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

(21) **PI0706688-0 A2**

*BRPI0706688A2*

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

***(51) Int.Cl.:***
**B01J 29/035**
**C07C 1/24**
**C07C 11/04**
**C07C 11/06**
**C07C 11/08**
**C07B 61/00**

(54) Título: **CATALISADOR E MÉTODO PARA PRODUZIR OLEFINAS USANDO O CATALISADOR**

(30) Prioridade Unionista: 21/01/2006 JP 2006-013259, 29/11/2006 JP 2006-321443

(73) Titular(es): TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY

(72) Inventor(es): Masakazu Iwamoto, Takashi Yamamoto, Teruki Haishi

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

(86) Pedido Internacional: PCT JP2007050656 de 18/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/083684de 26/07/2007

(57) Resumo: CATALISADOR E MÉTODO PARA PRODUZIR OLEFINAS USANDO O CATALISADOR. A presente invenção refere-se a um novo catalisador que é obtido por suportar um ou dois ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre sobre material mesoporoso regular ou compreendendo o material mesoporoso regular, e trabalhando para formar um ou dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um ou dois ou mais tipos de álcoois como materiais de partida. Um componente principal da parede que constitui o material mesoporoso regular é sílica, O material mesoporoso regular tem um diâmetro de poro em uma faixa de 1,4 a 10 nm. Um ou dois ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre são suportados sobre o material mesoporoso regular por um método de troca iônica modelo. O álcool tem átomos de carbono em um número em uma faixa de 2 a 10.

PI0706688-0

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"CATALISADOR E MÉTODO PARA PRODUZIR OLEFINAS USANDO O CATALISADOR".**

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a novo catalisador. A invenção ainda refere-se a um novo método para produzir olefinas pelo uso do catalisador.

Descrição Relacionada ao Estado da Técnica

Tecnologias que utilizam álcool etílico têm até hoje sido reportadas, tal como aquela para produção de etileno por desidratação, aquela para sintetizar gás por reforma com vapor de água e aquela para produzir hidrocarbonetos.

É sabido que uma variedade de hidrocarbonetos, tais como etileno, propileno, buteno, etc. pode ser obtida em não menos que 573K se o álcool etílico for introduzido no catalisador de ácido conforme representado por HZSM5 acompanhado, contudo, pela ocorrência de problemas, que devem ser resolvidos, tais como, a formação de uma multiplicidade de produtos em uma ampla faixa, formação de coques, curta vida do catalisador no qual a atividade catalítica não dura por um tempo longo, mas é deteriorada conspicuamente, e a seletividade do produto varia com a passagem do tempo. A presença de água suprime a formação de coques em alguma extensão. Ainda, contudo, não é possível evitar a formação de compostos aromáticos ou evitar o envelhecimento dos produtos (vide, por exemplo, documentos não patentes 1, 2 e 3).

Foi ainda reportado que etileno, acetaldeído, butadieno, butanol e éter dietílico são formados a 623 a 823K se vapor de álcool etílico for introduzido no catalisador obtido por suportar o alumínio ou níquel sobre fosfato de cálcio. Contudo, a formação de olefinas que não etileno não foi ainda reportada (vide, por exemplo, o documento de patente 1).

Os presentes inventores estão descrevendo o conteúdo técnico relacionado à presente invenção (vide, por exemplo, os documentos não

patentes 4 e 5).

Documento de Patente 1: JP-A-217343

Documento não patente 1: C.W. Ingram, R.J. Lancashire, *Catal. Lett.*, 31, 395 (1995).

Documento não patente 2: A.K. TaLuKdar, K.G. Bhattacharyya, S. Sivasankar, *Appl. Catal.* A, 148, 357 (1997).

Documento não patente 3: A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, A.M. Tarrio, A. Atutxa, J. Bilbao, *J. Chem. Tech. Botech.*, 77,211 (2002).

Documento não patente 4: K. Kasai, T. Haishi, T. Yamamoto, M. Iwamoto, 98$^{th}$ *Forum on Catalysts,* 3I05 (2006).

Documento não patente 5: K. Kasai, T. Haishi, T. Yamamoto, M. Ywamoto, 36$^{th}$ *Forum on Petroleum and Petrochemistry*, 2A19 (2006).

Embora vários exemplos tenham sido introduzidos acima, há agora uma premente necessidade pelo desenvolvimento de uma tecnologia para produzir olefinas de álcoois de modo altamente ativo, altamente seletivo e contínuo.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Esta invenção foi obtida por causa dos problemas mencionados acima e tem o objetivo de proporcionar catalisador novo.

Ainda, a invenção tem ainda o objetivo de proporcionar um novo método para produzir olefinas pelo uso do catalisador acima.

De modo a obter os objetivos acima pela resolução dos problemas acima, a presente invenção proporciona um catalisador obtido por suportar um ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre sobre material mesoporoso regular ou compreendendo o material mesoporoso regular, e trabalha para formar um ou dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um ou dois ou mais tipos de álcoois como materiais de partida.

Aqui, embora não limitado, é desejado que um componente principal da parede que constitui o material mesoporoso regular seja sílica. Ainda, embora não limitado, é desejado que o material mesoporoso regular tenha um diâmetro de poro em uma faixa de 1,4 a 10 nm. Ainda, embora não

limitado, é desejado que um ou dois ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre, sejam suportados sobre o material mesoporoso regular por um método de troca-iônica modelo. Ainda, embora não limitado, é desejado que o níquel seja suportado sobre o material mesoporoso regular. Ainda, embora não limitado, é desejado que o álcool tenha átomos de carbono em um número em uma faixa de 2 a 10. Ainda, embora não limitado, é desejado que o álcool seja álcool etílico.

O método para produzir olefinas da invenção compreende formar um ou dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um ou dois ou mais tipos de álcoois como materiais de partida em presença de catalisador obtido por suportar um ou dois ou mais tipos selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre sobre material mesoporoso ou compreendendo o material mesoporoso regular.

Aqui, embora não limitado, é desejado que um componente principal da parede que constitui o material mesoporoso regular seja sílica. Ainda, embora não limitado, é desejado que o material mesoporoso regular tenha um diâmetro de poro em uma faixa de 1,4 a 10 nm. Ainda, embora não limitado, é desejado que um ou dois ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre, sejam suportados sobre material mesoporoso regular por método de troca-iônica modelo. Ainda, embora não limitado, é desejado que o níquel seja suportado sobre o material mesoporoso regular. Ainda, embora não limitado, é desejado que o álcool tenha átomos de carbono em um número em uma faixa de 2 a 10. Ainda, embora não limitado, é desejado que o álcool seja álcool etílico.

A invenção exibe os efeitos conforme descritos abaixo.

A invenção proporciona um novo catalisador, isto é um catalisador obtido por suportar um ou dois ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre sobre um material mesoporoso regular ou por compreender o material mesoporoso regular, e trabalha para formar um ou dois ou mais tipos de olefinas pelo uso

de um ou dois ou mais tipos de álcoois como materiais de partida.

A invenção proporciona um novo método para produzir olefinas que compreende formar um ou dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um ou dois ou mais tipos de álcoois como materiais de partida em presença de um catalisador obtido por suportar um ou dois ou mais tipos selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre sobre material mesoporoso ou por compreender o material mesoporoso regular.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O catalisador da invenção e o método para produzir olefinas pelo uso do catalisador da invenção serão agora descritos.

