



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

(21) **PI0612769-0 A2**

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



* B R P I 0 6 1 2 7 6 9 A 2 *

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

(54) Título: **DESIDROGENAÇÃO DE ALCOÓIS MISTOS**

(30) Prioridade Unionista: 06/07/2005 EP 05254237.0

(73) Titular(es): BP CHEMICALS LIMITED

(72) Inventor(es): Benjamin Patrick Gracey

(74) Procurador(es): ORLANDO DE SOUZA

(86) Pedido Internacional: PCT GB2006002430 de 29/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/003910 de 11/01/2007

(57) Resumo: DESIDROGENAÇÃO DE ALCOÓIS MISTOS. A presente invenção relaciona-se a um processo para a produção de alceno(s) de uma matéria-prima que compreende pelo menos etanol e/ou propanol (s).

DESIDROGENAÇÃO DE ALCOÓIS MISTOS

A invenção presente relaciona-se a um processo para a produção de alceno(s) a partir de matéria-prima que compreende pelo menos um álcool parafínico alifático monohídrico.

Olefina(s) tem sido tradicionalmente produzida por vapor ou craqueamento catalítico de hidrocarbonetos. Entretanto, inevitavelmente como as fontes de petróleo estão diminuindo o preço do petróleo está aumentando; o que faz a produção de olefina(s) leve um processo caro. Assim há uma necessidade sempre crescente para vias sem-petróleo para produzir C2 e C2+olefina(s) de, essencialmente etileno e propileno. Tais olefina(s) são úteis materiais de partida para numerosos produtos químicos incluindo produtos poliméricos tal como polietileno.

Em anos recentes a busca para materiais alternativos para a produção de C2+olefina(s) conduziu ao uso dos alcoóis tais como metanol, o etanol e alcoóis maiores. Os alcoóis podem ser produzidos por fermentação de, por exemplo, açúcares e/ou materiais celulósicos.

Alternativamente, os alcoóis podem ser produzidos de gás de síntese. O gás de síntese refere-se a uma combinação de óxidos de hidrogênio e de carbono produzidos em uma usina de gás de síntese de uma fonte de carbono tais como gás natural, líquidos de petróleo, biomassa e materiais carbonáceos incluindo o carvão, plásticos reciclados, resíduos municipais, ou qualquer material orgânico. Assim, o álcool e derivados de álcool podem fornecer vias não baseadas em petróleo para a produção de olefina(s) e de outros hidrocarbonetos relacionados.

Geralmente, a produção de oxigenados, primeiramente o metanol, ocorre através de três etapas de processo. As três etapas do processo são: preparação de gás de síntese, síntese de metanol, e purificação de metanol. Na etapa de
5 preparação de gás de síntese, um estágio adicional pode ser empregado onde a matéria-prima é tratada, por exemplo a matéria-prima é purificada para remover o enxofre e os outros venenos catalisadores potenciais antes de ser convertido no gás de síntese. Este tratamento pode também
10 ser conduzido após a preparação de syngas (gás de síntese); por exemplo, quando o carvão ou a biomassa forem empregados.

Os processos para produzir misturas de óxido(s) de carbono e de hidrogênio (gás de síntese) são bem
15 conhecidos. Cada um tem suas vantagens e desvantagens e a escolha de uso de um processo de reformação particular é ditada por considerações econômicas e de corrente de alimentação disponíveis, bem como pela razão molar desejada de H₂:CO na matéria-prima resultando de uma reação de
20 reformação. O gás de síntese pode ser preparado usando quaisquer dos processos conhecidos na técnica incluindo oxidação parcial de hidrocarbonetos, reformação de vapor, reformação de gás aquecido, reformação de microcanal (como descrito em, por exemplo, US 6.284.217 que é incorporado
25 aqui por referência), reformação de plasma, reformação autotérmica e qualquer combinação das mesmas. Uma discussão destas tecnologias de produção de gás de síntese é fornecida na "Hydrocarbon Processing" V78, N.4, 87-90, 92-93 (abril 1999) e "Petrole et Techniques", N. 415, 86-93
30 (Julho-Agosto 1998). Considera-se também que o gás de

síntese pode ser obtido pela oxidação parcial catalítica de hidrocarbonetos em um reator microestruturado como exemplificado em "IMRET 3: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology", editor W Ehrfeld, Springer Verlag, 1999, paginas 187-196. Alternativamente, o gás de síntese pode ser obtido pela oxidação parcial catalítica de tempo de contato curto de matérias-primas de hidrocarbonáceos como descrito na EP 0303438. Preferivelmente, o gás de síntese é obtido através de um processo de "Compact Reformer" como descrito em "Hydrocarbon Engineering", 2000, 5, (5), 67-69; "Hydrocarbon Processing", 79/9, 34 (Setembro 2000); "Today's Refinery", 15/8, 9 (Agosto 2000); WO 99/02254; e WO 200023689.

