

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

(21) **PI0608759-0 A2**



(22) Data de Depósito: 28/03/2006
(43) Data da Publicação: 26/01/2010
(RPI 2038)

(51) *Int.Cl.:*
B01J 27/24 (2010.01)
C07C 51/235 (2010.01)
C07C 57/055 (2010.01)
C07B 61/00 (2010.01)

(54) Título: **CATALISADOR PARA USO NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO METACRÍLICO E MÉTODO PARA PRODUÇÃO DO MESMO**

(30) Prioridade Unionista: 29/03/2005 JP 2005-094734

(73) Titular(es): Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha

(72) Inventor(es): Atsushi Sudo, Shigeo Hayashimoto, Tatsuhiko Kurakami, Toshitake Kojima

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

(86) Pedido Internacional: PCT JP2006306318 de 28/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/104155 de 05/10/2006

(57) Resumo: CATALISADOR PARA USO NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO METACRÍLICO E MÉTODO PARA PRODUÇÃO DO MESMO. Trata-se de um objetivo da presente invenção proporcionar um método simples para produzir catalisadores disponíveis em várias condições de reação, os quais permitem oxidação catalítica em fase gasosa de metacroleína e similares para fornecer ácido metacrílico com alto rendimento, alta seletividade e produção metacrílica estável durante tempo prolongado. Um método para produzir um catalisador de que os componentes ativos são sal parcialmente neutralizado de heteropoliácido que compreende molibdênio, fósforo, vanádio, cério, antimônio e amônia como componentes essenciais caracteriza-se em misturar um composto de antimônio com um óxido complexo dos componentes ativos essenciais no catalisador que contém componentes ativos diferentes de antimônio. O composto de antimônio poderá ser adicionado durante a preparação da lama.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "CATALISADOR PARA USO NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO METACRÍLICO E MÉTODO PARA PRODUÇÃO DO MESMO".

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se a um catalisador para uso na produção de ácido metacrílico por oxidação catalítica em fase gasosa de metacroleína, isobutiraldeído ou ácido isobutírico utilizando um catalisador altamente ativo e altamente seletivo, e a um método para produção do catalisador.

10 Técnica Antecedente

Muitos catalisadores têm sido propostos para uso na produção de ácido metacrílico pela oxidação catalítica em fase gasosa de metacroleína, isobutiraldeído ou ácido isobutírico. A maior parte desses catalisadores contém molibdênio e fósforo como principais componentes e apresenta uma
15 estrutura de heteropoliácido e/ou sal do mesmo.

Por exemplo, o Documento de Patente 1 descreve em detalhes os papéis de elementos individuais em um catalisador que contém molibdênio, vanádio, fósforo e arsênio como componentes essenciais e um método para preparação do catalisador. O Documento de Patente 2 descreve em
20 detalhes os papéis de elementos individuais em um catalisador que contém molibdênio, fósforo, vanádio, antimônio e cobre como componentes essenciais e um método para preparação do catalisador. O Documento de Patente 2 descreve que um catalisador que contém vanádio e antimônio preparado por um método específico apresenta uma alta reatividade, uma alta seletividade
25 a ácido metacrílico e longa vida de catalisador. O Documento de Patente 3 descreve a preparação de um catalisador à base de molibdênio, fósforo, vanádio, antimônio e cobre. Nessa preparação, matérias-primas do catalisador diferentes de uma matéria-prima de vanádio e/ou de uma matéria-prima de antimônio são dissolvidas ou suspensas em água, tratadas termicamente a
30 uma temperatura de 80°C a 200°C por 1 a 24 horas na presença de um grupo amônio, seguido da adição de uma matéria-prima de vanádio e/ou uma matéria-prima de antimônio, tratadas termicamente de novo a uma tempera-

tura de 80°C a 200°C por 1 a 24 horas e calcinadas.

O Documento de Patente 4 descreve a preparação de um catalisador à base de molibdênio, fósforo, vanádio, antimônio e cobre. Nessa preparação, um componente de antimônio é pré-misturado com um componente de molibdênio, um componente de vanádio e/ou um componente de cobre. A mistura é termicamente tratada a 400°C a 800°C e usada em uma matéria-prima de catalisador.

Nessas técnicas conhecidas, a adição de um composto de antimônio é projetada para aumentar a atividade do catalisador resultante. Entretanto, a adição de um composto de antimônio é complicada ou consumidora de tempo. Assim, há uma demanda em estabelecer um método de produção simples.

Adicionalmente, esses catalisadores apresentam menor atividade, menor seletividade a uma substância-alvo e vida mais curta do que um catalisador à base de molibdênio-vanádio proposto na produção de ácido acrílico pela oxidação de acroleína, que se sabe ser similar à reação de oxidação catalítica em fase gasosa de metacroleína, isobutiraldeído ou ácido isobutírico. Assim, embora alguns desses catalisadores sejam comercializados, há uma demanda por desempenho aperfeiçoado de catalisador.

A atividade ótima (conversão de matérias-primas) de um catalisador depende de condições de reação (velocidade espacial, razão molar de gases das matérias-primas, diâmetro de um tubo de reação e similares). Atividade catalítica excessivamente alta origina uma reação de oxidação sucessiva, conduzindo a um menor rendimento de ácido metacrílico. Atividade catalítica excessivamente baixa resulta em um aumento na temperatura de um banho reacional. Desse modo, o catalisador não pode resistir por um longo período de uso. Assim, um método para controlar a atividade catalítica é também exigido para adaptar-se a várias condições de reação.

