropil amônio em 10% em massa em que 1,5 g de sulfato de alumínio hexadecaidratado foi dissolvido foram adicionados. A solução mista foi misturada e agitada durante 10 min a 5000 rpm com um homogeneizador e assim foi obtida uma solução homogênea transparente. Em um autoclave de 1L, 350 g da solução foram carregados, e uma síntese hidrotérmica foi conduzida a 125°C durante 110 horas sob agitação a 500 rpm para cristalizar.

A pasta fluida resultante foi lavada com água enquanto filtrando até pH do filtrado tornar-se 9 ou menos, seguido por secagem a 120°C durante 20 horas, ainda seguido por calcinação a 550°C em ar durante 3 horas. Além disso, a substância secada foi usada para preparar a 10% em pasta em massa em uma solução 1 N aquosa de ácido nítrico e trocada por íons em temperatura

ambiente durante 3 horas, seguido por filtração e lavagem com água, ainda seguido por secagem a 120°C durante 10 horas, e assim foi obtido um pó de zeólito ZSM-5 de tipo H.

A 5 g do zeólito ZSM-5 de tipo H resultante, 1 g de titânia de tipo rutilo foi adicionado, seguido por amassamento com um almofariz eletricamente acionado durante 30 min, e um espectro de difração de raio-X da amostra resultante é mostrado na figura 10. A partir dos resultados de medição de difração de raio-X, um índice de cristalização do zeólito ZSM-5 de tipo H foi obtido como 4,37. Além disso, uma razão molar de sílica/alumina do mesmo foi 290.

#### [Preparação de catalisador contendo zeólito]

O zeólito ZSM-5 de tipo H resultante foi amassado com sol de sílica, seguido por moldagem por extrusão. O teor de zeólito foi de 50% em massa. O catalisador moldado por extrusão resultante foi secado a 120°C durante 6 horas, seguido por calcinação a 700°C durante 2 horas, e assim foi obtido um catalisador moldado contendo zeólito colunar tendo um diâmetro de 2 mm e um comprimento de 3 a 5 mm. O catalisador moldado contendo zeólito resultante foi trocado em íons por agitação em solução 0,5 N aquosa de ácido nítrico, seguido por lavagem com água, ainda seguido por secagem a 120°C durante 5 horas. A quantidade de ácido de TPD do catalisador moldado contendo zeólito resultante foi medida e verificada ser de 77  $\mu\text{mol/g-zeólito}$ .

#### [Produção de propileno]

Em um tubo de reação inoxidável tendo um diâmetro interno  $\phi$  de 14,8 mm, 8 g do catalisador moldado contendo zeólito resultante foram carregados e uma reação foi conduzido sob as seguintes condições.

Taxas de alimentação de matéria-prima: etileno 4,64 NL/hora (taxa de fluxo com base nas condições padrão)

: hidrogênio 4,58 NL/hora

: nitrogênio 2.46 NL/hora

: água 2,78 g/hora

Pressão de reação: 0,14 MPa/G

Temperatura de reação: 550°C

5           A reação foi continuada durante 24 horas. A seguir, foi interrompido a alimentação de etileno, hidrogênio e água e, enquanto alimentando gás nitrogênio a 10 NL/hora, uma temperatura de uma camada de catalisador foi fixada a 480°C. A seguir, iniciou-se a alimentação de ar a 0,5 NL/hora e assim coque depositado sobre o catalisador foi queimado e removido  
10           (etapa de regeneração). Uma concentração de oxigênio de um gás de entrada no momento de partida foi de 1%. Enquanto monitorando as concentrações de CO e CO<sub>2</sub> em um gás em uma saída do reator por GC, com uma taxa de fluxo de gás total fixada constante, com taxas de fluxo de nitrogênio e ar variando sob as condições mostradas abaixo, a regeneração do catalisador (combustão e  
15           remoção de coque depositado) foi completada.

