



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

(11) PI 0615893-5 B1



* B R P I 0 6 1 5 8 9 3 B 1 *

(22) Data do Depósito: 14/09/2006

(45) Data de Concessão: 19/01/2016
(RPI 2350)

(54) Título: MÉTODO PARA PRODUZIR ETILENO E PROPILENO

(51) Int.Cl.: C07C 4/06; B01J 29/44; C07C 11/04; C07C 11/06; C10G 11/05; C07B 61/00

(30) Prioridade Unionista: 16/09/2005 JP 2005-270323

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

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

"MÉTODO PARA PRODUZIR 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 a partir de um material hidrocarboneto ao levar o mesmo ao contato com um catalisador conformado contendo zeólito em um reator de leito fixo para, assim, realizar a conversão catalítica.

[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 a atividade do catalisador é muito baixa ou quando o tempo de contato é muito curto, então o rendimento de etileno e propileno deve ser baixo.

5 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 10 pode ser degradado por coqueificação (degradação por coqueificação), e a atividade do catalisador pode logo diminuir.

15 O catalisador do qual a atividade catalítica foi diminuída por degradação por 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 20 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).

25 Como no acima, especialmente uma coqueificação pode com freqüência ocorrer 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 freqüência.

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.

5 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 10 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 alumíniofosfato. Também neste método, no entanto, o rendimento de etileno e propileno é baixo.

15 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 20 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 um zeólito ZSM-5 tipo próton específico contendo fósforo. Neste método, no entanto, onde uma olefina é usada como o material de partida, 25 somente o desempenho inicial em 1 minuto após o suprimento do material é confirmado.

A característica comum ao método acima é que um zeólito tipo próton é usado. Em geral, o zeólito tipo próton tem uma resistência ao ácido

5 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 freqüência causa degradação de coqueificação e degradação de regeneração.

10 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.

15 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 freqüência provoca a degradação de coqueificação.

20 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. No entanto, o documento de patente não diz nada sobre a influência significante de um catalisador conformado sobre o desempenho catalítico dependendo do método de conformação de catalisador e sobre uma influência negativa do mesmo na resistência do catalisador dependendo do método de conformação 25 de catalisador.

[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 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 de 10 leito fixo para, assim, produzir etileno e propileno através de conversão catalítica de pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono.

15

20 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 a rendimento de etileno e propileno. Além disso, quando um material hidrocarboneto contendo olefina é usado, ele pode, então, causar outro problema em que a degradação de coqueificação e a degradação de regeneração podem ocorrer prontamente.

25 Um exemplo de usar um zeólito aprótico proposto recentemente é documento de patente 8. No entanto, documento de patente 8 não diz nada sobre a resistência de um catalisador conformado contendo zeólito que é importante quando a conversão catalítica é realizada em um reator de leito

fixo adiabático simples. Descreve-se, em detalhes, a atividade e a resistência à degradação do próprio zeólito, mas não se nota descrição sobre se o zeólito, após conformado, iria ainda manter suas propriedades.

Os estudos dos atuais inventores revelaram que, quando a resistência de um catalisador conformado contendo zeólito é baixa, então isto pode ocasionar alguns problemas em que pode formar pó quando cheio em um reator de leito fixo e que pode ser craqueado durante sua regeneração, assim também formando pó. A formação de pó do catalisador, se presente, pode causar alguns problemas em que a perda de pressão do reator pode aumentar e a manutenção da fluência pode ser assim difícil, e que o resultado da reação pode flutuar devido ao transporte.

Por outro lado, no entanto, quando um catalisador contendo zeólito é conformado muito firmemente, então o catalisador pode apresentar alguns problemas em que a difusão nos seus poros de zeólito pode ser retardada e, assim, a atividade de reação do mesmo pode abaixar e a resistência à degradação de coqueificação do mesmo também pode diminuir. Consequentemente, quando a invenção é realizada industrialmente, um método de produzir um catalisador conformado contendo zeólito é desejado, em que a formação de pó de catalisador dependente do tempo é evitada e as propriedades do zeólito de partida não são pioradas.

[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 se usa sílica como um aglutinante na conformação de zeólito, quando a resistência ao esmagamento lateral do catalisador conformado contendo zeólito não é inferior a um nível predeterminado, e quando a concentração de sódio no catalisador conformado contendo zeólito como um tipo de troca de H do mesmo não é maior do que um nível

predeterminado, então os problemas encontrados na formação de pó do catalisador conformado contendo zeólito podem ser evitados sem prejudicar as propriedades intrínsecas do catalisador de zeólito, mesmo sendo o método da invenção industrialmente realizado em um reator de leito fixo adiabático simples; e, como um resultado, os requerentes verificaram que etileno e propileno podem ser produzidos estavelmente e eficientemente durante um período de tempo longo em um modo simples, e, assim, completaram a presente invenção.