O Documento de Patente 5 descreve um método para encher uma pluralidade de zonas de reação proporcionadas dividindo longitudinalmente um reator com uma pluralidade de catalisadores que apresentam diferentes atividades tal que as atividades dos catalisadores aumente da entrada

- à saída de um gás de matéria-prima. Isso pode reduzir geração de calor no reator em certo grau. Entretanto, o processo de enchimento é problemático. Em um exemplo e um exemplo comparativo do Documento de Patente 5, embora uma reação seja realizada com dois tipos de catalisadores que a-
- 5 apresentam uma atividade controlada mediante ajuste do nível de antimônio, quando esses catalisadores são usados em monocamada, o catalisador de um nível de antimônio mais baixo apresenta uma atividade muito baixa e o catalisador de um nível de antimônio mais alto apresenta uma alta atividade mas baixa seletividade. Ambos os catalisadores exibem baixos rendimentos.
- 10 Adicionalmente, mesmo um catalisador que apresenta uma composição intermediária dos dois catalisadores exibe um baixo rendimento e uma alta ΔT (temperatura de pontos quentes – temperatura média do banho quente). Isso poderá causar deterioração devido à carga quente.
- [Documento de Patente 1] Patente Japonesa Nº 3146486
- 15 [Documento de Patente 2] Publicação de Pedido de Patente Japonesa Não-Examinada Nº 9-24277
- [Documento de Patente 3] Patente Japonesa Nº 3482476
- [Documento de Patente 4] Publicação de Pedido de Patente Japonesa Não-Examinada Nº 6-91172
- 20 [Documento de Patente 5] Patente Japonesa Nº 2574948

Sumário da Invenção

- Trata-se de um objetivo da presente invenção proporcionar um método simples para produção de um catalisador para uso em oxidação catalítica em fase gasosa de metacroleína, isobutiraldeído ou ácido isobutírico
- 25 para produzir ácido metacrílico seletiva e consistentemente sob um alto rendimento por um longo período de tempo, e um método para controle simples da atividade catalítica de modo que ela se adapte a várias condições de reação.

- Os presentes inventores verificaram que em um sal de heteropoliácido parcialmente neutralizado contendo componentes essenciais de molibdênio, fósforo, vanádio, cério, antimônio e amônia, um catalisador contendo um composto de antimônio adicionado através de um método particular
- 30

apresenta um desempenho catalítico muito elevado. Os presentes inventores verificaram também que a atividade do catalisador pode ser simples e precisamente controlada pela adição de antimônio através de um método particular. Os presentes inventores verificaram adicionalmente que antimônio
5 apresenta um efeito oposto àquele no Documento de Patente 5. Assim, os presentes inventores completaram a presente invenção.

Desse modo, a presente invenção refere-se:

(1) a um método para produção de um catalisador que compreende componentes ativos
10 essenciais de molibdênio, fósforo, vanádio, cério, antimônio e amônia para uso na produção de ácido metacrílico, método este que compreende misturar um composto de antimônio com um óxido complexo que contém os componentes ativos essenciais diferentes de antimônio, e moldar e calcinar a mistura resultante,

15 (2) ao método de acordo com (1), em que a mistura do composto de antimônio com o óxido

complexo é uma mistura mecânica do óxido complexo e um composto de antimônio sólido,

(3) a um método para produção de um catalisador que compreende componentes ativos
20

essenciais de molibdênio, fósforo, vanádio, cério, antimônio e amônia para uso na produção de ácido metacrílico, método este que compreende misturar uma lama que contém os componentes ativos essenciais diferentes de antimônio e é conversível em um óxido complexo mediante aquecimento com um composto de antimônio, secar a mistura resultante
25 para formar um pó seco e moldar e calcinar o pó seco,

(4) ao método de acordo com (3), em que a temperatura na qual o composto de antimônio é misturado é de 0°C a 35°C,

(5) ao método de acordo com (1) ou (2), em que a moldagem
30 compreende revestir um veículo inativo com a mistura usando um ligante para formar um catalisador revestido,

(6) ao método de acordo com (3) ou (4), em que a moldagem

compreende revestir um veículo inativo com o pó seco usando um ligante para formar um catalisador revestido,

(7) ao método de acordo com (5) ou (6), em que o ligante é água e/ou pelo menos um tipo de líquido selecionado do grupo que consiste em um composto orgânico que apresenta um ponto de ebulição de 150°C ou menos a 1 pressão atmosférica,

(8) ao método de acordo com qualquer um de (1) a (7), em que a temperatura de calcinação é de 300°C a 450°C,

(9) a um catalisador preparado pelo método de acordo com qualquer um de (1) a (8), e

(10) a um método para produzir ácido metacrílico, método este que compreende oxidação catalítica em fase gasosa de metacroleína, isobutiraldeído ou ácido isobutírico utilizando um catalisador de acordo com (9).

Efeitos Vantajosos da Invenção

De acordo com a presente invenção, um catalisador altamente ativo e altamente seletivo contendo componentes essenciais de molibdênio, fósforo, vanádio, célio, antimônio e amônia pode ser produzido, um catalisador cuja atividade pode ser facilmente controlada e que pode ser adaptado a várias condições de reação.

20 Descrição das Modalidades Preferidas

Um método de produção de acordo com a presente invenção inclui misturar um composto de antimônio com uma solução aquosa que contém um composto que apresenta

componentes ativos (molibdênio, fósforo, vanádio, célio e amônia) de um catalisador ou uma dispersão em água do composto (daqui por diante coletivamente referidos como lama) ou um óxido complexo formado mediante secagem da lama.