(1) Temperatura: 480°C, concentração de oxigênio: 1%, 1 hora

(2) Temperatura: 520°C, concentração de oxigênio: 1%, 3 horas

(3) Temperatura: 550°C, concentração de oxigênio: 1%, 3 horas

(4) Temperatura: 550°C, concentração de oxigênio: 5%, 1 hora

20           (5) Temperatura: 580°C, concentração de oxigênio: 5%, 2 horas

De acordo com o método descrito acima, com um ciclo de uma reação de 24 horas e uma regeneração de 10 horas, três ciclos foram repetidos. Os resultados do teste são mostrados na tabela 5 e figura 11.

[Exemplo comparativo 2]

25           Um zeólito MFI de tipo NH<sub>4</sub> CBV2802 (nome comercial, fabricado por Zeolyst International Company, razão molar de sílica/alumina: 280) foi amassado com sol de sílica, seguido por moldagem por extrusão. O teor de zeólito foi de 50% em massa. O catalisador moldado por extrusão

resultante foi secado a 120°C durante 6 horas e a seguir calcinado a 700°C durante 2 horas e assim foi obtido um catalisador moldado contendo zeólito colunar tendo um diâmetro de 2 mm e um comprimento de 3 a 5 mm. O catalisador moldado resultante foi trocado em íons por agitação em solução 0,5 N aquosa de ácido nítrico, seguido por lavagem com água, ainda seguido por secagem a 120°C durante 5 horas. A quantidade de ácido de TPD do catalisador moldado contendo zeólito resultante foi medida e verificada ser de 90 µmol/g-zeólito.

Um índice de cristalização do zeólito foi de 2,90. Um espectro de difração de raio-X é mostrado na figura 12.

O teste de repetição de reação/regeneração foi repetido quatro ciclos em um modo similar ao exemplo 1 exceto que o catalisador moldado contendo zeólito resultante foi usado sem tratamento com vapor d'água (vaporização). Os resultados do teste são mostrados na tabela 6 e figura 13.

A partir da comparação entre o exemplo comparativo presente e exemplo 6, verificou-se que mesmo um zeólito tendo uma razão de sílica/alumina elevada, quando seu índice de cristalização é menor do que 3,3, o catalisador é notavelmente degradado e não pode ser repetidamente usado.

**[Tabela 1]**

Ciclo (vezes)	Tempo de reação (horas)	Taxa de conversão de etileno (por cento em peso)	Rendimento de propileno (% em peso)
1	2	69,5	26,8
	10	67,8	26,4
	18	62,9	26,0
	24	59,6	25,5
2	2	66,3	25,9
	10	62,2	25,2
	18	58,0	24,6
	24	56,4	23,4
3	2	67,5	25,8
	10	64,4	26,2
	18	61,0	25,5
	24	56,4	24,4

4	2	68,3	26,5
	10	62,9	25,6
	18	61,4	25,6
	24	57,3	24,5

**[Tabela 2]**

Ciclo (vezes)	Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação (horas)	Taxa de conversão de etileno (por cento em peso)	Rendimento de propileno (% em peso)
1	520	2	67,3	26,0
		10	64,3	25,4
		18	62,3	24,2
		24	60,1	23,9
2	580	2	66,6	27,7
		10	63,3	27,0
		18	57,7	25,9
		24	53,2	24,6
3	520	2	66,6	25,8
		10	63,9	24,3
		18	62,0	23,8
		24	60,6	23,4

**[Tabela 3]**

Ciclo (vezes)	Tempo de reação (horas)	Taxa de conversão de etileno (por cento em peso)	Rendimento de propileno (% em peso)
1	2	79,4	24,7
	10	68,9	26,5
	18	61,0	25,8
	24	54,5	24,1
2	2	74,7	25,9
	10	65,1	26,4
	18	56,3	24,3
	24	49,6	22,4
3	2	71,1	26,6
	10	59,6	25,3
	22	47,7	21,8
	24	46,3	21,3
4	2	69,1	26,6
	10	60,3	25,3
	18	52,2	23,1
	24	47,1	21,6

**[Tabela 4]**

Ciclo (vezes)	Tempo de reação (horas)	Taxa de conversão de etileno (por cento em peso)	Rendimento de propileno (% em peso)
1	2	89,9	9,7
	10	79,5	20,6
	18	61,6	24,0
	24	40,8	15,4
2	2	75,7	24,2
	10	56,9	21,7
	18	41,2	16,1
	24	32,6	13,0
3	2	62,2	24,6
	10	43,7	18,3
	18	32,5	13,3
	24	22,0	9,0

