



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

(21) **PI0612767-3 A2**

(22) Data de Depósito: 29/06/2006
(43) Data da Publicação: 30/11/2010
(RPI 2082)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 1/24
C07C 11/02

(54) Título: **DESTILAÇÃO REATIVA COM RECICLAGEM DE OLEFINA**

(30) Prioridade Unionista: 06/07/2005 EP 05254238.8

(73) Titular(es): BP CHEMICALS LIMITED

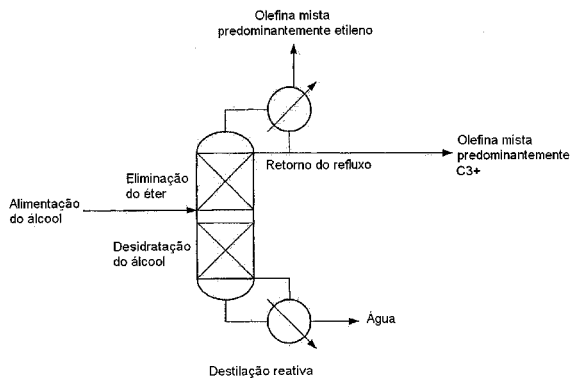
(72) Inventor(es): BENJAMIMN PATRICK GRACEY, LESLIE
WILLIAM BOLTON

(74) Procurador(es): ORLANDO DE SOUZA

(86) Pedido Internacional: PCT GB2006002421 de 29/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/003901 de 11/01/2007

(57) **Resumo:** DESTILAÇÃO REATIVA COM RECICLAGEM DE OLEFINA. A presente invenção se refere a um processo para produção de alceno(s) de um insumo compreendendo pelo menos um álcool monoidrico, alifático, parafínico em um reator de destilação reativa com reciclagem de olefina.



DESTILAÇÃO REATIVA COM RECICLAGEM DE OLEFINA

A presente invenção se refere a um processo para produção de alceno(s) a partir de um insumo compreendendo pelo menos um álcool monoídrico, parafínico alifático.

5 A(s) olefina(s) vem sendo tradicionalmente produzida(s) por vapor ou craqueamento catalítico dos hidrocarbonetos. Contudo, inevitavelmente, conforme as fontes de petróleo diminuem, o preço do petróleo aumenta; o que torna a produção de olefina(s) leve(s) um processo
10 caro. Assim, existe uma necessidade sempre crescente de outras fontes, exceto o petróleo, para se produzir olefina(s) C₂+, essencialmente etileno e propileno. Tal(is) olefina(s) é(são) material(is) de partida útil(eis) para vários produtos químicos incluindo produtos poliméricos,
15 tais como, polietileno.

Recentemente, a pesquisa de materiais alternativos para produção de olefina(s) C₂+ conduziu ao uso de álcoois, tais como, metanol, etanol e álcoois maiores. Os álcoois podem ser produzidos por fermentação, por exemplo, de
20 açúcares e/ou materiais celulósicos.

Alternativamente, os álcoois podem ser produzidos de gás de síntese. O gás de síntese se refere a uma combinação de hidrogênio e óxidos de carbono produzidos em uma usina de gás de síntese a partir de uma fonte de carbono, tal
25 como, gás natural, líquidos petrolíferos, biomassa e materiais carbonáceos incluindo carvão, plásticos reciclados, resíduos municipais ou qualquer material orgânico. Assim, o álcool e derivados do álcool podem produzir rotas não baseadas petróleo para a produção de
30 olefina(s) e outros hidrocarbonetos correlatos.

De modo geral, a produção de oxigenados, primariamente metanol, acontece através de três etapas de processo. As três etapas de processo são: preparação do gás de síntese, síntese de metanol e purificação de metanol. Na etapa de 5 preparação do gás de síntese, um estágio adicional pode ser empregado, onde a insumo é tratada, por exemplo, a insumo é purificada para remover enxofre e outros venenos de catalisador em potencial para serem convertidos no gás de síntese. Esse tratamento pode também ser conduzido após 10 preparação do gás de síntese; por exemplo, quando se emprega carvão ou biomassa.

Processos para produção de misturas de óxido(s) de carbono e hidrogênio (gás de síntese) são bem conhecidos. Cada um possui suas vantagens e desvantagens e a escolha de 15 emprego de um processo de reforma específico é ditada pelas considerações econômicas e de corrente de alimentação disponível, bem como pela razão molar desejada de $H_2:CO$ na insumo que resulta da reação de reforma. O gás de síntese pode ser preparado empregando qualquer um dos processos 20 conhecidos na técnica incluindo oxidação parcial de hidrocarbonetos, reforma a vapor, reforma em gás aquecido, reforma em microcanal (conforme descrito, por exemplo, na US 6.284.217, que é incorporado aqui como referência), reforma em plasma, reforma autotérmica e qualquer 25 combinação dessas. Uma discussão dessas tecnologias de produção de gás de síntese é fornecida em "Hydrocarbon Processing" V78, N.4, 87-90, 92-93 (abril de 1999) e "Petrole et Techniques", N.415, 86-93 (julho-agosto de 1998). Também foi previsto que o gás de síntese pode ser 30 obtido por oxidação parcial catalítica dos hidrocarbonetos

em um reator microestruturado, conforme exemplificado em "IMRET 3: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology", Editor W Ehrfeld, Springer Verlag, 1999, páginas 187-196. Alternativamente, o gás de síntese pode ser obtido por oxidação catalítica parcial em tempo de contato curto das cargas de alimentação hidrocarbonáceas conforme descrito na EP 0303438. Preferivelmente, o gás de síntese é obtido através de um processo "Reformador Compacto" conforme descrito em "Hydrocarbon Engineering", 2000, 5, (5), 67-69; "Hydrocarbon Processing", 79/9, 34 (setembro de 2000); "Today's Refinery", 15/8, 9 (agosto de 2000); WO 99/02254 e WO 20033689.

