

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

(21) **PI 0615895-1 A2**

(22) Data de Depósito: 14/09/2006
(43) Data da Publicação: 22/05/2012
(RPI 2159)



(51) *Int.Cl.:*

C07C 4/06
B01J 29/44
C07C 11/04
C07C 11/06
C10G 11/05
C07B 61/00

(54) **Título:** MÉTODO PARA PRODUZIR ETILENO E PROPILENO

(30) **Prioridade Unionista:** 16/09/2005 JP 2005-270322

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

(72) **Inventor(es):** KOUJI NOMURA, YOSHIKAZU TAKAMATSU

(74) **Procurador(es):** Custódio de Almeida & Cia

(86) **Pedido Internacional:** PCT JP2006318296 de 14/09/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/032447de
22/03/2007

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA PRODUZIR ETILENO E PROPILENO A invenção consiste em prover um catalisador para a produção estável com rendimento elevado e a longo prazo de etileno e propileno em um método eficiente e simples de conversão catalítica a partir de um material hidrocarboneto. A invenção refere-se a um método de produção de etileno e propileno por contato de um material hidrocarboneto que contém uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono em uma quantidade de pelo menos 20 % em peso, com um catalisador conformado contendo zeólito atendendo às seguintes exigências (1) a (4), em um reator para a conversão catalítica desta olefina: (1) o zeólito é um zeólito de tamanho de poro intermediário tendo um tamanho de poro de 5 a 6,5 angströms, (2) o zeólito não contém substancialmente um próton, (3) o zeólito contém pelo menos um metal selecionado dentre o grupo consistindo de metais pertencendo ao grupo IB da Tabela Periódica, (4) o zeólito tem uma relação molar sílica/alumina (relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de 800 a 2.000.

"MÉTODO PARA PRODUIR ETILENO E PROPILENO"

[Campo técnico]

A presente invenção refere-se a um método para produzir etileno e propileno através de conversão catalítica de um material hidrocarboneto. Mais precisamente, a invenção refere-se a um método para produzir etileno e propileno por contato de um material hidrocarboneto que contém pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono em uma quantidade de pelo menos 20 % em peso com um catalisador conformado contendo zeólito em um reator para, assim, realizar a conversão catalítica de, pelo menos, uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono.

[Arte antecedente]

Muitos métodos são conhecidos para a conversão catalítica de um material hidrocarboneto contendo olefina com um catalisador contendo zeólito; e existem muitos relatórios referentes aos métodos para produzir etileno e propileno através de conversão catalítica de um material hidrocarboneto contendo olefina com um catalisador contendo zeólito.

No entanto, uma produção eficiente, estável e longa duração de etileno e propileno através de conversão catalítica a partir de um material hidrocarboneto contendo olefina com um catalisador contendo zeólito tem sido difícil devido às seguintes razões.

Etileno e propileno são intermediários na conversão de olefinas em hidrocarbonetos aromáticos na presença de um catalisador de zeólito, e eles são convertidos em hidrocarbonetos aromáticos através de reação sucessiva. Consequentemente, no caso onde etileno e propileno são produzidos através de conversão catalítica de um material hidrocarboneto contendo olefina com um catalisador contendo zeólito, a atividade do catalisador e a condição de reação devem ser severamente controladas para obter o produto com rendimento elevado. Especificamente, quando a

atividade do catalisador é muito elevada ou quando o tempo de contato é muito longo, então o etileno e propileno produzidos devem ser convertidos em hidrocarbonetos aromáticos através de reação sucessiva. Ao contrário, quando atividade do catalisador é muito baixa ou quando o tempo de contato é muito curto, então rendimento de etileno e propileno deve ser baixo.

Por outro lado, as olefinas são altamente reativas, e quando um material hidrocarboneto contendo olefina é submetido à conversão catalítica com um catalisador contendo zeólito, então um depósito carbonáceo pode prontamente se formar na superfície do catalisador (coqueificação). Consequentemente, durante a reação de conversão contínua, o catalisador pode ser degradado por coqueificação (degradação por coqueificação), e a atividade do catalisador pode logo diminuir.

O catalisador do qual a atividade catalítica foi diminuída por degradação de coqueificação pode ser restaurado em sua atividade catalítica original geralmente por aquecimento do mesmo na presença de um gás contendo oxigênio para, assim, queimar o coque.

No entanto, quando a operação de regeneração é repetida, então a atividade catalítica não pode ser suficientemente recuperada. Isto ocorre porque, na operação de regeneração acima, vapor é formado através da combustão de coque, e quando o zeólito é aquecido na presença do vapor, então alumínio que é um ponto ativo de zeólito é liberado dos cristais do zeólito e o catalisador assim sofre uma degradação permanente (degradação de regeneração).

Como no acima, especialmente coqueificação pode ocorrer, com frequência, na conversão catalítica de um material hidrocarboneto contendo olefina com um catalisador contendo zeólito, e assim a regeneração freqüente do catalisador é necessária e a degradação de regeneração do catalisador pode ocorrer com muita frequência.

Documento de patente 1 descreve um método de converter uma parafina, uma olefina e/ou um cicloparafina (nafteno) tendo pelo menos 5 átomos de carbono em um hidrocarboneto aromático, etileno e propileno com um catalisador ZSM-5 tipo prótons. No método, no entanto, o hidrocarboneto aromático pode ser obtido em um rendimento relativamente elevado mas o rendimento de etileno e propileno é baixo.

Documento de patente 2 descreve um método de converter uma olefina e uma parafina tendo de 2 a 4 átomos de carbono em um hidrocarboneto aromático, etileno e propileno com um catalisador ZSM-5 tipo prótons. Também no método, o hidrocarboneto aromático pode ser obtido em um rendimento relativamente elevado mas o rendimento de etileno e propileno é baixo.

Documentos de patentes 3 e 4 descrevem um método de converter buteno em etileno e propileno com uma peneira molecular de tipo aluminofosfato. Também neste método, no entanto, o rendimento de etileno e propileno é baixo.

Documento de patente 5 descreve um método de produzir etileno e propileno por contato de um material hidrocarboneto de uma mistura de uma parafina e uma olefina tendo pelo menos 4 átomos de carbono e tendo uma composição específica, com um zeólito ZSM5 tipo prótons. Neste método, no entanto, porque o grau de conversão é baixo, uma quantidade grande do material não reagido precisa ser reciclada.

Documento de patente 6 descreve um método de converter um hidrocarboneto tendo de 3 a 20 átomos de carbono em etileno e propileno com zeólito ZSM-5 tipo próton específico contendo fósforo. Neste método, no entanto, onde se usa olefina como material de partida, somente o inicial desempenho em 1 minuto após o suprimento do material é confirmado.

A característica comum aos métodos acima é que um zeólito

tipo próton é usado. Em geral, o zeólito tipo próton tem uma resistência ao ácido elevada, com que, assim, etileno e propileno podem ser facilmente sucessivamente convertidos em um hidrocarboneto aromático, e o rendimento de etileno e propileno aumenta com dificuldade. Além disso, quando um material hidrocarboneto contendo olefina é usado, ele com frequência causa degradação de coqueificação e degradação de regeneração.

Documento de patente 7 descreve um catalisador de zeólito isento de próton que difere de catalisadores de zeólito contendo próton convencionais, e descreve um método de usar o catalisador para converter um material hidrocarboneto em etileno, propileno e um hidrocarboneto aromático monocíclico.

O catalisador usado neste método é efetivo em que ele dificilmente sofre degradação de regeneração, mas pode ainda resolver o problema da degradação de coqueificação. Consequentemente, quando um material hidrocarboneto que contém uma quantidade grande de uma olefina é processado, então ele com frequência provoca degradação de coqueificação.

Documento de patente 8 descreve um método de converter uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono em etileno e propileno, com um zeólito aprótico de tamanho de poro intermediário contendo metal de grupo IB que tem uma relação molar sílica/alumina de 200 a 5000.