O catalisador da invenção inclui dois tipos de catalisadores.

O primeiro catalisador será agora descrito.

O primeiro catalisador é obtido por suportar níquel sobre material mesoporoso.

O material mesoporoso regular é usado como um componente de suporte do catalisador. O material mesoporoso regular é inorgânico ou material sólido compósito inorgânico/orgânico tendo nanoporos regulares. Particularmente preferível, o material mesoporoso regular é usado no qual sílica é um componente principal da parede que constitui o material regular mesoporoso.

É desejado que o material mesoporoso regular tenha um diâmetro de poro na faixa de 1,4 a 10 nm. Se o diâmetro não for menor que 1,4 nm, uma vantagem é obtida em que as moléculas reagidas e as moléculas formadas podem ser facilmente difundidas. Se o diâmetro de poro não for maior que 10 nm, uma vantagem é obtida em que o efeito dos poros é eficazmente exibido.

Embora não haja limitação particular sobre o método de sintetizar o material mesoporoso regular, que é o suporte, um método de síntese conhecido pode ser empregado usando sal quaternário tendo um grupo alquila superior com não menos que 8 átomos de carbono com um modelo e usando precursor de sílica como material de partida.

Como o precursor de sílica, podem ser usados sílica amorfa tal

como sílica coloidal, sílica-gel ou coloidal pirogenada; silicato de álcali tal como silicato de sódio ou silicato de potássio, ou alcóxido de silício, tal como ortossilicato de tetrametila ou ortossilicato de tetraetila, sozinhos ou misturados juntos.

Embora não haja limitação particular quanto ao tipo do modelo usado para a síntese do material mesoporoso regular, é particularmente desejado usar tensoativo catiônico do tipo de halogeneto de alquiltrimetilamônio representado pela fórmula geral $CH_3(CH_2)_nN(CH_3)_3X$ (n é um número inteiro de 7 a 21 e X é íon halogênio ou íon hidróxido). De modo concreto, exemplos desses podem ser brometo de n-octiltrimetilamônio, brometo de n-deciltrimetilamônio, brometo de n-dodeciltrimetilamônio, brometo de n-tetradeciltrimetilamônio e brometo de n-octadeciltrimetilamônio.

Não há limitação particular quanto ao método de suportar níquel sobre o suporte e um método conhecido pode ser usado, tal como método de embebição, método de deposição de vapor de fase gasosa ou método de decomposição de complexo de suporte. Em particular, um método de troca iônica modelo é desejado em que íons de níquel são trocados com íons modelo em um meio aquoso sem sinterização ou remoção dos modelos ocluídos nos poros que estão sintetizando o material mesoporoso regular.

É desejado que a quantidade de níquel suportado pelo material mesoporoso regular seja tal que a razão atômica de Si/Ni seja 500 a 5 com base na sílica que constitui a parede. É ainda desejado que a razão atômica de Si/Ni seja de 100 a 15.

Se a razão atômica de Si/Ni não é menor que 5, é permitido suprimir a formação de partículas de óxido de níquel finas tendo uma baixa atividade catalítica. Se a razão atômica de Si/Ni não é menor que 15 esse efeito se torna mais conspícuo.

Se a razão atômica de Si/Ni não é maior que 500, níquel altamente dispersado pode ser suportado até um grau suficiente. Se a razão atômica de Si/Ni não é maior que 100, o efeito se torna mais conspícuo.

A troca iônica modelo pode ser efetuada por contato do material mesoporoso regular tendo modelos ocluídos nos poros com a solução aquo-

sa que contém sal de ácido inorgânico ou sal de ácido orgânico de níquel. Exemplos de fonte de níquel podem ser acetato de níquel, cloreto de níquel, brometo de níquel, sulfato de níquel, óxido de níquel, hidróxido de níquel ou nitrato de níquel. Esses compostos de níquel podem ser usados sozinhos ou misturados juntos com dois ou mais tipos. Dentre eles, é desejado usar o nitrato de níquel do ponto de vista de facilidade de manuseio e do grau de solubilidade em água.

O material mesoporoso regular que suporta níquel pelo método de troca-iônica modelo é desejavelmente termo-tratado em uma atmosfera onde oxigênio está presente de modo a queimar e remover os moldes residuais. O termotratamento é conduzido preferivelmente a -73,15 a 526,85°C (200 a 800 K), e, mais preferivelmente, a 26,85 a 326,85°C (300 a 600 K).

Se a temperatura de termotratamento não é menor que -73,15°C (200 K), uma vantagem obtida é que a queima dos modelos é acelerada. Se a temperatura de termotratamento não é menor que 26,85°C (300 K), o efeito se torna mais conspícuo.

Se a temperatura de termotratamento não é maior que 526,85°C (800 K), uma vantagem obtida é que se previne a sílica que constitui as paredes de colapsar. Se a temperatura de termotratamento não é maior que 326,85°C (600 K), o efeito se torna mais conspícuo.

O metal suportado pelo material mesoporoso regular não é limitado ao níquel. Podem ser usados um ou dois ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre.

A seguir, é descrito abaixo um método para produzir olefina usando o primeiro catalisador.

O método para produzir olefinas compreende formar um ou dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um ou dois ou mais tipos de álcoois como materiais de partida em presença do catalisador obtido por suportar um ou dois ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre sobre o material mesoporoso regular.

É desejado que o álcool tenha átomos de carbono em um número que varie de 2 a 10. Exemplos concretos do álcool incluem álcool etílico, álcool propílico, álcool butílico e álcool cicloexílico.

A reação para formar olefina é conduzida na fase gasosa. Ou seja, a reação é conduzida introduzindo gás de partida de vapor de álcool em um reator carregado com o catalisador. O gás de partida pode conter ainda hidrocarbonetos saturados tais como metano, etano, n-butano ou similares. O material de partida é diretamente introduzido no reator ou é introduzido nele estando diluído com gás inerte tal como nitrogênio, hélio, argônio ou gás de ácido carbônico.

É também desejado que a pressão parcial de álcool esteja em uma faixa de 1,0 a 50%. Se a pressão parcial de álcool não é menor que 1,0%, uma vantagem obtida é que a conversão de álcool e a seletividade para olefina são intensificadas. Se a pressão parcial de álcool não é maior que 50%, uma vantagem obtida é que o gás de reação pode ser facilmente alimentado e o produto pode ser facilmente separado.

Como uma condição reacional, a temperatura de reação está em uma faixa de, preferivelmente, -173,15 a 326,85°C (100 a 600 K), e, mais preferivelmente, 76,85 a 176,85°C (350 a 450 K).

Se a temperatura de reação não é menor que 110, uma vantagem obtida é que a taxa de reação e a reatividade são intensificadas. Se a temperatura de reação não é menor que 76,85°C (350 K), o efeito se torna mais conspícuo.

Se a temperatura de reação não é maior que 326,85°C (600 K), uma vantagem obtida é que se previne que a atividade do catalisador seja deteriorada. Se a temperatura de reação não é maior que 176,85°C (450 K), o efeito se torna mais conspícuo.

A condição de pressão pode ser adequadamente selecionada de uma ampla faixa de pressão normal até uma pressão alta. Usualmente, contudo, a pressão é de a pressão normal até cerca de 1,0 MPa.

