



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

(11) PI 0619218-1 B1

(22) Data do Depósito: 22/11/2006

(45) Data de Concessão: 24/05/2016
(RPI 2368)



(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ETILENO E PROCESSO PARA A CONVERSÃO DE HIDROCARBONETO EM ETILENO

(51) Int.Cl.: C07C 1/24; C07C 11/04

(30) Prioridade Unionista: 29/11/2005 EP 05257320.1

(73) Titular(es): BP CHEMICALS LIMITED

(72) Inventor(es): CRAIG BAILEY, LESLIE WILLIAM BOLTON, BENJAMIN PATRICK GRACEY, MICHAEL KEITH LEE, STEPHEN ROY PARTINGTON

**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ETILENO E PROCESSO PARA A
CONVERSÃO DE HIDROCARBONETO EM ETILENO**

[001] A presente invenção relaciona-se a um processo para a produção de etileno a partir de uma matéria-prima compreendendo etanol.

[002] Olefinas têm sido tradicionalmente produzidas por craquelamento a vapor ou catalítico de hidrocarbonetos. Entretanto, inevitavelmente, à medida que recursos de petróleo diminuem, o preço do petróleo continua a crescer, tornando a produção de olefinas leves um processo caro. Assim, há uma necessidade crescente por meios não relacionados ao petróleo de se produzir olefinas C_{2+} , essencialmente etileno e propileno. Tais olefinas são materiais iniciais úteis para inúmeros produtos químicos, incluindo produtos poliméricos como polietileno e polipropileno.

[003] Nos últimos anos a busca por materiais alternativos para produção de olefinas C_{2+} levou ao uso de álcoois como metanol, etanol e álcoois superiores. Os referidos álcoois podem ser produzidos pela fermentação de, por exemplo, açúcares e/ou materiais celulósicos.

[004] Alternativamente, álcoois podem ser produzidos a partir de gás de síntese (também conhecido como "singas"). O gás de síntese se refere a uma combinação de óxidos de hidrogênio e carbono produzido em uma instalação de gás de síntese a partir de uma fonte de carbono como um gás natural, materiais líquidos, de biomassa ou carbonáceos de petróleo incluindo carvão, plásticos reciclados, lixo urbano ou qualquer material orgânico. Assim, álcool e derivados de álcool podem fornecer meio não baseados em

petróleo para a produção de olefinas e outros hidrocarbonetos relacionados.

[005] Geralmente, a produção de oxigenados, principalmente metanol, ocorre através de três etapas de processo. As três etapas de processo são: preparação do gás de síntese, síntese do metanol e purificação do metanol. Na etapa de preparação do gás de síntese, um estágio adicional pode ser empregado por onde a matéria-prima é tratada, por exemplo, a matéria-prima é purificada para remover o enxofre e outros venenos de catalisadores potenciais antes da mesma ser convertida em gás de síntese. Este estágio adicional pode também ser conduzido após a preparação de "singas", por exemplo, quando o carvão ou biomassa é empregado.

[006] Os processos para produção de misturas de óxidos de carbono e hidrogênio (gás de síntese) são bem conhecidos. Cada um possui suas vantagens e desvantagens e a escolha de se utilizar um processo de reforma em particular é ditada por considerações econômicas e de fluxo de alimentação, assim como pela relação molar desejada de $H_2:CO$ na matéria-prima resultante da reação de reforma. O gás de síntese pode ser preparado utilizando-se qualquer dos processos conhecidos na técnica, incluindo oxidação parcial dos hidrocarbonetos, reforma a vapor, reforma por gás aquecido, reforma por microcanais (conforme descrito em, por exemplo, Patente U.S. de número 6.284.217), reforma por plasma, reforma autotérmica e qualquer combinação destes. Uma discussão destas tecnologias para produção de gás de síntese é fornecida em "Hydrocarbon Processing" V.78, N°4, 87-90, 92-93 (abril de 1999) e "Petrole et

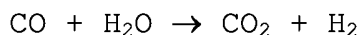
Techniques", N° 415, 86-93 (julho - agosto de 1998). Sabe-se também que o gás de síntese pode ser obtido por oxidação parcial catalítica de hidrocarbonetos em um reator microestruturado conforme exemplificado em "IMRET 3: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology", Editor W. Ehrfeld, Springer Verlag, 1999, páginas 187-196. Alternativamente, o gás de síntese pode ser obtido por oxidação parcial catalítica de curto tempo de contato de matéria-prima de hidrocarbonetos conforme descrito em EP 0303438. Tipicamente, o gás de síntese é obtido através de um processo "Reformador Compacto", conforme descrito em "Hydrocarbon Engineering", 2000,5, (5), 67-69; "Hydrocarbon Processing", 79/9, 34 (setembro de 2000); "Today's Refinery", 15/8, 9 (agosto de 2000); WO 99/02254; e WO 200023689.

[007] Tipicamente, para produção de gás de síntese comercial a pressão à qual o gás de síntese é produzido varia de aproximadamente 2 a 7,5 MPa e a temperatura sob a qual o gás de síntese deixa o reformador varia de aproximadamente 700°C a 1.100°C. O gás de síntese contém uma razão molar entre hidrogênio e óxido de carbono - a qual depende da matéria-prima do gás de síntese - variando de 0,8 a 3.

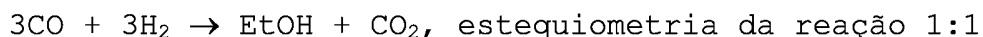
[008] A síntese de álcool a partir de gás de síntese exige uma razão molar $H_2:CO$ que está tipicamente entre 1:1 e 2:1.

[009] Os solicitantes acreditam que a reação de produção do álcool, como etanol, a partir de gás de síntese, pode ser escrita como: $2CO + 4H_2 \rightarrow EtOH + H_2O$, estequiometria de reação de 2:1. Entretanto,

adicionalmente, a reação de conversão de água em gás pode também ocorrer rapidamente e assim o equilíbrio sob condições de síntese de álcool típicas favorece fortemente a produção de dióxido de carbono e hidrogênio.



[010] Assim, a síntese de álcool em geral pode ser escrita como:



[011] Adicionalmente, a reação de conversão de água em gás permite que CO_2 e H_2 sejam substituídos por CO . Assim, a razão molar exigida de gás de síntese para a síntese de álcool pode ser escrita em termos de $(\text{H}_2-\text{CO}_2):(\text{CO}+\text{CO}_2)$ e neste caso a razão exigida é 2.

[012] Entretanto, a razão molar $\text{H}_2:\text{CO}$ utilizada na prática é tipicamente mais alta devido à formação de subproduto, como alcanos. A preparação do gás de síntese, também conhecida como aquelas relatadas acima, como reforma pode ocorrer em uma única etapa onde todas as reações de reforma de consumo e geração de energia são completadas. Por exemplo, em um único reformador a vapor tubular a reação é, em geral, endotérmica considerando que em reforma autotérmica a combustão de parte da matéria-prima e produto é utilizada para equilibrar a produção de calor. O reformador de corrente geralmente resulta na produção de excedente de hidrogênio. Em uma alternativa preferida, a preparação de gás de síntese pode ocorrer em um processo de reforma de duas etapas, onde a reforma primária em um reformador a vapor tubular é combinada a uma etapa secundária de reforma de disparada por oxigênio a qual, se utilizada em isolamento, produz um gás de síntese com uma

deficiência em hidrogênio. Com esta combinação, é possível ajustar a composição do gás de síntese utilizado, a fim de se obter a composição mais adequada para a síntese de metanol. Como uma alternativa, a reforma autotérmica resulta em um esquema de processo simplificado com um custo de capital mais baixo. A reforma autotérmica é onde um reformador disparado por oxigênio, individual, produz um gás de síntese com deficiência de hidrogênio e então remove pelo menos uma porção do dióxido de carbono presente, a fim de se obter a razão molar desejada entre hidrogênio e óxidos de carbono.