**[Tabela 5]**

Ciclo (vezes)	Tempo de reação (horas)	Taxa de conversão de etileno (por cento em peso)	Rendimento de propileno (% em peso)
1	2	84,6	17,6
	10	80,2	23,2
	18	74,8	26,3
	24	70,0	26,8
2	2	79,1	25,0
	10	73,7	27,0
	18	67,6	26,3
	24	60,0	23,0
3	2	74,0	27,0
	10	65,2	26,0
	18	60,0	22,8
	24	57,0	22,0
4	2	73,3	27,1
	10	66,1	26,1
	18	58,4	22,8
	24	53,2	21,2

**[Tabela 6]**

Ciclo (vezes)	Tempo de reação (horas)	Taxa de conversão de etileno (por cento em peso)	Rendimento de propileno (% em peso)
1	2	85,6	20,3
	10	73,5	24,0
	18	65,4	24,2
	24	57,3	23,2

2	2	58,6	23,4
	10	52,5	21,2
	18	46,6	19,4
	24	44,9	18,8
3	2	49,0	20,9
	10	43,7	18,4
	18	40,1	16,8
	24	34,8	14,5
4	2	37,1	15,9
	10	35,7	15,6
	18	33,1	14,0
	24	32,0	13,6

O pedido presente é baseado no pedido de patente JP (pedido de patente No. 2009-048369) depositado junto ao Japanese Patent Office em 2 de março de 2009, e cujos teores são incorporados aqui por referência.

#### **Aplicabilidade Industrial**

5 O método da presente invenção para produzir propileno permite produzir propileno de modo eficiente e estável durante um longo prazo a partir de uma matéria-prima de hidrocarboneto contendo etileno em uma quantidade excedendo 50% em massa enquanto alimentando água em uma quantidade de 10% em massa ou mais com base em uma matéria-prima de hidrocarboneto, e  
10 também é utilizável como um método de produção industrial do ponto de vista da diversidade das matérias-primas para produzir propileno.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir propileno, caracterizado pelo fato de compreender:

5 cataliticamente converter uma matéria-prima de hidrocarboneto contendo etileno em uma quantidade excedendo 50% em massa com um catalisador contendo zeólito enquanto alimentando água, em que o zeólito contido no catalisador contendo zeólito atende (1)-(3) abaixo;

(1) o zeólito é um zeólito de tipo MFI,

10 (2) um índice de cristalização de zeólito obtido a partir de um espectro de difração de raio-X é 3,3 ou mais, e

(3) uma razão molar de sílica/alumina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é 20 a 300.

2. Método para produzir propileno de acordo com reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que água é alimentada em uma quantidade de 10% em massa ou mais com base na matéria-prima de hidrocarboneto.

15 3. Método para produzir propileno de acordo com reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de ainda compreender:

tratar termicamente o catalisador contendo zeólito a uma temperatura igual a ou maior do que 550°C.

20 4. Método para produzir propileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de ainda compreender:

tratar termicamente o catalisador contendo zeólito a uma temperatura igual a ou maior do que 300°C sob a presença de vapor d'água.

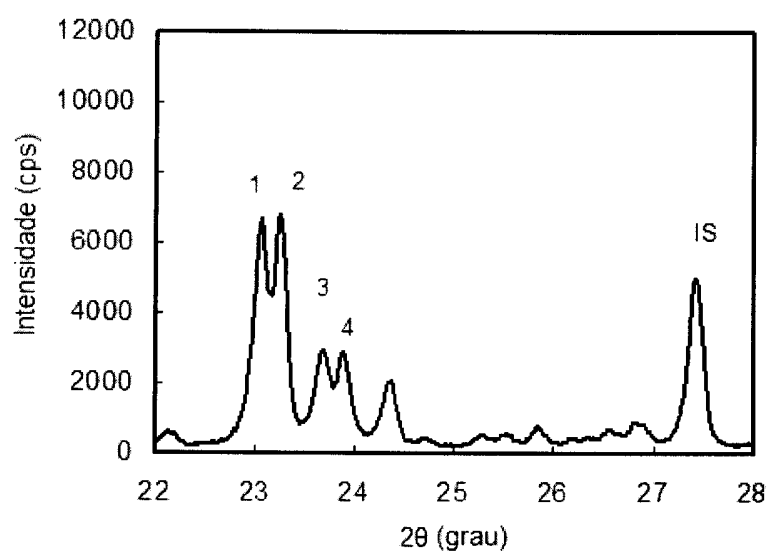
25 5. Método para produzir propileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o catalisador contendo zeólito contém pelo menos um tipo de elemento de metal selecionado dentre o grupo consistindo de elementos pertencendo ao grupo IB na tabela periódica.