[Documento de patente 1] JP-A-49-41322

[Documento de patente 2] JP-A-50-49233

[Documento de patente 3] USP 4.527.001

[Documento de patente 4] USP 4.613.721

[Documento de patente 5] JP-A-3-27327

[Documento de patente 6] JP-A-6-73382

[Documento de patente 7] WO 1996/013331

[Documento de patente 8] WO 2000/010948

[Descrição da invenção]

[Problemas a serem resolvidos pela invenção]

5 A invenção refere-se a um método para produzir etileno e propileno através de conversão catalítica de um material hidrocarboneto, mais precisamente, a um método para produzir etileno e propileno através de conversão catalítica de um material hidrocarboneto, que compreende
10 contatar um material hidrocarboneto que contém pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono em uma quantidade de pelo menos 20% em peso, com um catalisador conformado contendo zeólito em um reator para, assim, produzir etileno e propileno através de conversão catalítica de pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono.

15 Na técnica até agora proposta, quando se usa um zeólito tipo próton como um catalisador, então etileno e propileno são prontamente sucessivamente convertidos em um hidrocarboneto aromático porque o catalisador geralmente tem uma resistência aos ácidos elevada, e assim é difícil melhorar o rendimento de etileno e propileno. Além disso, quando um material hidrocarboneto contendo olefina é usado, ele pode, então, causar
20 outro problema em que a degradação de coqueificação e a degradação de regeneração podem ocorrer prontamente.

25 Um exemplo de uso de um zeólito aprótico proposto recentemente é documento de patente 8. Em seus exemplos, o documento de patente 8 principalmente refere-se a um zeólito tendo uma relação molar sílica/alumina (relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de 300, e descreve também exemplos onde a relação molar sílica/alumina é de 3.000. No entanto, nos exemplos com um catalisador conformado tendo uma relação molar sílica/alumina de 300, somente os resultados de referida durante um período de até 24 horas são descritos. Nos exemplos, onde a relação molar sílica/alumina é 3000, somente o pó de zeólito conformado por compressão é

usado, e o documento não mostra exemplo de formação de catalisador conformado industrialmente aplicável. Além disso, o documento é silente de todo sobre a influência da concentração de diolefina no material hidrocarboneto de partida sobre a degradação de coqueificação do catalisador.

Os estudos dos presentes inventores revelaram o seguinte: mesmo se um catalisador de zeólito descrito no documento de patente 8, ou isto é, (1) um zeólito de tamanho de poro intermediário tendo um tamanho de poro de 5 a 6,5 angstroms, (2) que não contém substancialmente um próton e (3) que contém pelo menos um metal selecionado dentre o grupo consistindo de metais pertencendo ao Grupo IB da Tabela Periódica, é usado, sua resistência à degradação de coqueificação em trabalhos industriais é ainda insuficiente quando o catalisador de zeólito tem uma relação sílica/alumina baixa e, assim, o catalisador é problemático em que ele requer uma regeneração freqüente e que, quando a concentração de composto diolefina no material de hidrocarboneto de partida é elevada, então a degradação do catalisador é ainda mais notável. A remoção de diolefinas do material de partida requer uma purificação de pré-tratamento do material de partida como uma separação por destilação, hidrogenação parcial, etc, e isto é extremamente desvantajoso em trabalho industrial.

Por outro lado, quando a relação de sílica/alumina é elevada, então é extremamente difícil tornar a prata suporte do catalisador conformado através de troca iônica, e isto é problemático em que a carga na preparação do catalisador pode ser grande para obter uma atividade catalítica industrialmente suficiente.

[Meios para resolver os problemas]

Dada esta situação, os presentes inventores estudaram extensivamente visando resolver os problemas acima e, como um resultado,

verificaram que quando a relação de sílica/alumina no zeólito a ser usado para um catalisador conformado de zeólito é definido para estar em uma faixa específica, então a degradação de coqueificação e a degradação de regeneração do catalisador que são problemáticas em um processo de conversão de um material hidrocarboneto contendo olefina em etileno e propileno pelo uso do catalisador conformado contendo zeólito podem ser evitadas, um material hidrocarboneto mesmo apesar de conter diolefinas pode ser diretamente levado à reação como se encontra, e qualquer carga grande não é necessária na preparação do catalisador e, como resultado, verificou-se que etileno e propileno podem ser produzidos de modo estável e eficientemente durante um período de tempo longo em um modo simples, e, assim, completaram a presente invenção.

Especificamente, a invenção é um método para produzir etileno e propileno, através de conversão catalítica a partir de um material hidrocarboneto, como descrito abaixo.

[1] Um método para produzir etileno e propileno por contato de um material hidrocarboneto que contém pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono em uma quantidade de pelo menos 20% em peso, com um catalisador conformado contendo zeólito em um reator para conversão catalítica de pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono, em que o zeólito no catalisador conformado contendo zeólito atende às seguintes exigências (1), (2), (3) e (4):

(1) o zeólito é um zeólito de tamanho de poro intermediário tendo um tamanho de poro de 5 a 6,5 angströms,

(2) o zeólito não contém substancialmente um próton,

(3) o zeólito contém pelo menos um metal selecionado dentre o grupo consistindo de metais pertencendo ao grupo IB da Tabela Periódica,

(4) o zeólito tem uma relação molar sílica/alumina (relação

molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de 800 a 2.000.

[2] O método para produzir etileno e propileno de [1] acima, em que o material hidrocarboneto contém pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono em uma quantidade de pelo menos 50% em peso relativo ao peso do material hidrocarboneto.

[3] O método para produzir etileno e propileno de [1] ou [2] acima, em que os materiais hidrocarboneto contém pelo menos um composto diolefina tendo de 3 a 12 átomos de carbono em uma quantidade de 2,5 % em peso ou menos com relação ao peso do material hidrocarboneto.

[4] O método para produzir etileno e propileno de [1] a [3] acima, em que zeólito no catalisador conformado contendo zeólito suporta prata e um metal alcalino e não contém substancialmente um próton.

[5] O método para produzir etileno e propileno de [1] a [4] acima, em que zeólito no catalisador conformado contendo zeólito é selecionado dentre o grupo consistindo de zeólitos de tipo ZSM-5.

[6] O método para produzir etileno e propileno de [1] a [5] acima, em o catalisador conformado contendo zeólito é tratado termicamente a uma temperatura não menor do que 500°C na presença de vapor d'água, antes de seu contato com o material hidrocarboneto.

[7] O método para produzir etileno e propileno de [1] a [6] acima, o reator é um reator de leito fixo adiabático.

[8] O método para produzir etileno e propileno de [1] a [7] acima, em que as condições de conversão catalítica são tais que a temperatura de reação é de 500 a 580°C , a pressão parcial de material hidrocarboneto é de 0,05 a 0,3 MPa, e a velocidade espacial horária mássica é de 2 a 10 h^{-1} .

[Vantagens da invenção]

De acordo com o catalisador conformado contendo zeólito e o

método de produção da invenção, etileno e propileno podem ser produzidos eficientemente e estavelmente a partir de um material hidrocarboneto contendo olefina. O catalisador conformado contendo zeólito a ser usado no método da invenção é altamente resistente à degradação, e assim os produtos podem ser produzidos em alto rendimento e estavelmente durante um período de tempo longo em um modo simples. Mesmo se a mistura de hidrocarboneto de partida contiver compostos de diolefina em uma faixa de não mais que 2,5 % em peso, ela pode levar diretamente à reação como tal. Qualquer carga grande é desnecessária na preparação do catalisador. Estas características são extremamente vantajosas na realização industrial da invenção.

[Breve Descrição do Desenho]

Ele é um gráfico mostrando as mudanças de conversão de olefina C4 com tempo nos exemplos 1 e 2 da invenção e nos exemplos comparativos 1 e 2.

[Melhor modo para realizar a invenção]

A invenção é descrita em detalhes aqui abaixo.

No método da invenção, um material hidrocarboneto contendo pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono em uma quantidade de pelo menos 20% em peso é usado como o material de partida para produzir etileno e propileno.

No método da invenção, “material hidrocarboneto” representa um material de partida essencialmente contendo pelo menos um selecionado dentre o grupo consistindo de hidrocarbonetos tendo de 1 a 12 átomos de carbono, por exemplo, parafinas normais, isoparafinas, olefinas, cicloparafinas (naftenos) e cicloparafinas tendo um grupo alquila de cadeia lateral, tendo de 1 a 12 átomos de carbono.

