



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

(21) **PI0614725-9 A2**

(22) Data de Depósito: 26/07/2006
(43) Data da Publicação: 12/04/2011
(RPI 2101)



(51) Int.Cl.:
B01J 21/04
B01J 8/02
C07C 27/10

(54) Título: **PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UM VEÍCULO DE CATALISADOR**

(30) Prioridade Unionista: 10/08/2005 US 11/201.253

(73) Titular(es): SD LIZENZVERWERTUNGSGESELLSCHAFT
MBH & CO.KG

(72) Inventor(es): Nabil Rizkalla

(74) Procurador(es): Alexandre Ferreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2006028923 de 26/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/021473 de 22/02/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UM VEÍCULO DE CATALISADOR. Esta invenção refere-se a veículos de catalisador para emprego como suportes para componentes de catalisador metálico e de óxido metálico de emprego numa série de reações químicas. De modo mais específico, a invenção proporciona um processo de formulação de um veículo de alfa-alumina de baixa área superficial adequado como um suporte para a prata e o uso desse catalisador em reações químicas, especialmente a epoxidação de etileno em óxido de etileno. Um precursor para um suporte de catalisador compreende uma mistura de uma alfa-alumina e/ou uma alumina de transição um aglutinante e, ou um agente de sopro sólido que expande, ou impulsiona um gás com aplicação de calor suficiente, contendo, opcionalmente, talco e/ou composto de titânio hidrossolúvel.



"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UM VEÍCULO DE CATALISADOR"

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

5 Esta invenção refere-se a veículos de catalisador para emprego como suporte para componentes de catalisador metálico e de óxido metálico para emprego numa série de reações químicas. De modo mais específico, a invenção é pertinente a um processo de formulação de catalisador com um veículo de alfa-alumina de baixa área superficial, adequado como um suporte para a prata, e ao uso desses catalisadores em reações químicas, especialmente a epoxidação do etileno em óxido de etileno.

Descrição da Técnica Relacionada

15 A alumina é bem conhecida por ser útil como um suporte de catalisador para a epoxidação de olefinas. Ela é particularmente útil como um suporte para um catalisador compreendendo prata, que se emprega na oxidação do etileno em óxido de etileno. Materiais de suporte são feitos por fundição de óxido de alumínio de alta pureza, com ou sem sílica. Para este fim o material de suporte, compreende frequentemente, 90% ou mais, em peso de alfa-alumina e até 6% em peso de sílica. Eles são normalmente muito porosos e têm uma área superficial alta ou baixa dependendo do uso que se
20 faz deles.
25

Em processos conhecidos de produção de um suporte, a alfa-alumina e/ou alumina de transição (precursores de alfa-alumina) é cuidadosamente misturada com aglutinantes tem-

porários e permanentes. Os aglutinantes temporários mantêm juntos os componentes do precursor de veículo durante seu processamento. Os aglutinantes permanentes são materiais inorgânicos com temperaturas de fusão abaixo daquela da alumina e induzem a fusão nos pontos de contato das partículas de alumina que conferem resistência mecânica ao suporte acabado. Após cuidadosa mistura a seco adiciona-se água suficiente a massa para formar a massa numa substância semelhante a pasta. AS partículas do suporte de catalisador são então formadas da pasta por meios convencionais tais como extrusão a alta pressão, formação de comprimidos, granulação ou outros processos de formação cerâmico. As partículas são então secas e subsequenteiramente queimadas a uma elevada temperatura.

Na etapa de queima, os aglutinantes temporários são queimados ou termicamente decompostos em dióxido de carbono e água, sendo volatilizados. É do conhecimento da técnica que, os catalisadores com base em veículos cerâmicos compreendem suportes sólidos inertes, tais como alfa-alumina. Estes foram descritos nas patentes U.S. 3.664.90, 3.804.781, 4.428.863 e 4.874.739. As patentes U.S. que descrevem a produção de suportes de alumina incluem as patentes U.S. 2.499.675, 2.950.169 e 3.172.866. Outras patentes tais como patentes U.S. 3.222.129, 3.223.483 e 3.226.191. mostram a preparação das aluminas ativas. Métodos de fabricação de aluminas altamente porosas estão apresentadas nas patentes U.S. 3.804.781, 3.856.708, 3.907.512 e 3.907.982. Veículos de alumina com alta estabilidade térmica estão apresentados

na patente U.S. 3.928.236. Outros métodos de produção de veículos para catalisador estão descritos nas patentes U.S. 3.907.155, 3.997.476, 4.001.144, 4.022.715, 4.039.481, 4.098.874 e 4.242.233. A patente U.S. 3.664.970 apresenta um veículo contendo principalmente alumina e ainda contém sílica, magnésia e titânia. A patente U.S. 4.410.453 apresenta o desempenho da prata em um catalisador de alumina para a oxidação de etileno em óxido de etileno que é melhorada pela inclusão de um óxido, ou precursor de óxido, de zinco, lantânio, ou magnésio. A patente U.S. 4.200.552 apresenta um veículo que é feito de α -alumina e pelo menos um dos compostos SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CaO , MgO , B_2O_3 , MnO_2 ou Cr_2O_3 , como um agente de sinterização. A patente 4.455.392 apresenta a composição de um veículo de alumina contendo sílica e magnésia como componentes do material aglutinante. A patente U.S. 5.100.859 apresenta um veículo que contém um silicato de metal alcalino terroso, que pode ser adicionado com, ou um componente original ou gerado *in situ* pela reação da sílica, ou compostos geradores de sílica, com compostos que decompõem-se em óxido de metal alcalino terroso com aquecimento. A patente U.S. 5.512.530 apresenta um processo para produção de um veículo de catalisador que é baseado na mistura de α -alumina, material de queima e titânia. A Patente U.S. 5.380.697 descreve um veículo contendo uma ligação cerâmica que compreendendo 60% em peso de sílica, 29% em peso de alumina, 3% em peso de óxido de cálcio, 2% em peso de magnésia, 4% em peso de óxidos de metal alcalino e menos que 1% em peso cada de óxido férrico e titânia. A patente 5.733.840 e

patente U.S. 5.929.259 apresenta uma modificação de titânia de veículos formados. O tratamento envolveu a impregnação do veículo pré-formado com uma solução de oxalato de titanila, titânio (IV) diidróxido de bis(lactato de amônio) , ou sais orgânicos similares e a seguir o veículo impregnado é calcinado a uma temperatura de cerca de 450 a 700°C. As patentes descrevem que, caso a titânia seja adicionada durante a preparação do veículo, ela tende a afetar a densificação da estrutura do veículo, podendo conduzir a propriedades inaceitáveis. A patente U.S. 4.368.144 declara que, obteve-se um melhor desempenho catalítico com veículos que contém não mais que 0,07% de Na. A u.S. 6.103,916 descreve que, o desempenho do catalisador melhora quando o veículo é lavado por ebulição em água pura até a resistividade da água ser mais que 10.000 Ω .cm.

Um dos problemas com os catalisadores que tem como base veículos porosos é que eles têm uma estrutura de poro insuficientemente uniforme. A patente U.S. 4.022.715 tentou solucionar este problema usando uma solução orgânica de um agente de sopro, misturado com uma composição precursora de veículo. Foi agora descoberto que, uma melhor estrutura de poro de veículo pode ser formada mediante emprego de um precursor para um suporte de catalisador, compreendendo uma mistura de uma alfa-alumina e/ou uma alumina de transição; um aglutinante e ou um agente de sopro sólido que expande, ou impulsiona um gás com aplicação de calor suficiente, talco, e/ou um composto de titânio hidrossolúvel.

O suporte de catalisador desta invenção possui excelente resistência ao esmagamento, porosidade e área superficial. A porosidade ótima assegura a ausência de resistências de difusão para os reagentes e gases de produto sob condições de reação. Uma área superficial mínima é importante, porque ela proporciona a estrutura sobre a qual o componente de catalisador será depositado. A resistência ao esmagamento é um parâmetro da integridade física do veículo. Esta resistência física é essencial para a capacidade do catalisador em suportar o manuseio bem como sua vida longa num reator comercial. Descobriu-se que, o novo agente formador de poro em combinação com um agente ligante demonstra uma grande influencia no controle das especificações do veículo acabado. Um veículo que tem a área superficial ótima e porosidade pode ser deficiente em sua resistência ao esmagamento, e vice-versa. O equilíbrio entre as diferentes especificações físicas do veículo é importante.