6. Método para produzir propileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de ainda compreender:

queimar o coque aderido ao catalisador contendo zeólito.

## DESENHOS

FIG. 1



	Zeólito MFI				TiO <sub>2</sub>	Índice de cristalização
Número pico	1	2	3	4	IS	
2θ (grau)	23.06	23.22	23.70	23.90	27.42	3.73
Intensidade (CPS)	6354	6491	2652	2096	4714	

FIG. 2

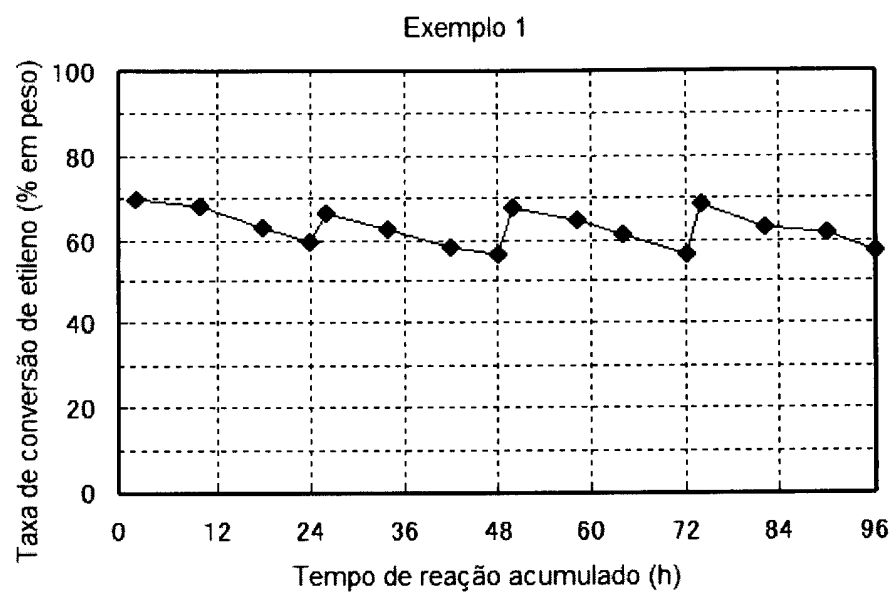
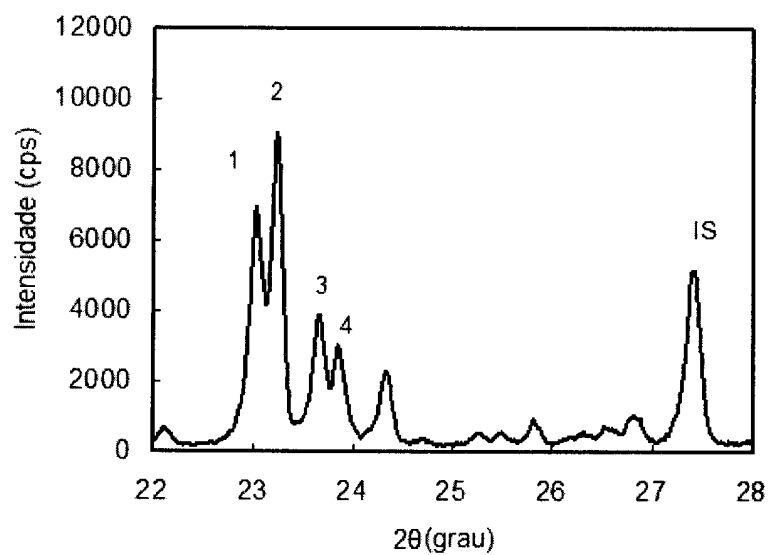