No método da invenção, o material hidrocarboneto contém pelo

menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono em uma quantidade de pelo menos 20% em peso relativo ao peso do material hidrocarboneto.

O termo “olefina” como o elemento constitutivo no método da invenção significa incluir cicloparafinas, além de olefinas lineares, ramificadas e cíclicas.

Quando o teor de olefina é menor do que 20% em peso, então o rendimento de etileno e propileno pode ser insuficiente. Consequentemente, no método da invenção, o material hidrocarboneto contém pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono em uma quantidade de pelo menos 20% em peso, preferivelmente pelo menos 30% em peso, mais preferivelmente pelo menos 40% em peso, o mais preferivelmente pelo menos 50% em peso.

O material hidrocarboneto pode conter uma quantidade pequena de compostos contendo oxigênio como butanol terciário, éter metil butílico terciário, metanol, como impurezas.

O material hidrocarboneto para uso no método da invenção pode conter compostos diolefina (dieno) como compostos propadieno, butadieno, pentadieno, e acetileno, como metilacetileno, em uma quantidade de 2,5 % em peso ou menos. Sabe-se bem que estes compostos de diolefina são altamente polimerizáveis e podem causar a degradação de coqueificação. Desnecessário afirmar, geralmente, é desejável que os compostos dieno sejam reduzidos a um nível mínimo através de tratamento como separação por destilação, hidrogenação parcial, mas deve-se afirmar que este pré-tratamento é extremamente desvantajoso em prática industrial. Surpreendentemente, no entanto, quando o catalisador conformado contendo zeólito da invenção é usado, então mesmo um material hidrocarboneto contendo compostos diolefina pode ser usado como o material de partida diretamente como tal sem pré-tratamento, desde que sua concentração não

seja maior do que 2,5 % em peso, como assim mencionado acima.

Exemplos preferidos do material hidrocarboneto utilizável no método da invenção são como a seguir:

(1) Fração C4 e fração C5 separadas do produto obtido através de craqueamento térmico de hidrocarboneto de petróleo como nafta; e fração obtida através de hidrogenação parcial de diolefinas na fração C4 e fração C5 em olefinas;

(2) Fração obtida através de separação parcial ou completa e remoção de butadieno e isobuteno da fração C4;

(3) Fração obtida através de separação parcial ou completa e remoção de isopreno e ciclopentadieno da fração C5;

(4) Fração C4 e fração de gasolina separada do produto obtido através de craqueamento catalítico fluido (FCC) de hidrocarboneto de petróleo como óleo leve de pressão reduzida; e

(5) Fração C4 e fração de gasolina separada de coqueificador.

Um ou mais destes pode ser usado aqui sozinho ou combinado.

No método da invenção, o material hidrocarboneto mencionado acima é contatado com um catalisador conformado contendo zeólito em um reator para atingir a conversão catalítica de pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono contendo no material hidrocarboneto, assim obtendo uma mistura de reação que contém etileno e propileno, e etileno e propileno são separados da mistura de reação resultante.

No método da invenção, um “zeólito de tamanho de poro intermediário” que tem um tamanho de poro de 5 a 6,5 angströms é usado como o zeólito no catalisador conformado contendo zeólito.

O termo “zeólito de tamanho de poro intermediário” significa indicar “zeólito do qual o tamanho do poro é intermediário entre o tamanho do poro de um zeólito de tamanho de poro pequeno como tipicamente zeólito

de tipo A, e o tamanho de poro de um zeólito de tamanho de poro grande como tipicamente mordenita, ou zeólito de tipo X ou tipo Y”, e tendo um anel de oxigênio de 10 membros na estrutura de cristal do mesmo.

Exemplos do zeólito de tamanho de poro intermediário são
5 ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38.
Dentre estes, são preferidos zeólitos de tipo ZSM-5 como ZSM-5, ZSM-11,
ZSM-8, assim como ZSM-38.

Além disso, zeólitos similares para ZSM-5 e ZSM-11, como
descrito em P. A. Jacobs e J. A. Martens, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 33, pp. 167 -
10 215 (1987, Holland) também são utilizáveis aqui.

Dentre estes, ZSM-5 é especialmente preferido.

O zeólito no catalisador conformado contendo zeólito a ser
usado no método da invenção é um substancialmente não contendo um
próton.

15 “Substancialmente não contendo um próton” como referido aqui
para o método da invenção significa que a quantidade de prótons (quantidade
de ácido) no zeólito, como determinado de acordo com um método de
titulação troca iônica em fase líquida/ filtrado a ser mencionado abaixo, é de
0,02 mmol ou menos por grama do zeólito. Preferivelmente, a quantidade de
20 prótons no zeólito é de 0,01 mmol ou menos por grama do zeólito.

O método de titulação troca iônica em fase líquida/ filtrado
é descrito em *Intrazeolite Chemistry*, “ACS Symp. Ser.”, 218, pp. 369 - 382
(1983, USA); *Journal of the Chemical Society of Japan*, [3], pp. 521 - 527
(1989).

25 De acordo com o método, a quantidade de prótons na invenção
pode ser determinado como a seguir: Um catalisador conformado contendo
zeólito queimado em ar é trocado por íons com uma solução de NaCl
aquoso, e então o zeólito é recuperado através de filtração e o filtrado é

obtido. O zeólito recuperado é lavado com água pura, e a lavagem resultante é completamente recuperada e combinada com o filtrado acima. A quantidade de prótons na mistura resultante é obtida através de titulação de neutralização, e é convertida em um valor unitário pelo peso do zeólito no catalisador conformado contendo zeólito, e este valor indica a quantidade de prótons no zeólito.

Sabe-se que zeólito de tipo íon amônio e tipo cátion de metal polivalente (por exemplo, zeólito de tipo de cátion de metal de terra rara) produz um próton através de tratamento térmico.

Consequentemente, antes da determinação da quantidade de prótons de acordo com o método acima, o catalisador conformado contendo zeólito deve ser queimado.

O zeólito no catalisador conformado contendo zeólito para uso no método da invenção é um que contém pelo menos um metal selecionado dentre o grupo consistindo de metais pertencendo ao grupo IB da Tabela Periódica (abaixo referido como “metal de grupo IB”), ou que é, cobre, prata, ouro. Preferivelmente, o metal de grupo IB é cobre, prata, mais preferivelmente prata.

“A Tabela Periódica” como referida na invenção é uma descrita em *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75ª edição [(David R. Lide, et al., publicado por CRC Press Inc. (1994 - 1995)], pp. 1-15.

A expressão acima “contendo um metal de grupo IB” significa que o zeólito contém um metal de grupo IB como seu cátion correspondente. No entanto, o metal de grupo IB também pode estar no zeólito em qualquer outro estado diferente de seu cátion, além do metal no estado catiônico do mesmo; e por exemplo, o metal pode estar no mesmo como seu óxido.

Um exemplo de incorporação de um grupo de metal IB no zeólito compreende processar um zeólito isento de metal de grupo IB para

tratamento de troca iônica comum. Quando um metal de grupo IB é incorporado no zeólito através de tratamento de troca iônica, um sal do metal de grupo IB deve ser usado. O sal de metal de grupo IB inclui, por exemplo, nitrato de prata, acetato de prata, sulfato de prata, cloreto de cobre, sulfato de cobre, nitrato de cobre, cloreto de ouro.

A quantidade do metal de grupo IB para estar no catalisador conformado contendo zeólito como o cátion de metal de grupo IB não é estritamente definida, mas porque a relação molar sílica/alumina do zeólito para uso na invenção é de 800 a 2.000 e porque o metal é mantido através de troca iônica, o teor de metal de grupo IB deve ser naturalmente determinado a partir da capacidade de troca e o teor de zeólito do catalisador conformado contendo zeólito. Consequentemente, quando a quantidade é expressa nos termos do grau de troca com o cátion de metal de grupo IB relativo ao sítio de troca de zeólito e quando o grau de troca é baixo, então a atividade não é suficiente. Quando o grau de troca é aumentado, então a carga da troca iônica e o processo de preparação podem ser elevados. Em geral, assim, a quantidade pode cair na faixa de 5% a 80%, preferivelmente de 25% a 75%, mais preferivelmente de 30% a 70%.