O tempo no qual o gás de partida fica em contato com o catalisador está preferivelmente na faixa de cerca de 0,001 a 10 g de catalisa-

dor s/cm$^3$ de gás de partida e, mais preferivelmente, 0,01 a 10 g de catalisador s/cm$^3$ de gás de partida. Se o tempo de contato não é menor que 0,001 g de catalisador s/cm$^3$ de gás de partida, uma vantagem obtida é que a conversão de álcool aumenta e a seletividade da olefina aumenta. Se o tempo de contrato é menor que 0,01 g de catalisador s/cm$^3$ de gás de partida, o efeito se torna mais conspícuo. Se o tempo de contato não é maior que 10 g de catalisador s/cm$^3$ de gás de partida, uma vantagem obtida é que a reação secundária tal como polimerização é suprimida.

Se o material de partida contém água, é desejado que a quantidade de água alimentada no gás de partida não seja maior que 5,5% em volume. Se a quantidade de água alimentada no gás de partida não é maior que 5,5% em volume, uma vantagem obtida é que a conversão do álcool de partida não diminui.

Olefinas que são os produtos de reação podem incluir etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, penteno e hexeno.

Nesta invenção, inicialmente, o catalisador mesoporoso regular que suporta níquel é preparada pelo método de troca-iônica modelo. Um aparelho de reação de fluxo de fase gasosa em leito fixo é carregado com o catalisador, e o gás de nitrogênio contendo vapor de álcool etílico é levado a fluir para obter continuamente olefinas inferiores tais como etileno, propileno e buteno de modo altamente seletivo e em altos rendimentos.

É sabido que o buteno e o propileno podem ser seletivamente produzidos a partir de etileno se o material mesoporoso regular que suporta níquel for usado como catalisador (JP-A-2003-326169, folheto da Publicação Internacional 2005/023420). É considerado que a reação prossegue através da formação de 1-buteno pela dimerização de etileno, formação de 2-buteno pela isomerização de 1-buteno, e metátese do 2-buteno e etileno formados. No processo elementar de reação, é considerado que a reação de isomerização de buteno prossegue devido à função do ácido sólido no catalisador. Por outro lado, é sabido que a reação de desidratação do álcool etílico é catalisada com ácido. Portanto, é considerado que se o álcool etílico é introduzido no catalisador que compreende material mesoporoso regular que supor-

ta níquel, o etileno é seletivamente formado do álcool etílico, e o etileno formado é sucessivamente convertido em buteno e propileno.

Tem havido estímulo para se desenvolver uma tecnologia de modo a utilizar eficazmente álcool etílico que é um produto de biomassa do ponto de vista de desenvolver recursos para substituição do petróleo, diversificação de fontes primárias de energia e redução de dióxido de carbono. É considerado que o bioetanol pode ser produzido em cultivo em larga escala na América do Sul e no sudeste da Ásia, e pode ser fornecido em largas escalas e barato. Se o bioetanol pode ser utilizado como um recurso para substituir o petróleo, é esperado que uma indústria petroquímica possa ser criada sem contar com os recursos fósseis. A presente invenção possibilita produzir, com alta seletividade e de forma contínua, olefinas tais como etileno, propileno e buteno tendo industrialmente altos valores adicionais a partir do álcool etílico.

Portanto, de acordo com o melhor modo de executar a invenção, é proporcionado um novo catalisador obtido por suportar um ou dois ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre sobre material mesoporoso regular, e trabalha para formar um ou dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um ou dois ou mais tipos de álcoois como materiais de partida.

De acordo com o melhor método para efetuar a invenção, é ainda proporcionado um novo método para produzir olefinas, que compreende formar um ou dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um ou dois ou mais tipos de álcoois, como materiais de partida, em presença de catalisador obtido por suportar um ou dois ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre sobre o material mesoporoso regular.

Deve ser aqui mencionado que, como de rotina, a invenção não está limitada somente ao melhor modo de executar a invenção acima, mas pode ser ainda variada e modificada de vários modos sem se desviar do espírito e escopo da invenção.

A seguir, o segundo catalisador será descrito.

O segundo catalisador compreende o material mesoporoso regular.

O material mesoporoso regular é inorgânico ou material sólido compósito inorgânico/orgânico tendo nanoporos regulares. Particularmente preferível, é usado o material mesoporoso regular no qual a sílica é um ingrediente principal da parede que constitui o material mesoporoso regular.

É desejado que o material mesoporoso regular tenha um diâmetro de poro em uma faixa de 1,4 a 10 nm. Se o diâmetro de poro não é menor que 1,4 nm, uma vantagem obtida é que as moléculas reagidas e as moléculas formadas podem ser facilmente difundidas. Se o diâmetro de poro não é maior que 10 nm, uma vantagem obtida é que o efeito dos poros é eficazmente exibido.

Embora não haja limitação particular sobre o método de sintetizar o material mesoporoso regular que é o suporte, um método de síntese conhecido pode ser empregado pelo uso de um sal de amônio quaternário que tem um grupo alquila superior com não menos que 8 átomos de carbono como um modelo e usando um precursor de sílica como material de partida.

Como o precursor de sílica, podem ser usados sílica amorfa tal como sílica coloidal, sílica-gel e coloidal pirogenada; silicato de álcali tal como silicato de sódio ou silicato de potássio; ou alcóxido de silício, tal como ortossilicato de tetrametila ou ortossilicato de tetraetila, sozinhos ou misturas juntos.

Embora não haja limitação particular do tipo do modelo usado para a síntese do material mesoporoso regular, é particularmente desejado usar tensoativo catiônico do tipo de halogeneto de alquiltrimetilamônio representado pela fórmula geral $CH_3(CH_2)_nN(CH_3)_3.X$ (n é um número inteiro de 7 a 21 e X é um íon halogênio ou íon hidróxi). Concretamente, exemplos dele podem ser brometo de n-octiltrimetilamônio, brometo de n-deciltrimetilamônio, brometo de n-dodeciltrimetilamônio, brometo de n-tetradeciltrimetilamônio e brometo de n-octadeciltrimetilamônio.

De modo a remover os modelos residuais por queima, o material mesoporoso regular é, preferivelmente, termotratado em uma atmosfera on-

de oxigênio está presente. O termotratamento é conduzido a, preferivelmente, -73,15 a 526,85°C (200 a 800 K) e, mais preferivelmente, a 26,85 a 326,85°C (300 a 600 K).

Se a temperatura do termotratamento não é menor que 200, uma vantagem obtida é que a queima dos modelos é acelerada. Se a temperatura do termotratamento não é menor que cerca de 26,85°C (300 K), o efeito se torna mais conspícuo.

Se a temperatura de termotratamento não é maior que 526,85°C (800 K), uma vantagem obtida é que se previne que a sílica que constitui as paredes de poro colapse. Se a temperatura de termotratamento não é maior que 326,85°C (600 K), o efeito se torna conspícuo.

A seguir, é descrito abaixo um método para produzir olefinas pelo uso de segundo catalisador.

O método para produzir olefinas compreende formar um ou dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um ou dois ou mais tipos de álcoois como materiais de partida em presença de catalisador que compreende o material mesoporoso regular.

É desejado que o álcool tenha átomos de carbono em um número na faixa de 2 a 10. Exemplos concretos do álcool incluem álcool etílico, álcool propílico, álcool butílico e álcool cicloexílico.

A reação para formar olefinas é conduzida na fase gasosa. Ou seja, a reação é conduzida por introdução de gás de partida de vapor de álcool em um reator carregado com o catalisador. O gás de partida pode conter ainda hidrocarbonetos saturados tal como metano, etano, n-butano ou similar. O gás de partida é diretamente introduzido no reator ou é introduzido nele estando diluído com gás inerte tal como nitrogênio, hélio, argônio ou gás de ácido carbônico.