FIG. 3



	Zeólito MFI				TiO <sub>2</sub>	Índice de cristalização
Número pico	1	2	3	4	IS	
2θ (grau)	23.06	23.22	23.70	23.90	27.42	4.45
Intensidade (CPS)	6703	8778	3625	2646	4885	

FIG. 4

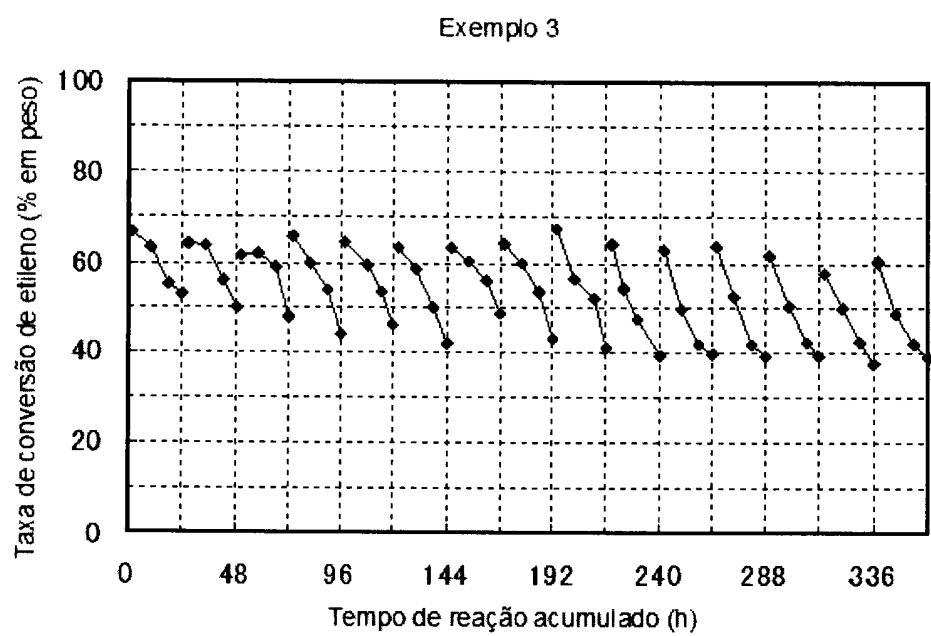
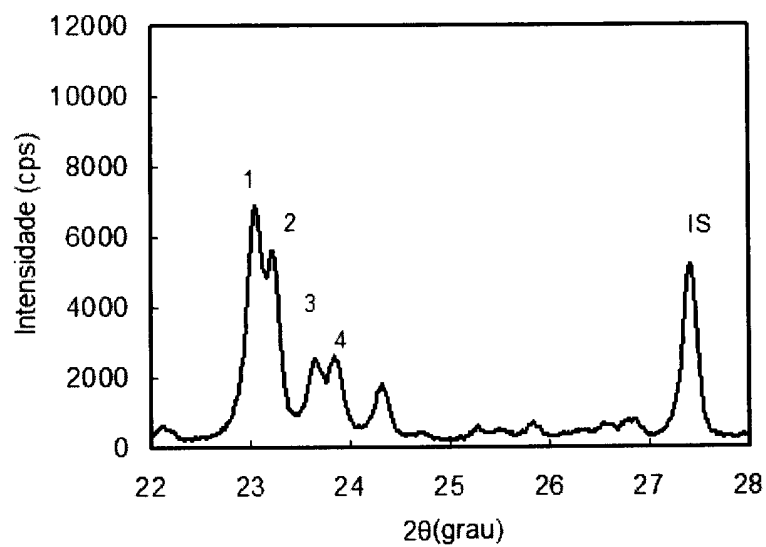


FIG. 5



	Zeólito MFI				TiO <sub>2</sub>	Índice de cristalização
Número pico	1	2	3	4	IS	
2θ (grau)	23.06	23.22	23.70	23.90	27.42	3.37
Intensidade (CPS)	6601	5351	2236	2333	4904	