O teor de metal de grupo IB de zeólito pode ser determinado por qualquer método conhecido, por exemplo, de acordo com a análise fluorométrica de raio-X.

Como assim mencionado acima, zeólito no catalisador conformado contendo zeólito no método da invenção não é um substancialmente contendo um próton, e assim o sítio de troca iônica restante após a troca catiônica de metal de grupo IB no mesmo é a troca iônica com um cátion de pelo menos um metal selecionado dentre metais alcalinos e metais alcalinos terrosos. Preferivelmente, ele é trocado com um cátion de pelo menos um metal selecionado dentre metais alcalinos, mais

preferivelmente ele é trocado com um cátion de pelo menos um metal selecionado dentre o grupo consistindo de sódio e potássio.

Consequentemente, o zeólito no catalisador conformado contendo zeólito no método da invenção deve conter pelo menos tanto um metal selecionado dentre os metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, como um metal de grupo IB.

Para incorporar pelo menos um metal selecionado dentre metais alcalinos e metais alcalinos terrosos no zeólito, é empregável um método de tratamento de troca iônica para tornar o cátion correspondente mantido pelo zeólito.

O teor de, pelo menos, um metal selecionado dentre metais alcalinos e metais alcalinos terrosos varia dependendo do tipo do metal, mas porque o metal é mantido através de tratamento de troca iônica, seu teor deve ser naturalmente determinado pela capacidade de troca, o teor de zeólito do catalisador conformado contendo zeólito e a quantidade de metal de grupo IB mantida através da troca iônica.

Quando o catalisador conformado contendo zeólito da invenção é preparado, a ordem e a frequência do processo de incorporação de, pelo menos, um metal selecionado dentre metais alcalinos e metais alcalinos terrosos no zeólito e o processo de incorporação de um metal de grupo IB no mesmo, não são especificamente definidos. Em qualquer caso, no entanto, é necessário que o zeólito incorporado no metal não deva conter substancialmente uma proteína, como assim mencionado acima.

Por exemplo, no caso onde o catalisador conformado contendo zeólito da invenção a ser preparado é um de tipo de troca catiônica prata/sódio, então uma parte da prata não deve ser mantida como um cátion prata quando um componente alcalino existe no catalisador conformado contendo zeólito; e, assim, o zeólito deve ser convertido em um tipo de

próton antes de ser conformado. Consequentemente, um método preferido para o mesmo é como a seguir: O catalisador conformado contendo zeólito em que o zeólito conformado é um zeólito de tipo próton é primeiro convertido em um tipo de sódio (preferivelmente usando uma solução aquosa de nitrato de sódio), e o catalisador é assim convertido em um tipo de sódio (um aprótico), e a seguir um cátion de prata é introduzido no mesmo através de tratamento de troca iônica (preferivelmente usando uma solução aquosa de nitrato de prata).

A relação molar sílica/alumina (relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) no zeólito no catalisador conformado contendo zeólito no método da invenção é preferivelmente de 800 a 2.000.

Quando a relação molar sílica/alumina é menor do que 800, então a degradação do catalisador conformado contendo zeólito pode ser promovida devido à coqueificação após a conversão, e por exemplo, quando é invenção é realizada em um sistema de balanço de duas torres, de leito fixo, então a frequência de comutação pode aumentar e a frequência de regeneração pode assim aumentar. Conseqüentemente, a velocidade da degradação de regeneração também pode ser acelerada. Além disso, quando o material hidrocarboneto de partida contém compostos diolefina, a degradação de coqueificação pode ser mais notável, e a frequência de comutação pode ainda aumentar, pelo menos que pode assim interferir com a continuação de operação segura do método. Para se livrar deste fato, os compostos de diolefina no material de partida devem ser previamente processados e isto é desvantajoso na realização industrial da invenção.

Por outro lado, quando a relação molar sílica/alumina é maior do que 2.000, então pode causar problema significativa na preparação do catalisador. A fim de manter uma atividade catalítica elevada do catalisador conformado contendo zeólito tendo esta relação sílica/alumina elevada e a

5 fim de preparar o catalisador tendo um teor de prata do mesmo nível, a relação de troca iônica de zeólito deve ser aumentada. No entanto, quando o catalisador conformado contendo zeólito da invenção é convertido em um trocado por metal do grupo IB, aprótico, através de tratamento de troca iônica, então a troca iônica efetivamente abaixa com o aumento na relação de troca iônica.

10 Para se livrar deste fato, a concentração de metal na solução de troca deve ser aumentada. Quando a relação molar sílica/alumina no zeólito é maior que 2.000, então tanto a troca iônica com metal alcalino como a troca iônica com metal do grupo IB são difíceis de promotor; e, assim, quando a invenção é industrialmente realizada nesta condição, então a preparação de catalisador leva muito tempo e precisa de tratamentos freqüentes. Outro problema relacionado é de líquidos químicos excessivos serem necessários e, assim, a quantidade de refugos aumenta e isto é
15 extremamente desvantajoso.

A relação molar sílica/alumina do zeólito no catalisador conformado contendo zeólito da invenção é preferivelmente de 900 a 1.800, mais preferivelmente de 1.000 a 1.600.

20 A relação molar sílica/alumina de zeólito pode ser determinada em um método conhecido, por exemplo, completamente dissolvendo o zeólito em uma solução alcalina aquosa ou uma solução aquosa de ácido fluórico, então analisando a solução resultante através de espectrometria de emissão de plasma.

25 Como o zeólito no catalisador conformado contendo zeólito no método da invenção, são também utilizáveis metaloaluminossilicato em que o átomo de alumínio constituindo o esqueleto de zeólito é parcialmente substituído com um elemento de Ga, Fe, B, Cr; e metalossilicato em que o átomo de alumínio constituindo o esqueleto de zeólito é completamente

substituído com o elemento mencionado acima.

Neste caso, o teor de elemento substituído do metaloaluminossilicato ou o metalossilicato é convertido no número molar de alumina, e então a relação molar sílica/alumina do zeólito é computada.

5 Se desejado, o catalisador conformado contendo zeólito no método da invenção pode conter adicionalmente pelo menos um metal selecionado dentre o grupo consistindo de metais pertencendo aos grupos IIb, III, Vb, VIb, VIIb, VIII, como V, Cr, Mo, W, Mn, Pt, Pd, Fe, Ni, Zn, Ga, para o fim de prevenção de degradação de coqueificação e para aumentar o
10 rendimento de etileno e propileno.

 O catalisador conformado contendo zeólito no método da invenção pode ser tratado termicamente em uma temperatura não inferior a 500°C na presença de vapor de água antes de ser contatado com um material hidrocarboneto, para o fim de ainda melhorar sua resistência à degradação de
15 coqueificação. As condições de tratamento térmico são preferivelmente tais que a temperatura é de 500°C a 900°C e a pressão parcial de vapor d'água é de, pelo menos, 0,01 atmosferas.

 O catalisador conformado contendo zeólito no método da invenção pode sofrer degradação de coqueificação quando usado para
20 conversão durante um longo período de tempo mas, em tal caso, em geral, o coque sobre o catalisador pode ser queimado imediatamente no ar ou em um gás misturado de oxigênio e um gás inerte, a uma temperatura de 400 a 700°C, assim o catalisador tendo sofrido a degradação de coqueificação pode ser regenerado (aqui abaixo, este tratamento pode ser referido como
25 “regeneração”).

 O catalisador conformado contendo zeólito no método da invenção pode ser produzido geralmente por mistura de zeólito acima com um óxido inorgânico refratário poroso, como alumina, sílica, sílica/alumina,

zircônia, titânia, terra diatomácea ou argila, que serve como um aglutinante ou um diluente de conformação (matriz), e a conformação da mistura resultante, e o produto conformado, assim obtido, é usado como o catalisador conformado contendo zeólito.