É desejado que a pressão parcial do álcool fique na faixa de 1,0 a 50%. Se a pressão parcial de álcool não é menor que 1,0%, uma vantagem obtida é que a conversão de álcool e a seletividade em olefinas são intensificadas. Se a pressão parcial do álcool não é maior que 50%, uma vantagem obtida é que o gás de reação pode ser facilmente alimentado e o

produto pode ser facilmente separado.

Como uma condição reacional, a temperatura de reação está na faixa de, preferivelmente, -173,15 a 326,85°C (100 a 600 K) e, mais preferivelmente, 250 a 450.

Se a temperatura de reação não é menor que -173,15°C (100 K), uma vantagem obtida é que a taxa de reação e a reatividade são intensificadas. Se a temperatura de reação não é menor que 250, o efeito se torna mais conspícuo.

Se a temperatura de reação não é maior que 600, uma vantagem obtida é que se impede que a atividade do catalisador seja deteriorada. Se a temperatura de reação não é maior que 176,85°C (450 K), o efeito se torna mais conspícuo.

A condição de pressão pode ser adequadamente selecionada de uma ampla faixa de pressão normal até uma pressão alta. Contudo, usualmente, a pressão é de pressão normal até cerca de 1,0 MPa.

O tempo no qual o gás de partida fica em contato com o catalisador está, preferivelmente, na faixa de 0,001 a 10 g de catalisador s/cm$^3$ de gás de partida e, mais preferivelmente, 0,01 a 10 g de catalisador s/cm$^3$ de gás de partida. Se o tempo de contato não é menor que 0,001 g de catalisador s/cm$^3$ de gás de partida, uma vantagem obtida é que a conversão de álcool aumenta e a seletividade das olefinas aumenta. Se o tempo de contato não é menor que 0,01 g de catalisador s/cm$^3$ de gás de partida, o efeito se torna mais conspícuo. Se o tempo de contato não é maior que 10 g de catalisador s/cm$^3$ de gás de partida, uma vantagem obtida é que a reação secundária, tal como polimerização é suprimida.

Se o gás de partida contém água, é desejado que a quantidade de água alimentada no gás de partida não seja maior que 5,5% em volume. Se a quantidade de água alimentada no gás de partida não é maior que 5,5% em volume, uma vantagem obtida é que a conversão do álcool de partida não diminui.

As olefinas que são os produtos de reação podem incluir etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, penteno e hexeno.

Portanto, de acordo com o melhor modo para realizar a invenção, é proporcionado um novo catalisador que compreende material mesoporoso regular, e trabalha para formar um ou dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um ou dois ou mais tipos de álcoois como materiais de partida.

De acordo com o melhor modo de executar a invenção é ainda proporcionado um novo método para produzir olefinas pelo uso de um ou dois ou mais tipos de álcoois, como materiais de partida, em presença de catalisador que compreende o material mesoporoso regular.

Deve ser aqui mencionado que a invenção não está limitada tão-somente ao melhor modo de efetuar a invenção, mas pode ser ainda variada e modificada em vários caminhos sem se desviar do espírito e escopo de invenção, como rotina.

## EXEMPLOS

A invenção será agora concretamente descrita a título de Exemplos que, contudo, como de rotina, não limitam de modo nenhum a invenção.

Exemplo de Referência 1 (Síntese de C12-MCM-41).

Duzentos e vinte e cinco gramas de brometo de n-dodeciltrimetilamônio e 641,4 g de água trocada com íon foram introduzidos em um béquer de resina contida em flúor de 2 litros, e foram agitados em banho de água de 313 K até que a solução homogênea fosse obtida. A essa solução foi adicionada uma solução obtida por dissolução de 11,6 g de hidróxido de sódio em 125,5 g de água trocada com íon e 306,3 g de Snowtex 20 (fabricado pela Nissan Kagaku Co.), alternadamente, e em pequenas quantidades de cada vez, e a mistura foi agitada por 2 horas. A solução mista foi transferida para uma autoclave de 2 litros que tem um tubo de inserção de resina contida em flúor, e foi vedada e deixada em repouso a 413 K, por 48 horas. Depois disso, a autoclave foi resfriada, e o conteúdo foi retirado, para separar o componente sólido por filtração por meio de sucção. O componente sólido foi lavado com 2 litros de água trocada com íon e foi secada a 353K. O rendimento do componente sólido (C12-MCM-41) assim obtido era de 84,2 g. A medição de difração de raios X de pó da amostra exibiu picos de difração em $2\theta$ = 2,52 graus, 4,31 graus e 4,96 graus, dos quais foi consta-

tado que a amostra possuía uma estrutura hexagonal. O componente sólido foi ainda aquecido até 873K em uma taxa de 5 graus/minuto, e foi queimado nesta temperatura por 6 horas no ar. Depois disso, o componente sólido foi medido quanto a sua superfície e tamanho de poro por um método de adsorção de nitrogênio como sendo 1.014 $m^2/g$ e 1,12 nm, respectivamente.

Exemplo 1 (Preparação de catalisador A).

Três gramas do C12-MCM-41 obtido no Exemplo de Referência 1 foram pesados em um recipiente de resina contida em flúor e foram dispersos em 30 g de água trocada com íon. Por outro lado, 0,784 g de nitrato de níquel foi dissolvido em 30 mL de água trocada com íon, e a solução foi transferida para o recipiente no qual o C12-MCM-41 foi dispersado e foi vigorosamente agitado à temperatura ambiente por uma hora. Aqui, a razão atômica de Si/Ni de silício contido no C12-MCM-41 e níquel que foi adicionado era 10. Depois disso, o recipiente foi coberto, submerso em banho de água que foi mantido a 353K e foi deixado em repouso por 20 horas. A solução foi resfriada para a temperatura ambiente, e o componente sólido foi separado por filtração por meio de sucção. O componente sólido foi lavado com 300 mL de água trocada com íon e foi secado durante a noite a 353K. O componente sólido obtido foi finalmente triturado em um almofariz, finamente espalhado sobre uma placa magnética, introduzido em um forno elétrico, aquecido até 773 K, em uma taxa de 5 K/min, e foi queimado nessa temperatura por 6 horas. O catalisador assim obtido foi analisado por um método espectral de emissão ICP para constatar que a razão atômica de Si/Ni era de 14,4. A área de superfície era de 733 $m^2/g$.

Exemplo 2 (Preparação do catalisador B).

O procedimento foi conduzido do mesmo modo que no Exemplo 1, mas estabelecendo uma razão atômica de Si/Ni de silício contido no C12-MCM-41 e o níquel para ser de 20. A razão atômica de Si/Ni do catalisador obtido foi 23,0 e a área de superfície foi 960 $m^2/g$.

Exemplo 3 (Preparação do catalisador C).

O procedimento foi conduzido do mesmo modo que no Exemplo 1, mas estabelecendo a razão atômica de Si/Ni de silício contido no C12-

MCM-41 e o níquel para ser 20. A razão atômica de Si/Ni do catalisador obtido era de 23,7 e a área de superfície era de 876 $m^2/g$.

Exemplo 4 (Preparação do catalisador D).