FIG. 6

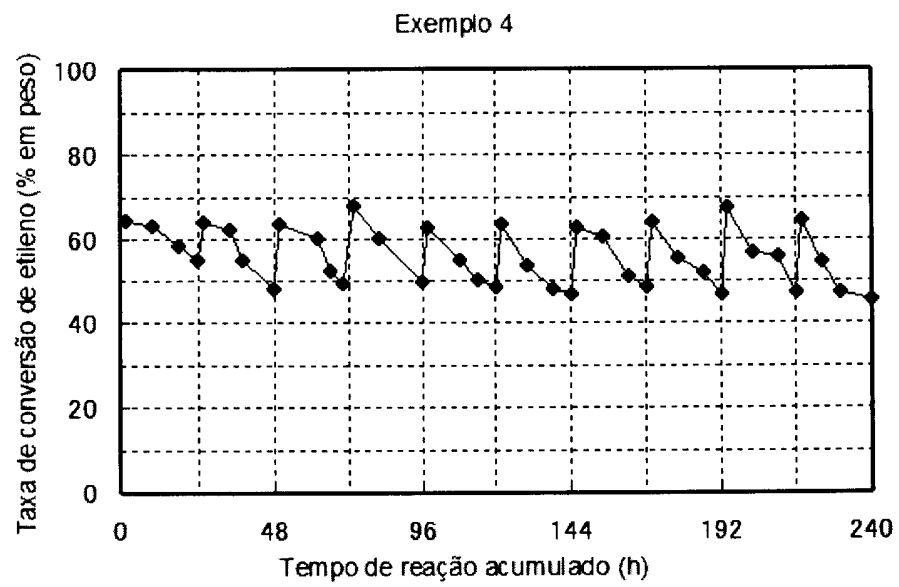


FIG. 7

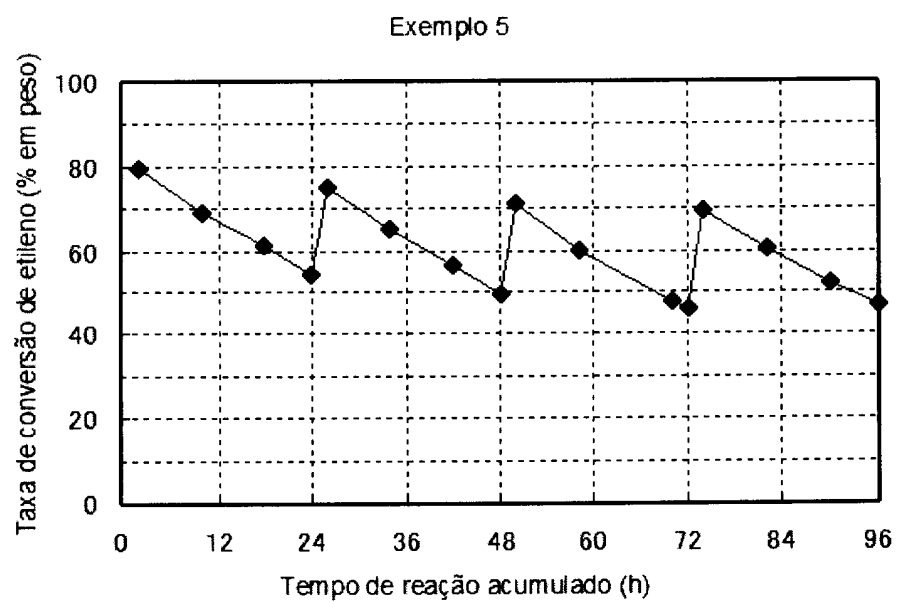
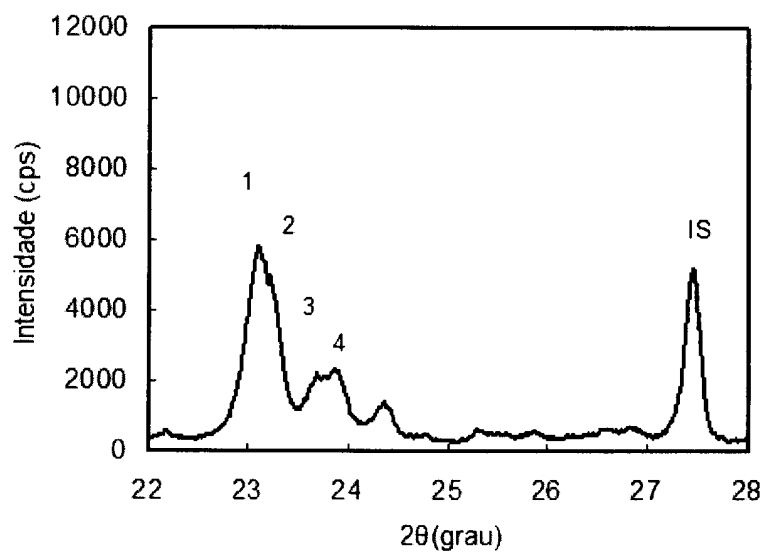