5 Quando se usa a matriz ou aglutinante, então seu teor pode ser preferivelmente de 10 a 90 % em peso, do peso total do zeólito e a matriz ou aglutinante, mais preferivelmente de 20 a 50 % em peso.

No método da invenção, o catalisador conformado contendo zeólito acima é carregado em um reator, em que pelo menos uma olefina
10 tendo de 4 a 12 átomos de carbono é submetida à conversão catalítica. A conversão catalítica de uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono é preferivelmente atingida sob a seguinte condição sob a qual a olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono no material hidrocarboneto de partida é convertida em etileno e propileno em seletividade elevada e a parafina
15 coexistindo no material hidrocarboneto de partida não participou substancialmente na reação. A temperatura de reação é preferivelmente de 400 a 600°C, mais preferivelmente de 500 a 580°C. A pressão parcial do material hidrocarboneto de partida é preferivelmente inferior, geralmente de 0,01 a 1 MPa, preferivelmente de 0,05 a 0,3 MPa. A velocidade espacial
20 horária mássica, WHSV, do material hidrocarboneto relativo ao peso do catalisador conformado contendo zeólito é preferivelmente de 1 a 100 h⁻¹, mais preferivelmente de 2 a 10 h⁻¹. O tempo de contato entre o material hidrocarboneto e o catalisador contendo zeólito é preferivelmente de 5 segundos ou mais curto, mais preferivelmente 1 segundo ou menor.

25 O material hidrocarboneto de partida pode ser uma mistura com um gás diluente. O gás diluente pode ser um gás inerte como hidrogênio, metano, vapor d'água, nitrogênio. Preferivelmente, no entanto, o material não sofreu diluição de hidrogênio. Especificamente, o hidrogênio pode ser

usado para evitar a degradação de coqueificação do catalisador mas, ao mesmo tempo, ele pode ter alguma influência negativa em que ele pode hidrogenar o propileno produzido para abaixar a pureza do propileno (propileno/ (propileno + propano)). No método da invenção, a degradação de coqueificação do catalisador é baixa e a operação estável é possível mesmo que o material não tenha sido diluído com hidrogênio, e assim, é desejável que o material não seja diluído com hidrogênio.

Quando a conversão é efetuada sob a condição sob a qual a parafina não participa substancialmente na reação, então a conversão de olefina no material hidrocarboneto de partida é seletivamente promovida enquanto a conversão de parafina é inibida com o resultado que a produção lateral de metano, etano e propano através da conversão de parafina pode ser evitada e, assim, separação e purificação de etileno e propileno da mistura de reação podem ser facilitadas.

No método da invenção, o reator em que um material hidrocarboneto de partida é contatado com o catalisador conformado contendo zeólito pode ser qualquer um dos reatores de tipo de leito fixo, leito móvel, leito fluidizado, ou de transporte de ar.

O catalisador conformado contendo zeólito para uso no método da invenção dificilmente sofre degradação de coqueificação e, assim, mesmo que um reator de leito fixo é usado com o mesmo, etileno e propileno podem ser estavelmente produzidos no mesmo durante um período de tempo longo.

A conversão de parafina é uma grande reação endotérmica, mas a conversão de olefina é uma insignificante reação endotérmica ou reação exotérmica, apesar de variar dependendo da condição de reação. Consequentemente, quando a olefina no material hidrocarboneto de partida é seletivamente reagida sob a condição sob a qual a parafina acima não participa substancialmente na reação, então é desnecessário suprir o calor de

reação para o sistema e, assim, um reator de leito fixo, adiabático, de estágio único, tendo uma estrutura simples, pode ser usado.

[Exemplos]

5 A invenção é descrita mais concretamente com referência aos seguintes exemplos e exemplos comparativos, aos quais, no entanto, a invenção não deve ser limitada.

Os métodos analíticos empregados nos exemplos e exemplos comparativos são como a seguir.

10 (1) Determinação de prótons através de titulação de troca iônica em fase líquida/ filtrado

2,5 g de um catalisador conformado contendo zeólito que foi triturado em um almofariz e queimado em ar em uma temperatura de 400 a 600°C são trocados por troca iônica em 25 ml de uma solução aquosa de NaCl (3,4 mol/litro) com resfriamento com gelo durante 10 minutos. A
15 mistura resultante é filtrada, o zeólito é lavado com 50 ml de água pura, e todo o filtrado incluindo a água usada para lavagem é recuperado. O filtrado (incluindo a água usada para lavagem) é neutralizado através de titulação com uma solução aquosa de NaOH 0,1 N, e a quantidade de prótons é obtida do ponto de neutralização; e do teor de zeólito do catalisador conformado
20 contendo zeólito, o valor assim obtido é convertido em uma quantidade de prótons com base no peso de zeólito na amostra.

(2) Determinação de relação sílica/alumina em zeólito:

0,2 g de zeólito é adicionado em 50 g de uma solução aquosa de NaOH 5N. Isto é transferido para um microcilindro de aço inoxidável
25 equipado com um tubo interno de Teflon®, e o microcilindro é vedado. Este é mantido em banho de óleo durante 15 a 70 horas para dissolver completamente o zeólito. A solução de zeólito resultante é diluída com água trocada por íons, e a concentração de silício e de alumínio no líquido diluído

é determinada com um espectrômetro de emissão de plasma (dispositivo ICP). Com os dados, a relação molar sílica/alumina no zeólito é computada.

Dispositivo ICP e condição de medida:

Dispositivo: JOBIN YVON (JY138 ULTRACE) Rigaku Denki

5 Condição de medida:

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

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

Força de plasma: 1,0 kW

Gás nebulizador: 0,28 L/min

10 Gás de bainha: 0,3 a 0,8 L/min

Gás refrigerante: 13 L/min

(3) Grau de conversão: rendimento:

Um grau de conversão (conversão de olefina com base em buteno) é computado de acordo com a seguinte fórmula:

15 Grau de conversão

= (concentração de olefina C4 a C8 no material de partida - concentração de buteno no produto) / (concentração de olefina C4 a C8 no material de partida).

20 Rendimento de etileno e propileno é representado pela concentração de etileno ou propileno (% em peso) no produto.

[Exemplo 1]

25 Um catalisador conformado de tipo trocado por H, que contém um zeólito tipo ZSM5, tendo uma relação molar sílica/alumina de 1,220 (como medido através de IPC por dissolução completa do catalisador conformado contendo zeólito) (contendo 30% em peso de aglutinante SiO₂, 1,6 mmφ x 5 a 10 mmL) foi disperso em uma solução aquosa de nitrato de sódio 1 N (10 cm³/g zeólito conformado) e submetido a um tratamento de troca iônica de uma hora repetidamente três vezes em temperatura ambiente.

A seguir, ele foi filtrado, lavado com água e secado para preparar um catalisador conformado ZSM-5/SiO₂ de tipo de troca Na. Este foi disperso em uma solução aquosa de nitrato de prata 0,0017 N (10 cm³/g zeólito conformado), e trocado por íons durante 2 h a temperatura ambiente. A
5 seguir, este foi filtrado, lavado com água e secado para preparar um catalisador A.

A quantidade de Ag no catalisador A, como determinado através de análise fluorimétrica de raios-X , foi de 0,095 % em peso. Especificamente, a população de cátions de prata (relação de troca iônica)
10 relativa ao sítio de troca de zeólito (quantidade de alumínio) foi 46,2%.

O catalisador A foi carregado em um reator de hastelloy C tendo um diâmetro interno de 27,2 mm ϕ , e tratamento com vapor durante 5 horas sob a condição de uma temperatura de 650 °C, uma taxa de fluxo de vapor de 218 g/h, e uma taxa de fluxo de nitrogênio de 220 NL/h.

15 Após tratar com vapor, a quantidade de prótons no catalisador A foi determinada através de titulação de troca de íons em fase sólida/ filtrado, de acordo com o método acima, e foi de 0,0014 mmol/g-zeólito.

60 g do catalisador A tratado com vapor foram carregados em um reator de hastelloy C tendo um diâmetro interno de 27,2 mm ϕ .