10 Especificamente, a invenção é um método para produzir etileno e propileno, como descrito abaixo.

15 [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 de leito fixo, para assim realizar a conversão catalítica de, pelo menos, uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono, em que o catalisador conformado contendo zeólito atende às seguintes exigências (1) a (6):

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

25 (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 catalisador conformado contendo zeólito compreende sílica como um aglutinante,

25 (5) o catalisador conformado contendo zeólito tem uma resistência ao esmagamento lateral de pelo menos 2,5 N/mm,

(6) o catalisador conformado contendo zeólito tem um teor de sódio de 500 ppm ou menos como um tipo de troca H do mesmo.

[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.

5 [3] O método para produzir etileno e propileno de [1] ou [2] acima, em que o zeólito no catalisador conformado contendo zeólito suporta prata e um metal alcalino através de troca iônica, e não contém substancialmente um próton.

10 [4] O método para produzir etileno e propileno de [1] a [3] acima, em que zeólito no catalisador conformado contendo zeólito é selecionado dentre o grupo consistindo de zeólitos tipo ZSM-5.

[5] O método para produzir etileno e propileno de [1] a [4] acima, em que zeólito no catalisador conformado contendo zeólito tem uma relação molar sílica/alumina de 800 a 2.000.

15 [6] O método para produzir etileno e propileno de [1] a [5] acima, em que sol de sílica tendo um tamanho de partícula de 5 a 40 nm é usado como uma fonte aglutinante de sílica na formação do catalisador conformado contendo zeólito.

20 [7] O método para produzir etileno e propileno de [1] a [6] acima, em que o catalisador conformado contendo zeólito é tratado termicamente em uma temperatura não menor do que 500 °C na presença de vapor d'água, antes de seu contato com o material hidrocarboneto.

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

25 [9] O método para produzir etileno e propileno de [1] a [8] 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]

Com o catalisador conformado contendo zeólito da invenção, etileno e propileno podem ser eficientemente e estavelmente produzidos a partir de um material hidrocarboneto com base em olefina. O catalisador conformado contendo zeólito usado no método da invenção não prejudica as propriedades do catalisador como resistência à degradação extremamente elevada, atividade elevada e seletividade elevada que o catalisador de zeólito da invenção apresenta. Quando carregado em um reator de leito fixo, o catalisador não forma pó, sendo assim isento dos problemas de transporte e seu controle de fluência é fácil. Estas características são extremamente vantajosas na realização industrial da invenção.

[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, ciclopárafinas (naftenos) e ciclopárafinas 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, 5 na 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 10 de compostos contendo oxigênio como butanol terciário, éter metil butílico terciário, metanol, como impurezas.

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 15 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;

20 (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

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

Um ou mais destes pode ser usado aqui ou 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 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 - 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.

“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 prótons no zeólito é de 0,01 mmol ou menos por grama do zeólito.

5 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).

10 De acordo com o método, a quantidade de prótons na invenção pode ser determinado como a seguir:

15 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.

20 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.

25 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.

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

10 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.

15 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.

20 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 (relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 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, como será descrito 25 abaixo. 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%.

5 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.

10 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 15 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.

20 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.

25 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 freqüência 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 ela é desfavorável porque a degradação do catalisador conformado contendo zeólito pode ser promovida devido à coqueificação após a conversão.

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

5 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
10 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. Consequentemente, zeólito tendo uma relação molar sílica/alumina maior do que 2.000 não é favorável na invenção.

15 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.

Como o zeólito no catalisador conformado contendo zeólito no método da invenção, também são 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.

25 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.

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 a 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 coqueificação. A condição de tratamento térmico é preferivelmente tal 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 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 “regeneração”).

O catalisador conformado contendo zeólito no método da invenção pode ser produzido por misturação de zeólito com sílica que serve como um aglutinante ou um diluente de conformação (matriz), e conformando a mistura resultante, e o produto conformado, assim obtido, é usado como o catalisador conformado contendo zeólito. Para conformar o catalisador, são empregados um método de conformação por compressão, e

um método de conformação por extrusão, mas é preferido um método de conformação por extrusão. Especificamente, zeólito é misturado e amassado com uma fonte aglutinante, sol de sílica, e conformado através de extrusão com controle do teor de água do bolo resultante, e então secado e queimado para obter um catalisador conformado de extrusão contendo zeólito.