Sumario da Invenção

A invenção proporciona um precursor para um suporte de catalisador que compreende uma mistura de uma alfa-alumina e/ou uma alumina de transição; um aglutinante e um agente de sopro sólido que expande, ou impulsiona um gás mediante aplicação de calor suficiente.

A invenção também propociona um processo para produção de um suporte de catalisador que compreende:

a) preparar um precursor para um suporte de catalisador compreendendo uma mistura de uma alfa-alumina e/ou uma alumina de transição; um aglutinante, um agente de sopro

sólido que expande, ou impulsiona um gás com aplicação de calor suficiente, e água; e a seguir;

b) moldagem do precursor resultante numa estrutura; e a seguir

5 c) aquecer a estrutura durante um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para fazer com que o agente de sopro forme uma estrutura porosa, e a seguir

 d) aquecer a estrutura porosa durante um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para fundir a estrutura porosa, e assim formar um suporte de catalisador poroso.
10

A invenção proporciona ainda um processo para produzir um catalisador compreendendo:

 a) preparar um precursor para um suporte de catalisador compreendendo uma mistura de uma alfa-alumina e/ou
15 uma alumina de transição; um aglutinante, um agente de sopro sólido, que expande, ou impulsiona um gás com aplicação e calor suficiente, e água, e a seguir,

 b) moldar o precursor resultante em uma estrutura,
20 e

 c) aquecimento da referida estrutura durante um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para fazer com que o agente de sopro forme uma estrutura porosa, e a seguir

25 d) aquecer a estrutura porosa durante um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para fundir a estrutura porosa e formar, desse modo, um suporte de catalisador poroso, a seguir

e) depositar uma quantidade cataliticamente eficaz de prata sobre a superfície do suporte de catalisador.

A invenção proporciona ainda um precursor para m
suporte de catalisador, compreendendo uma mistura de uma al-
5 fa-alumina e/ou uma alumina de transição; um aglutinante, e
talco.

A invenção proporciona ainda um processo para pro-
duzir suporte de catalisador compreendendo:

a) preparar um precursor para um suporte de cata-
10 lisador, compreendendo uma mistura de uma alfa-alumina e/ou
uma alumina de transição; um aglutinante, talco e água, e a
seguir

b) moldar o precursor resultante numa estrutura; e
a seguir

15 c) aquecer a estrutura porosa durante um tempo su-
ficiente e a uma temperatura suficiente para formar uma es-
trutura porosa, e a seguir,

d) aquecer a estrutura porosa durante um tempo su-
ficiente e a uma temperatura suficiente para fundir a estru-
20 tura porosa formando, desse modo um suporte de catalisador
poroso.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Numa modalidade da invenção o precursor para um
suporte de catalisador é preparado formando-se uma mistura
25 física de uma alfa-alumina e/ou uma alumina de transição, um
aglutinante, e um agente de sopro sólido que expande, ou im-
pulsiona um gás com aplicação de calor suficiente.

O precursor pode compreender um óxido de alumínio tal como alfa-alumina e/ou um alumina de transição. Os veículos referidos são preparados de partículas de alfa-alumina. Aluminas de transição podem compreender um hidróxi-
5 do de alumínio tal como gipsita, boemita, diásporo, baierita e combinações destes. A alfa-alumina e/ou uma alumina de transição pode se apresentar numa proporção de cerca de 80% em peso a cerca de 100% em peso, com base no peso do veículo acabado. Ela está presente, preferivelmente, numa quantidade
10 de cerca de 90% em peso, a cerca de 99% em peso com base no peso do veículo acabado, mais preferivelmente de cerca de 97% em peso a 99% em peso com base no peso do veículo acabado.

O precursor compreende ainda um aglutinante que
15 pode ser um aglutinante temporário, um aglutinante permanente, ou ambos. Os aglutinantes temporários são compostos orgânicos termicamente decompostos de peso molecular moderado a alto. Os aglutinantes permanentes são materiais do tipo argila inorgânicos que conferem resistência mecânica ao su-
20 porte acabado.

Aglutinantes temporários e materiais de queima, incluem óxidos de poliolefina, óleo, por exemplo, óleo mineral, acácia, materiais carbonáceos tais como coque, pós de carvão, grafita, celulose, celulosas substituídas, por exem-
25 plo, metilcelulose, etilcelulose e carboxietilcelulose, éteres de celulose, estearatos, tais como ésteres de estearato orgânicos, por exemplo, estearato de metila ou etila, cera, plásticos pulverizados tais como poliolefinas, particular-

mente polietileno e polipropileno, poliestireno, policarbonato, serragem, amido e farinhas de casca de noz trituradas, por exemplo, pecam, castanha de caju, noz, e cascas de ave-lã, e outras que queimam a temperaturas de queima empregadas. O material de queima é empregado, principalmente para assegurar a conservação da estrutura durante a fase verde ou sem combustão em que a mistura pode ser conformada em partículas por processos de moldagem ou extrusão e ainda proporcionar a porosidade desejada ao produto acabado. Quando empregado, um aglutinante temporário é essencialmente totalmente removido durante a queima para produzir o suporte acabado. Os suportes da invenção são preferivelmente feitos por inclusão de um material aglutinante permanente para garantir a conservação da estrutura porosa após o veículo ser queimado. Aglutinantes permanentes incluem materiais de argila inorgânicos, sílicas, sílica com um composto de metal alcalino, silicatos de elementos do Grupo II da Tabela Periódica dos Elementos, e suas combinações. Argilas úteis incluem, sem limitação caolinita. Um material aglutinante conveniente que pode ser incorporado com as partículas de alumina é uma mistura de boemita, sílica solúvel estabilizada e um sal de sódio solúvel. O aglutinante pode estar presente num precursor em uma quantidade de cerca de 0,1 % em peso a cerca de 1% em peso, com base no peso do precursor, preferivelmente de cerca de 0,2% em peso a cerca de 10% em peso, com base no peso do precursor e mais preferivelmente de cerca de 0,5% em peso a cerca de 5% em peso com base no peso do precursor.

O precursor então compreende m agente de sopro sólido que expande, ou impulsiona um gás com aplicação de calor suficiente, Numa modalidade, o agente de sopro compreende uma composição de microesferas que incluem envoltórios termoplásticos que encasulam um hidrocarboneto. O hidrocarboneto expande os envoltórios termoplásticos com aplicação de calor suficiente. Agentes de sopro compreendem envoltórios termoplásticos vedantes a gás que podem encapsular um hidrocarboneto na forma líquida. Com o aquecimento, o hidrocarboneto é gaseificado e aumenta sua pressão, enquanto o envoltório termoplástico amolece, resultando num aumento no volume das microesferas. Exemplos de microesferas expansíveis são Advancell, esferas com base em acrilonitrila, comercialmente disponíveis de Sekisui Chemical Co. (Osaka, Japão) e Expancel. Microesferas RTM. comercialmente disponíveis de Expancel, Stockvilkswerken, Suécia. Expancel está disponível na forma de microesferas expandidas e não expandidas. Microesferas não expandidas têm um diâmetro de cerca de 6 a cerca de 40 μm , dependendo do grau. Quando aquecidas, essas microesferas expandem-se a cerca de 20 a cerca de 150 μm em diâmetro. O hidrocarboneto preferido dentro do envoltório é isobutano ou isopentano. O envoltório é preferivelmente um copolímero de monômeros, por exemplo, cloreto de vinilideno, acrilonitrila e metacrilato de metila. Numa outra modalidade, o agente de sopro pode ser um sólido, agente de sopro químico granular, que decompõem-se com o aquecimento, liberando uma quantidade considerável de produtos da decomposição gasosa, resultando na formação de poros. Agentes

de sopro químicos são preferivelmente formas sólidas de derivados de hidrazina que irão liberar gases tais como CO_2 e nitrogênio. Exemplos de agentes de sopro químicos são para-
tolueosulfonilhidrazida, benzenossulfonilhidrazida e azodi-
5 carbonamida, $\text{H}_2\text{NCO-N=N-CONH}_2$. Azodicarbonamida decompõem-se a 200°C em N_2 , CO e CO_2 .