Tipicamente, para a produção de syngas comercial a pressão em que o gás de síntese é produzido varia de aproximadamente 2 a 7,5 MPa e a temperatura em que o gás de síntese sai do reformador varia de aproximadamente 700°C. a 1100°C. O gás de síntese contém uma razão molar de hidrogênio a óxido de carbono que é dependente da matéria-prima de syngas - variando de 0.8 a 3.

A preparação de gás de síntese, também conhecida como reformação, pode ocorrer em uma única etapa em que toda a energia consumindo as reações de reformação é alcançada em um único reformador de vapor tubular. O reformador de uma única etapa resulta em uma produção de hidrogênio em excesso. Em uma modalidade alternativa preferida, a preparação de gás de síntese pode ocorrer em um processo de reformação de duas etapas em que a reformação primária em um reformador de vapor tubular é combinada com uma etapa de

reformação secundária iniciada por oxigênio que produz um gás de síntese com uma deficiência em hidrogênio. Com esta combinação é possível ajustar a composição do gás de síntese para obter a composição mais adequada para a síntese de metanol. Como uma alternativa, a reformação autotérmica - em que um reformador autônomo, iniciado por oxigênio produz o gás de síntese possuindo uma deficiência de hidrogênio seguida pela remoção a jusante de dióxido de carbono para restaurar a razão desejada de hidrogênio ao óxido de carbono - resulta em um esquema de processo simplificado com custo de capital inferior. O projeto do queimador é uma parte importante da etapa de iniciação por oxigênio. O queimador mistura o hidrocarboneto e o oxigênio e pela combustão na chama, o calor é fornecido para a conversão dos hidrocarbonetos.

A reação a partir do gás de síntese a oxigenados tais como o metanol é uma reação limitada de equilíbrio exotérmico que é favorecida por temperaturas baixas. Requer-se também altas pressões sobre um catalisador heterogêneo já que as reações que produzem metanol exibem uma diminuição no volume. Como divulgado na Pat. US. no. 3.326.956, a síntese de metanol a baixa pressão é baseada em um catalisador de óxido-alumina de óxido-zinco de cobre que tipicamente funciona em uma pressão nominal de 5-10 MPa e as 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 a base de ZnO para a produção de metanol e de dimetil éter são preferidas. O catalisador de síntese de metanol a base de cobre, baixa pressão está comercialmente

disponível dos fornecedores tais como BASF, ICI Ltd. do Reino Unido, e Haldor-Topsoe. Os rendimentos de metanol dos catalisadores a base de cobre são geralmente acima de 99.5% do CO+CO₂ presente convertido. A água é um subproduto da conversão de gás de síntese a oxigenados. Um papel intitulado, "Selection of Technology for Large Methanol Plants" por Helge Holm-Larsen, apresentado na World Methanol Conference 1994, Nov. 30-Dez. 1, 1994, em Genebra, Suíça, e incorporado aqui por referência, revê os desenvolvimentos na produção de metanol e mostra como uma redução adicional nos custos de produção de metanol resultará na construção de usinas muito grandes com capacidades que se aproximam de 10.000 toneladas métricas por dia.

Pat. US no. 4.543.435 divulga um processo para converter um matéria-prima de oxigenado compreendendo metanol, éter dimetil ou similares em um reator de conversão de oxigenado em hidrocarbonetos líquidos que compreendem olefina(s) C₂-C₄ e C₅+hidrocarbonetos. As olefina(s) C₂-C₄ são comprimidas para recuperar um gás rico em etileno. O gás rico em etileno é reciclado ao reator de conversão de oxigenado. A Pat. US no. 4.076.761 divulga um processo para converter oxigenados à gasolina com o retorno de um produto gasoso rico em hidrogênio a uma usina de gás de síntese ou à zona de reação de conversão de oxigenado. A Pat. US no. 5.177.114 divulga um processo para a conversão de gás natural a hidrocarbonetos líquidos da classe da gasolina e/ou olefina(s) pela conversão do gás natural a um gás de síntese, e convertendo o gás de síntese ao metanol bruto e/ou a éter dimetil e adicionalmente converter o

metanol bruto/éter dimetil à gasolina e a olefina(s). O Pedido de Patente Internacional no. 93/13013 a Kvisle et al. relaciona-se a um método aperfeiçoado para produzir um catalisador de silício-alumínio-fosfato que seja mais estável a desativação por coqueificação. A patente divulga que após um período de tempo, todos catalisadores usados para converter metanol a olefina(s) (MTO) perdem a habilidade ativa de converter o metanol a hidrocarbonetos primeiramente devido à estrutura de cristal microporoso estar em coque; isto é, enchido com compostos carbonáceos de volatilidade baixa que obstruem a estrutura do poro. Os compostos carbonáceos podem ser removidos por métodos convencionais tais como combustão em ar.