FIG. 8



	Zeólito MFI				TiO <sub>2</sub>	Índice de cristalização
Número pico	1	2	3	4	IS	
2θ (grau)	23.06	23.22	23.70	23.90	27.42	2.84
Intensidade (CPS)	5463	4630	1776	1920	4858	

FIG. 9

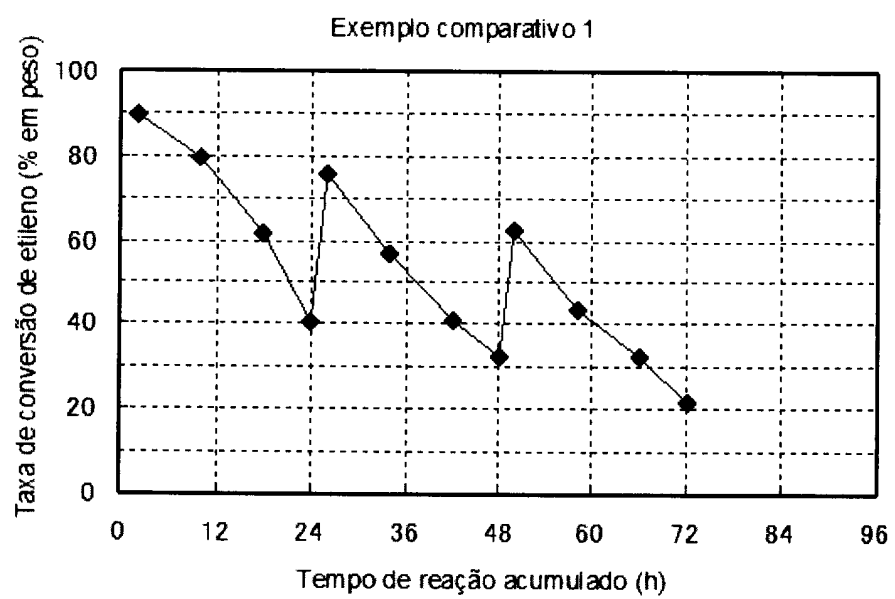
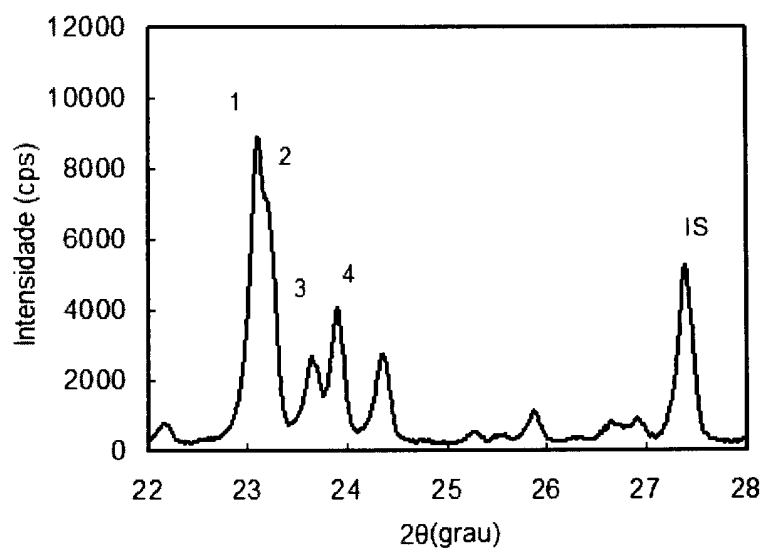