Uma quantidade apreciável de agente de sopro para dar a porosidade desejada pode estar na faixa de cerca de 0,1% em peso a cerca de 30% em peso, por peso do precursor
10 global. Preferivelmente, a quantidade do agente de sopro varia desde cerca de 1 % em peso a cerca de 20% em peso e mais preferivelmente de cerca de 3% em peso a 15% em peso co base no peso do precursor. A quantidade do agente de sopro é uma função de seu tipo, do tipo da alfa-alumina e/ou de um com-
15 ponente de alumina de transição, usado, bem como, da natureza da porosidade que se deseja no produto acabado.

Após misturação a seco cuidadosa da alfa-alumina e/ou um material de alumina de transição, o aglutinante e agente de sopro e água suficiente são adicionados para a
20 massa do precursor, formando uma substância similar à pasta. Adiciona-se água e/ou uma substância contendo água ao precursor inicial de modo a conferir plasticidade à mistura. A mistura plástica é então conformada no formato desejado por meio de métodos de processamento padrão, por exemplo, forma-
25 ção de comprimidos ou extrusão. A quantidade de água adicionada ao precursor de veículo será uma função do método empregado para formação da pasta.

A extrusão pode exigir adição de um nível maior de água para obter-se o nível ótimo de plasticidade. Onde as partículas são formadas por extrusão pode ser conveniente incluir-se auxiliares de extrusão convencionais tais como lubrificantes, por exemplo, vaselina, geléia de petróleo, ou óleo mineral. OI lubrificante pode se apresentar no precursor numa quantidade de cerca de 0,1% em peso a cerca de 10% em peso com base no peso do precursor, preferivelmente de cerca de 0,5% em peso a cerca de 5% em peso com base no peso do precursor, e mais preferivelmente, de cerca de 1% em peso a cerca de 3% em peso com base no peso do precursor. As proporções dos componentes para emprego são, em alguma extensão, interdependentes, e dependerão de uma série de fatores que referem-se ao equipamento empregado. Contudo, esses assuntos encontram-se inseridos no conhecimento geral do versado na técnica de materiais cerâmicos de extrusão. A preparação de um veículo de catalisador utiliza, em geral, uma etapa de amassar o material precursor num formato desejado e um tamanho desejado. As partículas do suporte de catalisador ao a seguir formadas da pasta por meios convencionais tais como por exemplo, peletização, extrusão a alta pressão, granulização ou outros processos de formação de cerâmica. Par uso em aplicações de produção de óxido de etileno, os suportes são desejavelmente formados em pelotas regularmente formadas, esferas, anéis, partículas, nacos, peças, rodas de vagão, cilindros, trilobados, tetralobados e similar de um tamanho adiado para emprego em reatores de leito fixo. Desejavelmente, as partículas do suporte podem ter "diâmetros e-

quivalentes" na faixa de cerca de 3 mm a cerca de 20 mm, e preferivelmente na faixa de cerca de 4mm a cerca de 12 mm, que são normalmente compatíveis com o diâmetro interno dos reatores de tubo nos quais é colocado o catalisador. "diâmetro equivalente" é o diâmetro de uma esfera com a mesma relação de superfície externa (ou seja, superfície desprezível dentro dos poros da partícula) para volume como as partículas do suporte que estão sendo empregadas. As partículas são então secas e a seguir queimadas a uma elevada temperatura.

10 A unção da etapa de secagem é remover a água das pelotas conformada. O precursor de veículo formado é seco até uma temperatura de cerca de 80°C a cerca de 150°C durante um tempo suficiente para remover substancialmente toda a água. A seguir o material extrusado é calcinado sob condições su-

15 ficientes para remover os agentes de queima e os agentes de ligação orgânicos e fundir as partículas de alfa-alumina numa massa porosa, dura. O veículo é aquecido a uma temperatura que é bastante elevada para sinterizar as partículas de alumina e a produzir uma estrutura com propriedades físicas

20 adequadas para suportar o meio no qual se espera que ele opere. A temperatura de calcinação e duração deve ser alta o bastante para converter qualquer alumina de transição numa alfa-alumina e a induzir fusão limítrofe do grão. O controle do processo de calcinação é essencial para se obter u ve-

25 ículo com o equilíbrio ótimo entre a área superficial, porosidade e resistência. Tipicamente a temperatura de calcinação é maior do que 1000°C, preferivelmente está na faixa de 1150°C a cerca de 1600°C. O tempo de retenção nessas tempe-

raturas máximas, varia, tipicamente de cerca de 0 hora a 10 horas, preferivelmente de cerca de 0,1 hora a cerca de 10 horas, preferivelmente de cerca de 0,2 hora a cerca de 5 horas para formar o suporte.

5 O veículo final tem um volume de poro da água variando desde cerca de $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ a cerca de $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, preferivelmente de cerca de $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ a cerca de $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, Preferivelmente, a área superficial BET do veículo acabado está na faixa de $0,4-4,0 \text{ m}^2/\text{g}$, mais preferivelmente de cerca
10 de $0,6$ a cerca de $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$. O valor adequado da resistência ao esmagamento é cerca de (8 libras) = 3,63 kg e maior que isto, e preferivelmente cerca de 10 libras = 4,53 kg e mais alto.

Numa outra modalidade da invenção, o precursor para um suporte de catalisador é preparado como acima, exceto
15 que a mistura compreende uma alfa-alumina e/ou uma alumina de transição como acima, e, nas mesmas proporções, sendo que se usa talco no lugar de ou além do componente aglutinante permanente. O talco pode estar presente no precursor numa
20 proporção de cerca de 0,1% em peso a cerca de 15% em peso, com base no peso do precursor, preferivelmente de cerca de 0,5% em peso a cerca de 10% em peso, com base no peso do precursor, e mais preferivelmente de cerca de 1% 4m peso a cerca de 8% em peso com base no peso do precursor. O suporte
25 é a seguir formado num modo similar ao descrito acima.

Numa outra modalidade da invenção, o precursor para um suporte de catalisador é preparado como acima, exceto que a mistura compreende uma alfa-alumina e/ou uma alumina

de transição como acima e nas mesmas proporções; e um composto de titânio hidrossolúvel no lugar de ou além do aglutinante permanente. Compostos de titânio hidrossolúveis adequados incluem, sem limitação, oxalato de titanila, e diidróxido de titânio (IV) bis(lactato de amônio). O composto de titânio hidrossolúvel pode se apresentar no precursor numa quantidade de cerca de 0,01% em peso a cerca de 10% em peso com base no peso do precursor, preferivelmente de cerca de 0,1% em peso, a cerca de 8% em peso, com base no peso do precursor, e mais preferivelmente de cerca de 0,2% em peso a cerca de 5% em peso com base no peso do precursor. O suporte é então formado num modo similar ao descrito acima.

De modo a produzir um catalisador para oxidação do etileno em óxido de etileno, um suporte formado acima é a seguir providenciado com uma quantidade cataliticamente eficaz de prata sobre o mesmo. Os catalisadores são preparados por impregnação dos supres com íons prata, compostos, complexos e/ou sais dissolvidos num solvente adequado, suficiente para ocasionar a deposição do composto precursor de prata sobre o suporte. O veículo impregnado é a seguir removido da solução e o composto de prata depositado é reduzido a prata metálica por calcinação a alta temperatura. Ainda, preferivelmente depositado sobre o suporte seja antes de, em coincidência com, ou subsequente à deposição da prata estão promotores adequados na forma de íons, compostos e/ou sais de um metal alcalino dissolvidos num solvente adequado. Também depositado no veículo, seja antes de, coincidentemente com ou subsequente à deposição da prata e/ou metal alcalino,

estão compostos de metal de transição adequados, complexos e/ou sais dissolvidos num solvente apropriado.