Modalidades preferidas de um método de produção de acordo com a presente invenção são grosseiramente divididas nos seguintes dois tipos, dependendo da forma do óxido complexo ou da lama (coletivamente referidos como precursor A):

(1) compostos, cada um contendo um ou mais de molibdênio,

fósforo, vanádio, céσιο, amônia e outro elemento opcional, são dissolvidos e/ou dispersos em água (etapa (a)) para preparar uma lama. A lama é seca-da (etapa (b)) para preparar um precursor A. O precursor A e um composto de antimônio em pó são misturados (etapa (c)), em seguida moldados (etapa (d)) e calcinados (etapa (e));

(2) compostos, cada um contendo um ou mais de molibdênio, fósforo, vanádio, céσιο, amônia e outro elemento opcional, dissolvidos e/ou dispersos em água (etapa (f)) para preparar uma lama. A lama é misturada com um composto de antimônio (etapa (g)), secada (etapa (h)), moldada (etapa (i)) e calcinada (etapa (j)).

Na presente invenção, um componente ativo diferente de molibdênio, fósforo, vanádio, céσιο, antimônio e amônia poderá ser pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste em cobre, arsênio, prata, manganês, zinco, alumínio, boro, germânio, estanho, chumbo, titânio, zircônio, cromo, rênio, bismuto, tungstênio, ferro, cobalto, níquel, cério, tório, potássio e rubídio. Um componente diferente dos componentes essenciais poderá ser adicionado através de qualquer método, contanto que um pó ou lama de óxido complexo uniforme possa ser obtido. O componente diferente dos componentes essenciais poderá ser adicionado antes ou após a adição de um composto de antimônio.

Na presente invenção, a razão atômica de um composto que contém um componente ativo para 10 átomos de molibdênio é geralmente de 0,1 a 6, preferencialmente de 0,3 a 2,0, para vanádio, geralmente de 0,5 a 6, preferencialmente de 0,7 a 2,0, para fósforo, geralmente de 0,01 a 4,0, preferencialmente de 0,1 a 2,0, para céσιο, geralmente de 0,1 a 10,0, preferencialmente de 0,5 a 5,0, para amônio, e geralmente de 0,01 a 5, preferencialmente de 0,05 a 2,0, para antimônio. O tipo e a quantidade de um outro componente ativo opcional são determinados conforme apropriado para proporcionar um catalisador que apresenta eficácia ótima dependendo da condição sob a qual o catalisador é usado. A razão atômica de um componente ativo de catalisador na presente invenção é aquela da preparação de matérias-primas e não contém oxigênio.

Uma modalidade será descrita abaixo para os processos descritos acima.

Etapas (a) e (f): Preparação de Lama

Na presente invenção, exemplos de um composto que contém um componente ativo para uso na preparação de um catalisador incluem um cloreto, um sulfato, um nitrato, um óxido ou um acetato de um elemento de componente ativo. Especificamente, exemplos preferidos de um composto que contém um componente ativo incluem um nitrato, tal como nitrato de potássio ou nitrato de cobalto, um óxido, tal como óxido de molibdênio, pentóxido de vanádio, trióxido de antimônio, óxido de cério, óxido de zinco ou óxido de germânio, e um ácido, tal como ácido ortofosfórico, ácido fosfórico, ácido bórico, fosfato de alumínio ou ácido 12 tungstofosfórico (ou sal do mesmo). Preferencialmente, um composto de cério é acetato de cério ou hidróxido de cério e um sal ácido fraco de cério. Preferencialmente, um composto de amônio é acetato de amônio ou hidróxido de amônio. Compostos que contêm esses componentes ativos poderão ser usados isoladamente ou em combinação. Uma lama pode ser formada misturando uniformemente cada composto que contém um componente ativo e água. Preferencialmente, na preparação da lama, um composto que contém molibdênio, vanádio, fósforo e um outro elemento metálico opcional é suficientemente dissolvido antes da adição de um composto de cério e um composto de amônio à lama. Quando uma lama é selecionada como precursor A, a adição de componentes ativos essenciais diferentes de um composto de antimônio é preferencialmente seguida da adição do composto de antimônio. Exemplos de um composto de antimônio incluem trióxido de antimônio, pentóxido de antimônio e acetato de antimônio. Trióxido de antimônio é particularmente preferido. Como composto de metal diferente de componentes ativos essenciais, nesse caso, uso de um composto de cobre, tal como acetato de cobre (acetato cuproso, acetato cúprico, acetato básico de cobre ou óxido cúprico, preferencialmente acetato cúprico) ou óxido de cobre (óxido cuproso ou óxido cúprico) poderá ter um efeito preferido.

Na preparação de uma lama, a lama é preferencialmente aque-

cida a uma temperatura em que um composto que contém molibdênio, fósforo, vanádio e um outro

elemento metálico opcional pode ser dissolvido suficientemente.

A temperatura em que um composto de cézio e um composto de amônio são
5 adicionados é geralmente de 0°C a 35°C, preferencialmente de cerca de 10°C a cerca de 30°C. Isso tende a proporcionar um catalisador que apresenta uma atividade maior. A quantidade de água na lama não é limitada, contanto que toda a quantidade de compostos utilizados na lama possa ser completamente dissolvida ou uniformemente misturada, e é determinada
10 conforme apropriado na consideração de um método de secagem ou condições de secagem. Em geral, a quantidade de água na lama é de cerca de 200 a 2.000 partes em massa por 100 partes em massa dos compostos totais usados na preparação da lama. Embora uma quantidade maior de água possa ser utilizada, uma quantidade em excesso de água leva a muitos deméritos, tal como um aumento no custo de energia de um processo de secagem e secagem insuficiente da lama.
15

Etapas (b) e (h): Secagem

Por conseguinte, a lama formada na etapa descrita acima ou na etapa (g) seguinte é secada para produzir um pó seco (óxido complexo). A
20 lama poderá ser secada através de qualquer método, contanto que a lama seja completamente seca. Exemplos de um método de secagem incluem secagem a tambor, secagem por congelamento, secagem por pulverização e evaporação até secura. Entre estas, a secagem por pulverização é particularmente preferida na presente invenção, porque ela pode secar a lama para
25 formar um pó ou grânulos em um curto tempo.