[013] A reação do gás de síntese para oxigenados como metanol é uma reação de equilíbrio limitada exotérmica. A conversão por passada em metanol é favorecida por baixas temperaturas mas um equilíbrio entre taxa e conversão deve ser mantido por questões econômicas. A mesma também exige altas pressões sobre um catalisador heterogêneo, uma vez que as reações que produzem metanol exibem uma redução de volume. Conforme divulgado na Patete U.S. de número 3.326.956, a síntese de metanol em baixa pressão é baseada em um catalisador de óxido de cobre - óxido de zinco - alumina que tipicamente funciona a uma pressão nominal de 5 a 10 MPa e temperaturas variando de aproximadamente 150°C a 450°C sobre uma variedade de catalisadores, incluindo CuO/ZnO/Al₂O₃, CuO/ZnO/Cr₂O₃, ZnO/Cr₂O₃, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Pt, e Pd. Catalisadores baseados em ZnO são preferidos para a produção de metanol e dimetil éter. O catalisador de síntese de metanol de baixa pressão baseado em cobre é comercialmente disponibilizado por fornecedores como BASF, ICI Ltd. do Reino Unido e Haldor-Topsoe. Os rendimentos de

metanol a partir de catalisadores baseados em cobre são, geralmente, de 99,5% do CO+CO₂ convertido presente. A água é um subproduto conhecido da conversão do gás de síntese em oxigenados. Um texto intitulado "Selection of Technology for Large Methanol Plants", por Helge Holm-Larsen, apresentado na Conferência Mundial de Metanol de 1994, de 30 de novembro a 1º de dezembro de 1994, em Genebra, Suíça, e aqui incorporado por referência, analisa os desenvolvimentos na produção de metanol e mostra o quanto mais a redução de custos da produção de metanol resultará da construção de instalações de grande escala com capacidades aproximando-se das 10.000 toneladas métricas por dia.

[014] A Patente U. S. de número 4.543.435 divulga um processo para converter uma matéria-prima de oxigenado compreendendo metanol, dimetil éter ou similar em um reator de conversão de oxigenado em hidrocarbonetos líquidos compreendendo olefinas C₂-C₄ e hidrocarbonetos C₅+. As olefinas C₂-C₄ são comprimidas para recuperar um gás rico em etileno. O gás rico em etileno é reciclado no reator de conversão de oxigenado. A Patente U.S. de número 4.076.761 divulga um processo para converter oxigenados em gasolina com o retorno de um produto gasoso rico em hidrogênio a uma instalação de gás de síntese ou à zona de reação de conversão de oxigenado.

[015] A Patente U.S. de número 5.177.114 divulga um processo para a conversão de gás natural em hidrocarbonetos e/ou olefinas líquidos do tipo gasolina pela conversão do gás natural em um gás de síntese e convertendo o gás de síntese em metanol cru e/ou dimetil éter e posteriormente

convertendo o metanol/dimetil éter cru em gasolina e olefinas.

[016] O Pedido de Patente Internacional de número 93/13013 para Kvisle e outros se relaciona a um método melhorado para produzir um catalisador silício - alumina - fosfato que é mais estável para desativação por coqueificação. A patente divulga que após um período de tempo, todos os catalisadores utilizados para converter o metanol em olefinas (MTO) perdem sua capacidade ativa de converter o metanol em hidrocarbonetos, principalmente porque a estrutura cristalina microporosa é coqueificada, isto é, preenchida com compostos carbonáceos de baixa volatilidade que bloqueiam a estrutura de poros. Os compostos carbonáceos podem ser removidos por métodos convencionais como combustão ao ar.

[017] A publicação EPO de número 0 407 038A1 descreve um método para a produção de dialquil éteres compreendendo alimentar uma corrente contendo um álcool alquílico a um reator de coluna de destilação em uma zona de alimentação, pondo a corrente em contato com uma estrutura de destilação catalítica ácida de leito sólido fixo para formar o dialquil éter e água correspondentes e concorrentemente fracionar o produto de éter da água e materiais não reagidos.

[018] A Patente U.S. de número 5.817.906 descreve um processo para a produção de olefinas leves a partir de matéria-prima de oxigenado cru compreendendo álcool e água. O processo emprega dois estágios de reação. Primeiramente, o álcool é convertido, utilizando-se reação com destilação, em um éter. O éter é então posteriormente passado através

de uma zona de conversão de oxigenado contendo catalisador aluminossilicato metálico para produzir uma corrente de olefina leve.

[019] Há um processo químico bem conhecido que pode ser empregado para produzir olefinas a partir de álcoois, isto é, o processo de metanol em olefinas (MTO) (conforme descrito em "Handbook of Petroleum refining processes", terceira edição, capítulo 15.1, Editor R. A. Meyers, publicado por McGraw Hill).

[020] Este referido processo MTO pode ser descrito como a ligação de desidratação de metanol em olefinas. Acredita-se que este mecanismo origine-se através da ligação de fragmentos C_1 gerados pela desidratação catalisada por ácido do metanol, possivelmente através de um intermediário de metilônio. Entretanto, a principal desvantagem do referido processo de MTO é que uma faixa de olefinas é co-produzida juntamente a subprodutos aromáticos e alcanos, o que, por sua vez, torna muito difícil e dispendioso recuperar as olefinas desejadas em alta pureza.

[021] Peneiras moleculares como catalisadores zeólitos e não zeólitos cristalinos microporosos, particularmente os silicoaluminofosfatos (SAPO), são conhecidos por promoverem a conversão de oxigenados por química de metanol em olefinas (MTO) a misturas de hidrocarbonetos. Diversas patentes descrevem os vários tipos destes catalisadores que podem ser utilizados neste processo, tais como: Patete U.S. de número 3.928.483, 4.025.575, 4.252.479 (Chang e outros); 4.496.786 (Santilli e outros); 4.547.616 (Avidan e outros); 4.677.243 (Kaiser); 4.843.183 (Inui); 4.499.314 (Seddon e outros); 4.447.669 (Harmon e outros); 5.095.163 (Barger);

5.191.141 (Barger); 5.126.308 (Barger); 4.973.792 (Lewis); e 4.861.938 (Lewis).

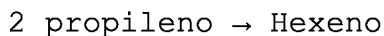
[022] A reação MTO possui uma alta energia de ativação, possivelmente na etapa de ativação do etanol ou dimetil éter, então, a fim de se atingir taxas razoáveis, há freqüentemente uma necessidade por altas temperaturas, por exemplo, 300°C a 450°C. Entretanto, infelizmente, operar a estas referidas altas temperaturas leva a problemas maiores como desativação de catalisador, coqueificação e formação de subproduto significativa. A fim de minimizar estes problemas, as reações podem ser operadas a temperaturas mais baixas, mas isto exige reatores maiores em adição a uma reciclagem dispendiosa em alta escala de intermediários e reagentes.

[023] Outra grande desvantagem associada ao processo MTO é que os subprodutos aromáticos e alcanos são co-produzidos em conjunto a olefinas e são difíceis e dispendiosas de serem separados dos produtos desejados, por exemplo, separar etileno e etano é um processo dispendioso.

[024] Estas e outras desvantagens do estado da técnica mostram que há uma necessidade por um processo melhorado e/ou alternativo para a produção de olefinas C₂ e C₃ a partir de álcoois.

[025] A solução para estas e outras desvantagens é fornecida pela presente invenção, que está relacionada especificamente a um novo processo que não MTO, que se origina através da desidratação de etanol em olefinas. Esta reação de desidratação é caracterizada no fato de que ligações duplas carbono - carbono são formadas pela eliminação de água apenas e não incluem a ligação de

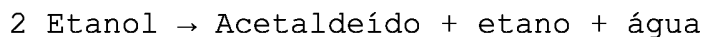
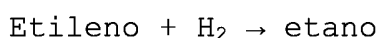
fragmentos de carbono como é o caso do processo químico de MTO. Deve ser observado que para a desidratação do etanol, são formados subprodutos. Estes podem ser formados pela ligação de fragmentos de alquil, por exemplo, oligomerização de olefina catalisada por ácido, como:



[026] Os subprodutos podem ser também formados pela desidrogenação de álcool, por exemplo

Etanol $\rightarrow$ Acetaldeído + H₂ ("J. Catalysis", 1989, 117, págs. 135 a 143, Y. Matsumura, K. Hashimoto e S. Yoshida).

