



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

(21) **PI0619775-2 A2**

(22) Data de Depósito: 01/12/2006
(43) Data da Publicação: 18/10/2011
(RPI 2128)



* B R P I 0 6 1 9 7 7 5 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
B01J 23/755
B01J 23/89
B01J 37/03

(54) **Título:** CATALISADOR PARA A PRODUÇÃO DE POLIÓIS POR HIDROGENÓLISE DE CARBOÍDRATOS

(30) **Prioridade Unionista:** 08/12/2005 US 11/296,913

(73) **Titular(es):** Süd-Chemie, Inc.

(72) **Inventor(es):** Dale E. Holcomb, JR.

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

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006045985 de 01/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/067426de 14/06/2007

(57) **Resumo:** CATALISADOR PARA A PRODUÇÃO DE POLIÓIS POR HIDROGENÓLISE DE CARBOÍDRATOS. A presente invenção refere-se a um catalisador para a hidrogenólise de carboidratos. O catalisador compreende níquel metálico sobre um suporte de alumina-silica. Opcionalmente, o catalisador pode ser promovido com metais nobres selecionados do grupo que consiste em cobre, rutênio, ródio, paládio, platina, ouro, prata e suas combinações.



PI0619775-2

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "CATALISADOR PARA A PRODUÇÃO DE POLIÓIS POR HIDROGENÓLISE DE CARBOIDRATOS".

Antecedentes

5 O presente desenvolvimento é um catalisador utilizável para a produção de polióis. Especificamente, a invenção se refere ao uso de um catalisador de níquel sobre alumina-sílica para a hidrogenólise de carboidratos. Opcionalmente, o catalisador pode ser promovido com metais nobres.

Polióis são comumente derivados de açúcares ou carboidratos. Uma solução aquosa de açúcar é tratada com hidrogênio na presença de um catalisador de níquel para produzir um álcool de açúcar. O álcool de açúcar, quando adicionalmente tratado com hidrogênio na presença do catalisador de níquel, pode ser convertido em polióis e glicóis.

15 Como o meio para essas reações de hidrogenação é a água, pode se tornar um desafio identificar um catalisador eficaz e de relativamente longa duração para esses processos. Uma abordagem identificada na técnica anterior era usar um metal coloidal. Isso evitava o problema de que muitos suportes de catalisadores comuns não são estáveis em água. Entretanto, era difícil e oneroso remover o metal coloidal dos polióis e glicóis resultantes. Na Patente norte-americana nº 5.162.517 (expedida para Darsow em 10 de novembro de 1992), catalisadores livres de veículo são processados em moldagens a partir de pós metálicos. Os pós metálicos incluem elementos do grupo do ferro, como níquel, cobalto, ferro e misturas e ligas desses metais. As moldagens compreendem pelo menos 70% de metal.

25 Catalisadores metálicos em suporte também foram propostos para uso em processos de hidrogenação de carboidratos. Veículos de sílica-alumina são conhecidos na técnica, mas a patente '517 verificou que esses são problemáticos: "catalisadores de níquel sobre um veículo ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) [têm] superfícies ativas extremamente elevadas de 140 - 180 m^2/g , de modo que os catalisadores são tão ativos que têm de ser estabilizados por métodos de tratamento químico adicionais... Entretanto, a estabilização desativa-
30 dora do catalisador requer, então, temperaturas de reação tão elevadas du-

rante a hidrogenação de açúcares (130 - 180°C), que podem ocorrer reações colaterais incontroláveis..." Na patente norte-americana nº 4.382.150 (expedida para Arena em 3 de maio de 1983), o catalisador proposto é um metal do Grupo VIII de valência zero dispersado em dióxido de titânio: "enquanto quantidades substanciais de sílica de alumina, que são materiais de suporte comumente empregados, se dissolvem no meio aquoso durante a hidrogenação de carboidratos, não ocorre virtualmente nenhuma lixiviação de dióxido de titânio sob condições de hidrogenação comparáveis."

Catalisadores de Raney são conhecidos na técnica de conversão de carboidratos. Por exemplo, a patente norte-americana nº 6.414.201 (expedida para Shimazu et al. em 2 de julho de 2002) ensina e reivindica um processo que usa um catalisador de Raney formado por fusão de uma mistura de níquel e alumínio e, então, resfriamento brusco de gotículas da mistura para formar uma liga em grumos, da qual se rompem partículas. Entretanto, sabe-se genericamente na técnica que catalisadores de Raney funcionam bem em operações estáticas, mas não estão bem adaptados para funcionarem eficazmente em processos contínuos. Além disso, de maneira similar aos processos que usam metal coloidal, catalisadores de Raney têm de ser separados e recuperados da mistura de reação ao término do processo.

20 Sumário da Invenção

O presente desenvolvimento é um catalisador para a hidrogenólise de carboidratos, compreendendo níquel metálico sobre um suporte de alumina-sílica. Opcionalmente, o catalisador pode ser promovido com metais nobres. Em particular, o catalisador da presente invenção compreende de cerca de 45% em peso a cerca de 55% em peso de níquel, de cerca de 40% em peso a cerca de 50% em peso de alumina e de cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso de sílica. O catalisador também pode compreender até cerca de 0,5% em peso de um promotor.