A publicação EPO n° 0 407 038A1 descreve um método para produzir os dialquil éteres compreendendo a alimentação de uma corrente que contém um alquil álcool a um reator de coluna de destilação em uma zona de alimentação, contatando a corrente com uma estrutura de destilação catalítica ácida sólida de leito fixo para formar o dialquil éter correspondente e água, e fracionar simultaneamente o produto de éter a partir de água e de materiais não reagidos.

A Pat.US No. 5.817.906 descreve um processo para produzir olefina(s) leve a partir de uma matéria-prima oxigenada bruta que compreende o álcool e água. O processo emprega dois estágios de reação. Primeiramente, o álcool é convertido usando a reação com destilação a um éter. O éter é então subseqüentemente passado a uma zona de conversão de oxigenado que contém um catalisador de metal de alumíniosilicato para produzir uma corrente de olefina

leve.

Há uma química bem conhecida que pode ser empregada para produzir olefina(s) de álcool(s), isto é o chamado Metanol a olefina(s)-processo-MTO.

5 Este método -processo MTO- pode ser descrito como acoplamento desidratativo de metanol a olefina(s). Este mecanismo é pensado para prosseguir através de um acoplamento de fragmentos de C1 gerados pela desidratação catalisada de ácido de metanol, possivelmente através de um
10 intermediário de metoloxônio. Porém a desvantagem principal do referido processo MTO é que uma faixa de olefina(s) é co-produzida junto com subprodutos aromáticos e de alcano, que por sua vez torna muito difícil e caro recuperar a olefina(s) desejada.

15 Os filtros moleculares tais como zeólito cristalino microporoso e catalisadores não-zeolíticos, particularmente silícioalumíniofosfatos (SAPO), são conhecidos para promover a conversão de oxigenados pelo metanol a química (MTO) de olefina a misturas de hidrocarboneto. As numerosas
20 patentes descrevem este processo para vários tipos destes catalisadores: Pat.US No. 3.928.483, 4.025.575, 4.252.479 (Chang et al.); 4.496.786 (Santilli et al.); 4.547.616 (Avidan et al.); 4.677.243 (Kaiser); 4.843.183 (Inui); 4.499.314 (Seddon et al.); 4.447.669 (Harmon et al.);
25 5.095.163 (Barger); 5.191.141 (Barger); 5.126.308 (Barger); 4.973.792 (Lewis); e 4.861.938 (Lewis).

Esta reação tem uma energia de ativação elevada, possivelmente na etapa de ativação do metanol ou do dimetiléter então, a fim de conseguir conversão elevada
30 freqüentemente há uma necessidade para as altas

temperaturas, por exemplo, 450°C, para direcionar as reações para frente. Convencionalmente, vários meios tais como uma reciclagem de catalisador aquecida, e os sistemas de aquecimento térmico descendente foram implementados em tais sistemas a fim de obter estas condições de temperatura alta. Entretanto, infelizmente operar nestas altas temperaturas leva a problemas maiores tais como desativação de catalisador, coqueificação e formação de subproduto. A fim de evitar estes problemas as reações podem ser realizadas em temperaturas mais baixas, mas isto necessita de uma reciclagem cara de intermediários e reagentes.

Uma outra desvantagem principal associada com este método é que os subprodutos aromáticos e de alcano são co-produzidos junto com a olefina(s) e são ambos difíceis e caros de separar dos produtos desejados, por exemplo, separar o etileno e o etano é um processo caro.

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

A solução é fornecida pela presente invenção que se relaciona especificamente a um novo processo de não-MTO e que procede através da desidratação de álcool(s) C₂+ em olefinas.

A presente invenção relaciona-se a um processo para a produção de alceno(s) de uma matéria-prima que compreende pelo menos um álcool(s) parafínico alifático monohídrico que tem de 2 a 3 átomos de carbono em que o álcool(s) parafínico alifático monohídrico que contém 2 a 3 átomos de carbono é desidratado no alceno(s) correspondente com o

mesmo número de carbonos, caracterizada pelo fato que o álcool(s) presente na matéria-prima consiste de etanol e propanol(s), preferivelmente etanol e n-propanol e/ou isopropanol, e mais preferivelmente etanol e n-propanol. Isto
5 é, a matéria-prima não compreende alcoóis de C₃+, por exemplo, butanóis ou alcoóis de número de carbono mais elevado.

