



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

(21) **PI0804255-1 A2**

(22) Data de Depósito: 02/10/2008
(43) Data da Publicação: 06/07/2010
(RPI 2061)



* B R P I 0 8 0 4 2 5 5 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
B01J 23/54
B01J 37/02

(54) Título: **CATALISADOR**

(73) Titular(es): Evonik Degussa Gmbh

(72) Inventor(es): Andreas Geisselmann, Hermanus Gerhadus
Jozef Lansink Rotgerink, Klaus Schimmer, Ralf Mayer, Roman
Renneke, Venugopal Arunajatesan

(57) Resumo: CATALISADOR. A presente invenção refere-se a um catalisador que compreende paládio, ouro e acetato de metal alcalino como componente cataliticamente ativo sobre um suporte, que é modificado por meio de titânio, ferro, lantânio, cério, itrio e/ou molibdênio, ou áxidos dos mesmos. Ele pode ser usado para preparar monômero acetato de vinila.



PI0804255-1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "CATALISADOR".

A presente invenção refere-se a um catalisador, um processo para produzi-lo e seu uso para preparar monômeros acetato de vinila.

5 Os catalisadores sobre suporte que contêm ouro, paládio e compostos de metais alcalinos são usados para a produção de acetato de vinila. Com este propósito, eteno, ácido acético e oxigênio molecular ou ar são reagidos na fase gasosa, com ou sem a adição de gases inertes, em temperaturas na faixa entre 100 e 250 °C e sob pressão ambiente ou pressão acima da pressão atmosférica, na presença do catalisador sobre suporte.

Os processos para preparar monômero acetato de vinila são conhecidos através dos documentos n^{os} DE 16 68 088, EP-A 0 464 633, EP-A-0 519 435, EP-A 0 634 208, EP-A 0 723 810, EP-A 0 634 209, 15 EP-A 0 632 214, EP-A 0 654 301, EP-A 0 723 810, US 4,048,096, US 5,185,308 e US 5,371,277. Estes documentos descrevem também processos para produzir catalisadores sobre suporte. Dependendo da modalidade, são produzidos catalisadores sobre suporte que têm uma distribuição homogênea de metal nobre sobre a seção transversal do suporte, e catalisadores que têm perfil de casca mais ou menos pronunciado.

Os documentos n^{os} DE-B 21 00 778, US 4,902,823, US 5,250,487, US 5,292,931, US 5,808,136, EP 0 807 615, EP 0 916 402, EP 0 997 192 A1, EP 1 323 469 A2 e EP 0 987 058 descrevem o uso de corpos modelados baseados em dióxidos de silício pirogênicos como suportes de catalisadores na preparação do monômero acetato de vinila.

O documento n^o EP-A 0 464 633 descreve um catalisador sobre suporte para preparar monômero acetato de vinila, que é baseado em um suporte de catalisador que tem pelo menos um canal através do qual o fluido pode passar. Particularmente, faz-se referência a um cilindro oco no qual pelo menos 95% do paládio, ouro e/ou seus compostos ficam localizados em uma região a partir da superfície até 0,5 mm abaixo da superfície do suporte.

Estes textos de patentes descrevem um processo para produzir

o catalisador sobre suporte que contém ouro, paládio e compostos de metais alcalinos. Dependendo da modalidade, são obtidos catalisadores que têm uma distribuição homogênea de metal nobre sobre a seção transversal do suporte, e catalisadores que têm um perfil de casca mais ou menos pronunciado.

Estes catalisadores são obtidos usualmente impregnando o suporte com uma solução básica e uma solução que contém sais de ouro e paládio, sendo que as impregnações ocorrem simultaneamente ou sucessivamente, com ou sem secagem intermediária. O suporte é subsequentemente lavado para remover qualquer cloreto presente. Antes ou depois da lavagem, os compostos de metais nobres insolúveis precipitados sobre o suporte são reduzidos. O precursor de catalisador obtido desta maneira é secado e impregnado com acetatos de metais alcalinos ou compostos de metais alcalinos que são convertidos completa ou parcialmente em acetatos de metais alcalinos sob as condições da reação na produção do monômero acetato de vinila, para ativar o catalisador. Os compostos de metais alcalinos preferidos são compostos de potássio, particularmente acetato de potássio.

A redução do catalisador pode ser conduzida na fase aquosa ou na fase gasosa. Para conduzir a redução na fase aquosa, os agentes redutores apropriados são, por exemplo, formaldeído ou hidrazina. A redução na fase gasosa pode ser efetuada usando hidrogênio ou uma mistura de hidrogênio/nitrogênio (95% em volume de N_2 + 5% em peso de H_2) ou eteno. De acordo com o documento nº EP 0 634 209, a redução é conduzida usando hidrogênio em temperaturas na faixa entre 40 e 260 °C, de preferência entre 70 e 200 °C. Entretanto, o catalisador é freqüentemente reduzido por meio de eteno diretamente no reator de produção apenas depois da ativação por meio de acetato de metal alcalino.

No processo de produção, o catalisador é primeiramente suprido apenas lentamente com os reagentes. Durante esta fase de partida, a atividade do catalisador aumenta e atinge seu nível final apenas depois de dias ou semanas.

O documento nº EP 0 431 478 descreve um processo para pre-

parar acetato de vinila na fase gasosa a partir de etileno, ácido acético e oxigênio sobre um catalisador que contém paládio e ouro sobre um suporte. O suporte compreende uma mistura de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, sendo as partículas de suporte impregnadas com o auxílio de sais de Li, Mg, Al, Zn ou Mn de um ácido carboxílico de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ como aglutinante.