[027] O estado do hidrogênio liberado pode não ser como hidrogênio livre, mas como hidrogênio quimisorvido. É de particular relevância a reação de hidrogenação de transferência, por exemplo



[028] A formação de alcanos de mesmo número de carbonos é conhecida por adicionar significativa complexidade e custo de produção de olefinas purificadas para fabricação de polímero, por exemplo, o craquelamento catalítico de matéria-prima de hidrocarboneto praticado pela indústria para produzir olefinas para fabricação de polímero é um processo de custo alto com uma proporção significativa do custo envolvido no mesmo número de separações de olefina e alcano. Isto é, a separação de etano a partir do etileno e propano a partir do propileno (conforme descrito em "Handbook of Petroleum refining processes", terceira edição, capítulo 3, Editor R. A. Meyers, publicado por McGraw Hill). Esta é também uma desvantagem do processo de MTO (Ibid, capítulo 15.1). A desidratação de etanol em

etileno tem sido praticada comercialmente em países como Brasil e Índia, embora em pequena escala. As condições de reação relatadas são tais que alta conversão por passada em olefina é atingida a, por exemplo, 0,1 a 0,2 MPag, > 350°C. Este é um processo de alta seletividade, mas produz níveis inaceitáveis de alcanos para uso direto na preparação de polietileno. Níveis aceitáveis são freqüentemente citados como inferiores a 500 ppm, combinados entre etano e metano. A prática atual de desidratação leva a olefinas que precisam de purificação dispendiosa antes de ser utilizadas em processos de polimerização atuais, como é também o caso com o MTO.

[029] A Patente U.S. de número 5.475.183 descreve um processo para produzir olefinas leves pela desidratação de álcoois inferiores possuindo de 2 a 4 átomos de carbono em um catalisador de alumina na fase de vapor. As condições de reação típicas fornecidas nos exemplos são de 300°C a 400°C a 0,8 até 1,8 MPag com seletividade de olefina relatada entre 65% e 97%.

[030] A Patente Britânica de número 2094829 descreve como se pode produzir etileno em uma pluralidade de reatores adiabáticos de fase de vapor com partes dos produtos líquidos contendo álcool não convertido sendo recicladas. As condições de reação são descritas como a carga de alimentação, a 400°C a 520°C e uma pressão de 1,9 a 3,9 MPag. O produto de saída é mantido a pelo menos 1,8 MPag antes de ser purificado criogenicamente. Nenhum exemplo dói fornecido quanto à seletividade prevista. A Patente U.S. de número 4.232.179 também descreve como etanol pode ser desidratado em reatores adiabáticos. Os

exemplos, com sílica/alumina, e alumina mostra que o conteúdo de etano no produto de etileno está acima de 923 a 100.000 ppm em peso no etileno. Isto é inaceitável para produção de polietileno sem purificação adicional.

[031] A Patente DD de número 245866 descreve como olefinas C_2 e C_4 podem ser obtidas a partir de misturas de álcool derivadas de gás de síntese por tratamento em fase de vapor com um catalisador zeólito entre 300°C e 500°C e 200 e 1.000 kPa. A análise dos exemplos mostrou que ocorreu uma conversão significativa em hidrocarbonetos C_5 e superiores. Os exemplos descrevem a desidratação de misturas de álcoois C_1 e C_7 . O Exemplo 1 descreve a desidratação de uma mistura de metanol 76%, etanol 7,1%, etanol 4,3%, isopropanol 0,5%, n-propanol 4,3%, isobutanol 3,9%, butanóis 2%, álcool de amila 2,1%, hexanóis 0,9%, heptanóis 0,2% + equilíbrio com outros oxigenados para fornecer 143,2 g de etileno, 96,8g de propeno, 77,9 g de buteno, 174,3g de hidrocarbonetos C_{5+} . Uma conversão claramente significativa de metades de carbono inferiores em fragmentos de carbono superiores está ocorrendo no catalisador zeólito modificado.

[032] A Patente U.S. de número 4.398.050 descreve a síntese de uma corrente e purificação de álcool misturado para fornecer uma mistura de etanol e propanol que é subsequente desidratada entre 50 a 100 kPa e 350°C a 500°C (exemplo 1). A reivindicação principal menciona a remoção de metanol antes da desidratação, mas não a remoção de álcoois C_4 e superiores.

[033] A Patente U.S. de número 4.423.270 descreve a desidratação de etanol de fase de vapor de pressão

atmosférica sobre um catalisador de ácido fosfórico suportado com água adicional e um ácido fosfórico de alquil substituído. As temperaturas de reação empregadas estão entre 300°C e 400°C e os experimentos foram conduzidos a pressão atmosférica em um tubo de vidro. Os rendimentos relatados de etileno variaram de 88% a 101% e nenhum detalhe de formação de subproduto foi divulgado.

[034] A Patente U.S. de número 4.727.214 descreve a desidratação de etanol sobre um zeólito de aluminosilicato cristalino. As condições reivindicadas estavam entre 0,1 e 1 MPa e 126°C e 526°C. Detalhes quanto a formação de subprodutos são fornecidos como um décimo e uma seletividade de etileno de 100% é relatada. A patente não deixa muito claro, entretanto, se é possível produzir material adequado para etileno de grau polimérico sem purificação adicional para remoção de etano.

[035] Informação experimental limitada está disponível sobre a desidratação de n-propanol ("Journal of Catalysis" 169, 67-75 (1997), G.Laisen e outros, "J. Phy. Chem" B 109/8 3.345-3.354). Decobriu-se que a desidratação origina-se de maneira similar àquela relatada para o etanol, com formação de subproduto similar, por exemplo, alcanos, aldeídos, cetonas e oligômeros. A taxa de formação de oligômero é, entretanto, mais significativa.

[036] A presente invenção relaciona-se a um processo para a produção de etileno a partir de etanol.

[037] A Figura 1 representa uma modalidade de um esquema de processo de acordo com a presente invenção. Esta referida modalidade compreende etapas de processo opcionais e/ou preferidas de acordo com a presente invenção. As

referências em letras na Figura 1 correspondem àquelas utilizadas na presente descrição e reivindicações em anexo.

[038] A presente invenção está relacionada a um processo para a produção de etileno a partir de uma matéria-prima de etanol (A) caracterizado pelas seguintes etapas:

1. a matéria-prima de etanol (A) é reagido em um reator de fase de vapor onde o etanol é convertido em uma corrente de produto (B) compreendendo etileno, dietil éteres, água e etanol não convertido,

2. a referida corrente de produto (B) é resfriada,

3. a referida corrente de produto resfriada (B) é separada em uma unidade de separação para fornecer uma primeira corrente (C) compreendendo etileno e dietil éteres, e uma segunda corrente de produto (D) compreendendo água, dietil éteres e etanol não convertido,

4. a referida corrente de produto (D) é alimentada em uma unidade de desidratação onde a corrente de água (F) é separada da corrente de dietil éteres e etanol não convertido (E),

5. a referida corrente (E) é reciclada em um reator de desidratação da etapa 1,

6. a referida corrente de produto (C) é resfriada,

7. a referida corrente de produto resfriada (C) é alimentada em uma unidade de purificação onde a corrente de dietil éteres (G) é separada da corrente de etileno (H), e

8. opcionalmente, a corrente de etil éteres (G) é reciclada para a unidade de desidratação da etapa 4 ou diretamente para o reator de desidratação da etapa 1.

[039] De acordo com uma modalidade preferida, a

presente invenção fornece um processo para a conversão de hidrocarboneto em etileno, onde a alimentação de etanol (A) da etapa 1 acima vem da separação de uma matéria-prima de mistura de etanol e oxigenados de propanol.

[040] De acordo com outra modalidade preferida, a presente invenção fornece um processo para a conversão de hidrocarbonetos em etileno compreendendo as etapas de

a. converter hidrocarbonetos em um reator de gás de síntese em uma mistura de óxidos de carbono e hidrogênio,

b. converter a referida mistura de óxidos de carbono e hidrogênio da etapa (a) na presença de um catalisador particulado em um reator sob uma temperatura compreendida entre 200°C e 400°C e uma pressão de 5 a 20 MPa em uma matéria-prima compreendendo etanol,

c. utilizar pelo menos parte da referida matéria-prima compreendendo etanol como a alimentação de etanol (A) e prosseguindo de acordo com as etapas 1 a 8 descritas acima e de acordo com a presente invenção para produzir o referido etileno.