A temperatura da secagem por pulverização depende da concentração da lama e da taxa de alimentação e é geralmente de 70°C a 150°C na saída de um secador. Preferencialmente, um produto seco apresenta um diâmetro médio de partículas de 30 a 700 µm.

30 Etapas (c): Mistura de óxido complexo e composto de antimônio

Um óxido complexo e um composto de antimônio poderão ser misturados através de qualquer método, contanto que sejam uniformemente

misturados. O óxido complexo e/ou o composto de antimônio poderão ser misturados com água (c-1), ou um óxido complexo sólido e um composto de antimônio sólido são misturados mecanicamente (c-2). (c-2) é preferido porque é simples. Quando (c-1) é selecionado, a lama é secada como na etapa (b).

Etapa (g): Mistura de lama e composto de antimônio

A temperatura em que uma lama e um composto de antimônio são misturados não se limita a uma temperatura específica e é preferencialmente de 0°C a 35°C. Mistura de um composto de antimônio com uma lama antes da adição de um composto de cério e um composto de amônio, em particular apresentando uma temperatura específica de 35°C ou mais, poderá resultar em um catalisador menos ativo e não é, portanto, preferida.

Etapa (d), (i): Moldagem

Para reduzir perda de pressão de gás reagente em reações de oxidação, a mistura obtida na etapa (c) ou o pó seco obtido na etapa (h) são usados após serem moldados em matérias colunares, comprimidos, perfis anelares e formas esféricas e similares. Entre estes, revestimento de veículos inertes com eles para proporcionar catalisadores revestidos são particularmente preferidos, porque se espera atingir aperfeiçoamento na seletividade e remoção de calor de reação.

Etapa de revestimento preferível (etapa (d), (i)) é um método de granulação por tamboração conforme descrito abaixo. Este é um método para revestir veículos com uma mistura de revestimento, por exemplo girando rapidamente um disco plano ou irregular em um aparelho que apresenta o disco na parte interna do fundo de um recipiente fixo de modo a agitar veículos no aparelho vigorosamente através de seu movimento de rotação repetitivo e movimento orbital, e adicionando ligantes e a mistura de revestimento que compreende a mistura ou pós secos e outros aditivos opcionais, por exemplo agentes auxiliares de moldagem e materiais de aumento de resistência. Qualquer dos seguintes métodos pode ser empregado para adicionar ligantes: 1) pré-misturar os ligantes na mistura de revestimento, 2) adicionar os ligantes ao mesmo tempo quando a mistura de revestimento é

adicionada no recipiente fixo, 3) adicionar os ligantes após a mistura de revestimento ser adicionada no recipiente fixo, 4) adicionar os ligantes antes da mistura de revestimento ser adicionada no recipiente fixo, e 5) dividir a mistura de revestimento e ligantes em porções separadas e adicionar a quantidade total combinando 2-4) acima conforme apropriado. No caso de 5), é preferível controlar a taxa de adição usando auto-alimentadores e similares para assegurar que uma quantidade definida seja transportada nos veículos sem, por exemplo, adesão da mistura de revestimento à parede do recipiente fixo e agregação entre ela e a mistura de revestimento.

10 Não há nenhuma limitação quanto aos ligantes, contanto que eles sejam pelo menos um tipo selecionado de um grupo que consiste em água e compostos orgânicos que apresentam ponto de ebulição não maior que 150°C a uma atm. Um exemplo específico dos ligantes diferentes de água inclui álcoois tais como metanol, etanol, propanóis, butanóis, preferen-

15 cialmente álcoois que apresentam 1-4 carbonos, éteres tais como éter etílico, éter butílico ou dioxano, ésteres tais como acetato de etila ou acetato de butila, cetonas tais como acetona ou metil etil cetona e soluções aquosas dos mesmos, com etanol sendo particularmente preferido. Quando etanol é usado como ligante, é preferível fazer a razão etanol/água ser de 10/1-0/10

20 (razão mássica), mais preferencialmente de 9/1-1/9 (razão mássica), misturando com água. A quantidade desses ligantes usada é usualmente de 2-60 partes em massa, preferencialmente de 10-50 partes em massa a 100 partes em massa, da mistura de revestimento.

Um exemplo específico de veículos que podem ser usados nesta

25 invenção inclui veículos esféricos, etc. de carbetto de silício, alumina, sílica-alumina, mulita e alundo e similares, que apresentam um diâmetro de 1-15 mm, preferencialmente de 2,5-10 mm. Os veículos utilizados usualmente apresentam razão de poros de 10-70%. A razão entre os veículos e a mistura de revestimento usada é usualmente em uma quantidade de mistura de

30 revestimento/(mistura de revestimento + veículos) = 10-75% em massa, preferencialmente de 15-60% em massa.

Quando a mistura de revestimento é dominante, a reatividade de

catalisadores revestidos tende a aumentar e sua resistência mecânica tende a diminuir. Em contraste, quando a mistura de revestimento é numerosa, a resistência mecânica de catalisadores revestidos tende a aumentar (isto é, menor desgaste abrasivo) e sua reatividade tende a diminuir.