Os suportes conforme formados acima são impregnados com uma solução impregnante de prata, preferivelmente uma solução de prata aquosa. O suporte também é impregnado ao mesmo tempo ou numa etapa separada com vários promotores de catalisador. Catalisadores preferidos preparados de acordo com esta invenção, contém até cerca de 45% em peso de prata, expressos como metal, depositada na superfície e por todos os poros de um suporte poroso. O conteúdo de prata, expresso como metal de cerca de 1 a cerca de 40% com base no peso do catalisador total é preferido, embora o teor de prata de cerca de 8 a cerca de 35% seja mais preferido. A proporção da prata depositada no suporte ou presente no suporte é aquela proporção, que é uma quantidade cataliticamente eficaz de prata, ou seja, uma quantidade que catalisa economicamente a reação de etileno e oxigênio para produzir óxido de etileno. Como aqui empregado, o termo "quantidade cataliticamente eficaz de prata" refere-se a uma quantidade de prata que proporciona uma conversão mensurável de etileno e oxigênio em óxido de etileno e seletividade e estabilidade da atividade por toda a vida do catalisador. Compostos contendo prata úteis incluem, sem limitação, oxalato de prata, nitrato de prata, óxido de prata, carbonato de prata, um carboxilato de prata, citrato de prata, ftalato de prata, lactato de prata, propionato de prata, butirato de prata e sais de ácido graxo superiores e combinações destes.

Este catalisador compreende uma quantidade cataliticamente eficaz de prata, uma quantidade promotora de metal alcalino, uma quantidade promotora de um metal de transição suportado num suporte poroso. Como aqui empregado, o termo

5 "quantidade promotora" de um determinado componente de um catalisador refere-se a uma quantidade daquele componente que opera eficazmente para proporcionar uma melhora em uma ou mais propriedades catalíticas daquele catalisador, quando comparado a um catalisador que não contém tal componente. As

10 concentrações exatas empregadas, dependerão, naturalmente, entre outros fatores, do teor de prata desejado, da natureza do suporte, da viscosidade do líquido e solubilidade do composto de prata.

Além da prata, o catalisador também contém um pro-

15 motor de metal alcalino selecionado de lítio, sódio, potássio, rubídio, cézio ou combinações destes, sendo o cézio preferido. A quantidade do metal alcalino depositada no suporte ou catalisador ou presente no suporte ou catalisador deve ser uma quantidade promotora. Preferivelmente, a quan-

20 tidade irá variar desde cerca de 10 ppm a cerca de 3000 ppm, mais preferivelmente de cerca de 50 ppm a cerca de 2000 ppm e ainda mais preferivelmente, de cerca de 100 ppm a cerca de 1500 ppm, sendo mais preferivelmente ainda, de cerca de 200 ppm a cerca de 1000 ppm, em peso do catalisador total medido

25 como o metal.

O catalisador preferivelmente ainda, contém um promotor de metal de transição compreendendo um elemento dos Grupos 4b, 5b, 6b, 7b, e 8 da Tabela Periódica dos Elementos

e suas combinações. Preferivelmente, o metal de transição compreende um elemento selecionado do Grupo 6b e 7b da Tabela Periódica dos Elementos. Mais preferivelmente metais de transição são rênio, molibdênio, e tungstênio, sendo mais preferidos molibdênio e rênio. A quantidade do promotor de metal de transição depositada no suporte ou catalisador ou presente no suporte ou catalisador deve ser uma quantidade promotora. O promotor de metal de transição pode se apresentar numa quantidade de cerca de 0,1 micromoles por grama a cerca de 10 micromoles por grama, preferivelmente de cerca de 0,2 micromoles por grama a cerca de 5 micromoles por grama, e mais preferivelmente de cerca de 0,5 micromoles por grama a cerca de 4 micromoles por grama do catalisador total, expresso como o metal.

A solução de prata usada para impregnar o suporte também pode compreender um solvente ótimo ou agente de complexação/solubilização tal como é do conhecimento da técnica. Uma grande variedade de solventes ou agentes de complexação/ solubilização pode ser empregada para solubilizar a prata na concentração desejada, no meio de impregnação. Agentes de complexação/ solubilização úteis incluem aminas, amônia, ou ácido láctico. Aminas incluem dialquilenodiamina, e alcanolaminas, com 1 a 5 átomos de carbono. Numa outra modalidade preferida, a solução compreende uma solução aquosa de oxalato de prata e etilenodiamina. O agente de complexação/ solubilização pode se apresentar na solução de impregnação numa quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 5,0 moles de etilenodiamina por mol de prata, preferivelmente de cerca

de 0,2 a cerca de 4,0 moles, e mais preferivelmente de cerca de 0, a cerca de 3,0 moles de etilenodiamina por cada mol de prata.

Quando um solvente é empregado ele pode ter como
5 base a água ou um composto orgânico e pode ser polar ou substancialmente totalmente não polar. Em geral, o solvente deve ter poder de solvatação suficiente para solubilizar os componentes da solução. Ao mesmo tempo prefere-se que, o solvente seja escolhido pra evitar uma influencia ou intera-
10 ção indevida com os promotores solvatados. A concentração do sal de prata na solução fica na faixa de cerca de 1% em peso à máxima concentração permitida pela solubilidade da combinação sal particular/agente de solubilização empregada. É em geral adequado empregar-se soluções de sais de prata contendo
15 desde 5% a cerca de 45% em peso de prata com concentrações de sal de prata desde 10 a 35% em peso sendo preferidas.

A impregnação do suporte selecionado é adquirida de modo convencional por impregnação de solução em excesso,
20 umidade incipiente, etc. Tipicamente, o material do suporte é colocado na solução de prata até uma quantidade suficiente da solução ser absorvida pelo suporte. Preferivelmente, a quantidade da solução de prata usada para impregnar o suporte poroso não é mais do que o necessário para encher o volume de poro do suporte. O líquido contendo prata penetra por
25 absorção, ação capilar e/ou vácuo aos poros do suporte. Uma única impregnação ou uma série de impregnações, com ou sem secagem intermediária pode ser usada, dependendo em parte,

da concentração do sal de prata na solução. Procedimentos de impregnação estão descritos nas patentes U.S. 4.761.394, 4.766.105, 4.908.343, 5.057.481, 5.187.140, 5.102.848, 5.011.807, 5.09.041 e 5.407.888, estando ora incorporadas por referência. Procedimentos antecedentes conhecidos de pré-deposição, co-deposição e pós-deposição dos vários promotores podem ser empregados.

Exemplos de propriedades catalíticas incluem, entre outros, operabilidade (resistência ao escorrimento) seletividade, atividade, conversão, estabilidade e rendimento. Fica entendido pelo versado na técnica, que uma ou mais das propriedades catalíticas individuais pode ser intensificada pela "quantidade promotora" enquanto outras propriedades catalíticas podem ou não ser intensificadas ou podem até mesmo ser diminuídas. Fica ainda entendido que, diferentes propriedades catalíticas podem ser intensificadas a diferentes condições de operação. Por exemplo, um catalisador com seletividade intensificada num conjunto de condições de operação pode ser operado a um conjunto diferente de condições, onde a melhora aparece na atividade melhor do que na seletividade e um operador de uma instalação de óxido de etileno irá alterar, intencionalmente as condições de operação de modo a obter vantagem de algumas propriedades catalíticas mesmo às custas de outras propriedades catalíticas, de modo a otimizar as condições resultando em considerações de custos de material de introdução, custos de energia, custos de remoção de subprodutos e similar. A combinação particular de prata, suporte, promotor de metal alcalino e promotor de metal de

transição da presente invenção irá proporcionar uma melhora em uma ou mais propriedades catalíticas na mesma combinação de prata e suporte, e nenhum ou apenas um promotor.