[041] Qualquer corrente de alimentação contendo hidrocarbonetos que possa ser convertida em uma matéria-prima compreendendo monóxido de carbono e hidrogênio, mais preferivelmente um gás de síntese (ou "singas"), é útil os processos da invenção.

[042] A matéria-prima de hidrocarboneto utilizada para a geração do gás de síntese é, preferivelmente, um material carbonáceo, por exemplo, biomassa, plástico, nafta, resíduos de refinaria, gás de caldeira, lixo urbano, carvão, coque e/ou gás natural; carvão e gás natural sendo os materiais carbonáceos preferidos e, mais

preferivelmente, a matéria-prima de hidrocarboneto sendo gás natural.

[043] Matérias-primas compreendendo monóxido de carbono e hidrogênio, por exemplo, gás de síntese, podem ser submetidos a purificação antes de serem alimentados em quaisquer zonas de reação. A purificação de gás de síntese pode ser executada por processos conhecidos na técnica. Ver, por exemplo, Weissermel, K. e Arpe H. J., "Industrial Organic Chemistry", Segunda Edição Revista e Ampliada, 1993, págs. 19-21.

[044] De acordo com a presente invenção, o método para a produção de olefinas a partir de álcoois se origina através da desidratação dos referidos álcoois. Estas reações de desidratação são distintas do processo de MTO anteriormente mencionado onde, embora nenhuma ligação de fragmentos de carbono seja exigida no processo de desidratação, é formada uma ligação dupla C-C durante a eliminação de água e como um resultado pode-se atingir uma alta seletividade. Em geral, as condições empregadas no processo de MTO são muito mais severas que aquelas empregadas na desidratação de álcool aqui descrita.

[045] Acredita-se que a desidratação de matéria-prima de acordo com a presente invenção ("Chem.Eng Comm.", 1990, vol. 95, págs. 27-39, C. L. Chang ,A. L. DeVera e D. J. Miller) origina-se por desidratação direta em olefinas e água;

Equação 1

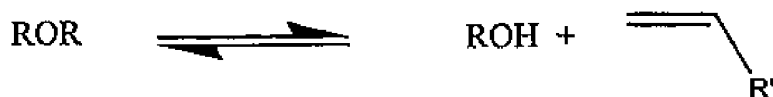


ou através de um intermediário de éter;

Equação 2



Equação 3



onde R é um grupo etil. R' é hidrogênio.

[046] A conversão direta do éter em dois moles de olefina e água também foi relatada ("Chem. Eng. Res and Design", 1984, Vol. 62, págs. 81-91).

[047] Todas as reações mostradas acima são tipicamente catalisadas por ácidos de Lewis e/ou Bronsted. A Equação 1 mostra a eliminação endotérmica direta de álcool em olefinas e água; competindo com a Equação 1 estão as Equações 2 e 2, isto é, a reação de eterificação exotérmica (Equação 2) e a eliminação endotérmica de éter(es) para produzir olefinas e álcool (Equação 3). Entretanto, a reação de desidratação de álcoois em olefinas é tida como, no geral, endotérmica.

[048] Conforme mencionado anteriormente, o processo de acordo com a presente invenção inicial, preferivelmente, com uma matéria-prima oxigenada compreendendo etanol e propanol, por exemplo, uma mistura de etanol e n-propanol e/ou isopropanol.

[049] A referida matéria-prima de oxigenado pode compreender misturas homogêneas e de ésteres destes álcoois, por exemplo, dietil éter, n-propil éter, etil n-propil éter, etil isopropil éter, n-propil isopropil éter e isopropil éter.

[050] A matéria-prima de oxigenados preferivelmente compreende como álcoois uma mistura de etanol e n-propanol

apenas.

[051] De acordo com a presente invenção, a razão molar entre etanol e n-propanol na matéria-prima de oxigenados a ser separada na alimentação de etanol (A) é preferivelmente maior que 1:2, mas inferior a 20:1 e é, mais preferivelmente, maior que 1:1 mas inferior a 10:1, mais preferivelmente superior a 2:1 mas inferior a 5:1.

[052] De acordo com a modalidade preferida da presente invenção, a matéria-prima de oxigenados e/ou matéria-prima (A) possui um conteúdo de isopropanol de menos de 5% em peso, preferivelmente menos de 1% em peso, mais preferivelmente menos de 0,1% em peso e, de maneira ideal, nenhum conteúdo de isopropanol.

[053] Uma característica marcante preferida de acordo com a presente invenção é que a matéria-prima de oxigenados e/ou matéria-prima (A) possua um conteúdo total de álcool C_{3+} (definida como álcoois possuindo um pelo menos 4 átomos de carbono, por exemplo, n-butanol, isobutanol, pentanol) de menos de 5% em peso, preferivelmente menos de 1% em peso, mais preferivelmente menos de 0,1% em peso e, de maneira ideal, nenhum conteúdo de álcoois C_{3+} . Pode-se utilizar destilação convencional de acordo com a presente invenção a fim de reduzir/eliminar o C_{3+} da matéria-prima (A) correspondente.

[054] Os requerentes inesperadamente descobriram que a presença de álcoois C_{3+} é prejudicial em relação ao processo de produção de olefinas da presente invenção, por exemplo, os requerentes acreditam que a mesma é responsável por um aumento na produção de alcano durante a produção de olefina.

[055] Outra modalidade de acordo com a presente invenção é onde a matéria-prima de oxigenados e/ou matéria-prima (A) possui um conteúdo de metanol de menos de 5% em peso, preferivelmente menos de 2% em peso, mais preferivelmente menos de 0,5% em peso e, de maneira ideal, nenhum conteúdo de metanol. Vantagens correspondentes podem advir da eliminação de metanol, isto é,

(i) Prevenção de formação de dimetil éter - DME é difícil de separar do propileno e etileno comparado a dimetil éter

(ii) Prevenção do processo químico de MTO

(iii) Prevenção da alquilação de olefinas, por exemplo, propileno em buteno

(iv) Prevenção da formação de metil etil éter (que é mais difícil de separar do etileno)

(v) Menos desperdício

(vi) Menor toxicidade

(vii) Menor pressão de vapor - mais fácil de transportar

(viii) Uma melhor razão C:O na matéria-prima para transporte, isto é, menor produção de água.

[056] Pode-se utilizar destilação convencional de acordo com a presente invenção a fim de reduzir/eliminar o metanol e álcoois C_{3+} da matéria-prima correspondente.

[057] Quando uma matéria-prima de etanol e propanol misturados é obtida na etapa (b) acima, é então preferivelmente executada uma separação da matéria-prima de etanol e propanol em uma matéria-prima de etanol (A) e uma matéria-prima de propanol (A2). A referida separação é preferivelmente executada em uma coluna de destilação

convencional.

[058] A separação é preferivelmente executada de forma que a matéria-prima de etanol resultante possa tolerar a presença de alguma quantidade de propanol. Desta forma, o conteúdo de propanol da matéria-prima (A) é preferivelmente de pelo menos 50 ppm, mais preferivelmente de pelo menos 0,1% em peso de propanol ou pelo menos 1% em peso de propanol. De acordo com a modalidade preferida da presente invenção, a matéria-prima (A) compreende menos de 10% em peso, mais preferivelmente menos de 2% em peso de propanol.

[059] As condições de reação preferidas da desidratação da fase de vapor de acordo com a etapa 1 da presente invenção são de tal maneira que ocorre conversão moderada em olefina no reator. A corrente de produto líquido após a remoção de olefina compreende, em sua maioria, álcoois, éteres e água. É preferível reciclar a maior porção dos álcoois e éteres ao reator de desidratação após a remoção do subproduto de água.

[060] Para a finalidade da presente invenção e reivindicações em anexo, uma conversão moderada da matéria-prima de etanol (A) em etileno significa que 10% a 80%, e mais preferivelmente de 20% a 60% do referido etanol introduzido no reator de desidratação é convertido com passada. Onde a "conversão" é definida como sendo a razão entre o número de moles de etileno produzido contra o número de moles de etanol (e fragmentos derivados de etanol em éteres) que são alimentados no(s) referido(s) reator(es) de desidratação de fase de vapor.