O documento nº EP 0 723 810 A1 descreve um catalisador sobre suporte para a produção do monômero acetato de vinila, que contém paládio, ouro e acetato de metal alcalino como componentes cataliticamente ativos sobre um suporte constituído de dióxido de silício, aluminossilicato ou óxido de alumínio, sendo que o suporte contém adicionalmente pelo menos um elemento dos grupos IA, IIA, IIIA e IVB da Tabela Periódica.

A invenção fornece um catalisador que compreende paládio, outro e acetato de metal alcalino como componentes cataliticamente ativos sobre um suporte, que se distingue pelo fato de que o catalisador é modificado por meio de titânio, ferro, lantânio, cério, ítrio e/ou molibdênio ou seus óxidos.

O material de suporte pode conter vantajosamente entre 0,1 e 10% em peso dos respectivos componentes dopantes.

Na qualidade do material de suporte, é possível usar aluminossilicato, por exemplo, KA-160 da Südchemie, dióxido de silício, por exemplo, Aerolyst 3045 (Degussa), ou dióxido de titânio, por exemplo, Aerolyst 7751 (Degussa).

A invenção fornece ainda um processo para produzir o catalisador, que se distingue pelo fato de que o suporte é impregnado com um sal do pelo menos um componente dopante, calcinado e subsequentemente impregnado com o componente cataliticamente ativo, ou o material de suporte é misturado com um óxido do componente dopante, modelado e subsequentemente impregnado com os componentes cataliticamente ativos.

Em uma modalidade da invenção, pelo menos um componente dopante pode ser aplicado ao suporte simultaneamente com o componente cataliticamente ativo.

O catalisador da invenção tem a vantagem de que a proporção

de metal nobre no catalisador necessária para atingir o rendimento espaço/tempo pode ser reduzida.

Exemplos

5 O material de suporte do catalisador do exemplo A compreende 4% de óxido de ítrio e 96% de dióxido de silício (Degussa Aerolyst 3045). Os componentes ativos são paládio, ouro e acetato de potássio.

O catalisador comparativo B compreende apenas os componentes ativos paládio, ouro e acetato de potássio aplicados sobre um aluminossilicato como material de suporte (Südchemie KA-160).

10 No caso do catalisador do exemplo C, os componentes ativos paládio, ouro e acetato de potássio foram aplicados a um material de suporte que compreende 4,5% de dióxido de titânio, 4,5% de ferro e 91% de dióxido de silício (Degussa Aerolyst 3045).

15 O catalisador do exemplo D compreende os componentes ativos aplicados a um dióxido de titânio e modificado com 0,3% de óxido de cério, 0,8% de óxido de ferro e 0,01% de óxido de molibdênio (Degussa Aerolyst 7751).

20 O material de suporte do catalisador do exemplo E compreende 1% de óxido de ítrio, 0,65% de óxido de ferro e 98,35% de dióxido de silício (Degussa Aerolyst 3045).

25 No caso do catalisador do exemplo F, um dióxido de silício que contém 3,5% de óxido de lantânio e 6% de óxido de molibdênio foi usado como material de suporte e impregnado com os componentes ativos paládio, ouro e acetato de potássio e, simultaneamente com eles, 0,9% de óxido de ferro.

No caso do catalisador do exemplo G, um material de suporte que compreende 1,5% de óxido de lantânio e 98,5% de dióxido de titânio (Degussa Aerolyst 7751) foi usado e impregnado com os componentes ativos.

30 O catalisador comparativo H compreende 1% de óxido de boro e 99% de dióxido de silício como material de suporte mais os componentes ativos paládio, ouro e acetato de potássio.

A tabela que se segue relata o rendimento de monômero acetato de vinila como medida da atividade dos catalisadores em gramas de monômero acetato de vinila por hora e grama de paládio a 155 °C, uma pressão de 0,7 MPa (7 bar) e um GHSV de 3.000 h⁻¹:

Catalisador	Rendimento [g/h·g]
A	197,4
B	133,9
C	198,3
D	215,5
E	237,2
F	216,8
G	217,1
H	82,5

REIVINDICAÇÕES

5 1. Catalisador que compreende paládio, ouro e acetato de metal alcalino como componentes cataliticamente ativos sobre um suporte, caracterizado pelo fato de que o catalisador é modificado por meio de titânio, ferro, lantânio, cério, ítrio e/ou molibdênio ou óxidos dos mesmos.

10 2. Processo para produzir o catalisador como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o suporte é impregnado com um sal de pelo menos um componente dopante, calcinado e subseqüentemente impregnado com o componente cataliticamente ativo, ou o material de suporte é misturado com um óxido do componente dopante, modelado e subseqüentemente impregnado com os componentes cataliticamente ativos.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o componente dopante é aplicado ao suporte simultaneamente com o componente cataliticamente ativo.

15 4. Uso do catalisador como definido na reivindicação 1, para preparar o monômero acetato de vinila.

PI 0804255-1

RESUMO

Patente de Invenção: "CATALISADOR".

A presente invenção refere-se a um catalisador que compreende paládio, ouro e acetato de metal alcalino como componente cataliticamente ativo sobre um suporte, que é modificado por meio de titânio, ferro, 5 lantânio, cério, ítrio e/ou molibdênio, ou óxidos dos mesmos. Ele pode ser usado para preparar monômero acetato de vinila.