O procedimento foi conduzido do mesmo modo que no Exemplo 1, mas estabelecendo a razão atômica de Si/Ni de silício contido no C12-MCM-41 e níquel para ser 50. A razão atômica de Si/Ni do catalisador obtido era de 63,0 e a área de superfície era de 988 $m^2/g$.

Exemplo 5 (Preparação do catalisador E).

O procedimento foi conduzido do mesmo modo que no Exemplo 1, mas estabelecendo a razão atômica de Si/Ni de silício contido no C12-MCM-41 e níquel para ser 100. A razão atômica de Si/Ni do catalisador obtido era de 102 e a área de superfície era de 1.038 $m^2/g$.

Exemplo 6

Lã de quartzo foi condicionada no fundo de um reator termorresistente de um diâmetro de 10 mm, e uma quantidade predeterminada do catalisador foi sobre ele. Um tubo de vidro fino para inserir um par termoelétrico foi colocado no centro do tubo de reação para medir a temperatura, e a altura da lã de quartzo foi assim ajustada de modo que a ponta do par termoelétrico foi posicionada no centro. O aparelho de reação continha um controlador de fluxo de massa, um microalimentador, um tubo de reação e cromatógrafo a gás (com um detector de chama de hidrogênio) para análise. O gás de reação foi aquele obtido por introdução do álcool etílico através do microalimentador no gás de veículo do qual a vazão era controlada pelo medidor de fluxo de massa, e foi introduzido a partir do topo da camada de catalisador de modo a fluir a jusante deste para ser levado a uma amostrador de gás para o cromatógrafo a gás. O tubo de reação foi aquecido por um forno elétrico de modo que a camada de catalisador assumiu uma temperatura predeterminada. Antes da reação, o catalisador foi pré-tratado por fluxo de gás de nitrogênio em uma vazão de 50 mL/min a 673K, por 2 horas. A reação foi conduzida por alimentação de gás misto (contendo 5,5% em volume de álcool etílico) de álcool etílico e nitrogênio em uma vazão de 10 mL/min. A pressão era de 0,1 MPa.

A Tabela 1 mostra os resultados da reação assim conduzida. Na Tabela 1, "Buteno" representa uma mistura de 1-buteno e 2-buteno, "Conversão de etanol (%)" representa uma percentagem do número em mols de álcool etílico que reagiu para o número de mols de álcool etílico antes de reagido, e "Coeficiente de seletividade (%)" representa uma percentagem do número de mols do componente calculado como o álcool etílico para o número de mols do álcool etílico reagido. O mesmo se aplica às Tabelas 2 a 5 que virão a seguir.

Tabela 1

| Experimento N° | Catalisador | Quantidade de catalisador (g) | Temp. K | Conversão de Etanol (%) | Coeficiente de seletividade de etileno (%) | Coeficiente de seletividade de propileno (%) | Coeficiente de seletividade de buteno (%) | Coeficiente de seletividade de éter dietílico | Coeficiente de seletividade de acetaldeído (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | B | 0,2 | (473) | 7,8 | 2,3 | 0,0 | 0,0 | 50,0 | 0,0 |
| 2 | B | 0,2 | (523) | 34,4 | 13,8 | 1,5 | 0,1 | 54,9 | 7,3 |
| 3 | B | 0,2 | (573) | 71,8 | 56,5 | 6,2 | 3,8 | 13,8 | 7,1 |
| 4 | B | 0,2 | (623) | 100 | 67,0 | 11,2 | 9,2 | 0,0 | 7,8 |
| 5 | B | 0,2 | (673) | 100 | 67,0 | 15,1 | 5,2 | 0,0 | 7,3 |
| 6 | B | 0,2 | (723) | 100 | 63,7 | 16,3 | 2,9 | 0,0 | 5,6 |

Até 523K, o produto principal era éter dietílico que foi produzido pela reação de desidratação intermolecular. Acima de 623K, o produto principal era etileno que foi produzido pela reação de desidratação intermolecular, e o rendimento de olefina não foi menor que 80%. Na medida em que a temperatura aumentou, os coeficientes de seletividade de etileno e de buteno diminuíram, enquanto o coeficiente de seletividade de propileno aumentou. No Experimento N° 5, a reação continuou por 10 horas, mas não houve alteração nem de atividade e nem se seletividade.

Exemplo 10

O componente sólido C12-MCM-41 (não queimado) obtido no Exemplo de Referência 1 foi finamente triturado em um almofariz, finamente espalhado sobre uma placa magnética, introduzido em um forno elétrico, aquecido até 773k em uma taxa de 5K/min, e foi queimado nesta temperatura por 6 horas.

A seguir, o efeito do C12-MCM-41 sem estar suportando níquel foi examinado na produção de olefina a partir do álcool etílico. As condições experimentais foram as mesmas que aquelas do Exemplo 6, porém usando C12-MCM-41 como catalisador. Os resultados são conforme mostrados na Tabela 2. Acima de 623K, etileno foi formado quase que quantitativamente. De uma comparação com a Tabela 1, ficou óbvio que a adição de níquel auxiliou na formação de propileno e buteno.

Tabela 2

| Experimento Nº | Catalisador | Quantidade de catalisador (g) | Temp. K | Conversão de Etanol (%) | Coeficiente de seletividade de etileno (%) | Coeficiente de seletividade de propileno (%) | Coeficiente de seletividade de buteno (%) | Coeficiente de seletividade de éter dietílico | Coeficiente de seletividade de acetaldeído (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | C12-MCM-41 | 0,2 | (523) | 24,2 | 13,8 | 0,0 | 0,0 | 59,1 | 0,0 |
| 8 | C12-MCM-41 | 0,2 | (573) | 58,7 | 65,7 | 0,0 | 0,0 | 24,8 | 0,0 |
| 9 | C12-MCM-41 | 0,2 | (623) | 96,3 | 99,0 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,4 |
| 10 | C12-MCM-41 | 0,2 | (673) | 100 | 99,0 | 0,3 | 0,1 | 0,0 | 1,1 |

Exemplo 7

O efeito da quantidade suportada de níquel sobre a atividade catalítica foi examinado. As condições experimentais foram as mesmas que as do Exemplo 6. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3

| Experimento N° | Catalisador | Quantidade de catalisador (g) | Temp. K | Conversão de Etanol (%) | Coeficiente de seletividade de etileno (%) | Coeficiente de seletividade de propileno (%) | Coeficiente de seletividade de buteno (%) | Coeficiente de seletividade de éter dietílico | Coeficiente de seletividade de acetaldeído (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11 | A | O,2 | (673) | 100 | 66,5 | 15,3 | 4,9 | 0,0 | 3,5 |
| 5 | B | 0,2 | (673) | 100 | 67,0 | 15,1 | 5,2 | 0,0 | 7,3 |
| 12 | C | 0,2 | (673) | 100 | 66,7 | 15,5 | 5,3 | 0,0 | 3,8 |
| 13 | D | 0,2 | (673) | 100 | 64,1 | 14,1 | 5,2 | 0,0 | 5,3 |
| 14 | E | 0,2 | (673) | 100 | 70,8 | 11,5 | 4,6 | 0,0 | 5,1 |

No experimento N° 14 contendo níquel na quantidade mínima, o coeficiente de seletividade de propileno foi ligeiramente baixo, mas o coeficiente de seletividade de etileno foi alto. Dentro da faixa desse experimento, a atividade e a seletividade de produto não variaram grandemente dependendo da quantidade suportada.