[061] De acordo com a presente invenção, para o reator de geração de etileno algum etanol e, opcionalmente,

quantidades limitadas de éteres derivados de propanol, como dietil éter, n-propil éter, etil n-propil éter, etil isopropil éter, n-propil isopropil éter e isopropil éter, são produzidos durante o estágio de desidratação. É preferido, de acordo com a presente invenção, prosseguir com um estágio de separação adicional; assim, preferivelmente pelo menos 80% em peso, mais preferivelmente pelo menos 90% em peso, mais preferivelmente pelo menos 99% em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos 99,9% em peso dos éteres são separados das olefinas. Pelo menos parte - preferivelmente a totalidade - dos éteres separados é então preferivelmente reciclada nos respectivos reatores de desidratação de fase de vapor.

[062] De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, pelo menos uma parte, preferivelmente o todo, do referido reciclo de éter é pré-misturado à alimentação fresca de etanol (corrente (A)) antes de entrar no reator de desidratação de fase de vapor da etapa 1.

[063] A formação de éteres me termodinamicamente favorável. Esta formação de éter facilita a separação de água do reciclo. Etanol, n-propanol e isopropanol são completamente ou significativamente miscíveis em água e prontamente formam azeótropos aquosos o que, assim, retarda a separação de água, um subproduto da reação, das correntes de reciclo. Entretanto, a formação de éteres, como dietil éter e di-n-propil éter (os quais possuem uma miscibilidade em água limitada e um azeótropo com conteúdo de muito baixo de água), permite a recuperação de água pelo uso de um decantador, mesmo na presença de álcoois não reagidos.

[064] De acordo com a presente invenção, água é permitida nas matérias-primas (A) de etanol e propanol a serem desidratadas, as referidas matérias-primas podem compreender até 50% em peso de água, mas preferivelmente a referida matéria-prima compreende menos de 25% em peso de água e, mais preferivelmente, a matéria-prima compreende menos de 20% em peso de água. Entretanto, devido a custos de processamento, como o tamanho do reator, calor de vaporização e capacidade de aquecimento de água, é preferível operar com matérias-primas contendo níveis mais baixos de água, por exemplo, menos de 10% em peso, preferivelmente menos de 5% em peso de água. Quando heteropoliácidos são utilizados como catalisadores, o nível de água em contato com o catalisador pode afetar a estabilidade e atividade do catalisador. Por exemplo, heteropoliácidos mostram uma estabilidade de catalisação diminuída em baixos níveis de água (< 1% em peso) e uma atividade diminuída em altos níveis de água (> 50% em peso). Àquele habilitado na técnica é aparente que o nível ideal de água depende da interação de um conjunto complexo de variáveis incluindo composição de alimentação de álcool, pressão, temperatura e natureza do heteropoliácido empregado. Isto posto, este processo possui uma boa capacidade de separar a água, e assim facilitar a utilização de bioetanol e outros bioalcoois. A operação a conversão média com remoção de água durante o reciclo possui a vantagem de permitir a convergência na direção das condições ideais de reação do processo. A presença de água na alimentação pode também aumentar a dificuldade da separação do álcool devido à presença de azeótropos aquosos

de álcool, que servem para estreitar a diferença de pontos de ebulição para a separação.

[065] De acordo com a modalidade mais preferida da presente invenção, o etanol e dietil éter juntos com a água representam pelo menos 90% em peso e preferivelmente pelo menos 99% em peso da matéria-prima (A) introduzida no reator de desidratação de fase de vapor.

[066] Fontes adicionais de etanol podem ser adicionadas tanto à coluna de separação de álcool quanto diretamente às alimentações de reator, por exemplo, bioetanol à corrente (A).

[067] O reator de fase de vapor utilizado para desidratar a matéria-prima de etanol (A) de acordo com a presente invenção é, preferivelmente, operado a uma temperatura compreendida entre 160°C e 270°C, preferivelmente entre 180°C e 270°C, mais preferivelmente entre 190°C e 260°C, e mais preferivelmente entre 200°C e 250°C.

[068] O reator de fase de vapor utilizado para desidratar a matéria-prima de etanol (A) de acordo com a presente invenção é preferivelmente operado a uma pressão acima de 0,1 MPa, mas inferior a 4,5 MPa, mais preferivelmente a uma pressão acima de 1,5 MPa mas inferior a 3,5 MPa e, mais preferivelmente, a uma pressão acima de 1,8 MPa mas inferior a 2,8 MPa.

[069] De acordo com a presente invenção as condições de operação são tais que o processo de desidratação é sempre operada em um estado de fase de vapor. É uma modalidade preferida que a pressão de operação do processo de desidratação seja sempre pelo menos 0,1 MPa,

preferivelmente 0,2 MPa, abaixo da pressão do ponto de condensação e/ou que a temperatura de operação do processo de desidratação esteja pelo menos 10°C acima da temperatura do ponto de condensação da alimentação que entra no reator de desidratação de fase de vapor (da mistura de alimentação de álcool e/ou da mistura resultante da adição do reciclo) e da composição de produto que está presente no reator de desidratação. Esta última dependerá de fatores como a composição de alimentação inicial e o grau de conversão no reator.

[070] Para as finalidades da presente invenção, a temperatura de ponto de condensação é definida como sendo uma temperatura limítrofe. Por exemplo, para uma dada mistura a uma dada pressão, se a temperatura do sistema for aumentada acima da temperatura do ponto de condensação a mistura existirá como um gás seco. Da mesma forma, abaixo da temperatura de ponto de condensação, a mistura existirá como um vapor contendo algum líquido. E, de forma similar, a "pressão de ponto de condensação" é definida como sendo a pressão limítrofe. Por exemplo, para uma dada mistura, a uma dada temperatura, se a pressão do sistema estiver abaixo da pressão do ponto de condensação, a mistura existirá como um gás seco; acima da pressão do ponto de condensação, a mistura existirá como um vapor contendo algum líquido.

[071] Os reatores são desenvolvidos para lidar com a formação de éter exotérmica e a desidratação endotérmica em olefinas. A temperatura de reação é preferivelmente mantida em uma pequena faixa de temperatura, uma vez que uma temperatura muito baixa reduz a taxa de produção de olefina

e pode levar a condensação de reagentes e uma temperatura muito alta pode fazer com que a olefina seja contaminada por níveis inaceitáveis de subprodutos como álcalis de mesmo número de carbonos. Preferivelmente, o perfil de temperatura do leito de catalisador é inferior a 30°C, mais preferivelmente inferior a 15°C e mais preferivelmente inferior a 10°C. Para um único reator adiabático de leito único, a reação endotérmica geral, se deixada atingir equilíbrio termodinâmico, poderia resultar em uma queda de temperatura teórica de 180°C. Obviamente o problema é o de gerenciamento de calor pelo projeto do reator. Projetos de reator adequados incluem aqueles capazes de lidar com fluxos de calor como reatores de leito fixo, leito fluidizado, multitubular e de múltiplos leitos fixos, com aquecedores entre os estágios. Opcionalmente, o gerenciamento de calor pode ser melhorado injetando-se uma alimentação de álcool fresco pré-aquecido em diversos pontos no leito do reator, em cujo ponto a reação de eterificação exotérmica pode neutralizar parcialmente a endotérmica geral. A alimentação pode também ser aquecida adicionalmente para acima da temperatura de reação, a fim de fornecer uma fonte de calor adicional. Uma porção da corrente de reciclo pode ser também adicionada em diversos pontos ao longo do reator com aquecimento adicional, pás é preferido adicionar a proporção principal desta corrente à extremidade frontal do reator.

[072] De acordo com outra modalidade da presente invenção, o processo de desidratação, descrito pela presente invenção, não é conduzido em uma coluna de destilação reativa. Onde uma "coluna de destilação reativa"

refere-se a uma coluna de destilação e reator combinados.

[073] De forma surpreendente, foi descoberto pelos requerentes que a utilização de uma alimentação de éter e álcool misturados em resulta em um rendimento e seletividade mais altos em olefinas. Esta descoberta surpreendente mostrou que operar o processo da presente invenção com um reciclo é vantajoso para a produtividade e seletividade do processo de produção de olefina. Adicionalmente, a opção de conduzir a eterificação separada na matéria-prima de álcool antes da desidratação é também uma modalidade desta invenção.