5 Os agentes auxiliares de moldagem opcionalmente usados conforme descrito acima incluem sílica-gel, terra diatomácea, pó de alumina e similares. A quantidade de agentes auxiliares de moldagem usada é usualmente de 1-60 partes em massa a 100 partes em massa da mistura ou pó seco.

10 É também útil usar opcionalmente fibras inorgânicas inertes a agentes ativos nos catalisadores e gases reativos, tais como fibras e pêlos cerâmicos, etc., como materiais de aumento de resistência para elevar a resistência mecânica de catalisadores. Entretanto, fibras reativas com componentes catalíticos não são preferidas, tais como pêlos de titanato de potássio
15 e pêlos de carbonato de magnésio básico. A quantidade de fibras usada é usualmente de 1-30 partes em massa a 100 partes em massa da mistura ou pó seco.

A mistura ou pós secos são revestidos nos veículos dessa maneira, e os produtos revestidos resultantes têm usual e aproximadamente 3-
20 15 mm de diâmetro.

Etapa (e), (i): Calcinação

Embora catalisadores revestidos obtidos como descrito acima possam ser usados para reações de oxidação catalítica em fase gasosa como catalisadores sem modificação adicional, calcinação poderá às vezes
25 preferencialmente aumentar a atividade catalítica. Nesse caso, a temperatura de calcinação é usualmente de 100-450°C, preferencialmente de 250-420°C, e o tempo de calcinação é de 1-20 horas.

Calcinação é usualmente conduzida sob atmosfera aérea, mas poderá ser conduzida sob atmosfera de gás inerte tal como atmosfera de
30 nitrogênio ou atmosfera de gás redutor tal como atmosfera de etanol. Calcinação sob atmosfera de gás inerte ou atmosfera de gás redutor poderá opcionalmente ser seguida de calcinação sob atmosfera aérea.

Catalisadores obtidos conforme descrito acima (daqui por diante referidos como catalisadores de acordo com a invenção) serão usados para produzir ácido metacrílico por oxidação catalítica em fase gasosa de metacroleína, isobutiraldeído ou ácido isobutírico.

- 5 Na descrição seguinte, será ilustrada reação de oxidação catalítica em fase gasosa em que se usa metacroleína, o material mais preferível para uso com os catalisadores da invenção.

Oxigênio molecular ou gás contendo oxigênio molecular é utilizado na reação de oxidação catalítica em fase gasosa. Razão de oxigênio molecular usado para metacroleína situa-se preferencialmente em uma faixa de razão molar de 0,5-20, e particular e preferencialmente em uma faixa de razão molar de 1-10. É preferível adicionar água à matéria-prima gasosa em uma razão molar de 1-20 para metacroleína a fim de promover a reação suavemente.

- 15 Além de oxigênio e água opcionalmente adicionada (usualmente incluída como vapor d'água), a matéria-prima gasosa poderá conter gases inertes à reação tais como nitrogênio, dióxido de carbono e hidrocarboneto saturado e similares.

Alternativamente, metacroleína poderá ser alimentada como gás obtido de oxidação de isobutileno, terc-butanol e éter metil terc-butílico.

A temperatura de reação da reação de oxidação catalítica em fase gasosa é usualmente de 200-400°C, preferencialmente de 260-360°C, e a quantidade alimentada de matéria-prima gasosa expressa em velocidade espacial (SV) é usualmente de 100-6.000 h⁻¹, preferencialmente de 300-3.000 h⁻¹.

A reação da oxidação catalítica em fase gasosa pode ser conduzida sob pressão elevada ou pressão reduzida, contudo pressão em torno de pressão atmosférica é geralmente adequada.

Exemplo

- 30 A presente invenção será agora descrita mais especificamente à guisa de exemplos, no entanto a invenção não se limita aos exemplos.

Taxa de conversão, seletividade e rendimento são definidos co-

mo segue.

Taxa de conversão = número de mols de metacroleína reagido /
número de mols de metacroleína alimentado x 100

Seletividade = número de mols de ácido metacrílico produzido /
5 número de mols de metacroleína reagido x 100

Rendimento = número de mols de ácido metacrílico produzido /
número de mols de metacroleína alimentado x 100

Exemplo 1

1) Preparação de catalisador

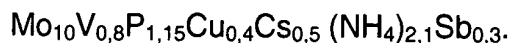
10 A 5.680 ml de água pura foram adicionados 800g de anidrido molíbdico, 40,43g de pentóxido de vanádio e 73,67g de ácido ortofosfórico 85% em massa, agitados por três horas a 92°C para produzir uma solução límpida da cor de ferrugem. A solução foi em seguida resfriada a 15-20°C e 458,2g de uma solução aquosa contendo 9,1% em massa de hidróxido de
15 cério e 629,1g de uma solução aquosa contendo 14,3% em massa de acetato de amônio foram gradualmente adicionados ao mesmo tempo, e maturação por uma hora a 15-20°C proporcionou lama amarela.

À lama, 709,9g de uma solução aquosa contendo 6,3% em massa de acetato cúprico foram gradualmente adicionados, e maturação adicional foi realizada por 30 minutos a 15-20°C.

A lama foi em seguida seca por pulverização para proporcionar óxido complexo. A composição do óxido complexo produzida é $\text{Mo}_{10}\text{V}_{0,8}\text{P}_{1,15}\text{Cu}_{0,4}\text{Cs}_{0,5}(\text{NH}_4)_{2,1}$.