Tipicamente, para produção de gás de síntese comercial, a pressão na qual o gás de síntese é produzido varia de aproximadamente 2000 a 7.500 KPa e a temperatura na qual o gás de síntese deixa o reformador varia de aproximadamente 700°C a 1.100°C. O gás de síntese contém uma razão molar de hidrogênio para óxido de carbono - que depende do insumo do gás de síntese - variando de 0,8 a 3.

A preparação do gás de síntese, também conhecida como reforma, pode acontecer em uma etapa única onde todas as reações de reforma que consomem energia são realizadas em um único reformador de vapor tubular. O reformador de única etapa resulta na produção de mais hidrogênio. Em uma alternativa preferida, a preparação do gás de síntese pode acontecer em um processo de reforma de duas etapas, onde a reforma primária em um reformador de vapor tubular é combinada com uma etapa de reforma secundária de queima de oxigênio, que produz um gás de síntese com uma deficiência

de hidrogênio. Com essa combinação é possível ajustar a composição do gás de síntese para obter a composição mais apropriada para a síntese do metanol. Como uma alternativa, a reforma autotérmica - onde um reformador de queima de 5 oxigênio, sozinho, produz gás de síntese possuindo uma deficiência de hidrogênio seguido por remoção à jusante do dióxido de carbono para restaurar a razão desejada de hidrogênio para óxido de carbono - resulta em um esquema de processo simplificado com custo de capital mais baixo. O 10 projeto do queimador é uma parte importante de cada etapa de queima de oxigênio. O queimador mistura o hidrocarboneto e o oxigênio e quando da combustão na chama, é provido aquecimento para conversão dos hidrocarbonetos.

A reação do gás de síntese em oxigenados, tais como, 15 metanol, é uma reação exotérmica de equilíbrio limitado que é favorecida por temperaturas baixas. Ela também requer pressões altas sobre um catalisador heterogêneo, uma vez que as reações que produzem metanol exibem uma diminuição do volume. Conforme revelado na Patente US número 20 3.326.956, a síntese de metanol em pressão baixa se baseia em um catalisador de óxido de cobre óxido de zinco alumina que tipicamente opera em pressão nominal de 5-10 MPa e temperaturas variando de aproximadamente 150°C a 450°C, em uma variedade de catalisadores, incluindo CuO/ZnO/Al₂O₃, 25 CuO/ZnO/Cr₂O₃, ZnO/Cr₂O₃, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Pt e Pd. Os catalisadores à base de ZnO para a produção de metanol e éter dimetílico são os preferidos. O catalisador de síntese de metanol à base de cobre de pressão baixa é encontrado comercialmente nos fornecedores, tais como, BASF, ICI Ltd. 30 do Reino Unido, e Haldor-Topsoe. Os rendimentos de metanol

nos catalisadores à base de cobre são geralmente superiores a 99,5% do CO+CO₂ presente convertido. A água é um subproduto da conversão do gás de síntese em oxigenados. Um documento intitulado, "Selection of Technology for Large
5 Metanol Plants" de Helge Holm-Larsen apresentado na 1994 World Metanol Conference, 30 de novembro-1º de dezembro de 1994 em Genebra, Suíça, e incorporado aqui como referência, revê os desenvolvimentos na produção de metanol e mostra como a redução adicional nos custos da produção do metanol
10 pode resultar na construção de usinas muito maiores com capacidades aproximadas de 10.000 toneladas métricas por dia.

A Patente US número 4.543.435 revela um processo para conversão de insumo de oxigenado compreendendo metanol,
15 éter dimetílico ou semelhante em um reator de conversão de oxigenado nos hidrocarbonetos líquidos compreendendo olefina(s) C₂-C₄ e hidrocarbonetos C₅ ou +. A(s) olefina(s) C₂-C₄ é(são) comprimida(s) para recuperar um gás rico em etileno. O gás rico em etileno é reciclado no reator de
20 conversão de oxigenado. A Patente US número 4.076.761 revela um processo para conversão de oxigenados em gasolina com o retorno de um produto gasoso rico em hidrogênio a uma usina de gás de síntese ou a uma zona de reação de conversão de oxigenado.

25 A Patente US número 5.177.114 revela um processo para a conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos de classificação de gasolina e/ou olefina(s) por conversão do gás natural no gás de síntese e conversão do gás de síntese no metanol bruto e/ou éter dimetílico e adicionalmente
30 convertendo o metanol bruto/éter dimetílico na gasolina e

olefina(s).

O Pedido de Patente Internacional Número 93/13013 de Kvisle e outros revela um método aperfeiçoado para produção de um catalisador de silício-alumino-fosfato que é mais
5 estável à desativação por coqueificação. A patente revela que, após um período de tempo, todos tais catalisadores usados para converter metanol em olefina(s) (MTO) perdem a capacidade ativa de converter primariamente metanol em hidrocarbonetos, porque a estrutura de cristal microporosa
10 é coqueificada; isto é, preenchida com compostos carbonáceos de volatilidade baixa que bloqueiam a estrutura do poro. Os compostos carbonáceos podem ser removidos por métodos convencionais, tais como, combustão no ar.

A Publicação EPO número 0.407.038A1 descreve um método
15 para produzir éteres dialquílicos compreendendo alimentação da corrente contendo um álcool alquílico a um reator de coluna de destilação na zona de alimentação, contatando a corrente com uma estrutura de destilação catalítica, ácida e sólida de leito fixo, para formar o éter dialquílico
20 correspondente e água, e concorrentemente, fracionando o produto de éter da água e materiais não reagidos.

A Patente US número 5.817.906 revela um processo para produção de olefina(s) leve(s) de uma insumo de oxigenado bruto compreendendo álcool e água. O processo emprega dois
25 estágios de reação. Primeiramente, o álcool é convertido usando reação com destilação em um éter. O éter é então subsequentemente passado para uma zona de conversão de oxigenado contendo um catalisador de aluminossilicato de metal para produzir uma corrente de olefina leve.