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

a. converter em um hidrocarboneto de reator de syngas em uma mistura de óxido(s) de carbono e hidrogênio,

b. converter a mistura de óxido(s) de carbono e hidrogênio da etapa a na presença de um catalisador
15 particulado em um reator sob uma temperatura compreendida entre 200 e 400°C e uma pressão de 5 a 20 MPa em uma matéria-prima compreendendo pelo menos um álcool parafínico alifático monohídrico que têm alcoóis de 2 a 3 átomos de carbono,

20 c. tratar a matéria-prima da etapa b a fim de remover os alcoóis de C₃+ e/ou o metanol do mesmo, e

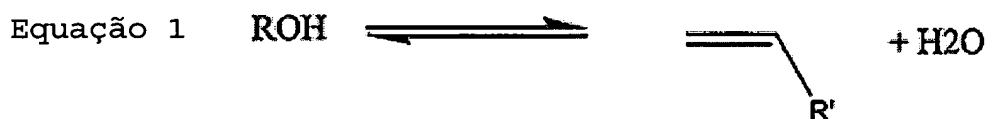
d. desidratar a matéria-prima tratada da etapa c no alceno(s) correspondente com o mesmo número de carbonos.

De acordo com uma modalidade preferida da presente
25 invenção, a etapa de desidratação é realizada em um reator de fase de vapor ou de fase de líquido, por exemplo, batelada, fluxo, reatores de batelada semi-contínuos, na coluna de destilação reativa em pressão e temperatura elevadas para produzir o alceno(s) correspondente com o
30 mesmo número de carbono e, opcionalmente éter(s).

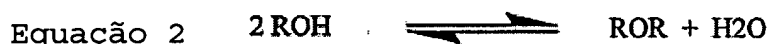
De acordo com uma modalidade da presente invenção a pressão em que a etapa de desidratação é realizada é maior que 0,5 MPa mas menor que 4,0 MPa e preferivelmente maior que 1,8 MPa mas menor que 2,7 MPa. A temperatura empregada durante esta etapa de desidratação é controlada pelo ponto de ebulição dos componentes especificados na pressão dada, e é preferivelmente menor que 300°C e mais preferivelmente menor que 250°C. As temperaturas e pressões fora dos limites indicados não são excluídas, porém não caem sob as modalidades preferidas da presente invenção.

De acordo com a presente invenção o método para a produção de alceno(s) de álcool(s) procede através da desidratação de alcoóis de C2 e C2+; para que isto ocorra um ou mais alfa hidrogênio(s) deve estar presente, por exemplo, fenol, glicol neo-pentil, por exemplo, 2,2,dimetil-propan-1-ol não se desidratará através deste mecanismo visto que etanol, n-propanol e t-butanol irá. Estas reações de desidratação são distintas do processo MTO acima mencionado em que embora nenhum acoplamento de fragmentos de carbono seja requerido no processo de desidratação uma ligação dupla C-C é formada durante a eliminação de água e como um resultado seletividade muito elevada pode ser conseguida. No general as condições empregadas no processo MTO são muito mais severas do que aquelas empregadas na desidratação de álcool. Vantajosamente, de acordo com nossa modalidade preferida, o processo da presente invenção isto é, a conversão da matéria-prima a alceno(s) e, opcionalmente éter(s) é conduzida em uma única coluna de destilação reativa que reduz desse modo os custos de capital e de energia.

A desidratação da matéria-prima é acreditada a proceder por uma desidratação direta a alceno(s) e à água;



5 ou através de um intermediário de éter;



onde R e R' são um grupo etil, propil, butil ou pentil.

10 Todas as reações principais que ocorrem no recipiente de desidratação mostrado acima são catalisadas por catalisadores ácidos. Equação 1, mostras a eliminação direta endotérmica de álcool a alceno(s) e água. Competindo com a equação 1 estão as equações 2 e 3; a reação de
15 eterificação exotérmica (equação 2), e a eliminação endotérmica de éter(s) para produzir alceno(s) e álcool (equação 3). Entretanto, a desidratação total dos alcoóis a alceno(s) é um processo endotérmico.

As equações 1, 2 e 3 são todas de equilíbrio limitado.
20 Entretanto, de acordo com uma modalidade da presente invenção, como todas as três reações ocorrem em uma coluna de destilação reativa e, há uma conversão aumentada para reações limitadas de equilíbrio como um resultado da remoção contínua dos produtos através da destilação. Este
25 benefício é esperado baseado no Princípio de Le Chatelier, que indica que se qualquer distúrbio for imposto em um sistema em equilíbrio, o sistema irá se ajustar para retornar ao equilíbrio. Conseqüentemente, de acordo com esta modalidade a conversão de uma reação limitada de
30 equilíbrio é aumentada além de sua limitação termodinâmica

por causa da remoção contínua dos produtos através da destilação e como um resultado há uma concentração aumentada dos reagentes. Por esta razão, o produto de olefina torna-se concentrado no topo da coluna de destilação reativa junto com o éter(s) e é denominado o produto de topo; e a água é concentrada na base da coluna de destilação reativa como é conhecida como produto de base. O álcool(s) e éter(s) que têm azeótropos de água têm pontos de ebulição intermediários e são concentrados na zona de reação da coluna de destilação reativa.