O tamanho de partícula do sol de sílica a ser usado como a fonte aglutinante de sílica na formação do catalisador conformado contendo zeólito para uso no método da invenção pode depender do equilíbrio entre a estabilidade do sol de sílica e a resistência do catalisador conformado, mas pode ser geralmente de 5 a 40 nm, preferivelmente de 7 a 30 nm, mais preferivelmente de 10 a 20 nm.

O aglutinante de sílica para o catalisador conformado contendo zeólito para usar no método da invenção é inerte para o catalisador e não tem influência no desempenho do catalisador. Em oposição a isto, quando alumina ou sílica/alumina, que geralmente é usada como um aglutinante de catalisador, é usada na invenção no lugar do aglutinante de sílica, então o aglutinante não é inerte no catalisador e pode promover degradação de coqueificação com o resultado que o catalisador pode perder a capacidade de resistência à coqueificação extremamente elevada do catalisador de zeólito.

O diâmetro do catalisador conformado contendo zeólito no método da invenção depende do equilíbrio entre a resistência do catalisador e a perda de pressão no carregamento com o catalisador. Preferivelmente, quando ele é um catalisador conformado por extrusão, seu diâmetro pode ser de 1,5 mm a 5 mm. Não especificamente definido, o comprimento do catalisador conformado pode ser preferivelmente de 3 mm a 15 mm.

A quantidade de sílica que é usada como a matriz ou aglutinante no catalisador conformado contendo zeólito para uso no método da invenção pode ser preferivelmente de 10 a 90% em peso, mais preferivelmente de 20 a

50% em peso relativo ao peso total de zeólito e a matriz ou aglutinante.

O catalisador conformado contendo zeólito para uso no método da invenção é previamente processado em um tipo de troca H, após conformado e, assim mencionado acima. O catalisador conformado contendo zeólito no método da invenção tem uma concentração de sódio de 500 ppm ou menos como um tipo de troca H do mesmo, preferivelmente 400 ppm ou menos, mais preferivelmente 200 ppm ou menos. Sódio no sítio de troca iônica no zeólito pode ser quase que completamente removido através de troca iônica para tratamento de troca H. Consequentemente, sódio no catalisador como referido aqui significa a soma total de sódio contido no sol de sílica adicionado ao catalisador como um aglutinante e sódio permanecendo no sítio de troca de zeólito não submetido à troca iônica no mesmo.

Apesar de não evidente, a razão porque a quantidade de sódio pode ter alguma influência sobre o desempenho do catalisador deve ser porque sódio pode prover a sinterização (agregação, coagulação) de sílica servindo como um aglutinante, assim formando uma rede forte com o resultado que a resistência do catalisador é assim aumentada mas, por outro lado, pode interferir com a difusão nos poros do zeólito, causando, assim, a redução na atividade catalítica e a redução na resistência à degradação de coqueificação do catalisador.

O catalisador conformado contendo zeólito no método da invenção tem uma resistência ao esmagamento lateral de pelo menos 2,5 N/mm, preferivelmente pelo menos 4 N/mm, mais preferivelmente pelo menos 6 N/mm.

A resistência ao esmagamento lateral do catalisador na invenção é representada por um valor (N/mm) computado por divisão de um valor encontrado (N) da pressão sob a qual a amostra de catalisador conformado

fixada em uma direção cruzada é pressionada e comprimida com um pino de pressão tendo um diâmetro de superfície de pressão de 3 mm, como medido com um medidor de dureza (medidor de dureza de tipo Kiya), pelo diâmetro de superfície de pressão (3 mm). A resistência ao esmagamento lateral varia dependendo do teor de água do catalisador conformado contendo zeólito. Assim, a resistência ao esmagamento lateral, como referida na invenção, é uma obtida por secagem do catalisador conformado contendo zeólito a 120 °C durante 3 horas ou mais e medindo a resistência ao esmagamento lateral do mesmo no modo como acima descrito.

O catalisador conformado contendo zeólito no método da invenção tem uma resistência ao esmagamento lateral de pelo menos 2,5 N/m, e assim, por exemplo, mesmo quando ele é usado como carregado em um reator de leito fixo adiabático e mesmo quando ele é submetido à reação / regeneração freqüentes, o catalisador é dificilmente esmagado e é dificilmente transformado em pó, e a operação segura a longa prazo com o mesmo é possível.