[074] Assim, de acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, a matéria-prima de etanol (A) compreende pelo menos 10% em peso, preferivelmente pelo menos 15% em peso, preferivelmente pelo menos 30% em peso e mais preferivelmente pelo menos 50% em peso de éteres, mas menos ou igual a 85% em peso de éteres. Os referidos éteres são preferivelmente éteres derivados de etanol, como dietil éter para a matéria-prima (A). Uma vez que propanol pode ser também tolerado na matéria-prima de etanol (A), os referidos éteres podem ser éteres derivados de propanol, como di-n-propil éter, n-propil isopropil éter, di-isopropil éter, n-propil etil éter e isopropil etil éter. Os referidos éteres podem ser produzidos durante o estágio de desidratação, durante o estágio de síntese de álcoois, durante um estágio adicional de eterificação separado ou simplesmente adicionados à(s) matéria(s)-prima(s).

[075] Uma característica marcante preferida de acordo com a presente invenção é que a matéria-prima (A) possui um conteúdo de éter C₁, por exemplo, metil etil éter, metil

propil éter) e éter derivado C₃₊ (definido como possuindo pelo menos uma cadeia de 4 átomos de carbono, por exemplo, n-butil etil éter, butil propil éter) de menos de 5% em peso, preferivelmente menos de 1% em peso, mais preferivelmente menos de 0,1% em peso e, idealmente, não contém éteres derivados C₁ e/ou C₃₊.

[076] De acordo com outra modalidade da presente invenção, descobriu-se que a presença de aldeídos na matéria-prima de oxigenados e/ou matéria-prima (A) é prejudicial ao ciclo de vida do catalisador. Desta forma, o conteúdo de aldeídos nas referidas matérias-primas é, preferivelmente, inferior a 1% em peso, mais preferivelmente inferior a 0,1% em peso. A fim de se atingir a ausência exigida de aldeídos, é preferível remover os referidos aldeídos das matérias-primas de álcoois a serem desidratados submetendo as referidas matérias-primas de álcoois a qualquer dos seguintes tratamentos: uma lavagem de dissulfeto: uma hidrogenação de borohidreto, uma hidrogenação de hidrogênio ou um tratamento de destilação. O tratamento de destilação pode ser combinado com um tratamento químico como tratamento de condensação de aldol de catalisação cáustica ou borohidreto para melhorar sua eficiência na remoção de aldeído. A reação de desidratação pode também produzir pequenas quantidades de aldeídos que podem ser, preferivelmente, removidos de forma similar por tratamento.

[077] De acordo com outra modalidade da presente invenção, a matéria-prima de oxigenados e/ou matéria-prima (A) e/ou correntes de reciclo devem, preferivelmente, ser substancialmente livres de bases voláteis e íons metálicos

que podem causar desativação do catalisador. Íons de metais de transição como metais de corrosão comuns, por exemplo, Cu, Fé e Ni, podem também catalisar reações de transferência de hidrogênio e levar à perda de qualidade das correntes de olefina devido ao aumento na produção de aldeído e alceno. Aminas voláteis podem ser convenientemente removidas por tratamentos como destilação e/ou uso de leitos de guarda (tipicamente leitos de resina de troca iônica ácida). Íons metálicos podem ser também convenientemente removidos pela utilização de leitos de guarda mas um projeto cuidadoso da(s) unidade(s) de alimentação e vaporização pode permitir proteção significativa.

[078] Olefinas como etilenos e propilenos utilizados na fabricação de polímero, por causa dos altos números de atividade e rotatividade do catalisador empregado para polimerização, são suscetíveis À presença de pequenas quantidades de impurezas; estas podem ser removidas através de tratamentos bem conhecidos para olefina. Alternativamente, algumas destas impurezas, como compostos de enxofre que podem estar presentes no bioetanol pode ser removidos por pré-tratamento da matéria-prima.

[079] De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção os álcoois presentes na matéria-prima de oxigenados são transportados de um local remoto antes de serem separados e desidratados em olefina através do processo acima. Para o propósito desta invenção e das reivindicações em anexo, o termo "local remoto" refere-se a um local que está a mais de 100 quilômetros das unidades de desidratação de álcool.

[080] De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, o catalisador utilizado para a desidratação da matéria-prima de etanol (A) é/são catalisador(es) heterogêneo(s). Isto inclui, mas não se limita a, heteropoliácidos, suporte sulfonado (por exemplo, Nafion e resinas de troca iônica, zircônia sulfonada, zircônia sulfonada Pt), Nióbia, ácido fosfórico em suportes silicatos (sílica, terra diatomácea, argilas), zeólitos, zeólitos modificados com metais, mordenitas e misturas destes; preferivelmente heteropoliácidos e resinas de troca iônica; mais preferivelmente heteropoliácidos; e mais preferivelmente ácido 12-tungstosilícico, ácido 12-tungstofosfórico, ácido 18-tungstofosfórico e ácido 18-tungstosilícico e sais parciais destes.

[081] O termo "heteropoliácido", conforme aqui utilizado e através de toda a descrição da presente invenção, pretende incluir, entre outras coisas, álcali, álcali terroso, amônio, ácidos livres, sais de cátion volumoso e/ou sais metálicos (onde os sais podem ser sais completos ou parciais) de heteropoliácidos. Portanto, os heteropoliácidos utilizados na presente invenção são ânions complexos, de alto peso molecular compreendendo átomos metálicos polivalentes ligados a oxigênio. Tipicamente, cada ânion compreende de 12 a 18 átomos metálicos polivalentes ligados a oxigênio. Os átomos metálicos polivalentes, conhecidos como átomos periféricos, cercam um ou mais átomos centrais de forma simétrica. Os átomos periféricos podem ser um ou mais entre molibdênio, tungstênio, vanádio, nióbio, tântalo, ou qualquer outro metal polivalente. Os átomos centrais são, preferivelmente,

silício ou fósforo, mas podem compreender, alternativamente, qualquer um de uma ampla variedade de átomos dos Grupos I a VIII na Tabela Periódica de elementos. Estes também incluem cobre, berílio, zinco, cobalto, níquel, boro, alumínio, gálio, ferro, cério, arsênico, antimônio, bismuto, cromo, ródio, silício, germânio, estanho, titânio, zircônio, vanádio, enxofre, telúrio, manganês, níquel, platina, tório, háfnio, cério, arsênico, vanádio, íons antimônio, telúrio e iodo. Heteropoliácidos adequados incluem heteropoliácidos de Keggin, Wells-Dawson e Anderson-Evans-Petloff. Exemplos específicos de heteropoliácidos adequados são como segue:

ácido 18-tungstofosfórico - $H_6[P_2W_{18}O_{62}].xH_2O$

ácido 12-tungstofosfórico - $H_3[PW_{12}O_{40}].xH_2O$

ácido 12-molibdofosfórico - $H_3[PMo_{12}O_{40}].xH_2O$

ácido 12-tungstosilícico - $H_4[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$

ácido 12-molibdosilícico - $H_4[SiMo_{12}O_{40}].xH_2O$

Hidrogeno tungstosilicato de cério - $Cs_3H[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$
e o ácido livre ou sais parciais dos seguintes heteropoliácidos:

tungstofosfato monopotássio - $KH_5[P_2W_{18}O_{62}].xH_2O$

ácido 12-tungstosilícico monossódico -
 $NaK_3[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$

Tungstofosfato de potássio - $K_6[P_2W_{18}O_{62}].xH_2O$

Molibdofosfato de sódio - $Na_3[PMo_{12}O_{40}].xH_2O$

Molibdofosfato de amônio - $(NH_4)_6[P_2Mo_{18}O_{62}].xH_2O$

Fosfato molibdodivanado potássio - $K_5[PMoV_2O_{40}].xH_2O$

[082] Adicionalmente, misturas de diferentes heteropoliácidos e sais podem ser empregadas. Os heteropoliácidos preferidos para utilização no processo

descrito pela presente invenção são qualquer entre um ou mais heteropoliácidos que sejam baseados nas estruturas de Keggin ou Wells-Dawson; mais preferivelmente o heteropoliácido escolhido para utilização no processo descrito pela presente invenção é qualquer um ou mais entre os que seguem: ácido silicotungstico, ácido fosfotungstico, ácido silicomolíbico e ácido fosfomolíbico; e mais preferivelmente o heteropoliácido escolhido para utilização no processo descrito pela presente invenção é qualquer um ou mais ácidos silicotungsticos.