320g do óxido complexo, 6,9g de trióxido de antimônio e 45g de
25 material intensificador de resistência (fibra cerâmica) foram uniformemente misturados e moldados como revestimento em 300g de veículos esféricos porosos de alumina (diâmetro de partículas de 3,5 mm) usando aproximadamente 80g de solução aquosa de etanol 90% em massa como um ligante. A moldagem resultante foi calcinada por cinco horas a 380°C sob ar fluente
30 para fornecer um catalisador revestido desejado (catalisador de acordo com a invenção).

Composição de componente ativo do catalisador obtido foi



2) Reação de oxidação catalítica de metacroleína

10,3 ml do catalisador revestido obtido foram carregados em um tubo de reação de aço inoxidável com diâmetro interno de 18,4 mm; reação de oxidação de metacroleína foi realizada usando uma condição de gás como matéria-prima (composição (razão molar); metacroleína:oxigênio:vapor de água: nitrogênio = 1: 2: 4:18,6), velocidade espacial (SV) de 1.200 h⁻¹ e temperatura do banho de reação de 310°C. A reação foi inicialmente continuada por três horas sob temperatura de banho de reação de 310°C; em seguida a temperatura do banho de reação foi aumentada para 350°C e a reação foi continuada por 15 horas (esse tratamento é daqui por diante referido como "tratamento de reação sob alta temperatura"). Resultado da reação foi medido após diminuir a temperatura do banho de reação para 310°C.

Tabela 1- Resultado de reação de oxidação de metacroleína

		Taxa de Conversão de Metacroleína %	Seletividade de Ácido Metacrílico %	Rendimento de Ácido Metacrílico
Ex. 1	Fase Inicial da Reação	87,26	81,19	70,85
	Após tratamento da reação sob alta temperatura	89,69	83,50	74,89

Conforme mostrado, se antimônio é adicionado na razão de 0,05-0,3 para 10 equivalentes de molibdênio, os catalisadores apresentam forte atividade e exibem atividade e seletividade excelentes quando usados sob grande velocidade espacial. Eles também exibem atividade e seletividade excelentes quando usados sob a condição de pequeno diâmetro do tubo de reação e grande velocidade linear. Eles podem ser vantajosamente usados quando velocidade espacial é aumentada para produção elevada ou redução de custo através de quantidade reduzida de catalisadores ser desejada.

Exemplo 2

Catalisador revestido (catalisador de acordo com a invenção) foi preparado da mesma maneira que Exemplo 1, exceto que 320g de óxido complexo, 16,1g de trióxido de antimônio e 45 de material intensificador de resistência (fibra cerâmica) foram uniformemente misturados. A composição do componente ativo do catalisador obtido foi $\text{Mo}_{10}\text{V}_{0,8}\text{P}_{1,15}\text{Cu}_{0,4}\text{Cs}_{0,5}(\text{NH}_4)_{2,1}\text{Sb}_{0,7}$. Reação de oxidação de metacroleína foi realizada como no Exemplo 1, exceto que se usou esse catalisador revestido. O resultado é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultado de reação de oxidação de metacroleína

		Taxa de Conversão de Metacroleína %	Seletividade de Ácido Metacrílico %	Rendimento de Ácido Metacrílico
Ex. 2	Fase Inicial da Reação	73,31	83,91	61,51
	Após tratamento da reação sob alta temperatura	81,39	85,48	69,57

10 Exemplo 3

Catalisador revestido (catalisador de acordo com a invenção) foi preparado da mesma maneira que Exemplo 1, exceto que 320g de óxido complexo, 22,7g de trióxido de antimônio e 45g de material intensificador de resistência (fibra cerâmica) foram uniformemente misturados. A composição do agente ativo do catalisador obtido foi $\text{Mo}_{10}\text{V}_{0,8}\text{P}_{1,15}\text{Cu}_{0,4}\text{Cs}_{0,5}(\text{NH}_4)_{2,1}\text{Sb}_{0,7}$. Reação de oxidação de metacroleína foi realizada como no Exemplo 1, exceto que se utilizou esse catalisador revestido. O resultado é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultado de reação de oxidação de metacroleína

		Taxa de Conversão de Metacroleína %	Seletividade de Ácido Metacrílico %	Rendimento de Ácido Metacrílico
Ex. 3	Fase Inicial da Reação	77,88	83,98	65,40
	Após tratamento da reação sob alta temperatura	78,00	85,49	66,68

Conforme mostrado nas Tabelas 2 e 3, quando antimônio é adicionado na razão de 0,3-1,5 para 10 equivalentes de molibdênio, os catalisadores mostram grande versatilidade e fornecem excelente desempenho sob condições industriais.

Exemplo 4

Catalisador revestido (catalisador de acordo com a invenção) foi preparado da mesma maneira que no Exemplo 1, exceto que 320g de óxido complexo, 40,9g de trióxido de antimônio e 45g de material intensificador de resistência (fibra cerâmica) foram uniformemente misturados. A composição do agente ativo do catalisador obtido foi $\text{Mo}_{10}\text{V}_{0,8}\text{P}_{1,15}\text{Cu}_{0,4}\text{Cs}_{0,5}(\text{NH}_4)_{2,1}\text{Sb}_{1,0}$. Reação de oxidação de metacroleína foi realizada como no Exemplo 1, exceto que se usou esse catalisador revestido. O resultado é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultado de reação de oxidação de metacroleína

		Taxa de Conversão de Metacroleína %	Seletividade de Ácido Metacrílico %	Rendimento de Ácido Metacrílico
Ex. 3	Fase Inicial da Reação	66,45	85,92	57,09
	Após tratamento da reação sob alta temperatura	57,99	88,18	51,14

Conforme mostrado, quando antimônio é adicionado na razão de 1,5-2,0 para 10 equivalentes de molibdênio, os catalisadores mostram maior seletividade em comparação com os catalisadores descritos nos Exemplos 1-3, quando usados sob condições com velocidades espaciais menores.