Após impregnação, o suporte impregnado com composto precursor de prata e os promotores é calcinado ou ativado, durante um tempo suficiente para reduzir o componente de prata em prata metálica e a remover o solvente e produtos de decomposição voláteis do suporte contendo prata. A calcinação é realizada por aquecimento do suporte impregnado, preferivelmente a uma velocidade gradual até uma temperatura na faixa de cerca de 200°C a cerca de 600°C, preferivelmente, de cerca de 230°C a cerca de 500°C, e mais preferivelmente de cerca de 250°C a cerca de 450°C a uma pressão de reação na faixa de (0,5 a 35 bar) = 0,49 atm a 34,54 atm, durante um tempo suficiente para converter a prata presente em metal de prata e a decompor todo ou substancialmente todos os materiais orgânicos presentes e a remover os mesmos como material volátil. Em geral, quanto maior for a temperatura, menor o período de calcinação necessário. Uma ampla faixa de períodos de aquecimento foram sugeridos na técnica para tratar termicamente o suporte impregnado, por exemplo, a Patente U.S. 3.563.914, sugere o aquecimento por menos que 300 segundos, a Patente U.S. 3.702.259 apresenta um aquecimento de 2 a 8 horas a uma temperatura de 100°C a 375°C a fim de reduzir o sal de prata no catalisador; normalmente de cerca de 0,5 a cerca de 8 horas, contudo, a única coisa importante é que o tempo de redução esteja correlacionado com a temperatura de modo que a redução substancialmente completa do

sal de prata no metal cataliticamente ativo seja realizada. Um programa de aquecimento em etapas contínuo pode ser empregado para este fim.

O suporte impregnado é mantido sob uma atmosfera compreendendo um gás inerte e, opcionalmente, um componente de oxidação contendo oxigênio. Numa modalidade, o componente de oxidação está presente numa proporção de cerca de 10 ppm a cerca de 5% em volume do gás. Para finalidade desta invenção, gases inertes são definidos como os que não reagem substancialmente com o catalisador produzindo componentes sob as condições de preparação do catalisador escolhidas. Estes incluem nitrogênio, argônio, criptônio, hélio e combinações destes, com o gás inerte preferido sendo nitrogênio. Num modalidade útil, a atmosfera compreende de cerca de 10 ppm a cerca de 1% em volume de um gás de um componente de oxidação contendo oxigênio. Numa outra modalidade útil, a atmosfera compreende de cerca de 50 ppm a cerca de 500 ppm de um gás de um componente de oxidação contendo oxigênio.

Produção de Óxido de Etileno

Em geral, os processo de produção de óxido de etileno comercialmente praticados são realizados por contato contínuo de um gás contendo oxigênio com etileno na presença dos catalisadores presentes a uma temperatura na faixa de cerca de 180°C a cerca de 300°C, e preferivelmente cerca de 200°C a cerca de 325°C, mais preferivelmente de cerca de 210°C a cerca de 270°C, a uma pressão que pode variar desde cerca de pressão atmosférica a cerca de 30 atmosfera, dependendo da velocidade de massa e produtividade desejada. Pres-

sões mais altas, podem, contudo, ser empregadas dentro do escopo da invenção. Tempos de residência em reatores de grande escala são geralmente, da ordem de cerca de 0,1- 5 segundos. O oxigênio pode ser fornecido para a reação numa corrente contendo oxigênio, tal como ar ou um oxigênio comercial. O óxido de etileno resultante é separado e recuperado dos produtos de reação usando métodos convencionais. Contudo, para fins desta invenção, o processo de óxido de etileno prevê a reciclagem normal de gás abrangendo reciclagem de dióxido de carbono em concentrações normais, por exemplo, cerca de 0,1-15 % em volume. Um processo comum para a oxidação de etileno em óxido de etileno compreende a oxidação da fase de vapor do etileno com oxigênio molecular na presença do catalisador da invenção num reator tubular de leito fixo. Reatores de oxido de etileno de leito fixo comerciais, convencionais são tipicamente na formar de uma série de tubos alongados em paralelo (num envoltório adequado) de aproximadamente (0,7 polegadas) = 17,78mm a (2,7 polegadas) = 68,58 mm O.D e (0,5 polegadas) = 12,7 mm a (2,5 polegadas) = 63,5mm I.D, e (15-45 pés) de comprimento = 4,575 mit. - 13,725 mit. enchidos com catalisador.

Os catalisadores da invenção demonstraram ser catalisadores particularmente seletivos na oxidação do etileno com oxigênio molecular em oxido de etileno. As condições para realizar essa reação de oxidação na presença dos catalisadores da presente invenção compreendem amplamente aquelas descritas na técnica precedente. Iso se aplica, por exemplo, a temperaturas adequada, pressões, tempos de residência, ma-

teriais diluentes tais como nitrogênio, dióxido de carbono, vapor, argônio, metano, a presença ou ausência de agentes de moderação, para controlar a ação catalítica, por exemplo, cloreto de etila, 1,2-diclorometano, ou cloreto de vinila, sendo a conveniência das operações de reciclagem empregadas ou aplicação de conversão sucessiva em diferentes reatores para aumentar os rendimentos do óxido de etileno e quaisquer condições especiais diferentes que podem ser selecionadas em processos para preparação do óxido de etileno. O oxigênio molecular empregado como um reagente pode ser obtido de fontes convencionais. A carga de oxigênio adequada pode ser relativamente oxigênio puro, uma corrente de oxigênio concentrada compreendendo oxigênio numa maior proporção, com menores proporções de um ou mais diluentes tais como nitrogênio, argônio, etc, ou uma outra corrente contendo oxigênio tal como ar. O emprego dos catalisadores presentes em reações de oxidação do etileno não está, de modo algum limitado ao uso de condições específicas dentre aquelas conhecidas como eficientes.

O óxido de etileno resultante é separado e recuperado dos produtos de reação por métodos convencionais conhecidos e usados na técnica. O emprego de catalisadores de prata da invenção nos processos de produção de óxido de etileno confere maiores seletividades de oxidação do etileno globais, em óxido de etileno a uma determinada conversão de etileno, do que é possível com catalisadores convencionais.

Na produção de óxido de etileno, misturas de alimentação do reagente podem conter 0,5 a 45% de etileno e de

3 a 15% de oxigênio, sendo o equilíbrio dotado de materiais comparativamente inertes incluindo tais substâncias como nitrogênio, dióxido de carbono, metano, etano, argônio e similares. Numa aplicação preferida dos catalisadores de prata da invenção o óxido de etileno é produzido quando da produção de um gás contendo oxigênio de cerca de 95% ou mais de oxigênio. Apenas uma parte do etileno, normalmente é reagido por passagem sobre o catalisador e após separação do desejado produto óxido de etileno e remoção d corrente de purga adequada e dióxido de carbono para prevenir que o acúmulo descontrolado de materiais não reagidos inertes e/ou subprodutos, retornem ao reator de oxidação. Para fins de ilustração apenas a seguir tem-se condições que empregadas frequentemente nas unidades de reator de óxido de etileno comerciais atuais. GHSV = 1500 - 10.000; pressão de entrada = (150-400 psig) = 10,5 kg/cm² - 28kg/cm²; alimentação de entrada: etileno 1-40%; O₂ a 3-12%; CO₂ a 0,1-40%; etano a 0-3%; argônio e/ou metano e/ou nitrogênio; equilíbrio, 0,3-20 moderador de hidrocarboneto de cloro do diluente total ppmv; temperatura de refrigeração: 180°C-315°C.

Os seguintes exemplos não limitantes se prestam a ilustrar a invenção

EXEMPLO 1

Etapa 1: Os componentes a seguir foram misturados cuidadosamente:

250 g de alfa-alumina(I)*

250 g de alfa-alumina(II)**

15 g de Methocel K15M (metil celulose)

2 g de acácia

28,8 g Expancel

25 g de geléia de petróleo

8 g de solução de Ti a 50% (como diidróxido de
5 lactato de bis-amônio titânio)

20 g de talco

107 g de água

* Alfa-alumina(I) é uma alfa-alumina altamente pu-
ra que possui uma área superficial BET de $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ e um teor
10 de Na inferior a 0,3%.

** Alfa-alumina(II) é uma alfa-alumina altamente
pura dotada de uma área superficial BET de $11 \text{ m}^2/\text{g}$ e um teor
de Na inferior a 0,15%.

Todos os componentes secos foram misturados juntos
15 numa misturadora para pó seco (Modelo US Stoneware
M93120DC). A mistura seca foi transferida para uma mistura-
dora de alto cisalhamento (Modelo Lancaster 530PO). Aí foi
combinada com água e os componentes hidrossolúveis continu-
ando a misturação por mais 15 minutos.

20 Etapa 2

A mistura plástica foi extrusada em cilindros ocos
de 8 mm usando uma extrusora Killion (Modelo 4321111282).