30 O processo de metanol a olefina(s) - MTO - pode ser

descrito como o acoplamento desidradante do metanol a olefina(s) que é uma química bem conhecida, podendo ser empregada para produzir olefina(s) do álcool(s). Acredita-se que esse mecanismo prossiga através do acoplamento dos
5 fragmentos de C1 gerados pela desidratação catalisada de metanol, possivelmente através de um intermediário do metiloxônio. Contudo, a desvantagem principal do processo MTO é que uma faixa de olefina(s) é co-produzida(s) em conjunto com subprodutos aromáticos e alcano, o que por sua
10 vez, torna muito difícil e cara a recuperação da(s) olefina(s) desejada(s).

Crivos moleculares, tais como, catalisadores não zeolíticos e zeólito cristalino microporoso, especificamente, silicoaluminofosfatos (SAPO) são
15 conhecidos pela promoção da química de conversão de oxigenados a olefina por metanol (MTO) para misturas de hidrocarboneto. Várias patentes descrevem esse processo para vários tipos desses catalisadores: Patentes US números 3.928.483, 4.025.575, 4.252.479 (Chang e outros); 4.496.786
20 (Santilli e outros); 4.547.616 (Avidan e outros); 4.577.243 (Kaiser); 4.843.183 (Inui); 4.499.314 (Seddon e outros); 4.447.669 (Harmon e outros); 5.095.163 (Barger); 5.191.141 (Barger); 5.126.308 (Barger); 4.973.792 (Lewis); e 4.861.938 (Lewis).

25 Contudo, essa reação possui uma etapa de energia de ativação alta - possivelmente na etapa de produção de metanol ou dimetiléter - conseqüentemente para se obter alta conversão são necessárias altas temperaturas, por exemplo, 450°C para levar as reações à frente.
30 Convencionalmente, vários meios, tais como, uma reciclagem

de catalisador aquecido e sistemas de aquecimento térmico baixo foram implementados em tais sistemas, a fim de obter essas condições de temperatura alta. Contudo, infelizmente, a operação nessas temperaturas altas conduz a problemas maiores, tais como, desativação do catalisador, coqueificação e formação de subproduto. A fim de evitar esses problemas, as reações podem ser operadas em temperaturas menores, porém há a necessidade de uma reciclagem cara dos intermediários e reagentes.

10 Outra desvantagem maior associada a esse processo é que os subprodutos aromáticos e de alcano são co-produzidos em conjunto com a(s) olefina(s) e são ambos difíceis e caros de serem separados dos produtos desejados, por exemplo, a separação de etileno e etano é um processo caro.

15 Essas e outras desvantagens da técnica anterior mostram que há a necessidade de um processo aperfeiçoado e/ou alternativo para produção de olefina(s) C₂+ de álcoois.

20 A presente invenção se refere, especificamente, a outro método - além do processo MTO - para produção de olefina(s) de álcool(s). Acredita-se que a química da presente invenção prossiga através da desidratação dos álcoois C₂+ para produção da(s) olefina(s).

25 A presente invenção se refere a um processo para produção de alceno(s) de um insumo compreendendo, pelo menos, um álcool(s) monoídrico(s), alifático(s), parafínico(s), primário(s) (ou secundário(s)) consistindo em etanol ou propanol(is) ou uma mistura dos mesmos, caracterizado pelas etapas que se seguem:

30 1. o(s) álcool(s) monoídrico(s), alifático(s),

parafínico(s), primário(s) (ou secundário(s)) é (são) convertido(s) em alceno(s) de mesmo número de carbono correspondente em uma coluna de destilação reativa em pressão e temperatura elevadas, de modo que a(s) corrente(s) superior(s) extraída(s) da parte superior da coluna de destilação reativa compreende(m) essencialmente o(s) mesmo(s) alceno(s),

2. a corrente superior da etapa 1 é então resfriada a uma temperatura suficiente para condensar pelo menos parte do(s) alceno(s) com o ponto de ebulição mais alto,

3. pelo menos parte do(s) alceno(s) condensado(s) da etapa 2 é então reciclada de volta para a coluna de destilação reativa, como um retorno de refluxo,

4. simultaneamente o(s) alceno(s) restante(s) é (são) recuperado(s).

De acordo com uma modalidade preferida, a presente invenção provê um processo para conversão de hidrocarboneto em alceno(s) compreendendo as etapas de:

a. conversão, em um reator de gás de síntese, de hidrocarboneto em uma mistura de óxido(s) de carbono e hidrogênio,

b. conversão da mistura de óxido(s) de carbono e hidrogênio da etapa a na presença de um catalisador particulado em um reator, sob uma temperatura compreendida entre 200 e 400°C e uma pressão de 5000 a 20000 KPa, em um insumo compreendendo pelo menos um dos álcoois monoídricos, alifáticos, parafínicos, primários (ou secundários) consistindo em etanol ou propanol(s) ou uma mistura dos mesmos, e

c. procedimento de acordo com as etapas 1 a 4 acima,

de acordo com a presente invenção, para produzir o alceno(s).

De acordo com a presente invenção, o método para produção do(s) alceno(s) do(s) álcool(s) prossegue através da desidratação dos álcoois C2+; para que isso ocorra, um ou mais alfa hidrogênio(s) deve(m) estar presente(s), por exemplo, fenol, neo-pentil glicol, por exemplo, 2,2-dimetil-propan-1-ol não desidratará através desse mecanismo, considerando-se que o etanol, n-propanol e t-butanol desidratarão. Essas reações de desidratação são distintas do processo MTO mencionado anteriormente, pelo que, embora nenhum acoplamento dos fragmentos de carbono seja desejado no processo de desidratação, uma ligação dupla C-C é formada durante a eliminação de água e como resultado, uma seletividade muito alta pode ser obtida. Em geral, as condições empregadas no processo MTO são muito mais severas que aquelas empregadas na desidratação do álcool.