Para levar o catalisador conformado contendo zeólito no método da invenção ter a necessária resistência ao esmagamento lateral como na invenção, é desnecessário afirmar ser importante controlar o método de conformação, por exemplo, por controle do teor de água na conformação por extrusão, mas a resistência se baseia de modo significante nas propriedades físicas do sol de sílica usado aqui como uma fonte de aglutinante. O ingrediente de álcali (sódio) no sol de sílica pode ser efetivo para expressão da resistência do catalisador, mas, como previamente mencionado, a existência de sódio no catalisador tem alguma influência sobre o desempenho do catalisador e, assim, não é favorável ao método da invenção. Preferivelmente, o tamanho de partícula do sol de sílica usado como o aglutinante na conformação é especificamente definido, como mencionado

no acima exposto. No método da invenção, com um sol de sílica tendo um tamanho de partícula de 5 a 40 nm, então a resistência do catalisador pode ser aumentada.

No método da invenção, o catalisador conformado contendo zeólito acima é carregado em um reator, em que pelo menos uma olefina 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 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 horária mássica, WHSV, do material hidrocarboneto relativo ao peso do catalisador conformado contendo zeólito é preferivelmente de 1 a 100 hr⁻¹, mais preferivelmente de 2 a 10 hr⁻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.

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 é um reator de leito fixo.

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]

A invenção é descrita mais concretamente com referência aos seguintes exemplos e exemplos comparativos, aos quais, no entanto, a

invenção não deve ser limitada.

As amostras nos exemplos e exemplos comparativos são analisadas como a seguir:

5 (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 10 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 15 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 20 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 25 ICP). A partir dos dados, a relação molar sílica/alumina no zeólito é computada.

Dispositivo ICP e condição de medida:

Dispositivo: JOBIN YVON (JY138 ULTRACE) por Rigaku

Denki

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

Gás de bainha: 0,3 a 0,8 L/min

Gás refrigerante: 13 L/min

(3) Determinação de quantidade de sódio no catalisador

conformado contendo zeólito tipo H:

0,2 g de um amostra de catalisador conformado contendo zeólito triturado, de tipo de troca H, é pesado em um recipiente de Teflon®, e 6 ml de ácido nítrico (68% de produto de pureza ultra elevada) e 1 ml de ácido fluórico (produto de pureza ultra elevada) são adicionados ao mesmo, em que a amostra é decomposta e dissolvida sob a condição de uma temperatura de decomposição de 180 °C e uma potência de microondas de 1000 W durante um período de tempo de processamento de 50 minutos, usando um dispositivo de pré-tratamento de amostra de microondas (ETHOS PLUS por Milestone General).

Após ser assim dissolvida, a solução de catalisador conformado contendo zeólito obtido é diluída com água trocada por íons adicionada à mesma para completar 20 g, e a concentração de sódio no líquido diluída é medida com um espectrofotômetro de emissão de plasma (dispositivo ICP), do qual a concentração de sódio no catalisador conformado contendo zeólito é computada.

(4) Resistência ao esmagamento lateral de catalisador conformado contendo zeólito:

Uma amostra de catalisador conformado contendo zeólito é

previamente secada a 120 °C durante 3 horas ou mais. Usando um medidor de dura de tipo Kiya, automático, (por Fujiwara Seisakusho) equipado com um pino tendo um diâmetro de superfície de pressão de 3 mm, a pressão é medida sob a qual o conjunto de amostra de catalisador conformada em uma direção transversal é esmagado. O valor encontrado (N) é dividido pelo diâmetro de superfície de pressão (3 mm) para dar a resistência ao esmagamento lateral (N/mm) da amostra.

5 (5) Grau de conversão: rendimento:

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

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).

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

[Exemplo 1]

20 Um zeólito ZSM5 tipo H tendo uma relação molar sílica/alumina de 1068 (como medido através de ICP por dissolução completa do catalisador conformado contendo zeólito) foi misturado com sílica coloidal de Nissan Chemical Industries, Snowtex ST-N (dados de catálogo: concentração de SiO₂, 20% em peso; tamanho da partícula, 10 a 20 nm; teor de Na₂O, 0,04% em peso ou menos), seu teor de água foi controlado, e isto foi extrudado e conformado. O artigo conformado resultante foi secado a 120 °C durante 6 horas e então queimado a 550 °C durante 6 horas para obter um catalisador conformado contendo zeólito (contendo 30% em peso de aglutinante SiO₂, 1,6 mmφ x 5 a 10 mmL). O catalisador conformado contendo zeólito obtido foi dispersado em uma

solução de ácido nítrico 1 N aquosa ($10 \text{ cm}^3/\text{g}$ zeólito conformado) e trocado por íons em temperatura ambiente durante 1 hora. A seguir, ele foi filtrado, lavado com água e secado para preparar um catalisador conformado ZSM-5/SiO₂ de tipo de troca H.