Exemplo 8

Foi examinado o efeito da quantidade carregada do catalisador sobre a atividade do catalisador. As condições experimentais foram as mesmas que aquelas do Exemplo 6. O tempo no qual o gás de partida contatou o catalisador foi de 0,3 a 2,4 g de catalisador s/cm$^2$ de gás de partida. Os resultados estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4

| Experimento N° | Catalisador | Quantidade de catalisador (g) | Temp. K | Conversão de Etanol (%) | Coeficiente de seletividade de etileno (%) | Coeficiente de seletividade de propileno (%) | Coeficiente de seletividade de buteno (%) | Coeficiente de seletividade de éter dietílico | Coeficiente de seletividade de acetaldeído (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15 | C | 0,05 | (673) | 100 | 72,8 | 8,4 | 4,2 | 0,0 | 11,0 |
| 16 | C | 0,1 | (673) | 100 | 71,0 | 11,7 | 4,5 | 0,0 | 9,2 |
| 12 | C | 0,2 | (673) | 100 | 66,7 | 15,5 | 5,3 | 0,0 | 3,8 |
| 17 | C | 0,4 | (673) | 100 | 55,5 | 18,1 | 5,2 | 0,0 | 0,8 |

Na medida em que a quantidade do catalisador aumentou, o coeficiente de seletividade de etileno diminuiu enquanto o coeficiente de seletividade de propileno aumentou. Isso foi devido ao propileno ter sido formado sucessivamente via etileno. O coeficiente de acetaldeído diminuiu com um aumento da quantidade do catalisador acompanhado, contudo, por um aumento na falta de equilíbrio de carbono (quantidade de álcool etílico convertido em algo que era desconhecido). Portanto, foi considerado que o aldeído sofreu a reação de polimerização e se alterou em componentes que não puderam ser detectados por cromatografia gasosa.

Exemplo 9

Foi examinado o efeito da pressão parcial de etanol sobre o produto. As condições experimentais foram as mesmas que aquelas do Exemplo 6, mas variando a quantidade de álcool etílico introduzido usando o microalimentador. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5

| Experimento Nº | Catalisador | Pressão parcial de etanol (%) | Quantidade de catalisador (g) | Temp. K | Conversão de Etanol (%) | Coeficiente de seletividade de etileno (%) | Coeficiente de seletividade de propileno (%) | Coeficiente de seletividade de buteno (%) | Coeficiente de seletividade de éter dietílico | Coeficiente de seletividade de acetaldeído (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 18 | B | 2,8 | 0,2 | (673) | 100 | 60,7 | 14,5 | 3,0 | 0,0 | 8,0 |
| 5 | B | 5,5 | 0,2 | (673) | 100 | 67,00 | 15,1 | 5,2 | 0,0 | 7,3 |
| 19 | B | 12,6 | 0,2 | (673) | 100 | 60,0 | 12,5 | 7,3 | 0,0 | 8,1 |

Na medida em que a pressão parcial aumentou, o coeficiente de seletividade de buteno aumentou ligeiramente sem, contudo, qualquer alteração conspícua na seletividade do produto. Mesmo no experimento Nº 19 que tem a pressão parcial de etanol mais alta, a atividade quase não se alterou até o tempo de reação de 10 horas.

Exemplo 11

Foi examinado o efeito da quantidade do catalisador C12-MCM-41. As condições experimentais foram as mesmas que aquelas do Exemplo 10, mas aumentando a quantidade do catalisador de 0,2 para 0,5 g e variando a temperatura de reação para 523 a 723K. Mediante aumento da quantidade do catalisador, o coeficiente de seletividade de etileno que era o produto objeto aumentou quando a temperatura de reação foi de 523 para 573K.

Tabela 6

| Experimento Nº | Catalisador | Quantidade de catalisador (g) | Temp. °C | Conversão de Etanol (%) | Coeficiente de seletividade de etileno (%) | Coeficiente de seletividade de propileno (%) | Coeficiente de seletividade de buteno (%) | Coeficiente de seletividade de éter dietílico | Coeficiente de seletividade de acetaldeído (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | C12-MCM-41 | 0,5 | (523) | 45,3 | 25,7 | 0,0 | 0,0 | 64,7 | 1,2 |
| 21 | C12-MCM-41 | 0,5 | (573) | 58,7 | 95,7 | 0,1 | 0,0 | 5,9 | 2,4 |
| 22 | C12-MCM-41 | 0,5 | (623) | 91,5 | 99,0 | 0,3 | 0,0 | 0,5 | 1,9 |
| 23 | C12-MCM-41 | 0,5 | (673) | 100,0 | 99,0 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 1,1 |
| 24 | C12-MCM-41 | 0,5 | (723) | 100,0 | 99,0 | 0,6 | 0,0 | 0,0 | 1,1 |

Exemplo 12 (Preparação do catalisador F).

O procedimento foi conduzido do mesmo que no Exemplo 1, mas estabelecendo a razão atômica de Si/Ni de silício contido no C12-MCM-41 e níquel que foi adicionado para ser 25. A razão atômica de Si/Ni do catalisador obtido era de 28,3 e a área de superfície era de 950 $m^2/g$.

Exemplo 13

Foi examinado o efeito do tempo de contato sobre a atividade catalítica. O tempo de contato foi controlado pela variação da quantidade do catalisador e da vazão. As condições experimentais foram as mesmas que aquelas do Exemplo 8, mas usando o catalisador F como catalisador e o fluxo do gás misto em vazão de 10 a 300 mL/min. Aqui, o tempo no qual o gás de partida contata o catalisador é definido para ser,

(Tempo de contato) g de catalisador $s/cm^3$ de gás de partida]

= (quantidade de catalisador)[g]/(vazão)[mL/min] x 60

Os resultados foram conforme mostrados na Tabela 7.

Tabela 7

| Experimento Nº | Catalisador | Quantidade de catalisador (g) | Vazão (mL/min) | Tempo de contato (g de catalisador s/cm$^3$ de gás de partida) | Temp. K | Conversão de etileno (%) | Coeficiente de seletividade de etileno (%) | Coeficiente de seletividade de propileno (%) | Coeficiente de seletividade de buteno (%) | Coeficiente de seletividade de éter dietílico (%) | Coeficiente de seletividade de acetaldeído (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25 | F | 0,1 | 300 | 0,02 | (673) | 50,9 | 49,9 | 3,8 | 5,1 | 10,2 | 37,9 |
| 26 | F | 0,2 | 100 | 0,12 | (673) | 97 | 61,2 | 8,3 | 8,2 | 0,8 | 22,7 |
| 27 | F | 0,2 | 50 | 0,24 | (673) | 92 | 67,9 | 10,8 | 5,2 | 0 | 13,7 |
| 28 | F | 0,05 | 10 | 0,30 | (673) | 100 | 75,7 | 12,8 | 8,4 | 0,0 | 1,1 |
| 29 | F | 0,2 | 25 | 0,48 | (673) | 100 | 70,1 | 15,0 | 10,2 | 0,0 | 0,9 |
| 30 | F | 0,1 | 10 | 0,60 | (673) | 100 | 73,8 | 17,9 | 9,6 | 0,0 | 0,9 |
| 31 | F | 0,2 | 10 | 1,2 | (673) | 100 | 69,3 | 24,2 | 11,0 | 0,0 | 0,4 |
| 32 | F | 0,4 | 10 | 2,4 | (673) | 100 | 57,7 | 28,2 | 10,8 | 0,0 | 0,1 |

Na medida em que o tempo de contato aumentou, o coeficiente de seletividade de acetaldeído e o coeficiente de seletividade de éter dietílico diminuíram, enquanto o coeficiente de seletividade de propileno e o coeficiente de seletividade de buteno aumentaram. Por outro lado, a seletividade de etileno chegou a um máximo próximo de 0,3 a 0,6 g de catalisador s/cm$^3$ de gás de partida. Isso foi devido ao fato que conforme o tempo de contato aumentou, o acetaldeído e éter dietílico se converteram no etileno. Como o tempo de contato aumentou subseqüentemente, o etileno foi sucessivamente convertido no propileno via o buteno.