[083] Os heteropoliácidos empregados de acordo com a presente invenção podem possuir pesos moleculares de mais de 700 e menos de 8.500, preferivelmente mais de 2.800 e menos de 6.000. Tais heteropoliácidos também incluem complexos diméricos.

[084] O catalisador suportado pode ser convenientemente preparado dissolvendo-se o heteropoliácido escolhido em um solvente adequado, onde solventes adequados incluem solventes polares como água, éteres, álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos, água destilada e/ou etanol sendo os solventes mais preferidos. A solução ácida resultante possui uma concentração de heteropoliácidos que está, preferivelmente, compreendida entre 10% e 80% em peso, mais preferivelmente 20% a 70% em peso e mais preferivelmente 30% a 60% em peso. Esta referida solução é então adicionada ao suporte escolhido (ou alternativamente o suporte é imerso na solução). O volume real de solução ácida adicionada ao suporte não é restrito, e desta forma deve ser bastante para atingir umidade incipiente ou impregnação de umidade, onde a impregnação de umidade (isto

é, preparação utilizando-se um volume de solução ácida em excesso em relação ao volume de poro do suporte) é o método preferido para as finalidades da presente invenção.

[085] Este heteropoliácido suportado resultante pode ser modificado, e vários sais de heteropoliácidos podem então ser formados na solução aquosa seja antes ou durante a impregnação da solução ácida no suporte, submetendo-se o heteropoliácido suportado a um contato prolongado com uma solução de um sal metálico adequado ou pela adição de ácido fosfórico e/ou ácidos minerais.

[086] Quando utilizando um sal metálico solúvel para modificar o suporte, o sal é absorvido na concentração desejada com a solução de heteropoliácido. O suporte é então deixado para encharcar na referida solução ácida por uma duração adequada (por exemplo, umas poucas horas), com agitação periódica, e após este tempo o mesmo é filtrado, utilizando-se meios adequados, a fim de remover qualquer ácido em excesso.

[087] Quando o sal é insolúvel, é preferido impregnar o catalisador com a HPA e então triturá-lo com o precursor do sal. Este método pode melhorar a dispersão do sal de HPA. Outras técnicas, como impregnação a vácuo, podem ser igualmente empregadas.

[088] O suporte impregnado pode então ser lavado e seco. Isto pode ser conseguido utilizando-se qualquer técnica de separação convencional, incluindo, por exemplo, decantação e/ou filtração. Uma vez recuperado, o suporte impregnado pode ser seco, preferivelmente colocando-se o suporte em um forno a temperatura elevada. Alternativamente, ou adicionalmente, um dessecador pode ser

empregado. Em uma escala comercial, este estágio de secagem é freqüentemente alcançado por uma limpeza com gás quente inerte, como nitrogênio

[089] A quantidade de heteropoliácido impregnada no suporte resultante está, adequadamente, na faixa de 10% em peso a 80% em peso e, preferivelmente, 20% em peso a 50% em peso com base no peso total do heteropoliácido e suporte.

[090] O peso do catalisador na secagem e o peso do suporte utilizado podem ser utilizados para se obter o peso do ácido no suporte deduzindo-se o último do anterior, fornecendo a carga de catalisador como "g de heteropoliácido/kg de catalisador". A carga do catalisador em "g de heteropoliácido/litro de suporte" pode ser também calculada utilizando-se a densidade aparente medida ou conhecida do suporte. A carga catalítica de heteropoliácido preferida é de 150 g a 600 g HPA/kg de Catalisador.

[091] Deve ser observado que os estados de oxidação polivalente e estados de hidratação dos heteropoliácidos declarados anteriormente e conforme representados nas fórmulas típicas de alguns compostos específicos aplicam-se apenas ao ácido fresco antes de sua impregnação no suporte, e especialmente antes de ser submetido às condições do processo de desidratação. O grau de hidratação do heteropoliácido pode afetar a acidez do catalisador suportado e, conseqüentemente, sua atividade e seletividade. Assim, qualquer ou ambas as ações entre impregnação e processo de desidratação pode mudar a hidratação e estado de oxidação dos metais nos heteropoliácidos, isto é, as espécies catalíticas reais utilizadas, sob as condições de processo dadas, podem não

produzir o estado de hidratação/ oxidação dos metais nos heteropoliácidos utilizados para impregnar o suporte. Naturalmente embora seja esperado que tais estados de hidratação e oxidação possam ser diferentes nos catalisadores utilizados, após a reação.

[092] Suportes de catalisadores adequados podem estar em forma de pó ou podem ser grânulos, pelotas, esferas ou extrusados e incluem, mas não estão limitados a, Mordenitas, por exemplo, montmorilonita, argilas, bentonita, terra diatomácea, titânia, carvão ativado, alumina, sílica-alumina, co-géis de sílica-alumina, co-géis de sílica-zircônia, alumina revestida por carvão, zeólitos, óxido de zinco, óxidos pirolizados em chama. Suportes podem ser óxidos, óxidos neutros ou fracamente básicos misturados. Suportes de sílica são preferidos, tal como suportes de sílica gel e suportes produzidos por hidrólise de SiCl_4 em chama. Suportes preferidos são substancialmente livres de metais ou elementos estranhos que possam afetar de forma adversa a atividade catalítica do sistema. Assim, suportes de sílica adequados são pelo menos 99% p/p puros. Quantidades de impureza a menos de 1% p/p, preferivelmente menos de 0,60% p/p e mais preferivelmente menos de 0,30% p/p. O volume de poro do suporte é preferivelmente superior a 0,50 mL/g, preferivelmente superior a 0,80 mL/g. O raio médio de poro (antes do uso) do suporte é de 10 a 500 Å, preferivelmente de 30 a 175 Å, mais preferivelmente de 50 a 150 Å e mais preferivelmente de 60 a 120 Å. A área de superfície BET está preferivelmente entre 50 e 600 m^2/g e mais preferivelmente entre 150 e 400 m^2/g . O suporte preferido possui uma resistência a compressão de partícula

única de pelo menos 9,81 N, adequadamente pelo menos 19,61 N, preferivelmente pelo menos 58,84 N e mais preferivelmente pelo menos 88,26 N. A densidade aparente do suporte é de pelo menos 380 g/L, preferivelmente pelo menos 395 g/L.

[093] A resistência a compressão de partícula única foi determinada utilizando-se um medidor de força Mecmesin, que mede a força mínima necessária para comprimir uma partícula entre duas placas paralelas. A resistência a compressão é baseada na média daquele determinada para um conjunto de 50 partículas de catalisador.

[094] A área de superfície BET, volume de poro, distribuição de tamanho de poro e raio médio de poro foram determinados a partir de curvas isotérmicas de adsorção de nitrogênio determinadas a $-196,15^{\circ}\text{C}$ utilizando-se um analisador de adsorção volumétrico estático Micromeritics TRISTAR 3000. O procedimento utilizado foi uma aplicação dos métodos "British Standard" BS4359: Parte 1: 1984, "Recommendations for gas adsorption (BET) methods" e BS7591: Parte 2: 1992, "Porosity and pore size distribution of materials" - Método de avaliação por adsorção de gás. Os dados resultantes foram reduzidos utilizando-se o método BET (sobre a faixa de pressão de 0,05 a 0,20 P/Po) e o método Barrett, Joyner & Halenda (BJH) (para diâmetros de poro de 20 a 1.000 Å) para produzir a área de superfície e distribuição de tamanho de poro, respectivamente.

[095] Referências adequadas para os métodos de redução de dados acima são Brunauer, S., Emrnett, P. H., & Teller, E., "J. Amer. Chem. Soc." 60, 309, (1938) e Barrett, E. P., Joyner, L.G. & Halenda P. P., "J. Am Chem. Soc.", 1951, 73,

373-380.

[096] Amostras dos suportes foram queimadas por 16 horas a 120°C sob um vácuo de 0,67 Pa antes da análise.

[097] Suportes de sílica adequados incluem, mas não estão limitados a, GraceDavison G57, GraceDavison 1252, Grace Davison 1254, Fuji Silysia CariAct Q15, Fuji Silysia CariAct Q10, Aerolyst 3045 e Aerolyst 3043. O diâmetro médio das partículas do suporte é de 2 a 10 mm, preferivelmente 3 a 6 mm. Entretanto, estas partículas podem ser comprimidas e peneiradas em tamanhos menores de, por exemplo, 0,5 a 2 mm, se desejado.