5 A concentração de sódio no catalisador conformado ZSM-5/SiO₂ de tipo de troca H, obtido, foi medida de acordo com um método de dissolução de ácido fluórico, e foi 230 peso.ppm.

10 O catalisador conformado ZSM-5/SiO₂ de tipo de troca H obtido foi disperso em uma solução de nitrato de sódio 1N aquosa ($10 \text{ cm}^3/\text{g}$ zeólito conformado) e submetido a um tratamento de troca de íons de uma hora repetido três vezes em temperatura ambiente. A seguir, foi filtrado, lavado com água e secado para preparar um catalisador conformado ZSM-5/SiO₂ de tipo de troca Na. Este foi dispersado em uma solução aquosa de nitrato de prata 0,00145 N ($10 \text{ cm}^3/\text{g}$ zeólito conformado), e trocado por íons 15 durante 2 h a temperatura ambiente. A seguir, foi filtrado, lavado com água e secado para preparar um catalisador A.

20 A quantidade de Ag no catalisador A, como determinado através de análise fluorométrica de raios-X, foi de 0,084% 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 36,6%.

25 Por outro lado, a resistência ao esmagamento lateral média de 30 partículas do catalisador A, como medido com um medidor de dureza tipo Kiya, foi de 6,3 N/mm.

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.

Após tratar com vapor, a quantidade de prótons no catalisador A foi determinada através de titulação de troca de íons em fase sólida/ filtrado, e foi de 0,0015 mmol/g-zeólito.

5 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 e equipado com um filtro SUS sinterizado de 2 μm para a recuperação do catalisador em pó na abertura de saída do tubo do reator.

10 O refinado-2 C4 (obtido através do craqueamento com vapor de nafta, seguido por extração de butadieno e isobuteno da fração C4 resultante) 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 435 g/h (WHSV = 7,25 h^{-1}), e 0,1 MPaG.

15 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,

20 Coluna: coluna capilar comum US SUPELCO SPB -1 (diâmetro 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),

25 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 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 ml/min),

5 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 TCD para FID.

10 Analisando de modo apropriado o produto de reação, a reação foi continuada durante 48 horas. Os resultados são mostrados na tabela 2.

A diferença do rendimento de propileno entre 2 horas e 48 horas após o início da reação neste exemplo [rendimento PY (2 horas) - rendimento PY (48 horas) foi mantida somente 2,4%.

15 Em 48 horas, o suprimento do material de partida foi parado, e por um tempo a camada de catalisador foi resfriada a 480 °C enquanto o sistema foi purgado com nitrogênio. Então, 1% de oxigênio/99% de gás de nitrogênio foi alimentado a 16,8 NL/h, e o coque tendo aderido ao catalisador foi queimado (para regeneração). Enquanto o gás da abertura de saída foi analisado para a concentração de CO e CO₂, a temperatura de 20 queima e a concentração de oxigênio foram gradualmente aumentadas, e finalmente, o catalisador foi regenerado em uma concentração de oxigênio de 5% em volume e em uma temperatura de 580 °C durante 12 horas.

25 Depois ser assim regenerado, o catalisador conformado contendo zeólito foi novamente usado para a reação sob a condição acima durante 48 horas. Similarmente, ele foi submetido a 20 ciclos de 48 horas de reação / 12 horas de regeneração. Os resultados são mostrados na tabela 3. O desempenho do catalisador (atividade inicial, resistência à degradação de coqueificação) não mudou. Durante 20 ciclos, a diferença de pressão entre a

abertura de entrada do tubo do reator e a abertura de saída não mudou.

A partir deste exemplo, sabe-se que, no catalisador conformado contendo zeólito da invenção, o zeólito não perde seu desempenho catalítico, e o catalisador expressou alta atividade e uma resistência extremamente elevada à degradação de coqueificação e à degradação de regeneração, e que o catalisador não formou pó em uma operação de ciclos freqüentes de reação / regeneração.