Vantajosamente, o processo da presente invenção, isto é, a conversão do insumo em éter(es) e/ou alceno(s) é conduzida em uma coluna de destilação reativa simples, pelo que, reduzindo os custos de capital e de energia. Acredita-se que a desidratação do insumo prossiga por desidratação direta em alceno(s) e água.

Equação 1:

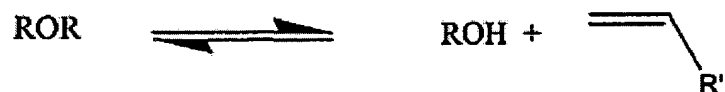


ou através de um intermediário do éter;

Equação 2:



Equação 3:



5 onde R e R' são um grupo etila, propila, butila ou pentila.

A equação 1 mostra a eliminação direta endotérmica de álcool em alceno(s) e água. As Equações 2 e 3 competem com a Equação 1; a reação de eterificação exotérmica (Equação 2) e a eliminação endotérmica do(s) éter(s) produz
10 alceno(s) e álcool (Equação 3). Contudo, a desidratação total dos álcoois em alceno(s) é um processo endotérmico.

Todas as reações principais ocorrendo na coluna de destilação reativa mostrada acima são catalisadas pelos catalisadores ácidos. Embora se acredite que o mecanismo
15 acima seja verdadeiro para os álcoois primário e secundário, deve ser observado que esse não é o caso para os álcoois terciários. Por exemplo, os álcoois terciários, tais como, t-butanol apenas desidratarão diretamente em isobuteno, (através da Equação 1) e, portanto, nenhum éter
20 metil butil terciário é produzido no processo. Consequentemente, a presente invenção possui uma vantagem a mais, pelo que ela é projetada com a intenção de produzir e cobrir não apenas alceno(s) porém também éter(s) (produzido(s) através das Equações 2 e 3).

25 As equações 1, 2 e 3 são todas de equilíbrio limitado. Contudo, de acordo com a presente invenção, todas três reações ocorrem na coluna de destilação reativa, havendo conversão aumentada para reações de equilíbrio limitado, como resultado da remoção contínua dos produtos através da
30 destilação. Esse benefício é esperado com base no princípio

de Le Châtelier, que declara que se qualquer perturbação for imposta a um sistema em equilíbrio, o sistema se ajustará para reencontrar o equilíbrio. Portanto, na presente invenção, a conversão de uma reação de equilíbrio limitado é aumentada além de sua limitação termodinâmica, em razão da remoção contínua dos produtos através da destilação e como resultado, existe uma concentração aumentada dos reagentes. Conseqüentemente, o produto de olefina se concentra na parte superior da coluna de destilação reativa e é denominado o produto da parte superior; e a água se concentra na base da coluna de destilação reativa, sendo conhecida como o produto de base. O(s) álcool(s) e éter(s) possuindo azeótropos de água possui(em) ponto de ebulição intermediário e são concentrados na zona de reação da coluna de destilação reativa.

É bem conhecido que, quando do uso de um catalisador heterogêneo na fase vapor, o etanol inibe a eliminação do éter dietílico em virtude de sua interação catalítica mais forte. Isto pode conduzir a uma seqüência de reações. Por exemplo, quando etanol é alimentado em um reator de fluxo com um catalisador de desidratação, as Equações 1 e 2 predominam até a concentração de etanol cair a um nível onde o éter pode competir efetivamente com os sítios catalíticos. A competição de dois reagentes por um sítio ativo pode ser descrita pelo mecanismo de Langmuir Hinselwood (por exemplo, Chemical Kinetics 3ª edição, autor, K. J. Laidler P 249-251, Harper and Row publishers New York). Foi verificado que o efeito dessa interação para reatores de batelada ou de fluxo reduz a razão de produção

de etileno até o etanol ter sido consumido em sua maior parte, por exemplo, Collection of czechoslovak chemical comms 1986 51(4) páginas 763-73 V. Moravek e M. Kraus.

Contudo, de acordo com a presente invenção, através de
5 uma combinação de reação e destilação essa limitação pode ser superada. Por exemplo, na coluna de destilação reativa o(s) éter(s) e álcool(s) são separados de acordo com seus azeótropos e por seus pontos de ebulição. Assim, o(s) éter(s) é(são) concentrado(s) no catalisador, em posições
10 diferentes do(s) álcool(s) e conseqüentemente, isso resultará na inibição reduzida de álcool da reação.

A coluna de destilação reativa na qual o processo é conduzido se refere a uma coluna de destilação e reator combinados. As partes internas da coluna de destilação reativa são dispostas para prover várias "placas teóricas"
15 que ajudam na separação dos produtos dos reagentes. As partes internas da coluna são geralmente aquelas usadas na destilação convencional, por exemplo, placas de crivo, empacotamento não estruturado e estruturado, cápsula de
20 bolha e misturas dos mesmos. Esse aparelho específico é muito eficaz na promoção do contato de vapor-líquido e, portanto, na destilação fracional do(s) produto(s) dos reagentes. O(s) catalisador(s) empregado(s) pode(m) ser tanto homogêneo(s) quanto heterogêneo(s), o(s)
25 catalisador(s) homogêneo(s) sendo a opção preferida.

De acordo com a presente invenção, quando se utiliza(m) catalisador(s) heterogêneo(s), o(s) catalisador(s) é (são) posicionado(s) de modo a possuir (em) máxima interação com os reagentes e os intermediários
30 de reação; isso pode ser obtido por suporte do(s)

catalisador(s) nas partes internas da coluna, por exemplo, resinas trocadoras de íon foram suportadas; em fardos de tecido, nas placas de crivo, sacos de fibra de vidro, nas usinas de destilação reativa de éter metil butil terciário (MTBE). O(s) catalisador(s) pode(m) também prover a empacotamento da coluna, por exemplo, ele(s) pode(m) ser revestido(s), extrusado(s), moldado(s) em anéis Raschig ou qualquer outro tipo conhecido de empacotamento da coluna. O(s) catalisador(s) pode(m) também ser interdisperso(s) com vedações de coluna não modificadas. O(s) catalisador(s) heterogêneo(s) possui(m) uma vantagem adicional, pelo que, a separação dos reagentes e produtos é comum, isto é, é realizada por separação física, por exemplo, filtração.