Exemplo 14

Foi examinado o efeito da quantidade de água sobre a atividade catalítica. As condições experimentais foram as mesmas que aquelas do Exemplo 8, porém água foi adicionada em uma quantidade de 0, a 1,4% em volume ao gás de partida e o catalisador foi usado em uma quantidade de 0,2 g. A quantidade de água que foi alimentada é definida para ser,

(Quantidade de água que é alimentada)[vol %] = (volume gasoso de água)/(volume gasoso total de álcool etílico, nitrogênio e água) x 100

O volume gasoso foi aquele encontrado calculando-se o peso de água e similar como o volume sob a pressão normal. Os resultados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8

| Experimento Nº | Catalisador | Quantidade de catalisador (g) | Temp. (K) | Quantidade de água (vol %) | Conversão de etanol (%) | Coeficiente de seletividade de etileno | Coeficiente de seletividade de propileno | Coeficiente de seletividade de buteno | Coeficiente de seletividade de éter dietílico | Coeficiente de seletividade de acetaldeído |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 33 | C | 0,2 | (673) | 0 | 100 | 66,7 | 15,5 | 5,3 | 0 | 5,5 |
| 34 | C | 0,2 | (673) | 0,3 | 100 | 70 | 16 | 5,2 | 0 | 4,8 |
| 35 | C | 0,2 | (673) | 1,4 | 100 | 71,5 | 17 | 5 | 0 | 4,8 |

Mesmo quando a água estava presente no sistema reacional, quase não ocorreu alteração da conversão de etanol, do coeficiente de seletividade de etileno ou do coeficiente de seletividade de propileno. Esse fato ensina que o bioetanol bruto contendo consideráveis quantidades de água pode ser usado como o material de partida para a reação.

## REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador obtido por suportar um ou dois ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre sobre material mesoporoso regular ou compreendendo o material mesoporoso regular, e trabalha para formar um ou dois ou mais tipos de olefinas usando um ou dois ou mais tipos de álcoois como materiais de partida.

2. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, em que um componente principal da parede que constitui o material mesoporoso regular é sílica.

3. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, em que o material mesoporoso regular tem um diâmetro de poro em um faixa de 1,4 a 10 nm.

4. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, em que um ou dois ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre são suportados sobre o material mesoporoso regular por um método de troca iônica modelo.

5. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, em que níquel é suportado sobre o material mesoporoso regular.

6. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, em que o álcool tem átomos de carbono em uma faixa de 2 a 10.

7. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, em que o álcool é álcool etílico.

8. Método para produzir olefinas, que compreende formar um ou dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um ou dois ou mais tipos de álcoois como materiais de partida em presença de catalisador obtido por suportar um ou dois ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre sobre material mesoporoso regular ou que compreende o material mesoporoso regular.

9. Método para produzir olefinas, de acordo com a reivindicação 8, em que o componente principal da parede que constitui o material mesoporoso regular é sílica.

10. Método para produzir olefinas, de acordo com a reivindicação 8, em que o material mesoporoso regular tem um diâmetro de poro na faixa de 1,4 a 10 nm.

11. Método para produzir olefinas, de acordo com a reivindicação 8, em que um ou dois ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre são suportados sobre material mesoporoso regular por um método de troca-iônica modelo.

12. Método para produzir olefinas, de acordo com a reivindicação 8, em que níquel é suportado sobre o material mesoporoso regular.

13. Método para produzir olefinas, de acordo com a reivindicação 8, em que o álcool tem átomos de carbono em um número em uma faixa de 2 a 10.

14. Método para produzir olefina, de acordo com a reivindicação 8, em que o álcool é álcool etílico.

PI 0706688-0


## RESUMO

Patente de Invenção: **"CATALISADOR E MÉTODO PARA PRODUZIR O-LEFINAS USANDO O CATALISADOR".**

A presente invenção refere-se a um novo catalisador que é obtido por suportar um ou dois ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre sobre material mesoporoso regular ou compreendendo o material mesoporoso regular, e trabalhando para formar um ou dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um ou dois ou mais tipos de álcoois como materiais de partida. Um componente principal da parede que constitui o material mesoporoso regular é sílica. O material mesoporoso regular tem um diâmetro de poro em uma faixa de 1,4 a 10 nm. Um ou dois ou mais tipos daqueles selecionados do grupo que consiste em níquel, alumínio, manganês, ferro e cobre são suportados sobre o material mesoporoso regular por um método de troca iônica modelo. O álcool tem átomos de carbono em um número em uma faixa de 2 a 10.

PI0706688-0
pet. 020080121850

- Novas páginas 2, 3, 4 e 4a do relatório descritivo, incorporando as alterações correspondentes do pedido PCT, conforme Relatório de Exame Preliminar.

patentes 4 e 5).

Documento de Patente 1: JP-A-217343

Documento não patente 1: C.W. Ingram, R.J. Lancashire, *Catal. Lett.*, 31, 395 (1995).

Documento não patente 2: A.K. TaLuKdar, K.G. Bhattacharyya, S. Sivasankar, *Appl. Catal.* A, 148, 357 (1997).

Documento não patente 3: A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, A.M. Tarrio, A. Atutxa, J. Bilbao, *J. Chem. Tech. Botech.*, 77,211 (2002).

Documento não patente 4: K. Kasai, T. Haishi, T. Yamamoto, M. Iwamoto, 98$^{th}$ *Forum on Catalysts,* 3I05 (2006).

Documento não patente 5: K. Kasai, T. Haishi, T. Yamamoto, M. Ywamoto, 36$^{th}$ *Forum on Petroleum and Petrochemistry*, 2A19 (2006).

Embora vários exemplos tenham sido introduzidos acima, há agora uma premente necessidade pelo desenvolvimento de uma tecnologia para produzir olefinas de álcoois de modo altamente ativo, altamente seletivo e contínuo.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Esta invenção foi obtida por causa dos problemas mencionados acima e tem o objetivo de proporcionar catalisador novo.

Ainda, a invenção tem ainda o objetivo de proporcionar um novo método para produzir olefinas pelo uso do catalisador acima.

De modo a obter os objetivos da invenção pela resolução dos problemas acima, a presente invenção proporciona um catalisador obtido por suportar níquel sobre material mesoporoso regular para formar dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um tipo de álcool como material de partida.

Aqui, embora não limitado, é desejado que um componente principal da parede que constitui o material mesoporoso regular seja sílica. Ainda, embora não limitado, é desejado que o material mesoporoso regular tenha um diâmetro de poro em uma faixa de 1,4 a 10 nm. Ainda, embora não limitado, é desejado que o níquel seja suportado sobre o material mesoporoso regular por um método de troca-iônica modelo. Ainda, embora não limitado, é desejado que o níquel seja suportado sobre o material mesoporoso

regular. Ainda, embora não limitado, é desejado que o álcool tenha átomos de carbono em um número em uma faixa de 2 a 10. Ainda, embora não limitado, é desejado que o álcool seja álcool etílico.