O catalisador se destina a uso em um processo em meio aquoso para a conversão de carboidratos em polióis e/ou glicóis. Além disso, o catalisador se destina a uso como um leito fixo de catalisador em um processo contínuo para a conversão de carboidratos em polióis e/ou glicóis.

Descrição Detalhada da Modalidade Preferida

O presente desenvolvimento é um catalisador para uso em processos para conversão de carboidratos em polióis e glicóis. Os carboidratos são tratados com hidrogênio em um meio aquoso e na presença de um catalisador de hidrogenação compreendendo níquel metálico sobre um suporte de alumina e sílica. Opcionalmente, o catalisador pode ser promovido com um metal nobre.

O catalisador da presente invenção compreende níquel metálico, alumina e sílica. O níquel metálico compreende de cerca de 45% em peso a cerca de 55% em peso do peso total do catalisador. A razão de alumina para sílica varia, de preferência, de cerca de 4:1 a cerca de 50:1, com a alumina compreendendo de cerca de 40% em peso a cerca de 50% em peso do peso total do catalisador, e a sílica compreendendo de cerca de 1% a cerca de 10% em peso do peso total do catalisador. Em uma modalidade exemplificativa do catalisador, o níquel compreende de cerca de 48% em peso a cerca de 53% em peso do peso total do catalisador, a alumina compreende de cerca de 43% em peso a cerca de 46% em peso do peso total do catalisador, e a sílica compreende de cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso do peso total do catalisador.

O volume de poros do catalisador é, de preferência, de pelo menos cerca de $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$, e a área de superfície específica, medida pelo procedimento BET, é, de preferência, de pelo menos $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Em uma modalidade exemplificativa, mais de cerca de 45% do volume do catalisador têm um tamanho de poro de menos de cerca de 100 \AA , e mais de cerca de 40% do volume do catalisador têm um tamanho de poro de cerca de 100 \AA a cerca de 300 \AA .

O níquel é introduzido no catalisador na forma de nitrato de níquel. Em uma modalidade exemplificativa, o nitrato de níquel está na forma de uma solução contendo cerca de 13,8% em peso de níquel. A alumina é introduzida no catalisador na forma de nitrato de alumínio. Em uma modalidade exemplificativa, o nitrato de alumínio está na forma de uma solução contendo cerca de 60% em peso de sólidos. A sílica é introduzida no catali-

sador tipicamente como um aglutinante contendo sílica, em várias formas conhecidas na técnica, como sílica precipitada, sílica de elevada área de superfície, bentonita, montmorilonita e atapulgita.

5 Em um processo exemplificativo, o catalisador é preparado por um método de co-precipitação. O nitrato de níquel e o nitrato de alumínio são adicionados juntos para formar uma pré-mistura. Adiciona-se, então, soda calcinada à pré-mistura, e se deixa a mistura precipitar e envelhecer durante um período de tempo. O precipitado resultante é completamente lavado, secado e, então, calcinado em um óxido agregado. O agregado é
10 adicionalmente triturado e misturado com um aglutinante contendo sílica. O agregado triturado resultante é conformado em extrusões ou comprimidos desejados. O catalisador resultante compreende cerca de 50,6% em peso de Ni, 44,2% em peso de Al_2O_3 e 5,2% em peso de SiO_2 e tem um volume de poros de $0,44\text{ cm}^3/\text{g}$, uma área de superfície específica BET de $161\text{ m}^2/\text{g}$ e
15 uma perda de ignição a 540°C de menos de cerca de 5%.

Opcionalmente, o catalisador pode compreender até cerca de 0,5% em peso de um promotor metálico, como cobre, rutênio, ródio, paládio, platina, ouro, prata. O promotor pode ser adicionado durante a precipitação ou pode ser adicionado à pré-mistura, métodos que são conhecidos na técnica.
20

O catalisador da presente invenção se destina a uso na hidrogenólise de carboidratos em meios aquosos. O catalisador difere dos catalisadores da técnica anterior por requerer que níquel metálico fique sobre um suporte predominantemente à base de alumina. Deve-se entender que a
25 composição do catalisador e as condições de processamento específicas podem variar sem exceder o escopo deste desenvolvimento.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador para uso em um processo para a conversão de carboidratos em polióis e/ou glicóis, o dito processo com um meio aquoso, e o dito catalisador consistindo essencialmente em cerca de 45% em peso a
5 cerca de 55% em peso de níquel e até cerca de 0,5% em peso de um promotor metálico, selecionado do grupo que consiste em cobre, rutênio, ródio, paládio, platina, ouro, prata e combinações dos mesmos, em que o dito níquel e o dito promotor estão em um suporte compreendendo de cerca de 40% em peso a cerca de 50% em peso de alumina e de cerca de 1% em
10 peso a cerca de 10% em peso de sílica, em que a razão de alumina para sílica (Al:Si) é de cerca de 4:1 a cerca de 50:1.

2. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito catalisador compreende de cerca de 48% em peso a cerca de 53% em peso de níquel, de cerca de 43% em peso a cerca de 46% em peso de alumina e
15 de cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso de sílica.

3. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito catalisador tem um volume de poros de pelo menos cerca de $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$.

4. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito catalisador tem uma área de superfície específica, medida pelo procedimento BET, de pelo menos $150 \text{ m}^2/\text{g}$.
20

5. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito níquel é introduzido no dito catalisador na forma de nitrato de níquel, a dita alumina é introduzida no dito catalisador na forma de nitrato de alumínio, e a dita sílica é introduzida no dito catalisador como sílica precipitada ou sílica
25 de elevada área de superfície ou bentonita ou montmorilonita ou atapulgita.

6. Catalisador, de acordo com a reivindicação 8, em que os ditos nitrato de níquel e nitrato de alumínio são adicionados juntos para formar uma pré-mistura, à qual o dito promotor é adicionado, e, então, a dita soda calcinada é, então, adicionada, deixa-se a mistura de soda calcinada/pré-
30 mistura formar um precipitado que envelhece durante um período de tempo predeterminado, e, então, o precipitado é completamente lavado e secado e, então, calcinado para formar um óxido agregado, que é adicionalmente tritu-

rado e misturado com a dita sílica antes de ser conformado em formatos predeterminados.

5 7. Catalisador, de acordo com a reivindicação 8, em que os ditos nitrato de níquel e nitrato de alumínio são adicionados juntos para formar uma pré-mistura, à qual o dito promotor e a dita soda calcinada são, então, adicionadas concomitantemente, deixa-se a mistura de soda calcinada/pré-mistura formar um precipitado que envelhece durante um período de tempo predeterminado, e, então, o precipitado é completamente lavado e secado e, então, calcinado para formar um óxido agregado, que é adicionalmente tritu-
10 rado e misturado com a dita sílica antes de ser conformado em formatos predeterminados.

15 8. Catalisador para a conversão de carboidratos em polióis e/ou glicóis, o dito catalisador compreendendo de cerca de 45% em peso a cerca de 55% em peso de níquel metálico, de cerca de 40% em peso a cerca de 50% em peso de alumina e de cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso de sílica, em que a razão de alumina para sílica (Al:Si) é de cerca de 4:1 a cerca de 50:1.

20 9. Catalisador, de acordo com a reivindicação 8, compreendendo adicionalmente até cerca de 0,5% em peso de um promotor metálico selecionado do grupo que consiste em cobre, rutênio, ródio, paládio, platina, ouro, prata e suas combinações.

25 10. Catalisador, de acordo com a reivindicação 8, em que a dita sílica é selecionada do grupo que consiste em sílica precipitada, sílica de elevada área de superfície, bentonita, montmorilonita, atapulgita ou suas combinações.

30 11. Catalisador para a conversão de carboidratos em polióis e/ou glicóis, o dito catalisador compreendendo de cerca de 45% em peso a cerca de 55% em peso de níquel metálico, de cerca de 40% em peso a cerca de 50% em peso de alumina e de cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso de sílica, e em que o dito catalisador é preparado por misturação de nitrato de níquel e nitrato de alumínio entre si para formar uma pré-mistura, à qual soda calcinada é, então, adicionada, então, deixa-se a mistura de soda

calcinada/pré-mistura formar um precipitado que envelhece durante um período de tempo predeterminado, e, então, o precipitado é completamente lavado e secado e, então, calcinado para formar um óxido agregado, que é adicionalmente triturado e misturado com a dita sílica antes de ser conformado em formatos predeterminados.

5

12. Catalisador, de acordo com a reivindicação 11, compreendendo adicionalmente até cerca de 0,5% em peso de um promotor metálico selecionado do grupo que consiste em cobre, rutênio, ródio, paládio, platina, ouro, prata e suas combinações, e em que o dito promotor é adicionado concomitantemente com a soda calcinada.

10

13. Catalisador, de acordo com a reivindicação 11, compreendendo adicionalmente até cerca de 0,5% em peso de um promotor metálico selecionado do grupo que consiste em cobre, rutênio, ródio, paládio, platina, ouro, prata e suas combinações, e em que o dito promotor é adicionado antes da soda calcinada.

15

PI 0619775.2

RESUMO

Patente de Invenção: "**CATALISADOR PARA A PRODUÇÃO DE POLÍOIS POR HIDROGENÓLISE DE CARBOIDRATOS**".

5 A presente invenção refere-se a um catalisador para a hidrogenólise de carboidratos. O catalisador compreende níquel metálico sobre um suporte de alumina-sílica. Opcionalmente, o catalisador pode ser promovido com metais nobres selecionados do grupo que consiste em cobre, rutênio, ródio, paládio, platina, ouro, prata e suas combinações.