20 O refinado-2 C4 (obtido através do craqueamento com vapor de nafta, seguido por extração de butadieno e isobuteno da fração C4 resultante) Número 1, como na tabela 1, foi usado como o material de partida. Este foi processado sob a condição de uma temperatura de reação de 550°C, uma taxa de suprimento de refinado-2 C4 de 450 g/h (WHSV = 7,50 h⁻¹), e 0,1 MPaG.

25 O produto de reação em um período predeterminado de tempo após o início do suprimento do material de partida foi diretamente deixado em um analisador cromatográfico de gás detector TCD, FID) a partir da abertura de saída do reator, e analisado para sua composição.

A análise cromatográfica do gás foi sob a seguinte condição.

(Condição de análise cromatográfica de gás),

Dispositivo : Shimadzu's GC-17A,

Coluna: coluna capilar comum US SUPELCO SPB -1 (diâmetro
5 interno de 0,25 mm, comprimento 60 m, espessura da película 3,0 μm),

Quantidade de gás da amostra: 1 ml (linha de amostragem foi
mantida aquecida a 200 a 300°C),

Programa de aquecimento: manter a 40°C durante 12 minutos,
então aquecido até 200°C em uma taxa de 5 °C/min, e então manter a 200°C
10 durante 22 minutos,

Relação de divisão: 200/1,

Taxa de fluxo de gás veículo (nitrogênio): 120 ml/min,

Detector de FID: pressão de suprimento de ar 50 kPa (cerca de
500 ml/min), pressão de suprimento de hidrogênio 60 kPa (a cerca de 50
15 ml/min),

Método de medida: detector TCT e detector FID são conectados
em série, e hidrogênio e hidrocarbonetos C1 e C2 são detectados com
detector TCD, e hidrocarbonetos C3 ou mais são detectados com detector
FID. 10 minutos após o início da análise, a saída de detecção é comutada de
20 TCD para FID.

Analizando de modo apropriado o produto de reação, a reação
foi continuada durante 48 horas. Os resultados são mostrados na tabela 2 e
figura 1.

A diferença do rendimento de propileno entre 2 horas e 48 horas
25 após o início da reação neste exemplo [rendimento PY (2 horas) -
rendimento PY (48 horas) foi mantida somente 2%.

A partir deste exemplo, e exemplo comparativo 1, sabe-se que,
quando a relação de sílica/alumina no zeólito no catalisador conformado

contendo zeólito foi 400, então o rendimento de PY abaixou muito na operação em funcionamento durante 2 dias, devido à degradação de coqueificação do catalisador, mas quando zeólito tendo uma relação sílica/alumina de 1.220 foi usada, então a redução no rendimento de propileno em operação em funcionamento durante 2 dias foi mantida somente a 2%. Especificamente, no caso onde a invenção é industrialmente realizada de acordo com um sistema de oscilação de duas torres simples com reatores de leito fixo, então a flutuação do rendimento na comunicação do catalisador é pequena (em um nível aceitável na manutenção do funcionamento), mesmo em um ciclo de 2 dias onde o catalisador da invenção é usado, e isto sugere a possibilidade de uma operação de ciclo de dois dias com o catalisador da invenção.

[Exemplo 2]

A mesma experiência de reação como no exemplo 1 foi realizada, em que, no entanto, o refinado-2 C4, no. 2, foi usado como o material de partida para ser alimentado para o reator. O refinado-2 C4, no. 2, contém compostos de diolefina (metilacetileno, propadieno, butadieno), em uma quantidade de 2,25 % em peso.

Os resultados de reação são mostrados na tabela 2, figura 1.

A diferença de rendimento de propileno entre 2 horas e 48 horas após o início da reação foi de 2,56%. A partir deste exemplo e exemplo comparativo 2, sabe-se que, mesmo se um material de partida, que tem uma concentração de composto diolefina de 2,25 % em peso, for usado, ele não tem influência negativa sobre a atividade do catalisador conformado contendo zeólito da invenção usado, e a operação de funcionamento de dois dias é possível sem problema prático.

[Exemplo comparativo 1]

Um catalisador conformado de tipo de troca H, que contém um

zeólito de tipo ZSM5, tendo uma relação molar sílica/alumina de 410 (como medido através de ICP por dissolução completa do catalisador conformado contendo zeólito) (contendo 30% em peso de aglutinante SiO_2 , 1,6 mm ϕ x 5 a 10 mmL) foi dispersado em uma solução aquosa de nitrato de sódio 1 N (10 cm³/g zeólito conformado) e submetido a um tratamento de troca iônica de uma hora repetidamente três vezes em temperatura ambiente. A seguir, ele foi filtrado, lavado com água e secado para preparar um catalisador conformado ZSM-5/ SiO_2 de tipo de troca Na. Este foi disperso em uma solução aquosa de nitrato de prata 0,00145 N (10 cm³/g zeólito conformado), e trocado por íons durante 2 h a temperatura ambiente. A seguir, este foi filtrado, lavado com água e secado para preparar um catalisador B.

A quantidade de Ag no catalisador B, como determinado através de análise fluorimétrica de raios-X , foi de 0,094 % em peso. Especificamente, a população de cátions de prata (relação de troca iônica) relativa ao sítio de troca de zeólito (quantidade de alumínio) foi 15,3%.

O catalisador B foi carregado em um reator de hastelloy C tendo um diâmetro interno de 27,2 mm ϕ , e tratamento com vapor durante 5 horas sob a condição de uma temperatura de 650 °C, uma taxa de fluxo de vapor de 218 g/h, e uma taxa de fluxo de nitrogênio de 220 NL/h.

Após tratar com vapor, a quantidade de prótons no catalisador B foi determinada do mesmo modo que no exemplo 1, e foi de 0,0016 mmol/g-zeólito.

O catalisador tratado com vapor B foi testado e avaliado do mesmo modo que no exemplo 1. Os resultados são mostrados na tabela 3 e figura 1. A diferença de rendimento de propileno entre 2 h e 48 h após o início da reação neste exemplo comparativo foi de 4,6% e foi relativamente grande.

[Exemplo comparativo 2]

A mesma experiência de reação como no exemplo comparativo 1 foi realizada, em que, no entanto, o refinado -2 C4, no. 2, foi usado como o material de partida a ser alimentado para o reator. Os resultados são mostrados na tabela 2, e figura 1.

5 A diferença de rendimento de propileno entre 2 h e 48 h após o início da reação neste exemplo comparativo foi de 8%, e a redução no rendimento do propileno foi notável.

[Exemplo 3]

10 Um catalisador conformado de tipo de troca H, que contém um zeólito de tipo ZSM5, tendo uma relação molar sílica/alumina de 1,840 (como medido através de ICP por dissolução completa do catalisador conformado contendo zeólito) (contendo 30% em peso de aglutinante SiO_2 , 1,6 mm ϕ x 5 a 10 mmL) foi dispersado em uma solução aquosa de nitrato de sódio 1 N (10 cm³/g zeólito conformado) e submetido a um tratamento de
15 troca iônica de uma hora repetidamente três vezes em temperatura ambiente. A seguir, ele foi filtrado, lavado com água e secado para preparar um catalisador conformado ZSM-5/ SiO_2 de tipo de troca Na. Este foi disperso em uma solução aquosa de nitrato de prata 0,0026 N (10 cm³/g zeólito conformado), e trocado por íons durante 2 h a temperatura ambiente. A
20 seguir, este foi filtrado, lavado com água e secado para preparar um catalisador C.

Similarmente, um catalisador conformado de tipo de troca H que contém um zeólito de tipo ZSM5, tendo uma relação molar sílica/alumina de 850 (contendo 30% em peso de aglutinante SiO_2 , 1,6 mm ϕ
25 x 5 a 10 mmL) foi trocado por NA, então trocado por Ag, filtrado, lavado com água e secado para preparar um catalisador D.

No entanto, a concentração da solução aquosa de nitrato de prata foi de 0,0016 N.

Como medido através de análise fluorométrica de raios-X, a quantidade de AG no catalisador C foi de 0,094 % em peso, e a quantidade de Ag no catalisador D foi de 0,093 % em peso. Especificamente, a população de cátions de prata (relação de troca iônica) com relação ao sítio de troca de zeólito (quantidade de alumínio) foi de 69% no catalisador C, e foi 31,5% no catalisador D.