De acordo com a presente invenção, catalisador(s) heterogêneo(s) apropriado(s) inclui (m), porém não é(são) limitado(s) ao heteropoliácidos insolúveis, zeólitos de suporte sulfonados (por exemplo, e resinas trocadoras de íon), zeólitos modificados com metal, mordenitas e misturas dos mesmos; preferivelmente heteropoliácidos e resinas trocadoras de íon; mais preferivelmente heteropoliácidos; e mais preferivelmente sais de ácido 12-tungstossílico e ácido 18-tungstofosfórico.

Os heteropoliácidos da presente invenção são ânions de peso molecular alto, complexos, compreendendo átomos de metal polivalente ligados ao oxigênio. Tipicamente, cada ânion compreende 12-18 átomos de metal polivalente ligados ao oxigênio. Os átomos de metal polivalente, conhecidos como átomos periféricos, circundam um ou mais átomos centrais de modo simétrico. Os átomos periféricos podem ser um ou mais dentre molibdênio, tungstênio, vanádio, nióbio,

tântalo ou qualquer outro metal polivalente. Os átomos centrais são preferivelmente silício ou fósforo, porém podem compreender alternativamente qualquer um de uma variedade de átomos dos Grupos I-VIII na Tabela Periódica de Elementos. Esses incluem cobre, berilo, zinco, cobalto, níquel, boro, alumínio, gálio, ferro, cério, arsênico, antimônio, bismuto, cromo, ródio, silício, germânio, estanho, titânio, zircônio, vanádio, enxofre, telúrio, níquel, manganês, platina, tório, háfnio, cério, arsênico, vanádio, íons de antimônio, telúrio e iodo.

Heteropoliácidos apropriados incluem heteropoliácidos de Keggin e Wells-Dawson. Exemplos específicos de heteropoliácidos apropriados são os que se segue:

- 18-ácido tungstofosfórico - $H_6 [P_2W_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$
- 12-ácido tungstofosfórico - $H_3 [PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
- 12-ácido molibdofosfórico - $H_3 [PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
- 12-ácido tungstossilícico - $H_4 [SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
- 12-ácido molibdossilícico - $H_4 [SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$

Tungstossilicato hidrogenado de cério- $C_3H [SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ e o ácido livre ou sais parciais dos seguintes heteropoliácidos:

- Tungstofosfato de potássio - $K_6 [P_2W_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$
- Molibdofosfato de sódio - $Na_3 [PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
- Molibdodifosfato de amônio - $(NH_4)_6 [P_2Mo_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$
- Fosfato de molibdodivanato de potássio - $K_5 [PMoV_2O_{40}] \cdot xH_2O$

Os heteropoliácidos empregados na presente invenção podem ter pesos moleculares de mais de 700 e menos de 8.500, preferivelmente mais de 2.800 e menos de 6.000. Tais heteropoliácidos também incluem complexos diméricos.

Para preparar os catalisadores que podem ser

vantajosamente usados na presente invenção, um suporte de catalisador é impregnado com uma solução não aquosa de heteropoliácido e o catalisador é precipitado por preparação de um sal de solubilidade baixa *in situ*. Tal
5 solução é preparada por dissolução do heteropoliácido em um solvente não aquoso. Solventes apropriados incluem solventes polares, tais como, álcoois, cetonas e aldeídos. Os álcoois apropriados incluem álcoois C₁-C₈, preferivelmente álcoois C₁-C₄ e mais preferivelmente
10 metanol e etanol. Cetonas apropriadas são cetonas C₂-C₄, por exemplo, acetona. A concentração do heteropoliácido na solução é preferivelmente de 10 a 80% em peso, mais preferivelmente 20 a 60% em peso e, mais preferivelmente, de 30 a 50% em peso.

15 A impregnação pode ser realizada usando a técnica de umedecimento incipiente, com um estágio de neutralização parcial para preparar o catalisador insolúvel. Qualquer técnica de secagem apropriada pode ser empregada, com evaporação em um evaporador giratório de bancada superior
20 padrão sendo a preferida.

Alternativamente, o suporte de catalisador pode ser imerso na solução aquosa, deixado encharcar e então uma solução de contra-íon é adicionada para precipitar o HPA no suporte. O suporte impregnado pode então ser lavado e seco.
25 Isso pode ser obtido usando qualquer técnica de separação convencional, incluindo, por exemplo, decantação e/ou filtração. Uma vez recuperado, o suporte impregnado pode ser seco, preferivelmente, por colocação do suporte em um forno. Alternativa ou adicionalmente, um dessecador pode
30 ser empregado. A quantidade de heteropoliácido impregnada

no suporte está apropriadamente na faixa de 10% em peso a 60% em peso e, preferivelmente, 30% em peso a 50% em peso, com base no peso total do heteropoliácido e do suporte.

Suportes de catalisador apropriados incluem suportes de sílica, tais como, suportes de gel de sílica e suportes produzidos por hidrólise de chama de SiCl_4 . Os suportes preferidos são substancialmente isentos de metais estranhos ou elementos que possam afetar adversamente a atividade catalítica do sistema. Assim, suportes de sílica apropriados são pelo menos 99% em peso/peso puros. As impurezas remontam em menos de 1% em peso/peso, preferivelmente menos de 0,60% peso/peso e mais preferivelmente menos de 0,30% em peso/peso. O volume de poro do suporte é de 0,3-1,2 mL/g, preferivelmente 0,6-1,0 mL/g. O raio de poro médio (antes do uso) do suporte é de 10 a 500 Å, preferivelmente de 30 a 100 Å. O suporte possui uma resistência à compressão de pelo menos 2 kg força, apropriadamente pelo menos 5 kg força, preferivelmente pelo menos 6 kg e mais preferivelmente pelo menos 7 kg. A densidade em volume do suporte é de pelo menos 380 g/L, preferivelmente pelo menos 440 g/L.