[Exemplo comparativo 1]

Um catalisador conformado contendo zeólito de tipo de troca H, foi preparado do mesmo modo como no exemplo 1, para o qual, no entanto, sílica coloidal da Nissan Chemical Industries, Snowtex ST30 (dados do catálogo: concentração SiO_2 , 30% em peso; tamanho de partícula, 10 a 20 nm; teor Na_2O , 0,6% em peso ou menos) foi usado como o aglutinante de conformação de catalisador.

A concentração de sódio no catalisador conformado ZSM-5/ SiO_2 , de tipo de troca H, obtido, foi medida de acordo com um método de dissolução de ácido fluórico, e foi de 2200 ppm em peso.

O catalisador conformado ZSM-5/ SiO_2 , de tipo de troca H, obtido, foi disperso em uma solução aquosa de nitrato de sódio 1 N ($10 \text{ cm}^3/20 \text{ g}$ zeólito conformado) e submetido a um tratamento de troca de íons 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. Ele foi disperso em uma solução aquosa de nitrato de prata 0,00145 N ($10 \text{ cm}^3/25 \text{ g}$ zeólito conformado), e trocado por íons durante 2 horas em temperatura ambiente. A seguir, ele foi filtrado, lavado com água e secado para preparar um catalisador B.

A quantidade de Ag no catalisador B, como determinado através de análise fluorométrica de raios-X, foi de 0,083% em peso.

Especificamente, a população de cátions de prata (relação de troca iônica) relativa ao sítio de troca de zeólitos (quantidade de alumínio) foi de 35,4%.

Por outro lado, a resistência ao esmagamento lateral média de 30 partículas do catalisador B, como medido com um medidor de dureza tipo 5 Kiya, foi de 7,5 N/mm.

O catalisador B foi carregado com um reator de hastelloy C tendo um diâmetro interno de 27,2 mm ϕ , e tratado 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/hr.

Após o tratamento com vapor, a quantidade de prótons no catalisador A foi determinada através de uma titulação de troca iônica em fase líquida/ filtrado, e foi de 0,0015 mmol/g-zeólito.

O catalisador tratado com vapor B foi testado para a reação com o mesmo, sob a mesma condição como no exemplo 1. Os resultados de reação são mostrados na tabela 2.

A degradação de atividade foi notável, e em 20 horas após a partida da reação, o grau de conversão foi abaixado a 32%, e o teste foi parado neste estágio. A diferença no rendimento de propileno entre 2 horas e 20 horas foi de 9,5%.

A partir deste exemplo comparativo, sabe-se que o catalisador conformado contendo zeólito do qual o teor de sódio é maior do que 500 ppm, como definido como um catalisador tipo H na invenção, pode ser um catalisador rígido (tendo uma resistência elevada) devido à sílica sinterizada no mesmo, mas a difusão nos poros de zeólito pode ser retardada e a degradação de coqueificação do catalisador é notável e, assim, o catalisador perde de modo significante a resistência à degradação intrínseca ao zeólito.

[Exemplo comparativo 2]

Um catalisador conformado de ZSM-5/SiO₂, de tipo de troca H,

foi preparado do mesmo modo como no exemplo 1, para o qual, no entanto, 5 sílica coloidal Nissan Chemical Industries, Snowtex ST-OL (dados do catálogo: concentração SiO₂, 20% em peso; tamanho de partícula, 40 a 50 nm; teor Na₂O, 0,05% em peso ou menos) foi usado como o aglutinante de conformação de catalisador.

A concentração de sódio no catalisador conformado de ZSM-5/SiO₂, de tipo de troca H, obtido, foi medida de acordo com o método de dissolução de ácido fluórico, e foi de 330 ppm em peso.

O catalisador conformado de ZSM-5/SiO₂, de tipo de troca H, 10 obtido, foi disperso em solução aquosa de nitrato de sódio 1N (10 cm³/g de zeólito conformado) e submetido a um tratamento de troca de íons, de 1 hora, repetidamente três vezes a temperatura ambiente. A seguir, ele foi filtrado, lavado com água e secado para preparar um catalisador conformado de ZSM-5/SiO₂, de tipo de troca Na. Ele foi disperso em uma solução aquosa 15 de nitrato de prata 0,00145 N, (10 cm³/g zeólito conformado) e trocado por íons durante 2 h em temperatura ambiente. A seguir, ele foi filtrado, lavado com água e secado para preparar um catalisador C.