Sabe-se bem que quando usa-se um catalisador heterogêneo na fase de vapor do etanol inibe-se a eliminação de dietil éter em virtude de sua interação de catalisador mais forte. Isto pode conduzir a uma seqüência de reações. Por exemplo, quando o etanol é alimentado em um reator de fluxo com um catalisador de desidratação, as equações 1 e 2 predominam até que a concentração de etanol caiam a um nível onde o éter pode eficazmente competir para os sítios catalíticos. A competição de dois reagentes para um sítio ativo pode ser descrita pelo mecanismo de Langmuir Hinselwood (por exemplo, Chemical Kinetics 3ª edição autor, J.Laidler P 249 - 251, Harper and Row publishers New York). Um efeito desta interação para reatores de batelada ou de fluxo descobriu-se reduzir a taxa de produção de etileno até que o etanol tenha sido na maior parte consumido, por exemplo, Collection of czechoslovak chemical comms 1986 51 (4) p763- 73 V.Moravek e M.Kraus.

Entretanto, de acordo com esta modalidade preferida, a presente invenção através de uma combinação de reação e destilação esta limitação pode ser superada. Por exemplo na

coluna de destilação reativa o éter(s) e o álcool(s) são separados conseqüentemente por seus azeótropos e por seus pontos ebulição. O éter(s) é concentrado assim no catalisador nas posições diferentes de álcool(s) e por isto
5 resultará na inibição de álcool diminuída da reação.

A coluna de destilação reativa em que o processo é preferivelmente conduzido refere-se a uma coluna de destilação e reator combinados. O interior da coluna de destilação reativa é arranjado para fornecer uma
10 pluralidade "de pratos teóricos" que ajudam à separação dos produtos dos reagentes. O interior da coluna é geralmente aquele usado na destilação convencional por exemplo, placas de filtro, empacotamento não estruturado e estruturado, tampa de bolha e misturas dos mesmos. Este aparelho
15 particular é muito eficaz em promover o contato vapor-líquido e, conseqüentemente destilação fracionada do produto(s) dos reagentes. O catalisador(es) empregado pode ser homogêneo ou heterogêneo, catalisador(es) homogêneo sendo a opção preferida.

20 De acordo com a presente invenção ao usar um catalisador(es) heterogêneo, o catalisador(es) é posicionado de modo que tenham interação máxima com os reagentes e intermediários da reação; isto pode ser conseguido apoiando o catalisador(es) no interior da
25 coluna, por exemplo as resinas de troca iônica foram apoiadas; em fardos de pano, nas placas de filtro, sacos de fibra de vidro, em usinas de destilação reativa de éter de butil terciário metil (MTBE). O catalisador(es) pode também fornecer o empacotamento da coluna, por exemplo podem ser
30 revestidos, extrudidos, moldados em anéis de Raschig ou em

qualquer outro tipo conhecido de empacotamento de coluna. O catalisador(es) pode também ser inter-dispersado com os empacotamentos não modificados de coluna. O catalisador(es) heterogêneo tem uma vantagem adicional em que a separação dos reagentes e dos produtos é trivial, isto é ele é feita por separação física por exemplo, filtração.

De acordo com a presente invenção catalisador(es) heterogêneo apropriado inclui mas não é limitado aos zeólitos (por exemplo Nafion e resinas de troca iônica) de suporte sulfonados, heteropoliácidos insolúveis, zeólitos de metal modificados, mordenitas e misturas dos mesmos; preferivelmente heteropoliácidos e resinas de troca iônica; mais preferivelmente heteropoliácidos; e mais preferivelmente sais de ácido 12-tungstosilícicos e ácido 18-tungstofosfórico.

Os heteropoliácidos da presente invenção são ânions de peso molecular elevado, complexos, que compreendem átomos de metal polivalentes ligados a oxigênio. Tipicamente, cada anion compreende de 12 a 18, átomos de metal polivalentes ligados a oxigênio. Os átomos de metal polivalentes, conhecidos como átomos periféricos, envolvem um ou mais átomos centrais em uma maneira simétrica. Os átomos periféricos podem ser um ou mais de molibdênio, tungstênio, vanádio, nióbio, tântalo, ou qualquer outro metal polivalente. Os átomos centrais são preferivelmente silício ou fósforo, mas podem alternativamente compreender qualquer um de uma ampla variedade de átomos dos grupos I-VIII na tabela periódica de elementos. Estes incluem o cobre, o berílio, o zinco, o cobalto, o níquel, o boro, o alumínio, o gálio, o ferro, o cério, o arsênio, o antimônio, o

bismuto, o cromo, o ródio, o silício, o germânio, o estanho, o titânio, o zircônio, o vanádio, o enxofre, o telúrio, níquel manganês, a platina, o tório, o ráfnio, o cério, o arsênio, o vanádio, os íons de antimônio, o telúrio e o iodo. Os heteropoliácidos adequados incluem heteropoliácidos de Keggin, de Wells-Dawson e de Anderson-Evans-Perloff. Os exemplos específicos de heteropoliácidos adequados são como segue:

10 ácido 18-tungstofosfórico - $H_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$
 ácido 12-tungstofosfórico - $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
 ácido 12-molibdofosfórico - $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
 ácido 12-tungstosilícicos - $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
 ácido 12-molybdosilícicos - $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
 Tungstosilicato de hidrogênio de cério -
 15 $Cs_3H[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$

e os ácidos livres ou sais parciais dos seguintes heteropoliácidos:

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

Os heteropoliácidos empregados na invenção presente podem ter pesos moleculares mais de 700 e menos de 8500, 25 preferivelmente mais de 2800 e menos de 6000. Tais heteropoliácidos incluem também complexos diméricos. Para preparar os catalisadores que podem vantajosamente ser usados na presente invenção, um suporte de catalisador é impregnado com uma solução não aquosa do heteropoliácido e 30 o catalisador é precipitado preparando um sal de baixa

solubilidade *in situ*. Tal solução é preparada pela dissolução do heteropoliácido em um solvente não aquoso. Os solventes adequados incluem solventes polares tais como alcoóis, cetonas e aldeídos. Os alcoóis adequados incluem
5 alcoóis de C1 a C8, preferivelmente, alcoóis de C1 a C4 e mais preferivelmente metanol e etanol. As cetonas adequadas são cetonas de C2 a C4, por exemplo, acetona. A concentração de heteropoliácido na solução é preferivelmente 10 a 80 % em peso, mais preferivelmente 20
10 a 60 % em peso e mais preferivelmente 30 a 50 % em peso.

A impregnação pode ser realizada usando a técnica de umidificação de incipiente, com um estágio de neutralização parcial para preparar o catalisador insolúvel. Qualquer técnica de secagem adequada pode ser empregada, com
15 evaporação em um evaporador rotatório de bancada padrão sendo preferido.

Alternativamente, o suporte de catalisador pode ser imerso na solução aquosa e deixado para embeber e então uma solução de contra íon adicionada para precipitar o HPA no
20 suporte. O suporte impregnado pode então ser lavado e secado. Isto pode ser conseguido usando qualquer técnica de separação convencional, incluindo, por exemplo, decantação e/ou filtração. Uma vez recuperado, o suporte impregnado pode ser secado, preferivelmente colocando o suporte em um
25 forno. Alternativamente, ou adicionalmente, um dessecador pode ser empregado. A quantidade de heteropoliácido impregnado no suporte está adequadamente na faixa de 10 % em peso a 60 % em peso e preferivelmente 30 % em peso a 50 % em peso baseado no peso total do heteropoliácido e do
30 suporte.

Os suportes adequados de catalisador incluem suportes de sílica, tais como o suporte de gel de sílica e os suportes produzidos pela hidrólise de chama de SiCl_4 . Os suportes preferidos são substancialmente livres de metais ou elementos estranhos que podem adversamente afetar a atividade catalítica do sistema. Assim, os suportes adequados de sílica são pelo menos 99% peso/peso puros. As impurezas atingem menos de 1% peso/peso, preferivelmente menos de 0,60% peso/peso e mais preferivelmente menos de 0,30% peso/peso. O volume de poro do suporte é 0,3-1,2 ml/g, preferivelmente 0,6-1,0 ml/g. O raio de poro médio (antes do uso) do suporte é 10 a 500 Å, preferivelmente 30 a 100 Å. O suporte tem uma força de esmagamento de pelo menos 2 Kg força, adequadamente pelo menos 5 Kg força, preferivelmente pelo menos 6 Kg e mais preferivelmente pelo menos 7 Kg. A densidade do suporte é pelo menos 380 g/l, preferivelmente pelo menos 440 g/l.

Os suportes adequados de gel de sílica incluem o Grace 57 e 1371, Grace no. 1371 sendo preferido. O Grace no. 1371 tem um tamanho de partícula médio de 0,1-3,5 mm. Entretanto, estas partículas podem ser esmagadas e filtradas a tamanhos menores de, por exemplo, 0,5-2 mm, se desejado.

Os suportes adequados produzidos pela hidrólise de chama de SiCl_4 podem ser preparados pela peletização de AEROSIL® 200 (ex Degussa). Um exemplo de tal suporte é o Suporte 350. Os procedimentos de peletização adequados são descritos na patente US 5.086.031, particularmente nos exemplos. O diâmetro médio da partícula dos granulados é de 2 a 10 mm, preferivelmente de 4 a 6 mm.

Uma modalidade adicional da referida invenção é onde o suporte de catalisador, como usado na presente invenção, é primeiramente tratado com um agente fluorinante; acredita-se que devido à natureza altamente eletronegativa do flúor o efeito resultante é que as propriedades eletrônicas do suporte de catalisador serão modificadas e acredita-se que isto permite as seguintes vantagens: inércia de suporte e/ou de acidez melhorada, assim melhorando a seletividade e/ou atividade totais do catalisador.