Suportes de gel de sílica apropriados incluem Grace 57 e 1371, Grace número 1371 sendo o preferido. Grace número 1371 possui um tamanho de partícula médio de 0,1-3,5 mm. Contudo, essas partículas podem ser comprimidas e peneiradas para tamanhos menores, por exemplo, de 0,5-2 mm, caso desejado.

Suportes apropriados produzidos por hidrólise em chama de SiCl_4 podem ser preparados por peletização de AEROSIL® 200 (ex Degussa). Um exemplo de tal suporte é o Support

350. Os procedimentos de peletização apropriados são revelados na Patente US 5.086.031, especificamente nos exemplos. O diâmetro de partícula médio das pelotas é de 2 a 10 mm, preferivelmente de 4 a 6 mm.

5 Uma modalidade preferida da invenção é aquela onde o suporte de catalisador, conforme usado na presente invenção, é tratado primeiro com um agente de fluoração; onde se acredita que, devido à natureza altamente eletronegativa do flúor, o efeito resultante seja aquele de
10 modificação das propriedades eletrônicas do suporte de catalisador e se acredita que isso possibilite as vantagens que se seguem: inércia do suporte e/ou acidez aperfeiçoada, assim aperfeiçoando a seletividade total e/ou atividade do catalisador.

15 Os agentes de fluoração que podem ser usados para tratar o suporte podem compreender, porém não estão limitados a: fluoreto de hidrogênio, soluções aquosas de ácido fluorídrico, misturas de ácido fluorídrico com quantidades menores de outros ácidos, tais como, ácido
20 clorídrico ou acético ou soluções ácidas, as quais determinados sais de alumínio foram adicionados ou soluções fracas de ácido fluorsilícico contendo sal de alumínio. O tratamento do suporte de catalisador com soluções de ácido fluorídrico aquosas pode ser realizado por encharcamento
25 das partículas de catalisador em uma solução do ácido entre 1 a 8% por um período entre 1 a 24 horas. O suporte fluorado pode então ser impregnado com o catalisador de escolha.

De acordo com a presente invenção, o(s) catalisador(s)
30 homogêneo(s) pode(m) também ser empregado(s) na coluna de

destilação reativa. O(s) catalisador(s) homogêneo(s) preferido(s) é(são) de ponto de ebulição maior em relação aos reagentes e produtos e como resultado, residirão predominantemente na(s) fase(s) líquida(s) de coluna e eventualmente se concentram no recipiente de reação. A interação entre o(s) catalisador(es) e reagentes na zona de reação pode ser controlada por variação da quantidade de catalisador(s) reciclado na coluna de destilação reativa e por alteração das partes internas da coluna para aumentar a manutenção do líquido. A separação dos catalisadores homogêneos da água que se acumula ao redor da caldeira de recozer pode ser obtida por condensação, acima da caldeira de recozer, de uma corrente de vapor de água predominantemente pura. As vantagens adicionais de se usar catalisador(es) homogêneo(s) é que a concentração do catalisador pode ser alterada livremente e os catalisadores desativados podem ser facilmente eliminados do sistema e substituídos por catalisador fresco. A solução de catalisador homogênea, recuperada da caldeira de recozer é então reciclada para a coluna. Um ou mais pontos de adição podem ser empregados para concentrar o catalisador quando necessário.

Catalisadores homogêneos apropriados incluem, porém não estão limitados aos ácidos sulfônicos, tais como, ácido metano sulfônico, ácido para-tolueno sulfônico, ácido tríflico, ácidos sulfúricos, heteropoliácidos e ácido fosfórico; ácido fosfórico e ácidos organossulfônicos são os preferidos.

De acordo com a presente invenção, a corrente superior de alceno(s) que é extraída da parte superior da coluna de

destilação reativa consiste em um ou mais alceno(s), essencialmente propileno e/ou etileno e é predominantemente isenta de oxigenados (água, éteres e álcoois). Essa corrente é então resfriada a uma temperatura suficiente para condensar pelo menos parte do(s) alceno(s) com o ponto de ebulição mais alto. A fração de vapor não condensada é recuperada como uma corrente de alceno(s) pura. Pelo menos parte do(s) alceno(s) condensado(s) é então reciclada de volta para a coluna de destilação reativa e o(s) alceno(s) líquido(s) remanescente(s) é (são) também recuperado(s). A reciclagem de pelo menos parte do(s) alceno(s) é essencial para a presente invenção, uma vez que isso remove vantajosamente os éteres, água e álcoois que possam estar presentes em razão da reação de desidratação anterior, aperfeiçoando assim a seletividade do produto. Os depositantes verificaram, inesperadamente, que, embora o mecanismo de reação no interior da coluna de destilação reativa seja processado através de um intermediário do éter, o(s) alceno(s) recuperado(s) não continha(m) quaisquer impurezas.

O aparelho empregado para resfriar o(s) alceno(s) na corrente superior é constituído de um ou mais condensadores conectados em série. Vantajosamente, a corrente superior é apenas parcialmente condensada, a fim de aperfeiçoar a economia do processo e impedir a formação de gelo, o que por sua vez levaria a formação de incrustações e/ou bloqueio.

De acordo com a presente invenção, a razão de refluxo em peso, x/y - onde x é a razão (kg/h) onde o(s) alceno(s) é(são) reciclados da(s) corrente(s) superior(s) de volta

para o reator e y é a razão (kg/h) onde o(s) alceno(s) (líquido e gasoso) é(são) recuperado(s) da corrente superior - é superior a 0,5 porém inferior a 20 e, preferivelmente superior a 1, porém inferior a 10, mais
5 preferivelmente superior a 1, porém inferior a 5.