Como no exemplo 1, os catalisadores C e D foram carregados em um reator de hastelloy C tendo um diâmetro interno de 27,2 mm ϕ , e tratamento com vapor durante 5 horas sob a condição de uma temperatura de 650°C, uma taxa de fluxo de vapor de 218 g/h, e uma taxa de fluxo de nitrogênio de 220 NL/h.

Após tratar com vapor, a quantidade de prótons no catalisador C foi de 0,0014 mmol/g zeólito, e foi de 0,0015 mmols/g- zeólito no catalisador D.

Do mesmo modo que nos exemplos 1 e 2, os catalisadores C e D tratados com vapor foram testados e avaliados. Os resultados são mostrados na tabela 4.

[Exemplo comparativo 3]

Um catalisador conformado de tipo de troca H, que contém um zeólito de tipo ZSM5, tendo uma relação molar sílica/alumina de 2,300 ou 3,000 (como medido através de ICP por dissolução completa do catalisador conformado contendo zeólito) (contendo 30% em peso de aglutinante SiO₂, 1,6 mm ϕ x 5 a 10 mmL) foi dispersado em uma solução aquosa de nitrato de sódio 1 N (10 cm³/g zeólito conformado) e submetido a um tratamento de troca iônica de uma hora repetidamente três vezes em temperatura ambiente. A seguir, ele foi filtrado, lavado com água e secado para preparar um catalisador conformado ZSM-5/SiO₂ de tipo de troca Na. Este foi disperso em uma solução aquosa de nitrato de prata 0,01 N (10 cm³/g zeólito

conformado), e trocado por íons durante 2 h a temperatura ambiente. A seguir, este foi filtrado, lavado com água e secado para preparar um catalisador E (relação sílica/alumina 2200), e um catalisador F.

Como medido através de análise fluorométrica de raios-X, a quantidade de Ag no catalisador E foi de 0,084 % em peso, e a quantidade de Ag no catalisador F foi de 0,044 % em peso. Especificamente, a população de cátions de prata (relação de troca iônica) com relação ao sítio de troca de zeólito (quantidade de alumínio) foi de 77% no catalisador E, e foi 53% no catalisador F.

Como no exemplo 1, os catalisadores E e F foram carregados em um reator de hastelloy C tendo um diâmetro interno de 27,2 mm ϕ , e tratamento com vapor durante 5 horas sob a condição de uma temperatura de 650°C, uma taxa de fluxo de vapor de 218 g/h, e uma taxa de fluxo de nitrogênio de 220 NL/h.

Após tratar com vapor, a quantidade de prótons no catalisador E foi de 0,0014 mmol/g zeólito.

Do mesmo modo que nos exemplos 1 e 2, os catalisadores E e F tratados com vapor foram testados e avaliados.

Com o catalisador E, a conversão de olefina C4 em 2 horas foi 60,4% e o rendimento de propileno foi 20,7%, a conversão de olefina C4 em 48 h foi 47,8% e o rendimento de propileno foi de 16,4%. Para o catalisador E, a concentração de líquido de troca iônica de prata foi aumentada, mas o catalisador não pode ter um nível desejado da quantidade de prata trocada, e sua atividade inicial foi baixa. Redução de atividade em 48 horas foi grande.

Por outro lado, com o catalisador F, a conversão de olefina C4 em 2 horas foi 32% e foi extremamente baixa. Assim, a continuação da reação foi parada. No catalisador F, mesmo se a população de cátions de prata pudesse ser de 100% relativa ao sítio de troca de zeólito, o teor de prata

do catalisador poderia ser somente no máximo 0,083 em peso. Naturalmente, seria prontamente presumido que a atividade do catalisador é baixa. No entanto, mesmo se a concentração de líquido de troca iônica de prata for aumentada, a quantidade de prata trocada no catalisador não poderia ainda alcançar uma metade do nível desejado, e a atividade do catalisador seria extremamente baixa.

A partir deste exemplo comparativo, sabe-se que, mesmo se a concentração de líquido de troca de prata for aumentada no processo de preparação de um catalisador conformado contendo zeólito em que o zeólito tem uma relação de sílica/alumina de mais que 2.000, o catalisador não poderia ter uma quantidade suficiente de prata como sua eficiência de troca iônica é baixa. Quando o catalisador do tipo é usado na reação, obviamente ele não poderia demonstrar uma atividade suficiente.

[Tabela 1]

Ingrediente	refinado-2 C4	
	No. 1	No. 2
Metilacetileno	0,01	0,02
Propadieno	0,10	0,12
Propileno	0,06	0,06
Propano	0,05	0,05
Butadieno	1,14	2,12
Buteno	76,92	76,46
Butano	21,02	20,57
Penteno	0,25	0,22
Pentano	0,23	0,20
Benzeno	0,00	0,00
Hidrocarboneto C6 não aromático	0,01	0,01
Tolueno	0,02	0,02
Hidrocarboneto C7 não aromático	0,17	0,15
Hidrocarboneto C8 aromático	0,00	0,00
Hidrocarboneto C8 não aromático	0,02	0,01
Hidrocarboneto C9+	0,01	0,01
Total	100,0	100,00
Compostos de diolefina	1,26	2,25

[Tabela 2]

Exemplo 1 Catalisador A	Relação molar sílica/alumina	1220				
	Teor de prata (% em peso)	0,095				
	Material de partida	No. 1				
	Tempo de reação	2	14	26	38	48
	Conversão de olefina C4 (% em peso)	67,45	65,51	62,89	61,28	59,81
	Rendimento de etileno (% em peso)	4,58	4,03	3,59	3,30	3,02
	Rendimento de propileno (% em peso)	22,34	22,00	21,30	20,74	20,30
Exemplo 1 Catalisador B	Relação molar sílica/alumina	1220				
	Teor de prata (% em peso)	0,095				
	Material de partida	No. 2				
	Tempo de reação	2	14	26	38	48
	Conversão de olefina C4 (% em peso)	67,70	65,73	62,37	60,87	58,52
	Rendimento de etileno (% em peso)	4,49	4,13	3,45	3,23	2,81
	Rendimento de propileno (% em peso)	22,48	22,03	21,20	20,61	19,92

[Tabela 3]

Exemplo comparativo 1 Catalisador B	Relação molar sílica/alumina	410				
	Teor de prata (% em peso)	0,094				
	Material de partida	No. 1				
	Tempo de reação	2	14	26	38	48
	Conversão de olefina C4 (% em peso)	66,63	63,22	60,00	55,82	52,91
	Rendimento de etileno	4,17	3,55	3,02	2,43	2,08

	(% em peso)					
	Rendimento de propileno (% em peso)	22,42	21,53	20,54	19,02	17,81
Exemplo comparativo 2 Catalisador B	Relação molar sílica/alumina	410				
	Teor de prata (% em peso)	0,094				
	Material de partida	No. 2				
	Tempo de reação	2	14	26	38	48
	Conversão de olefina C4 (% em peso)	66,50	60,55	56,01	49,33	45,83
	Rendimento de etileno (% em peso)	4,14	3,11	2,46	1,72	1,44
	Rendimento de propileno (% em peso)	22,38	20,72	19,09	16,14	14,32

[Tabela 4]

Exemplo 3 Catalisador C	Relação molar sílica/alumina	1840				
	Teor de prata (% em peso)	0,094				
	Material de partida	No. 1		No. 2		
	Tempo de reação	2	48	2	48	
	Conversão de olefina C4 (% em peso)	66,76	59,11	67,24	59,08	
	Rendimento de etileno (% em peso)	4,19	2,89	4,52	2,90	
	Rendimento de propileno (% em peso)	22,44	20,24	22,37	19,94	
Exemplo 3 Catalisador D	Relação molar sílica/alumina	850				
	Teor de prata (% em peso)	0,093				
	Material de partida	No. 1		No. 2		
	Tempo de reação	2	48	2	48	
	Conversão de olefina C4 (% em peso)	67,68	59,31	67,19	58,79	
	Rendimento de etileno (% em peso)	4,63	6,01	4,54	2,95	
	Rendimento de propileno (% em peso)	22,36	20,13	22,28	19,86	

Apesar de a invenção ter sido descrita em detalhes e com referência às formas de realização específicas, será evidente para o versado na arte que várias mudanças e modificações podem ser feitas à mesma sem sair do espírito e o escopo da invenção.