O método para produzir olefinas da invenção compreende formar dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um tipo de álcool como material de partida em presença de catalisador obtido por suportar níquel sobre material mesoporoso regular.

Aqui, embora não limitado, é desejado que um componente principal da parede que constitui o material mesoporoso regular seja sílica. Ainda, embora não limitado, é desejado que o material mesoporoso regular tenha um diâmetro de poro em uma faixa de 1,4 a 10 nm. Ainda, embora não limitado, é desejado que o níquel seja suportado sobre material mesoporoso regular por método de troca-iônica modelo. Ainda, embora não limitado, é desejado que o álcool tenha átomos de carbono em um número em uma faixa de 2 a 10. Ainda, embora não limitado, é desejado que o álcool seja álcool etílico.

O catalisador da invenção é um catalisador que compreende material mesoporoso regular e trabalha para formar um tipo de olefinas como um produto principal pelo uso de um tipo de álcool como materiais de partida.

Aqui, embora não limitado, é desejado que um componente principal da parede que constitui o material mesoporoso regular seja sílica. Ainda, embora não limitado, é desejado que o material mesoporoso regular tenha um diâmetro de poro em uma faixa de 1,4 a 10 nm. Ainda, embora não limitado, é desejado que o álcool tenha átomos de carbono em um número em uma faixa de 2 a 10. Ainda, embora não limitado, é desejado que o álcool seja álcool etílico.

O método de produzir olefinas da invenção compreende formar um tipo de olefinas como produto principal pelo uso de um tipo de álcool como material de partida em presença de catalisador que compreende material mesoporoso regular.

Aqui, embora não limitado, é desejado que um componente

principal da parede que constitui o material mesoporoso regular seja sílica. Ainda, embora não limitado, é desejado que o material mesoporoso regular tenha um diâmetro de poro em uma faixa de 1,4 a 10 nm. Ainda, embora não limitado, é desejado que o álcool tenha átomos de carbono em um número em uma faixa de 2 a 10. Ainda, embora não limitado, é desejado que o álcool seja álcool etílico.

A invenção exibe os efeitos conforme descritos abaixo.

A invenção proporciona um novo catalisador obtido por níquel sobre um material mesoporoso regular para formar dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um tipo de álcool como material de partida.

A invenção proporciona um novo método para produzir olefinas que compreende formar dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um tipo de álcool como material de partida em presença de um catalisador obtido por suportar níquel sobre material mesoporoso regular.

A invenção proporciona um novo catalisador compreendendo material mesoporoso regular para formar um tipo de olefina como produto principal pelo uso de um tipo de álcool como material de partida.

A invenção proporciona um novo método para produzir olefinas que compreende formar um tipo de olefina como produto principal pelo uso de um tipo de álcool como material de partida em presença de catalisador que compreende material mesoporoso regular.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O catalisador da invenção e o método para produzir olefinas pelo uso do catalisador da invenção serão agora descritos.

O catalisador da invenção inclui dois tipos de catalisadores.

O primeiro catalisador será agora descrito.

O primeiro catalisador é obtido por suportar níquel sobre material mesoporoso.

O material mesoporoso regular é usado como um componente de suporte do catalisador. O material mesoporoso regular é inorgânico ou material sólido compósito inorgânico/orgânico tendo nanoporos regulares.

segue-se página 4a

Particularmente preferível, o material mesoporoso regular é usado no qual sílica é um componente principal da parede que constitui o material regular mesoporoso.

É desejado que o material mesoporoso regular tenha um diâmetro de poro na faixa de 1,4 a 10 nm. Se o diâmetro não for menor que 1,4 nm, uma vantagem é obtida em que as moléculas reagidas e as moléculas formadas podem ser facilmente difundidas. Se o diâmetro de poro não for maior que 10 nm, uma vantagem é obtida em que o efeito dos poros é eficazmente exibido.

Embora não haja limitação particular sobre o método de sintetizar o material mesoporoso regular, que é o suporte, um método de síntese conhecido pode ser empregado usando sal quaternário tendo um grupo alquila superior com não menos que 8 átomos de carbono com um modelo e usando precursor de sílica como material de partida.

Como o precursor de sílica, podem ser usados sílica amorfa tal

segue-se página 5

- Novo quadro reivindicatório (total de 22 reivindicações), incorporando as emendas às reivindicações, conforme Relatório de Exame Preliminar.

## REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador obtido por suportar níquel sobre material mesoporoso regular para formar um ou dois ou mais tipos de olefinas usando um tipo de álcool como material de partida.

2. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, em que um componente principal da parede que constitui o material mesoporoso regular é sílica.

3. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, em que o material mesoporoso regular tem um diâmetro de poro em um faixa de 1,4 a 10 nm.

4. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, em que níquel é suportado sobre o material mesoporoso regular por um método de troca iônica modelo.

5. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, em que o álcool tem átomos de carbono em uma faixa de 2 a 10.

6. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, em que o álcool é álcool etílico.

7. Método para produzir olefinas, que compreende formar dois ou mais tipos de olefinas pelo uso de um tipo de álcool como material de partida em presença de catalisador obtido por suportar níquel sobre material mesoporoso regular.

8. Método para produzir olefinas de acordo com a reivindicação 7, em que o componente principal da parede que constitui o material mesoporoso regular é sílica.

9. Método para produzir olefinas de acordo com a reivindicação 7, em que o material mesoporoso regular tem um diâmetro de poro na faixa de 1,4 a 10 nm.

10. Método para produzir olefinas de acordo com a reivindicação 7, em que níquel é suportado sobre material mesoporoso regular por um método de troca-iônica modelo.

11. Método para produzir olefinas de acordo com a reivindicação 7, em que o álcool tem átomos de carbono em um número em uma faixa de 2 a 10.

12. Método para produzir olefina, de acordo com a reivindicação 7, em que o álcool é álcool etílico.

13. Catalisador compreendendo material mesoporoso regular para formar um tipo de olefina como um produto principal pelo uso de um tipo de álcool como material de partida.

14. Catalisador de acordo com a reivindicação 13, em que um componente principal da parede que constitui o material mesoporoso regular é sílica.

15. Catalisador de acordo com a reivindicação 13, em que o material mesoporoso regular tem um diâmetro de poro em um faixa de 1,4 a 10 nm.

16. Catalisador de acordo com a reivindicação 13, em que o álcool tem átomos de carbono em uma faixa de 2 a 10.

17. Catalisador de acordo com a reivindicação 13, em que o álcool é álcool etílico.

18. Método para produzir olefinas, que compreende formar um tipo de olefina como produto principal pelo uso de um tipo de álcool como material de partida em presença de catalisador que compreende material mesoporoso regular.

19. Método para produzir olefinas de acordo com a reivindicação 18, em que o componente principal da parede que constitui o material mesoporoso regular é sílica.

20. Método para produzir olefinas de acordo com a reivindicação 18, em que o material mesoporoso regular tem um diâmetro de poro na faixa de 1,4 a 10 nm.

21. Método para produzir olefinas de acordo com a reivindicação 18, em que o álcool tem átomos de carbono em um número em uma faixa de 2 a 10.

22. Método para produzir olefina, de acordo com a reivindicação 18, em que o álcool é álcool etílico.