- 5 Os exemplos 1-4 demonstram que fácil controle de atividade catalítica e preparação de catalisadores que apresentam versatilidade em muitas condições de reação pode ser obtida adicionando antimônio.

Exemplo 5

- 10 Óxido complexo foi obtido da mesma maneira que no Exemplo 1, exceto que 916,4g de uma solução aquosa contendo 9,1% em massa de hidróxido de cério e 1.497,9g de uma solução aquosa contendo 14,3% em massa de acetato de amônio foram usados. 320g do óxido complexo, 22,7g de trióxido de antimônio e 45g de material intensificador de resistência (fibra cerâmica) foram uniformemente misturados e moldados como revestimento
- 15 em 300g de veículos esféricos de alumina porosa (diâmetro de partículas de 3,5 mm) usando 90% em massa de solução aquosa de etanol como ligante. A moldagem resultante foi então calcinada por cinco horas a 380°C sob ar fluente para fornecer um catalisador revestido desejado (catalisador de acordo com a invenção).

- 20 A composição do catalisador obtido foi $\text{Mo}_{10}\text{V}_{0,8}\text{P}_{1,15}\text{Cu}_{0,4}\text{Cs}_{1,0}(\text{N H}_4)_{5,0}\text{Sb}_{1,0}$. Reação de oxidação de metacroleína foi realizada como no Exemplo 1, exceto que se utilizou esse catalisador revestido. O resultado é mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultado de reação de oxidação de metacroleína

		Taxa de Conversão de Metacroleína %	Seletividade de Ácido Metacrílico %	Rendimento de Ácido Metacrílico
Ex. 5	Fase Inicial da Reação	77,97	82,79	64,55
	Após tratamento da reação sob alta temperatura	72,19	84,91	61,30

- 25 Exemplo 6

A 5.680 ml de água foram adicionados 800g de anidrido molíbdico, 40,43g de pentóxido de vanádio e 73,67g de ortofosfato 85% em massa, agitados por três horas a 92°C para produzir uma solução límpida da cor de ferrugem. A solução foi então resfriada a 15-20°C. À solução resfriada, 5 458,2g de uma solução aquosa contendo 9,1% em massa de hidróxido de cézio e 629,1g de uma solução aquosa contendo 14,3% em massa de acetato de amônio foram gradualmente adicionados ao mesmo tempo, e maturação por uma hora a 15-20°C proporcionou lama amarela.

À lama, 709,9g de uma solução aquosa contendo 6,3% em massa de acetato cúprico foram adicionados, e maturação adicional foi realizada 10 por 30 minutos a 15-20°C. 32,4g de trióxido de antimônio foram adicionados à lama e a maturação foi continuada por 30 minutos adicionais a 15-20°C. A lama foi secada por pulverização para fornecer pó seco. A composição do pó complexo obtido foi $\text{Mo}_{10}\text{V}_{0,8}\text{P}_{1,15}\text{Cu}_{0,4}\text{Cs}_{0,5}(\text{NH}_4)_{2,1}\text{Sb}_{0,4}$.

15 320g do pó seco e 45g de material intensificador de resistência (fibra cerâmica) foram uniformemente misturados e moldados como revestimento em 300g de veículos esféricos de alumina porosa (diâmetro de partículas de 3,5 mm) usando aproximadamente 80g de solução aquosa de etanol 90% em massa como ligante. A moldagem resultante foi calcinada por 20 cinco horas a 380°C sob ar fluente para fornecer um catalisador revestido desejado (catalisador de acordo com a invenção). Reação de oxidação de metacroleína foi realizada como no Exemplo 1, exceto que se utilizou esse catalisador revestido. O resultado é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultado de reação de oxidação de metacroleína

		Taxa de Conversão de Metacroleína %	Seletividade de Ácido Metacrílico %	Rendimento de Ácido Metacrílico
Ex. 6	Fase Inicial da Reação	72,79	83,63	60,87
	Após tratamento da reação sob alta temperatura	82,22	86,11	70,80

Exemplo 7

O catalisador revestido do Exemplo 3 foi carregado em um tubo de reação de aço com diâmetro interno de 29,4 mm que foi equipado com um tubo de proteção com termopar com diâmetro externo de 6 mm, de modo que a altura da camada cheia atingisse 350 cm, e isobutileno foi alimentado ao tubo de reação de modo que a velocidade espacial de 800 h^{-1} do gás reagido foi atingida quando reagido com oxigênio molecular na presença de um catalisador de óxido complexo (molibdênio, bismuto, cobalto e ferro são constituintes principais).

A composição do gás reagido foi 3,21% em volume de metacroleína, 8,99% em volume de oxigênio, 71,54% em volume de nitrogênio, 14,46% em volume de vapor d'água e 1,80% em volume de componentes restantes.

O resultado de reação de oxidação de metacroleína 2.000 horas após o início da reação é mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultado de reação de oxidação de metacroleína

	Temperatura do banho de reação/°C	Temperatura de pontos quentes/°C	Taxa de Conversão de Metacroleína	Seletividade de Ácido Metacrílico %
Ex. 7	294	315	72,79	83,63

Exemplo 8

41,2 ml dos catalisadores revestidos obtidos nos Exemplos 1, 3 e 4 foram carregados em um tubo de reação de aço inoxidável com diâmetro interno de 18,4 mm. Um gás de matéria-prima (composição (razão molar); metacroleína:oxigênio:vapor de água:nitrogênio = 1: 2: 4:18,6) foi introduzido no tubo de reação sob velocidade espacial (SV) de 300 h^{-1} , e a taxa de conversão de metacroleína, seletividade de ácido metacrílico e rendimento de ácido metacrílico foram determinados 24 horas após o começo da reação.