O(s) éter(s) que é(são) produzido(s) dentro da coluna de destilação reativa é(são) essencialmente éter(s) derivado(s) de álcool C₂-C₃, tais como, éter dietílico, éter n-propílico, éter iso-propílico, o(s) éter(s)
10 butílico(s) e misturas de éteres; tais como, éter etílico e iso-propílico.

Os estudos termodinâmicos mostraram que a presente invenção permite que a desidratação de uma mistura de etanol e n-propanol no(s) alceno(s) correspondente(s) seja
15 conduzida com uma seletividade muito maior e uma conversão alta inesperadas. Essa conversão superior aperfeiçoa dramaticamente a economia do processo devido à não formação de subprodutos, não havendo mais a necessidade de separações caras de subprodutos e produtos como no processo
20 MTO.

A saída da parte inferior da coluna de destilação reativa elimina predominantemente o excesso de água, de modo a manter o meio equilibrado dentro da coluna.

O insumo de oxigenado bruto que é introduzida na
25 coluna de destilação reativa compreende, pelo menos, um álcool C₂-C₃ que pode ser, por exemplo, etanol, n-propanol, iso-propanol e misturas dos mesmos. Tipicamente, uma mistura de pelo menos dois álcoois será empregada podendo ser selecionada de álcoois primários (ou secundários)
30 monoídricos, alifáticos, parafínicos possuindo tanto 2

quanto 3 átomos de carbono, preferivelmente será usada uma mistura de etanol e n-propanol.

De acordo com uma modalidade da presente invenção, o(s) álcool(s) presente(s) no insumo de oxigenado bruto
5 consiste(m) em uma mistura de etanol e propanol(s), onde a razão molar de etanol para propanol(s) está compreendida entre 2 e 5.

De acordo com a presente invenção, a água é permitida no insumo de oxigenado bruto; no modo preferido de
10 operação, a insumo de oxigenado bruto compreende até 50% em peso de água. Em outro modo que utiliza a capacidade de uma coluna de destilação reativa de separar efetivamente a água, podem estar presentes o bioetanol bruto e outro(s) bioálcool(s) que podem compreender a maior parte de água.

De acordo com a modalidade mais preferida da presente
15 invenção, os álcoois C2-C3 em conjunto com a água representam pelo menos 90% em peso do insumo de oxigenado bruto introduzida na coluna de destilação reativa.

Em outra modalidade, a destilação reativa pode ter uma
20 corrente de co-alimentação de éteres conforme definido anteriormente.

De acordo com outra modalidade da presente invenção, a pressão na qual a coluna de destilação reativa opera é superior a 1,5 MPa, porém inferior a 4,0 MPa e
25 preferivelmente superior a 1,8 MPa, porém inferior a 2,7 MPa. A temperatura empregada na coluna é controlada pelo ponto de ebulição dos componentes especificados a uma dada pressão, estando preferivelmente na faixa de 150°C a 250°C. As temperaturas e pressões fora dos limites declarados não
30 estão excluídas, contudo elas não se encontram dentro das

concretizações preferidas da presente invenção.

A figura 1 representa uma modalidade de um esquema de processo de acordo com a presente invenção. Essa modalidade compreende etapas de processo opcionais e/ou preferidas de

5 acordo com a presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de alceno(s) de um insumo álcool(is) monoídrico(s), alifático(s), parafínico(s), primário(s) (e/ou secundário(s)), compreendendo etanol ou
5 propanol(s) ou uma mistura dos mesmos, caracterizado pelo fato de que possui as etapas que se seguem:

a. o(s) álcool(s) monoídrico(s), alifático(s), parafínico(s), primário(s) (ou secundário(s)) é (são) convertido(s) em alceno(s) de mesmo número de carbono
10 correspondente em uma coluna de destilação reativa em pressão e temperatura elevadas, de modo que a corrente superior extraída da parte superior da coluna de destilação reativa compreende essencialmente o(s) referido(s) alceno(s),

15 b. a corrente superior da etapa a é então resfriada a uma temperatura suficiente para condensar pelo menos parte do(s) alceno(s) com o ponto de ebulição mais alto,

c. pelo menos parte do(s) alceno(s) condensado(s) da etapa b é então reciclada de volta para a coluna de
20 destilação reativa, como um retorno de refluxo,

d. simultaneamente o(s) alceno(s) restante(s) é (são) recuperado(s).

2. Processo para conversão de hidrocarboneto em alceno(s), caracterizado pelo fato de que compreende as
25 etapas de:

a. conversão, em um reator de gás de síntese, de hidrocarboneto em uma mistura de óxido(s) de carbono e hidrogênio,

b. conversão da mistura de óxido(s) de carbono e
30 hidrogênio da etapa a na presença de um catalisador

particulado em um reator, sob uma temperatura compreendida entre 200 e 400°C e uma pressão de 5000 a 20000 KPa, em uma insumo compreendendo pelo menos um álcool(s) parafínico(s), alifático(s), monoídrico(s), primário(s) (ou secundário(s))
5 possuindo álcoois de 2 a 3 átomos de carbono, e

c. procedimento de acordo com as etapas a a d da reivindicação 1 acima, para produzir o alceno(s).