Os agentes fluorinantes que podem ser usados para tratar o suporte podem compreender, mas ser não limitados a; fluoreto de hidrogênio, soluções aquosa de ácido fluorídrico, misturas de ácido fluorídrico com poucas quantidades de outros ácidos tais como os ácidos clorídrico ou acético ou soluções ácidas as quais determinados sais de alumínio foram adicionados ou as soluções fracas de ácido hidrofluossilícicos que contêm um sal de alumínio. O tratamento do referido suporte de catalisador com soluções de ácido fluorídrico aquoso pode ser realizado embebendo as partículas de catalisador em uma solução de ácido entre 1 a 8% de ácido por um período entre 1 a 24 horas. A suporte fluorinado pode então ser impregnado com o catalisador de escolha.

De acordo com a presente invenção o catalisador(es) homogêneo pode também ser empregado na desidratação da matéria-prima a álcool(s).

De acordo com uma modalidade da presente invenção o catalisador(es) homogêneo pode também ser empregado na coluna de destilação reativa. O catalisador(es) homogêneo preferido tem um ponto ebulição mais elevado que os

reagentes e os produtos e como o resultado residirá predominantemente na fase(s) líquida da coluna e eventualmente concentrará na cuba de reação. A interação entre estes catalisador(es) e reagentes na zona de reação
5 pode ser controlada variando a quantidade de catalisador(es) reciclado na coluna de destilação reativa pela mudança do interior das colunas para aumentar o atraso do líquido. A separação dos catalisadores homogêneos da água que acumula na caldeira (reboiler) pode ser conseguida
10 pela condensação acima da caldeira de uma corrente de vapor de água predominantemente pura. Uma vantagem de usar o catalisador(es) homogêneo é a que a concentração do catalisador pode ser livremente alterada. Também que os catalisadores desativados podem facilmente ser eliminados
15 do sistema e serem substituídos pelo catalisador fresco. A solução de catalisador homogênea recuperada da caldeira é então reciclada à coluna. Um ou mais pontos de adição podem ser empregados para concentrar o catalisador onde requerido.

20 Os catalisadores homogêneos adequados incluem, mas não são limitados a ácidos sulfônicos tais como ácido sulfônico de metano, ácido sulfônico de para-tolueno, ácido triflúrico, ácidos sulfúricos, heteropoliácidos e ácido fosfórico; o ácido fosfórico e ácidos organosulfônicos são preferidos.

25 Quando uma coluna reativa de destilação é usada o éter(s) que é produzido é essencialmente o éter(s) derivado de álcool C2-C3 tais como éter dietil, éter n-propil, éter de isopropil e éteres mistos; tal como o etil-iso-propil éter.

30 Os estudos termodinâmicos mostraram que a presente

invenção permite a desidratação de uma mistura de etanol e de propanol(s) no alceno(s) correspondente a ser conduzido com uma seletividade muito mais elevada e uma inesperada conversão elevada. Esta conversão mais elevada melhora a economia do processo dramaticamente devido a uma falta de subprodutos não há mais uma necessidade de realizar separações caras de subprodutos e produtos como com o processo MTO.

A matéria-prima bruta oxigenada que é desidratada a alceno(s) compreende pelo menos um álcool C2-C3 que pode ser, por exemplo, etanol, n-propanol, iso-propanol, e misturas dos mesmos, a matéria-prima oxigenada pode compreender homo e éteres mistos destes alcoóis. Tipicamente, uma mistura de pelo menos dois alcoóis será empregada que será selecionada de alcoóis parafínicos alifáticos monohídricos que têm de 2 a 3 átomos de carbono, preferivelmente uma mistura de pelo menos dois alcoóis selecionados de alcoóis parafínico alifático monohídrico que têm 2 a 3 átomos de carbono será usada e o mais preferivelmente uma mistura de etanol e n-propanol será usada.

Uma característica caracterizada de acordo com a presente invenção é que a matéria-prima a ser desidratada não compreende alcoóis C3+. Com a finalidade da presente invenção e reivindicações apensas, "não compreende alcoóis de C3+" significa que os alcoóis C3+ totais, isto é alcoóis com mais de 3 átomos de carbono (por exemplo n-butanol, iso-butanol, pentanol), teor de matéria-prima a ser desidratado é menos de 1 % em peso, preferivelmente menos de 0.1 % em peso.

Certamente os pedidos descobriram inesperadamente que a presença de alcoóis C3+ era prejudicial ao processo de produção de alceno(s) de acordo com a presente invenção. A destilação convencional pode ser usada de acordo com a presente invenção para reduzir/eliminar os alcoóis C3+ da matéria-prima de alcoóis.