A quantidade de Ag no catalisador C, como determinado através 20 de análise fluorométrica de raio-X, foi de 0,085% em peso. Especificamente, a população de cátions de prata (relação de troca iônica) relativo ao sítio de troca de zeólito (quantidade de alumínio) foi de 36,2%.

Por outro lado, a resistência ao esmagamento lateral médio de 20 partículas do catalisador C, como medido com um medidor de dureza de tipo Kiya, foi de 1,4 N/mm.

O catalisador C foi carregado em um reator de hastelloy C tendo 25 um diâmetro interno de 27,2 mm ϕ , e tratado 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/hr.

Após o tratamento com vapor, a quantidade de prótons no catalisador C foi determinada através de titulação troca iônica em fase líquida/ filtrado, e foi de 0,0015 mmol/g - zeólito.

5 O catalisador tratado com vapor C foi testado para a reação com o mesmo, sob a mesma condição que no exemplo 1. Os resultados de reação são mostrados na tabela 2.

A diferença de rendimento de propileno entre 2 horas e 48 horas após a partida da reação neste exemplo comparativo foi de 2,7%, e foi pequena.

10 Do mesmo modo como no exemplo 1, o catalisador foi submetido ao teste de ciclo de 48 horas reação / 12 h de regeneração, em que a diferença de pressão na abertura de saída do reator durante a purga de nitrogênio para regeneração em um ciclo foi de 5 kPa. Em 10 ciclos, a diferença de pressão na abertura de saída do reator durante a purga de nitrogênio para regeneração aumentou até 35 kPa, e assim a experiência foi 15 parada neste estágio. Os resultados são mostrados na tabela 3. O filtro de linha de abertura de saída do tubo do reator foi dividido em partes, em que um pó branco foi visto. O pó branco foi analisado com um microscópio eletrônico, e ele era um pó fino do catalisador conformado contendo zeólito.

20 A partir deste exemplo comparativo, sabe-se que a quantidade de sódio do catalisador conformado contendo zeólito, de tipo H, como definido na invenção, foi de 330 ppm e seu desempenho catalítico é bom, mas sua resistência ao esmagamento lateral foi de 1,4 N/mm e é baixa. Assim, apesar do catalisador conformado contendo zeólito ser submetido à 25 reação / regeneração repetidas com freqüência em um reator de leito fixo, ele deu um pó fino.

[Tabela 1]

C4 Refinado -2	
Ingrediente	Relação de composição (% em peso)
Metilacetileno	0,00
Propadieno	0,15
Propileno	0,12
Propano	0,22
Butadieno	0,62
Buteno	81,05
Butano	17,55
Penteno	0,08
Pentano	0,17
Benzeno	0,00
Hidrocarboneto C6não aromático	0,00
Tolueno	0,00
Hidrocarboneto C7 não aromático	0,03
Hidrocarboneto C8 aromático	0,00
Hidrocarboneto C8 não aromático	0,00
Hidrocarboneto C9+	0,00
Total	100,00

[Tabela 2]

Exemplo 1 (Catalisador A)	Relação molar sílica/ alumina	1068			
	Teor de prata (% em peso)	0,086			
	Material de partida	Refinado C4 -2			
	Tempo de reação	2	20	38	48
	Conversão de olefina C4 (% em peso)	67,97	64,46	60,41	60,01
	Rendimento de etileno (% em peso)	4,95	3,83	3,11	3,07

	Rendimento de propileno (% em peso)	23,71	22,97	21,56	21,34
Exemplo comparativo 1	Relação molar sílica/ alumina	1068			
(Catalisador B)	Teor de prata (% em peso)	0,083			
	Material de partida	Refinado C4 -2			
	Tempo de reação	2	8	14	20
	Conversão de olefina C4 (% em peso)	57,74	43,68	35,41	31,63
	Rendimento de etileno (% em peso)	2,79	1,27	0,83	0,69
	Rendimento de propileno (% em peso)	19,44	14,34	11,35	9,97
Exemplo comparativo 2 (catalisador C)	Relação molar sílica/ alumina	1068			
	Teor de prata	0,085			
	Material de partida	Refinado C4 -2			
	Tempo de reação	2	20	38	48
	Conversão de olefina C4 (% em peso)	67,47	63,87	62,02	59,06
	Rendimento de etileno (% em peso)	4,65	3,50	3,44	3,00
	Rendimento de propileno (% em peso)	23,56	22,65	22,05	20,90

Conversão de olefina C4 (% em peso)

= (concentração de olefina C4-8 no material de partida - concentração de buteno no produto) / (concentração de olefina C4-8 no material de partida).