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o
10 catalisador usado no reator de destilação reativa é um catalisador heterogêneo escolhido dentre heteropoliácidos insolúveis, zeólitos de suporte sulfonados (por exemplo, Nafion e resinas trocadoras de íon), zeólitos modificados de metal, mordenitas e misturas dos mesmos; preferivelmente
15 heteropoliácidos e resinas trocadoras de íon; mais preferivelmente heteropoliácidos; e mais preferivelmente sais de ácido 12-tungstossílico e ácido 18-tungstofosfórico.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3,
20 caracterizado pelo fato de que o suporte de catalisador é tratado primeiro com um agente de fluoração.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador empregado no reator de destilação reativa é um
25 catalisador homogêneo, preferivelmente um catalisador de ponto de ebulição mais alto em relação aos reagentes e produtos.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador é escolhido
30 entre os ácidos sulfônicos, tais como, ácido metano

sulfônico, ácido para-tolueno sulfônico, ácido tríflico, ácidos sulfúricos, heteropoliácidos e ácido fosfórico; ácido fosfórico e ácidos organossulfônicos.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que a corrente superior de alceno(s) que é extraída da parte superior da coluna de destilação reativa consiste em um ou mais alcenos, essencialmente em propileno e etileno.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que a razão de refluxo, x/y - onde x é a razão na qual o(s) alceno(s) é(são) reciclado(s) da corrente superior de volta para o reator e y é a razão onde o(s) alceno(s) é(são) recuperado(s) da corrente superior - é superior a 0,5 porém inferior a 20 e, preferivelmente superior a 1, porém inferior a 10, mais preferivelmente superior a 1, porém inferior a 5.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que o(s) álcool(s) presente(s) no insumo de oxigenado bruto que é introduzida na coluna de destilação reativa consiste(m) em uma mistura de etanol e propanol(s), preferivelmente etanol e n-propanol.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que o insumo de oxigenado bruto compreende água e os álcoois C_2-C_3 em conjunto com a água representam pelo menos 90% em peso do insumo de oxigenado bruto introduzida na coluna de destilação reativa.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que um fornecimento de éter adicional é acrescentado à carga de álcool para a destilação reativa.

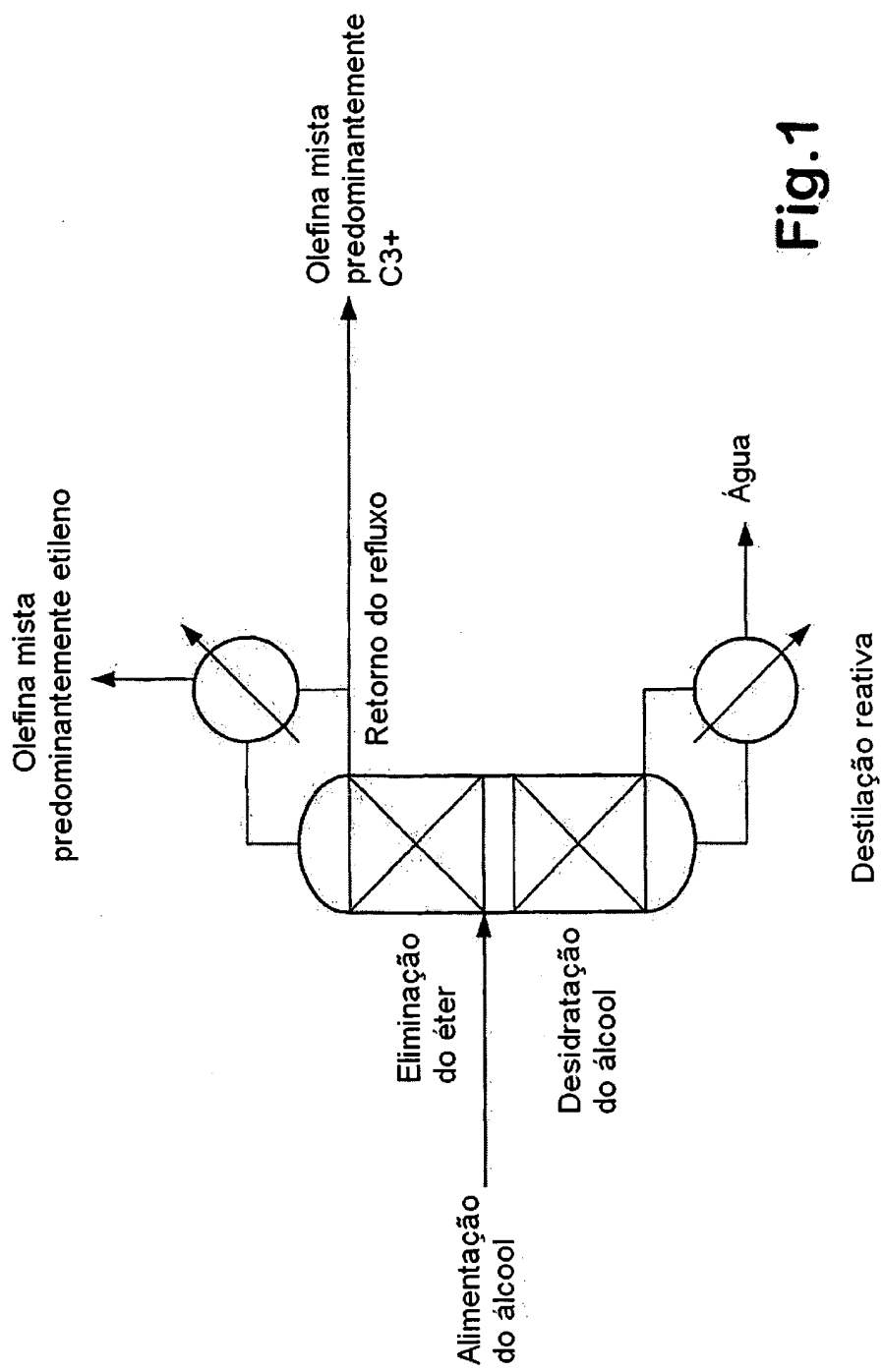


Fig.1

Destilação reativa

DESTILAÇÃO REATIVA COM RECICLAGEM DE OLEFINA

A presente invenção se refere a um processo para produção de alceno(s) de um insumo compreendendo pelo menos um álcool monoídrico, alifático, parafínico em um reator de
5 destilação reativa com reciclagem de olefina.