Etapa 3

As pelotas conformadas foram secas a 120°C por 3
25 horas seguido por combustão num esquema de programação len-
to. O processo de combustão envolveu aquecimento da cerâmica
verde num forno de alta temperatura usando um forno CM (Mo-
delo 1720). O esquema de combustão envolveu uma temperatura

de elevação a uma velocidade de 4°C/minutos até 1275°C. A temperatura do forno foi mantida neste nível por 2 horas e a seguir deixou-se resfriar a uma velocidade de 6°C/minutos. Este veículo é designado como veículo A. A análise do veículo demonstrou que ele possui as seguintes especificações:

Resistência ao esmagamento : 27,6 lb =12,52 kg

Absorção da água : 30 ml/100 g

Área superficial BET: 1,3 m²/g

EXEMPLO 2

Os seguintes componentes foram misturados cuidadosamente:

150 g de alfa-alumina(I) *

150 g de alfa-alumina(III) ***

9 g de Methocel K15M (metil celulose)

1,2 g de acácia

2,9 g Expancel

7,5 g de grafita

15 g de geléia de petróleo

4,7 g de solução de Ti a 50% (como diidróxido de lactato de bis-amônio titânio)

0,5 g de ácido bórico

20 g de talco

80 g de água

* Alfa-alumina(I) é uma alfa-alumina altamente pura que possui uma área superficial BET de 0,7 m²/g e um teor de Na inferior a 0,3%.

*** Alfa-alumina(III) é uma alfa-alumina altamente pura que possui uma área superficial BET de $9 \text{ m}^2/\text{g}$ e um teor de Na inferior a 0,4%.

5 A mistura, conformação e secagem desses compostos seguiu o mesmo procedimento do Exemplo 1.

O esquema de combustão envolveu temperatura elevando-se a uma velocidade de $3^\circ\text{C}/\text{mit}$, até 800°C . A temperatura desse forno foi mantida neste nível por 30 minutos. A temperatura foi novamente elevada a uma velocidade de $4^\circ\text{C}/\text{minutos}$ até 1325°C . A temperatura do forno foi então mantida neste nível por 2 horas antes desta ser deixada resfriar a uma velocidade de $5^\circ\text{C}/\text{minutos}$. Este veículo é indicado como veículo B. O teste do veículo demonstrou que ele possui as seguintes especificações:

15 Resistência ao esmagamento : $17,6 \text{ lb} = 7,9 \text{ kg}$

Absorção de água: $33,8 \text{ ml}/100\text{g}$

Área superficial BET: $1,13 \text{ m}^2/\text{g}$

EXEMPLO 3

20 Os seguintes componentes foram misturados cuidadosamente:

250 g de alfa-alumina(I)*

250 g de alfa-alumina(II)**

15 g de Methocel K15M (metil celulose)

2 g de acácia

25 4,8 g Expancel

25 g de geléia de petróleo

0,85 g de ácido bórico

10 g de talco

114 g de água

* Alfa-alumina(I) é uma alfa-alumina altamente pura que possui uma área superficial BET de $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ e um teor de Na inferior a 0,3%.

5 ** Alfa-alumina(II) é uma alfa-alumina altamente pura que possui uma área superficial BET de $11 \text{ m}^2/\text{g}$ e um teor de Na inferior a 0,15%.

A mistura, conformação e secagem desses componentes seguiu o mesmo procedimento do Exemplo 1. AS pelotas
10 conformadas fora secas a 120°C por 3 horas seguido por queima num esquema de programação lento. O processo de queima envolveu aquecimento da cerâmica verde num forno a alta temperatura, usando um forno CM (modelo 1720). O esquema de combustão envolveu temperatura de elevação a uma velocidade
15 de $4^\circ\text{C}/\text{minutos}$ até 1275°C . A temperatura do forno foi mantida neste nível por 2 hora e a seguir ela foi deixada resfriar a uma velocidade de $5^\circ\text{C}/\text{minutos}$. Este veículo é indicado como veículo C. O teste do veículo demonstrou que ele possui as seguintes especificações:

20 Resistência ao esmagamento: $36,6 \text{ lb} = 16,6 \text{ kg}$

Absorção de água: $25,3 \text{ ml}/100 \text{ g}$

Área superficial BET: $1,33 \text{ m}^2/\text{g}$

EXEMPLO 4

Os seguintes componentes foram misturados cuidadosamente:
25

250 g de alfa-alumina(I) *

250 g de alfa-alumina(II) **

15 g de Methocel K15M (metil celulose)

2 g de acácia

4,8 g Expancel

7,8 g de solução de Ti a 50% (como diidróxido de lactato de bis-amônio titânio)

5 25 g de geléia de petróleo

10 g de talco

107 g de água

* Alfa-alumina(I) é uma alfa-alumina altamente pura que possui uma área superficial BET de $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ e um teor de Na inferior a 0,3%.

** Alfa-alumina(II) é uma alfa-alumina altamente pura que possui uma área superficial BET de $11 \text{ m}^2/\text{g}$ e um teor de Na inferior a 0,15%.

A mistura, conformação, secagem e queima desses 15 componentes seguiu o mesmo procedimento do Exemplo 3. Este veículo é indicado como veículo D. O teste do veículo demonstrou que ele possui as seguintes especificações:

Resistência ao esmagamento: $32,9 \text{ lb} = 14,9 \text{ kg}$

Absorção de água: $27,4 \text{ ml}/100 \text{ g}$

20 Área superficial BET: $1,25 \text{ m}^2/\text{g}$

EXEMPLO 6

Os seguintes componentes foram misturados cuidadosamente:

250 g de alfa-alumina(I)*

25 250 g de alfa-alumina(II)**

15 g de Methocel K15M (metil celulose)

2 g de acácia

25 g de azodicarbonamida

25 g de geléia de petróleo

7,8 g de solução de Ti a 50% (como diidróxido de lactato de bis-amônio titânio

10 g de talco

5 107 g de água

A mistura, conformação, secagem e queima desses compósitos seguiu o mesmo procedimento do Exemplo 1. Este veículo foi indicado como veículo F. O teste do veículo demonstrou que ele possui as seguintes especificações:

10 Resistência ao esmagamento: 30,1 lb = 13,6 kg

Absorção de água: 29,1 mg/100g

Área superficial BET: 1,39 m²/g

EXEMPLO 7

15 Os seguintes componentes foram misturados cuidadosamente:

225 g de alfa-alumina(I)*

75 g de alfa-alumina(II)**

9 g de Methocel K15M (metil celulose)

1,2 g de acácia

20 2,8 g Expancel

15 g de geléia de petróleo

4,7 g de solução de Ti a 50% (como diidróxido de lactato de bis-amônio titânio

6 g de talco

25 80 g de água

A mistura, conformação e secagem desses componentes seguiu o mesmo procedimento do exemplo 1. O esquema de combustão, envolveu temperatura variando a uma velocidade de

4°C/minutos até 1275°C. A temperatura do forno foi mantida neste nível por 2 horas antes de ser deixada resfriar para uma velocidade de 5°C/min. Este veículo é indicado como veículo G. O teste do veículo demonstrou que ele possui as seguintes especificações:

Resistência ao esmagamento: 41,7 lb = 18,9 kg

Absorção de água: 27,3 ml/100 g

Área superficial BET: 1,35 m²/g

EXEMPLO 8

10 Etapa 1: Os seguintes componentes foram misturados cuidadosamente:

250 g de alfa-alumina(I)*

250 g de alfa-alumina(II)**

15 g de Methocel K15M (metil celulose)

15 2 g de acácia

4,8 g Expancel

25 g de geléia de petróleo

1,25 g de hexafluortitanato de amônio

10 g de talco

20 115 g de água

A mistura, conformação e secagem desses componentes seguiu o mesmo procedimento do Exemplo 1. O esquema de queima envolveu temperatura de elevação a uma velocidade de 4°C/minutos, até 1275°C. A temperatura do forno foi mantida neste nível por 2 horas antes de ser deixada resfriar a uma velocidade de 5°C/minutos.