O resultado é mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultado de reação de oxidação de metacroleína

	Quantidade de Antimônio	Temperatura do Banho de Reação/°C	Taxa de Conversão de Metacroleína %	Seletividade de Ácido Metacrílico %	Rendimento de Ácido Metacrílico
Ex. 1	0,3	265	74,26	77,23	57,35
Ex. 2	1,0	270	79,71	79,89	63,68
Ex. 3	1,8	275	78,40	80,46	63,08

Exemplo Comparativo 1

A 5.680 ml de água foram adicionados 800g de anidrido molibdíco, 40,43g de pentóxido de vanádio e 73,67g de ortofosfato 85% em massa, agitados por três horas a 92°C para produzir uma solução límpida da cor de ferrugem. Subseqüentemente, 32,4g de trióxido de antimônio foram adicionados à solução e aquecidos com agitação por duas horas adicionais a 92°C para fornecer solução azul-marinho.

A solução foi então resfriada a 15-20°C e 458,2g de uma solução aquosa contendo 9,1% em massa de hidróxido de cério e 629,1g de uma solução aquosa contendo 14,3% em massa de acetato de amônio foram gradualmente adicionados ao mesmo tempo com agitação, e por uma hora de maturação a 15-20°C proporcionou lama.

À lama, 709,9g de uma solução aquosa contendo 6,3% em massa de acetato cúprico foram por conseguinte gradualmente adicionados, e maturação foi continuada por 30 minutos adicionais a 15-20°C.

A lama foi então secada por pulverização para proporcionar pó de óxido complexo obtido. A composição do pó produzido é $\text{Mo}_{10}\text{V}_{0,8}\text{P}_{1,15}\text{Cu}_{0,4}\text{Cs}_{0,5}(\text{NH}_4)_{2,1}\text{Sb}_{0,4}$.

320g do pó de óxido complexo e 45g de material intensificador de resistência (fibra cerâmica) foram uniformemente misturados e moldados como revestimento em 300g de veículos esféricos de alumina porosa (diâmetro de partículas de 3,5 mm) usando aproximadamente 80g de solução aquosa de etanol 90% em massa como ligante. A moldagem resultante foi calcinada por cinco horas a 380°C sob ar fluente para fornecer um catalisa-

dor revestido para comparação. Reação de oxidação de metacroleína foi realizada como no Exemplo 1, exceto que se utilizou esse catalisador revestido, mas a taxa de conversão de metacroleína foi tão baixa quanto 15% e não pôde ser usada como catalisador prático.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produção de um catalisador que compreende componentes ativos essenciais de molibdênio, fósforo, vanádio, cério, antimônio e amônia para uso na produção de ácido metacrílico, método este
5 que compreende misturar um composto de antimônio com um óxido complexo que contém os componentes ativos essenciais diferentes de antimônio, e moldar e calcinar a mistura resultante.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, no qual a mistura do composto de antimônio com o óxido complexo é uma mistura mecânica
10 do óxido complexo e um composto de antimônio sólido.

3. Método para produção de um catalisador que compreende componentes ativos essenciais de molibdênio, fósforo, vanádio, cério, antimônio e amônia para uso na produção de ácido metacrílico, método este
15 que compreende misturar uma lama que contém os componentes ativos essenciais diferentes de antimônio e é conversível em um óxido complexo mediante aquecimento com um composto de antimônio, secar a mistura resultante para formar um pó seco e moldar e calcinar o pó seco.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, no qual a temperatura na qual o composto de antimônio é misturado é de 0°C a 35°C.

20 5. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, no qual a moldagem compreende revestir um veículo inativo com a mistura usando um ligante para formar um catalisador revestido.

6. Método, de acordo com a reivindicação 3 ou 4, no qual a moldagem compreende revestir um veículo inativo com o pó seco usando um
25 ligante para formar um catalisador revestido.

7. Método, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, no qual o ligante é água e/ou pelo menos um tipo de líquido selecionado do grupo que consiste em um composto orgânico que apresenta um ponto de ebulição de 150°C ou menos a 1 pressão atmosférica.

30 8. Método, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, no qual a temperatura de calcinação é de 300°C a 450°C.

9. Catalisador preparado pelo método como definido em qual-

quer uma das reivindicações 1 a 8.

10. Método para produção de ácido metacrílico, método este que compreende oxidação catalítica em fase gasosa de metacroleína, isobutiraldeído ou ácido isobutírico utilizando um catalisador como definido na reivindicação 9.
- 5

RESUMO

Patente de Invenção: "**CATALISADOR PARA USO NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO METACRÍLICO E MÉTODO PARA PRODUÇÃO DO MESMO**".

Trata-se de um objetivo da presente invenção proporcionar um
 5 método simples para produzir catalisadores disponíveis em várias condições de reação, os quais permitem oxidação catalítica em fase gasosa de metacroleína e similares para fornecer ácido metacrílico com alto rendimento, alta seletividade e produção metacrílica estável durante tempo prolongado.

Um método para produzir um catalisador de que os componen-
 10 tes ativos são sal parcialmente neutralizado de heteropoliácido que compreende molibdênio, fósforo, vanádio, cério, antimônio e amônia como componentes essenciais caracteriza-se em misturar um composto de antimônio com um óxido complexo dos componentes ativos essenciais no catalisador que contém componentes ativos diferentes de antimônio. O composto de
 15 antimônio poderá ser adicionado durante a preparação da lama.