FIG. 10



	Zeólito MFI				TiO <sub>2</sub>	Índice de cristalização
Número pico	1	2	3	4	IS	
2θ (grau)	23.06	23.22	23.70	23.90	27.42	4.37
Intensidade (CPS)	8595	6740	2370	3753	4905	

FIG. 11

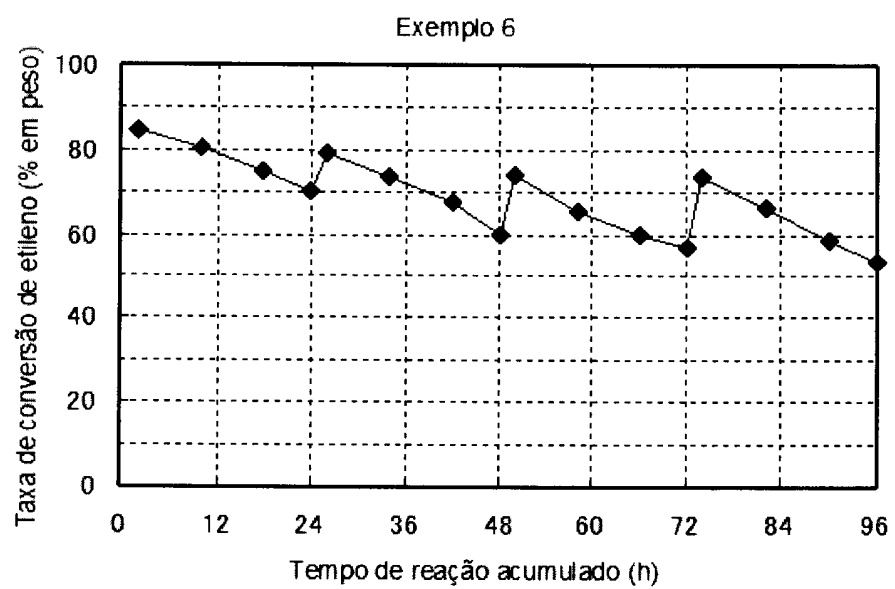
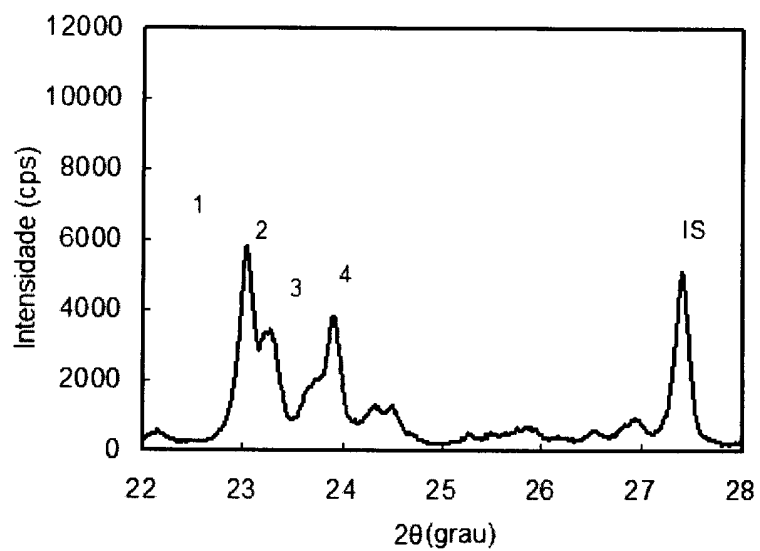


FIG. 12



	Zeólito MFI				TiO <sub>2</sub>	Índice de cristalização
Número pico	1	2	3	4	IS	
2θ (grau)	23.06	23.22	23.70	23.90	27.42	2.90
Intensidade (CPS)	5571	3176	1781	3518	4840	

FIG. 13