Este veículo é indicado como veículo H. O teste do veículo demonstrou que ele tem as seguintes especificações:

Resistência ao esmagamento: 22,6 lb = 10,25 kg

Absorção de água: 29,4 ml/100 g

Área superficial BET: 1,15m²/g

EXEMPLO 9

5 Etapa 1: Os seguintes componentes foram misturados cuidadosamente:

250 g de alfa-alumina(I) *

250 g de alfa-alumina(II) **

15 g de Methocel K15M (metil celulose)

10 2 g de acácia

25 g de óleo mineral

7,8 g de solução de Ti a 50% (como diidróxido de lactato de bis-amônio titânio) : 10 g

10 g de talco

15 115 g de água

A mistura, conformação e secagem desses componentes seguiu o mesmo procedimento do Exemplo 1. O esquema de queima envolveu temperatura de elevação a uma velocidade de 4°C/minutos, até 1375°C. A temperatura do forno foi mantida neste nível por 2 horas antes de ser deixada resfriar a uma velocidade de 5°C/minutos.

Este veículo é indicado como veículo I. O teste do veículo demonstrou que ele tem as seguintes especificações:

Resistência ao esmagamento: 14,4 lb = 6,53 kg

25 Absorção de água: 33,3 ml/100 g

Área superficial BET: 0,88m²/g

EXEMPLO 10

Etapa 1: Os seguintes componentes foram misturados cuidadosamente:

176 g de alfa-alumina(II)**

232 g de alumina hidratada (Gipsita)

5 48 g de Boemita

12 g de Methocel K15M (metil celulose)

2 g de acácia

80 g de azodicarbonamida

25 g de óleo mineral

10 6,2 g de solução de Ti a 50% (como diidróxido de lactato de bis-amônio titânio) 10 g

16 g de talco

108 g de água

15 A mistura, conformação e secagem desses componentes seguiu o mesmo procedimento do Exemplo 1. O esquema de queima envolveu temperatura de elevação a uma velocidade de 4°C/minutos, até 1375°C. A temperatura do forno foi mantida neste nível por 2 horas antes de ser deixada resfriar a uma velocidade de 5°C/minutos.

20 Este veículo é indicado como veículo J. O teste do veículo demonstrou que ele tem as seguintes especificações:

Resistência ao esmagamento: 17,4 lb = 7,89 kg

Absorção de água: 29,6 ml/100 g

Área superficial BET: 1,03 m²/g

25 EXEMPLO 11

Etapa 1: Os seguintes componentes foram misturados cuidadosamente:

250 g de alfa-alumina(I)*

250 g de alfa-alumina(IV)****

15 g de Methocel K15M (metil celulose)

2 g de acácia

4,8 g Expancel

5 25 g de geléia de petróleo

24 g de sílica coloidal suspenso em água

0,84 g de ácido bórico

10 g de estearato de magnésio

116 g de água

10 **** Alfa-alumina(IV) é uma alfa-alumina altamente pura tendo uma área superficial BET de $14 \text{ m}^2/\text{g}$ e um teor de Na inferior a 0,4%.

15 A mistura, conformação e secagem desses componentes seguiu o mesmo procedimento do Exemplo 1. O esquema de queima envolveu temperatura de elevação a uma velocidade de $4^\circ\text{C}/\text{minutos}$, até 1450°C . A temperatura do forno foi mantida neste nível por 2 horas antes de ser deixada resfriar a uma velocidade de $5^\circ\text{C}/\text{minutos}$.

20 Este veículo é indicado como veículo K. O teste do veículo demonstrou que ele tem as seguintes especificações:

Resistência ao esmagamento: $36,3 \text{ lb} = 16,6 \text{ kg}$

Absorção de água: $25,1 \text{ ml}/100 \text{ g}$

Área superficial BET: $0,89 \text{ m}^2/\text{g}$

EXEMPLO 12

25 Etapa 1: Os seguintes componentes foram misturados cuidadosamente:

1075 g de alfa-alumina(I)*

1075 g de alfa-alumina(IV)****

65 g de Methocel K15M (metil celulose)

9 g de acácia

124 g Expancel

110 g de geléia de petróleo

5 3,6 g de ácido bórico

43 g de estearato de magnésio

516 g de água

**** Alfa-alumina(IV) é uma alfa-alumina altamente pura tendo uma área superficial BET de $14 \text{ m}^2/\text{g}$ e um teor de Na inferior a 0,4%.

A mistura, conformação e secagem desses componentes seguiu o mesmo procedimento do Exemplo 1. O esquema de queima envolveu temperatura de elevação a uma velocidade de $4^\circ\text{C}/\text{minutos}$, até 1500°C . A temperatura do forno foi mantida neste nível por 2 horas antes de ser deixada resfriar a uma velocidade de $5^\circ\text{C}/\text{minutos}$.

O teste do veículo demonstrou que ele tem as seguintes especificações:

Resistência ao esmagamento: $16,1 \text{ lb} = 7,30 \text{ kg}$

20 Absorção de água: $42,8 \text{ ml}/100 \text{ g}$

Área superficial BET: $1,32 \text{ m}^2/\text{g}$

EXEMPLO 13

a. Preparação de uma solução de estoque de complexo prata/amina:

25 Uma solução de prata foi preparada usando os seguintes componentes (partes em peso):

óxido de prata - 834 partes

ácido oxálico - 442 partes

água deionizada - 1180 partes

Etilenodiamina - 508 partes

Misturou-se óxido de prata com água, a temperatura ambiente, seguido por adição gradual de ácido oxálico. A
5 mistura foi agitada por 15 minutos e neste ponto, a cor da suspensão negra de óxido de prata alterou-se para a cor castanho claro de oxalato de prata. A mistura foi filtrada sendo os sólidos lavados com 3 litros de água deionizada.

A amostra foi colocada num banho de gelo e agitada
10 enquanto se adicionava etilenodiamina e água (como uma mistura 66%/34%), lentamente de modo a manter a temperatura de reação mais baixa que 33°C. Após a adição de toda a mistura etilenodiamina/água a solução foi filtrada a temperatura ambiente. O filtrado límpido foi utilizado como uma solução de
15 estoque prata/amina para a preparação do catalisador.

b. Adição dos promotores:

A solução de estoque límpida foi diluída com a mistura 66/34 de etilenodiamina/água. Além disso, hidróxido de Cs e hidrogênio sulfato de amônio foram adicionados para a solução
20 de prata diluída de modo a preparar um catalisador contendo 11% de prata, e a quantidade adequada de cério e enxofre.

c. Impregnação do catalisador:

Uma amostra de 150 g do veículo foi colocada num vaso de pressão e a seguir exposta ao vácuo até a pressão
25 ser reduzida para 50 mmHg. 200 mL da solução prata/promotores ajustada foi introduzida ao frasco, enquanto ainda estava sob vácuo. a pressão do vaso foi deixada elevar-se à pressão atmosférica e seu conteúdo foi agitado por

uns minutos. O catalisador foi separado da solução estando agora pronto para calcinação.

d. Calcinação do catalisador:

A calcinação, deposição de prata, foi induzida por aquecimento do catalisador até a temperatura de decomposição do sal de prata. Isto foi feito via aquecimento num forno que tem várias zonas de aquecimento numa atmosfera controlada. O catalisador foi carregado numa correia transportadora que ingressou no forno a temperatura ambiente. A temperatura foi gradualmente aumentada à medida que o catalisador passou através de sete zonas de aquecimento. Após passar pelas zonas de aquecimento, a correia passou por uma zona de refrigeração que resfriou, gradualmente, o catalisador a uma temperatura inferior a 100°C. O tempo de residência total no forno foi de 22 minutos. A atmosfera do forno foi controlada pelo uso de fluxo de nitrogênio em diferentes zonas de aquecimento.

c. Teste do catalisador:

Os catalisadores foram testados num tubo de aço inoxidável que foi aquecido por um banho de sal liquefeito. Uma mistura de introdução gasosa contendo 15% de etileno, 7% de oxigênio, e 78% de gás inerte, principalmente nitrogênio e dióxido de carbono, foi utilizada no teste do catalisador a 300 psig = 21,09 kg/cm²

A temperatura da reação foi ajustada de modo a obter-se uma produtividade padrão de óxido de etileno de 160 kg/hora/m³ de catalisador.

Os Veículos A-K foram usados para preparar catalisadores para a oxidação do etileno em óxido de etileno num procedimento idêntico àquele ilustrado no Exemplo 13. Os resultados do teste do catalisador estão resumidos na Tabela

5 1.