Rendimento de etileno e propileno (% em peso): concentração

5 de etileno e propileno no produto.

[Tabela 3]

Exemplo 1 (catalisador A)	No. ciclo	1	2	5	10	15	20
Conversão de olefina C4 (2 horas)		67,97	68,00	67,39	67,00	67,21	67,27
Rendimento de propileno (2 horas)		23,72	23,42	23,41	23,28	23,11	23,18
Rendimento de propileno (48 horas)		21,34	21,19	21,31	21,03	21,17	20,70
Abertura de entrada/saída em regeneração ΔP (KPa)	2	2	1	2	2	2	2

Exemplo comparativo 2 (catalisador B)	No. ciclo	1	5	10
Conversão de olefina C4 (2 horas)		67,47	66,95	67,15
Rendimento de propileno (2 horas)		23,56	23,30	23,22
Rendimento de propileno (48 horas)		20,90	20,67	20,52
Porta de entrada/saída em regeneração ΔP (KPa)	5	15	35	

Conversão de olefina C4 (% em peso)

= (concentração de olefina C4-8 no material de partida - concentração de buteno no produto) /

(concentração de olefina C4-8 no material de partida).

Rendimento de propileno (% em peso); concentração de propileno no produto.

[Aplicabilidade industrial]

5 A invenção foi descrita em detalhes e com referência às formas de realização específicas, sendo óbvio para o versado que várias mudanças e modificações podem ser feitas à mesma não saindo do espírito e o escopo da invenção.

Este pedido é baseado no pedido de patente japonesa números 2005-270323 (depositado em 16 de setembro de 2005) e 2005-360229 (depositado em 14 de dezembro de 2005), cujos conteúdos completos são aqui incorporados por referência.

10 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 de leito fixo 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 pode ser formado como um catalisador conformado industrialmente praticável, não prejudicando seu desempenho catalítico excelente intrínseco do catalisador de zeólito original, ele 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. O catalisador conformado contendo zeólito da invenção é livre de um problema de formação de pó mesmo no uso de ciclos repetidos para reação / regeneração e pode evitar o problema de formação de pó na manutenção do sistema em funcionamento.

15

20

25

30 Estas características são altamente 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 de pelo menos 20% em peso, com um catalisador conformado contendo zeólito em um reator de leito fixo, para assim realizar a conversão catalítica de pelo menos uma olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono, em que o catalisador conformado contendo zeólito atende às seguintes exigências (1) a (6):

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 catalisador conformado contendo zeólito compreende sílica como um aglutinante,

(5) o catalisador conformado contendo zeólito tem uma resistência ao esmagamento lateral de pelo menos 2,5 N/mm,

20 (6) o catalisador conformado contendo zeólito tem um teor de sódio de 500 ppm ou menos como um tipo de troca H do mesmo.

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 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 o zeólito no catalisador conformado contendo zeólito suporta prata e um metal alcalino através de

troca iônica, e não contém substancialmente um próton.

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 é selecionado dentre o grupo consistindo de zeólitos de tipo ZSM-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 tem uma relação molar sílica/alumina de 800 a 2.000.

10 6. Método para produzir etileno e propileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o sol de sílica tendo um tamanho de partícula de 5 a 40 nm é usado como uma fonte aglutinante de sílica em formar o catalisador conformado contendo zeólito.

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

20 8. Método para produzir etileno e propileno de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o reator de leito fixo é um reator de leito fixo adiabático.

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

RESUMO

"MÉTODO PARA PRODUZIR ETILENO E PROPILENO"

A invenção destina-se a prover um catalisador excelente em produtibilidade e seletividade do produto e na resistência à degradação de coqueificação e resistência à degradação de regeneração, que se destina à produção de etileno e propileno através de conversão catalítica de um material hidrocarboneto. A invenção refere-se a um método para produzir etileno e propileno através de conversão catalítica de uma olefina, por contato de um material hidrocarboneto com um catalisador conformado contendo zeólito atendendo às seguintes exigências (1) a (6), em um reator: (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 catalisador conformado contendo zeólito compreende sílica como um aglutinante, (5) o catalisador conformado contendo zeólito tem uma resistência ao esmagamento lateral de pelo menos 2,5 N/mm, (6) o catalisador conformado contendo zeólito tem um teor de sódio de 500 ppm ou menos como um tipo de troca H do mesmo.