[098] Uma modalidade adicional da referida invenção é onde o suporte de catalisador escolhido é primeiramente tratado com um agente de fluorinação; os requerentes acreditam que completando esta referida modalidade o catalisador se tornará mais inerte e/ou ácido, melhorando assim a seletividade e/ou eficiência do catalisador durante o processo de desidratação mencionado acima.

[099] A Figura 1 representa uma modalidade de um esquema de processo de acordo com a presente invenção. Esta referida modalidade compreende etapas de processo opcionais e/ou preferidas de acordo com a presente invenção.

[0100] As letras utilizadas para descrever as respectivas matérias-primas/correntes de produto correspondem às definições dadas no texto acima e reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de etileno a partir de uma matéria-prima de etanol (A), caracterizado pelas seguintes etapas:

1. a matéria-prima de etanol (A) é reagida em um reator de fase de vapor, onde o etanol é convertido a uma temperatura compreendida entre 160°C e 270°C e a uma pressão acima de 0,1 MPa, mas inferior a 4,5 MPa, em uma corrente de produto (B) compreendendo etileno, dietil éteres, água e etanol não convertido,

2. a referida corrente de produto (B) é resfriada,

3. a referida corrente de produto resfriada (B) é separada em uma unidade de separação para fornecer uma primeira corrente (C) compreendendo etileno e dietil éteres, e uma segunda corrente de produto (D) compreendendo água, dietil éteres e etanol não convertido,

4. a referida corrente de produto (D) é alimentada em uma unidade de desidratação onde a corrente de água (F) é separada da corrente de dietil éteres e de etanol não convertido (E),

5. a referida corrente (E) é reciclada em um reator de desidratação da etapa (1),

6. a referida corrente de produto (C) é resfriada, e

7. a referida corrente de produto resfriada (C) é alimentada em uma unidade de purificação onde a corrente de dietil éteres (G) é separada da corrente de etileno(H).

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente de etil éteres

(G) é reciclada para a unidade de desidratação da etapa 4 ou diretamente para o reator de desidratação da etapa 1.

3. Processo para a conversão de hidrocarboneto em etileno, caracterizado por compreender as etapas de:

a) converter em um reator de gás de síntese hidrocarbonetos em uma mistura de óxidos de carbono e hidrogênio,

b) converter a referida mistura de óxidos de carbono e hidrogênio da etapa (a) na presença de um catalisador particulado em um reator sob uma temperatura compreendida entre 200°C e 400°C e uma pressão de 5 a 20 MPa em uma matéria-prima de oxigenados compreendendo etanol, e

c) utilizar pelo menos parte da referida matéria-prima compreendendo etanol como a alimentação de etanol (A) e procedendo de acordo com o processo como definido na reivindicação 1 ou 2, para produzir o referido etileno.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de oxigenados e/ou a matéria-prima (A) possui um conteúdo de isopropanol de menos de 5% em peso, preferivelmente menos de 1% em peso, mais preferivelmente menos de 0,1% em peso e, de maneira ideal, nenhum conteúdo de isopropanol.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de oxigenados e/ou matéria-prima (A) possui um conteúdo de álcoois C_{3+} de menos de 5% em peso, preferivelmente menos de 1% em peso, mais preferivelmente menos de 0,1% em peso e, de maneira ideal, nenhum conteúdo de álcoois C_{3+} .

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de oxigenados e/ou a matéria-prima (A) possui um conteúdo de metanol de menos de 5% em peso, preferivelmente menos de 2% em peso, mais preferivelmente menos de 0,5% em peso e, de maneira ideal, nenhum conteúdo de metanol.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o etanol, o dietil éter e a água representam pelo menos 90% em peso, preferivelmente pelo menos 99% em peso da alimentação de etanol (A) introduzida no reator de desidratação de fase de vapor.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a alimentação de etanol (A) compreende pelo menos 10% em peso, preferivelmente pelo menos 15% em peso, preferivelmente pelo menos 30% em peso e mais preferivelmente pelo menos 50% em peso de éteres, mas menos que ou igual a 85% em peso de éteres, os referidos éteres sendo dietil éter e, opcionalmente, di-n-propil éter, e/ou n-propil isopropil éter e/ou di-isopropil éter.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a alimentação de etanol (A) compreende menos de 5% em peso, preferivelmente menos de 1% em peso, mais preferivelmente menos de 0,1% em peso de éteres C_1 e/ou éteres derivados C_{3+} e, de forma ideal, nenhum conteúdo de éteres derivados C_1 e/ou C_{3+} .

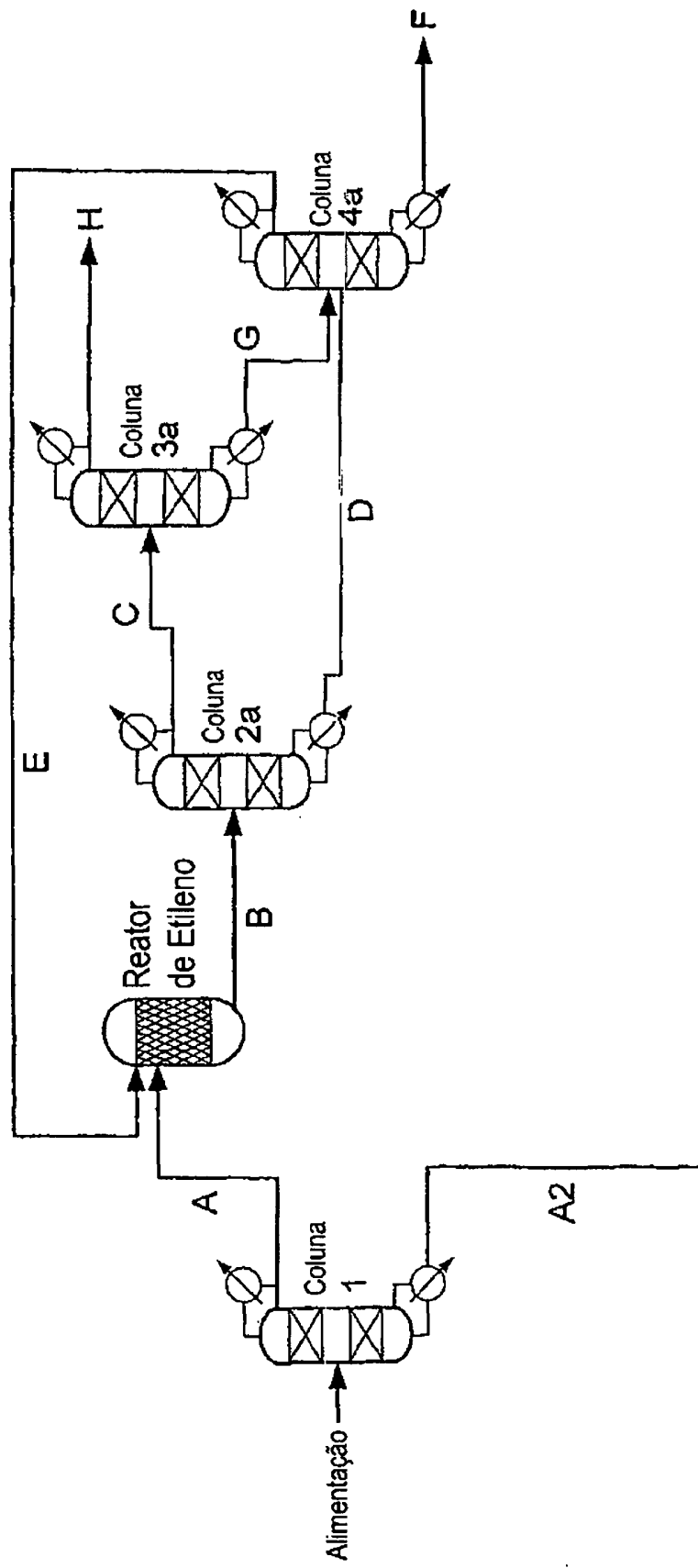


Figura 1

**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ETILENO E PROCESSO PARA A
CONVERSÃO DE HIDROCARBONETO EM ETILENO**

A presente invenção relaciona-se a um processo para a produção de etileno a partir de uma matéria-prima compreendendo etanol.