Este pedido é baseado no pedido de patente japonesa números 2005-270322 (depositado em 16 de setembro de 2005) e 2005-360230 (depositado em 14 de dezembro de 2005), cujos conteúdos completos são aqui incorporados por referência.

[Aplicabilidade Industrial]

Em um método para produzir etileno e propileno através de conversão catalítica a partir de um material hidrocarboneto, em que um material hidrocarboneto que contém pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono em uma quantidade de pelo menos 20% em peso é contatado com um catalisador conformado contendo zeólito em um reator para atingir uma conversão catalítica de pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono para produzir etileno e propileno, quando o catalisador conformado contendo zeólito da invenção é usado, então etileno e propileno podem ser produzidos eficientemente e estavelmente. Isto se deve ao fato de que, porque o catalisador conformado contendo zeólito a ser usado no método da invenção é extremamente altamente resistente à deterioração, e assim os produtos podem ser estavelmente produzidos em um rendimento elevado durante um período de tempo longo em um modo simples. Apesar da mistura de hidrocarboneto de partida conter compostos de diolefina em uma faixa de não mais do que 2,5 % em peso, isto pode levar diretamente à reação como tal. Qualquer carga grande é desnecessária na preparação do catalisador. Estas características são extremamente vantajosas na realização industrial da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir etileno e propileno, caracterizado pelo fato de ser por contato de um material hidrocarboneto que contém pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono em uma quantidade
5 de pelo menos 20% em peso, com um catalisador conformado contendo zeólito em um reator para conversão catalítica de pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono, em que o zeólito no catalisador conformado contendo zeólito atende às seguintes exigências (1), (2), (3) e (4):

10 (1) o zeólito é um zeólito de tamanho de poro intermediário tendo um tamanho de poro de 5 a 6,5 angströms,

(2) o zeólito não contém substancialmente um próton,

(3) o zeólito contém pelo menos um metal selecionado dentre o grupo consistindo de metais pertencendo ao grupo IB da Tabela Periódica,

15 (4) o zeólito tem uma relação molar sílica/alumina (relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de 800 a 2.000.

2. Método para produzir etileno e propileno de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material hidrocarboneto contém pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono em uma
20 quantidade de pelo menos 50% em peso relativo ao peso do material hidrocarboneto.

3. Método para produzir etileno e propileno de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que os materiais hidrocarboneto contém, pelo menos, um composto de diolefina tendo de 3 a
25 12 átomos de carbono em uma quantidade de 2,5 % em peso ou menos com relação ao peso do material hidrocarboneto.

4. Método para produzir etileno e propileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que zeólito

no catalisador conformado contendo zeólito suporta prata e um metal alcalino e não contém substancialmente um próton.

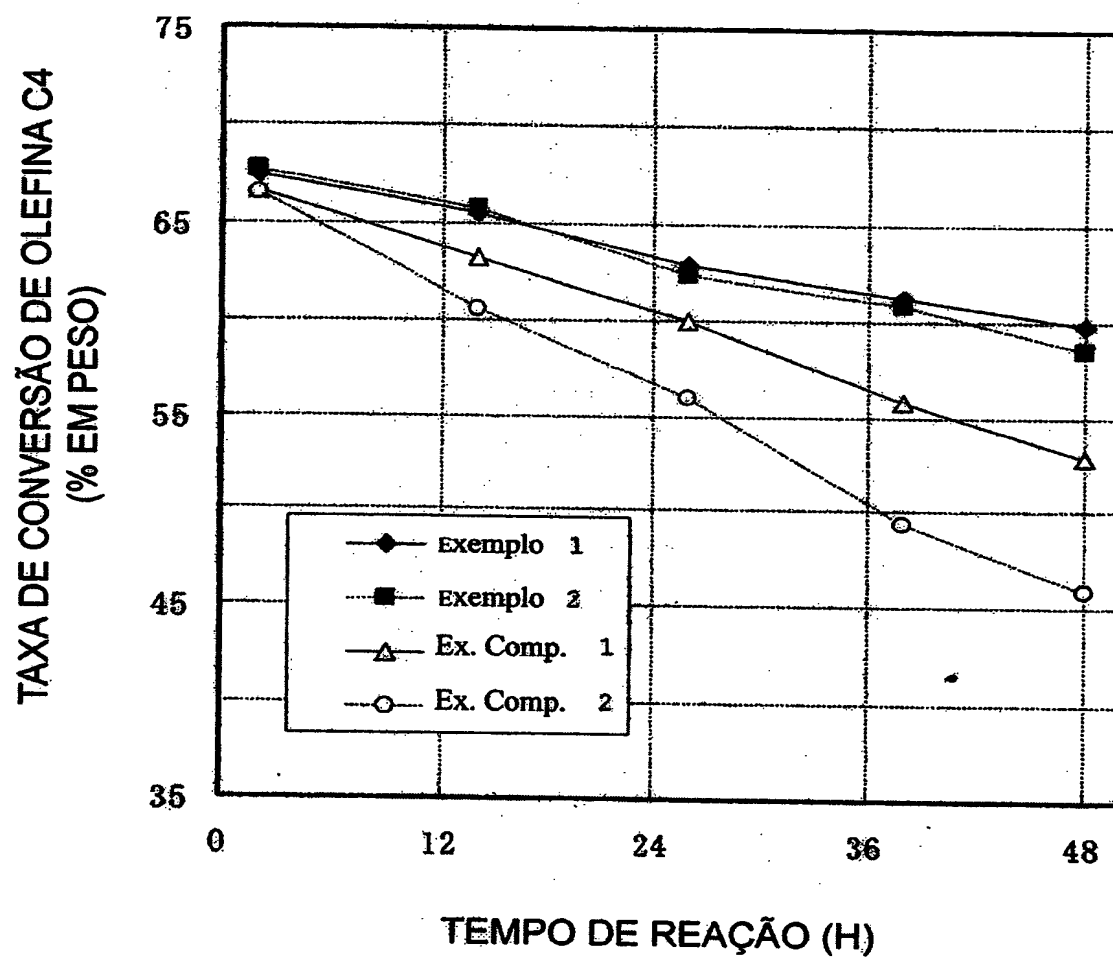
5 5. Método para produzir etileno e propileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que zeólito no catalisador conformado contendo zeólito é selecionado dentre o grupo consistindo de zeólitos de tipo ZSM-5.

10 6. Método para produzir etileno e propileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador conformado contendo zeólito é tratado termicamente a uma temperatura não menor do que 500°C na presença de vapor d'água, antes de seu contato com o material hidrocarboneto.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o reator é um reator de leito fixo adiabático.

15 8. Método para produzir etileno e propileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que as condições de conversão catalítica são tais que a temperatura de reação é de 500 a 580°C, a pressão parcial de material hidrocarboneto é de 0,05 a 0,3 MPa, e a velocidade espacial horária mássica é de 2 a 10 h⁻¹.

[Fig. 1]



RESUMO

"MÉTODO PARA PRODUZIR ETILENO E PROPILENO"

A invenção consiste em prover um catalisador para a produção estável com rendimento elevado e a longo prazo de etileno e propileno em um método eficiente e simples de conversão catalítica a partir de um material hidrocarboneto. A invenção refere-se a um método de produção de etileno e propileno por contato de um material hidrocarboneto que contém uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono em uma quantidade de pelo menos 20 % em peso, com um catalisador conformado contendo zeólito atendendo às seguintes exigências (1) a (4), em um reator para a conversão catalítica desta olefina:

(1) o zeólito é um zeólito de tamanho de poro intermediário tendo um tamanho de poro de 5 a 6,5 angströms,

(2) o zeólito não contém substancialmente um próton,

(3) o zeólito contém pelo menos um metal selecionado dentre o grupo consistindo de metais pertencendo ao grupo IB da Tabela Periódica,

(4) o zeólito tem uma relação molar sílica/alumina (relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de 800 a 2.000.