Uma outra modalidade preferida de acordo com a presente invenção é que a matéria-prima de álcool(s) não compreende metanol. Com a finalidade da presente invenção e das reivindicações apenas, "não compreende metanol" significa que o teor da matéria-prima de álcool(s) é menos de 5 % em peso, preferivelmente menos de 1 % em peso, e mais preferivelmente menos de 0,1 % em peso.

A destilação convencional pode ser usada de acordo com a invenção presente reduzir/eliminar o metanol da matéria-prima de alcoóis.

De acordo com a presente invenção a água é permissível na matéria-prima bruta oxigenada; no modo preferido de operação da matéria-prima bruta oxigenada pode compreender até 50 % em peso de água. Em outro modo, que utiliza a habilidade de uma coluna de destilação reativa para separar eficazmente a água, bioetanol bruto e o outro bioálcool(s) que pode compreender na maior parte água pode ser usado.

De acordo com a modalidade mais preferida da presente invenção os alcoóis C2-C3 juntos com a água representam pelo menos 90 % em peso da matéria-prima bruta oxigenada introduzida na coluna de destilação reativa.

Em uma modalidade preferida, a destilação reativa pode ter como um co-alimento uma corrente de éteres como definido previamente acima.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de alceno(s) de uma matéria-prima compreendendo pelo menos um álcool parafínico alifático monohídrico possuindo de 2 a 3 átomos de carbono em que o álcool(s) parafínico alifático monohídrico que contém de 2 a 3 átomos de carbono é desidratado a alceno(s) com o mesmo de número de carbono correspondente caracterizado pelo fato de que o álcool(s) presente na matéria-prima consiste de etanol e propanol(s).

2. Processo para a conversão de hidrocarboneto a alceno(s) caracterizado pelo fato de compreender as etapas de

a. converter um hidrocarboneto de reator de syngas em uma mistura de óxido(s) de carbono e hidrogênio,

b. converter a mistura de óxido(s) de carbono e hidrogênio da etapa a na presença de um catalisador particulado em um reator sob uma temperatura compreendida entre 200 e 400°C e uma pressão de 5 a 20 MPa em uma matéria-prima compreendendo pelo menos um álcool parafínico alifático monohídrico que têm alcoóis de 2 a 3 átomos de carbono,

c. tratar a matéria-prima da etapa b a fim de remover os alcoóis de C3+ e/ou o metanol do mesmo, e

d. desidratar a matéria-prima tratada da etapa c no alceno(s) correspondente com o mesmo número de carbonos.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o metanol e os alcoóis C3+ são removidos da matéria-prima da etapa b.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o

catalisador usado para desidratar os alcoóis em alceno(s) é um catalisador heterogêneo escolhido entre heteropoliácidos insolúveis, zeólitos (por exemplo Nafion e resinas de troca iônica) de suporte sulfonados, zeólitos de metal
5 modificado, mordenitas e misturas dos mesmos; preferivelmente heteropoliácidos e resinas de troca iônica; mais preferivelmente heteropoliácidos; e mais preferivelmente sais de ácido 12-tungstosilícicos e de ácido 18-tungstofosfórico.

10 5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o catalisador usado para desidratar os alcoóis em alcenos é um catalisador homogêneo, preferivelmente um catalisador de ponto de ebulição mais elevado - que os reagentes e os
15 produtos.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador é escolhido entre ácidos sulfônicos tais como ácido sulfônico de metano, ácido sulfônico de para-tolueno, ácido tríflico,
20 ácidos sulfúricos, heteropoliácidos e ácido fosfórico; ácido fosfórico e ácidos organosulfônicos.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que os alcoóis presentes na matéria-prima que é
25 desidratada em alceno(s) consiste de etanol e propanol(s), etanol e n-propanol, ou etanol e iso-propanol.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima que é desidratada em alceno(s)
30 também compreende o homo e/ou éteres mistos de etanol e/ou

de propanol(s).

9. Processo, de acordo com a reivindicação 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que os alcoóis consistem em uma mistura de etanol e de n-propanol.

5 10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima que é desidratada em alceno(s) contém menos de 1% em peso, mais preferivelmente menos de 0,1 % em peso, de metanol.

10 11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima que é desidratada em alceno(s) contém menos de 1 % em peso, preferivelmente menos de 0,1 % em peso de alcoóis C3+.

15 12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que uma alimentação de éter adicional é adicionada à alimentação de álcool que é desidratado.

20 13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que a pressão em que a etapa de desidratação é realizada é mais de 0,5 MPa mas menos de 4,0 MPa e preferivelmente mais de 1,8 MPa mas menos de 2,7 MPa.

25 14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que a temperatura empregada durante a etapa de desidratação é menos de 300°C, preferivelmente menos de 250°C.

DESIDROGENAÇÃO DE ALCOÓIS MISTOS

A presente invenção relaciona-se a um processo para a produção de alceno(s) de uma matéria-prima que compreende pelo menos etanol e/ou propanol(s).