Tabela 1: Resultados do teste de catalisador

Catalisador	Veículo	Seletividade	Temp. de Reação °C
14-a	A	83,5	235
14-b	B	83,6	223
14-c	C	82,6	230
14-d	D	83,6	236
14-e	E	83,3	233
14-f	F	83,2	230
14-g	G	83	233
14-h	H	83	226
14-i	I	82,5	247
14-j	J	84	240
14-k	K	82	243

Embora a presente invenção tenha sido demonstrada e descrita particularmente, com referência a modalidades preferidas, será prontamente visto pelos de prática comum na técnica, que várias alterações e modificações podem ser feitas sem se afastar do espírito e escopo da invenção. Pretende-se que, as reivindicações sejam interpretadas como abrangendo a modalidade revelada, as alternativas que foram descritas supra e todos os equivalentes destas.

10

REIVINDICAÇÕES

1. Precursor para um suporte de catalisador, **CARACTERIZADO** por compreender uma mistura de uma alfa-alumina e/ou uma alumina de transição, um aglutinante e um agente de sopro sólido, que expande ou impulsiona um gás com aplicação de calor suficiente.

2. Precursor, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo agente de sopro compreender uma composição de envoltórios termoplásticos que encapsulam um hidrocarboneto, cujo hidrocarboneto expande o envoltório termoplástico mediante aplicação de calor suficiente.

3. Precursor, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelos envoltórios compreenderem homopolímeros ou copolímeros compreendendo um material selecionado do grupo consistindo de cloreto de vinilideno, acrilonitrila e metacrilato de metila; e o hidrocarboneto compreende isobutano ou isopentano.

4. Precursor, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo agente de sopro compreender um agente de sopro granular que impulsiona um gás com aplicação de calor suficiente.

5. Precursor, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo agente de sopro sólido compreender um material selecionado do grupo consistindo de p-toluenossulfonil hidrazida, benzenossulfonil hidrazida e azodicarbonamida, $\text{H}_2\text{NCO-N=N-CONH}_2$ e combinações destes.

6. Precursor, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por compreender adicionalmente água numa

quantidade suficiente para tornar a mistura passível de extrusão.

7. Precursor, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pela alfa-alumina e/ou um componente alumina de transição compreender uma ou mais alfa-aluminas, e, opcionalmente, uma ou mais aluminas de transição.

8. Precursor, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pela alfa-alumina e/ou um componente alumina de transição compreender uma ou mais aluminas de transição, e, opcionalmente uma ou mais alfa-aluminas.

9. Precursor, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo aglutinante compreender um material selecionado do grupo consistindo de compostos orgânicos passíveis de decompor-se termicamente, argilas, sílica, silicatos dos elementos do Grupo II da Tabela Periódica dos Elementos, e combinações destes.

10. Precursor, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pela mistura compreender ainda um ou mais componentes selecionados do grupo consistindo de talco, um composto de titânio hidrossolúvel, um lubrificante, um material de queima e combinações destes.

11. Precursor, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo aglutinante compreender um material selecionado do grupo consistindo de óxidos de poliolefina, óleo, acácia, materiais carbonáceos, celulose, celulosas substituídas, éter de celulose, estearatos, ceras, poliolefinas granuladas, poliestireno, policarbonato,

serragem casca de noz moída, farinha, boemita, sílica, um sal de sódio e combinações dos acima.

12. Processo para produção de um suporte de catalisador **CARACTERIZADO** por compreender:

5 a) preparar um precursor para um suporte de catalisador conforme definido nas reivindicações 1 a 11, e água; em seguida

 b) moldar o precursor resultante em uma estrutura; em seguida

10 c) aquecer a referida estrutura durante um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para fazer com que o agente de sopro forme uma estrutura porosa, a seguir

 d) aquecer a estrutura porosa durante um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para fundir a
15 estrutura porosa, formando assim, um suporte de catalisador poroso.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pela etapa c), etapa d), ou ambas as etapas c) e d) serem realizadas numa atmosfera de um gás inerte, e,
20 opcionalmente um gás de oxidação.

14. Processo para produção de um catalisador **CARACTERIZADO** por compreender:

 a) preparar um precursor para um suporte de catalisador conforme definido nas reivindicações 1 a 11, e
25 água; e a seguir,

 b) moldar o precursor resultante numa estrutura; e a seguir

c) aquecer a referida estrutura durante um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para fazer com que o agente de sopro forme uma estrutura porosa, a seguir

d) aquecer a estrutura porosa durante um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para fundir a estrutura porosa, formando assim, um suporte de catalisador poroso; e a seguir

e) depositar uma quantidade cataliticamente eficaz de prata sobre uma superfície do suporte de catalisador.

10 15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pela etapa c), etapa d), ou ambas as etapas c) e d) serem realizadas numa atmosfera de um gás inerte, e, opcionalmente um gás de oxidação.

15 16. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** por compreender ainda, a deposição de uma quantidade promotora de um promotor sobre a superfície do suporte de catalisador, compreendendo o promotor um ou mais compostos contendo metal alcalino, um ou mais compostos contendo metal de transição, um ou mais componentes de enxofre, um ou mais componentes contendo flúor, ou combinações dos mesmos.

17. Catalisador, **CARACTERIZADO** por ser produzido pelo processo conforme definido na reivindicação 12 ou 19.

25 18. Processo, para oxidação de etileno em óxido de etileno **CARACTERIZADO** por compreender a oxidação na fase de vapor do etileno com oxigênio molecular num reator tubular de leito fixo, na presença do catalisador produzido pelo processo de acordo com a reivindicação 14.

19. Processo para oxidação de etileno em óxido de etileno **CARACTERIZADO** por compreender a oxidação na fase de vapor do etileno com oxigênio molecular num reator tubular de leito fixo, na presença do catalisador produzido pelo processo de acordo com a reivindicação 16.

20. Precursor para um suporte de catalisador, **CARACTERIZADO** por compreender uma mistura de uma alfa-alumina e/ou uma alumina de transição, um aglutinante e talco.

21. Processo para produção de um suporte de catalisador **CARACTERIZADO** por compreender:

a) preparar um precursor para um suporte de catalisador que compreende uma mistura de uma alfa-alumina e/ou uma alumina de transição; um aglutinante, talco e água; a seguir,

b) moldar o precursor resultante numa estrutura; e a seguir,

c) aquecer a referida estrutura durante um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para formar uma estrutura porosa, e a seguir,

d) aquecer a estrutura porosa durante um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para fundir a estrutura porosa, formando assim, um suporte de catalisador poroso.

22. Precursor para um suporte de catalisador, **CARACTERIZADO** por compreender uma mistura de uma alfa-alumina e/ou uma alumina de transição; um aglutinante, e um composto de titânio hidrossolúvel.

23. Processo para produção de um suporte de catalisador **CARACTERIZADO** por compreender:

a) preparar um precursor para um suporte de catalisador que compreende uma mistura de uma alfa-alumina e/ou uma alumina de transição; um aglutinante, um composto de titânio hidrossolúvel e água; a seguir,

b) moldar o precursor resultante numa estrutura; e a seguir,

c) aquecer a referida estrutura durante um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para formar uma estrutura porosa, e a seguir,

d) aquecer a estrutura porosa durante um tempo suficiente e a uma temperatura suficiente para fundir a estrutura porosa, formando assim, um suporte de catalisador poroso.

PI0614125-9

RESUMO

"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UM VEÍCULO DE CATALISADOR"

Esta invenção refere-se a veículos de catalisador para emprego como suportes para componentes de catalisador metálico e de óxido metálico de emprego numa série de reações químicas. De modo mais específico, a invenção proporciona um processo de formulação de um veículo de alfa-alumina de baixa área superficial adequado como um suporte para a prata e o uso desse catalisador em reações químicas, especialmente a epoxidação de etileno em óxido de etileno. Um precursor para um suporte de catalisador compreende uma mistura de uma alfa-alumina e/ou uma alumina de transição um aglutinante e, ou um agente de sopro sólido que expande, ou impulsiona um gás com aplicação de calor suficiente, contendo, opcionalmente, talco e/ou composto de titânio hidrossolúvel