



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

(21) **PI0806241-2 A2**

(22) Data de Depósito: 14/01/2008
(43) Data da Publicação: 06/09/2011
(RPI 2122)



(51) *Int.Cl.:*
C01G 49/00

(54) Título: PROCESSOS PARA PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL DE ÓXIDO DE MÚLTIPLOS ELEMENTOS, E PARA A OXIDAÇÃO EM FASE GASOSA PARCIAL HETEROGENEAMENTE CATALISADA DE UM COMPOSTO ORGÂNICO, E, USO DA MASSA FUNDIDA DE UM HIDRATO DE NITRATO DE FERRO

(30) Prioridade Unionista: 16/01/2007 DE 10 2007 003 076.4,
16/01/2007 US 60/885037

(73) Titular(es): Basf SE

(72) Inventor(es): Andreas Raichle, Holger Borchert, Klaus Joachim Müller-Engel, Ulrich Cremer

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2008050341 de
14/01/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/087115de
24/07/2008

(57) Resumo: PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL DE ÓXIDO DE MÚLTIPLOS ELEMENTOS, E PARA A OXIDAÇÃO EM FASE GASOSA PARCIAL HETEROGENEAMENTE CATALISADA DE UM COMPOSTO ORGÂNICO, E, USO DA MASSA FUNDIDA DE UM HIDRATO DE NITRATO DE FERRO. A invenção diz respeito a um método para a produção de um material de óxido de múltiplos elementos contendo o elemento ferro na forma oxidada, em que uma solução de nitrato de ferro aquoso também é usada como uma fonte do ferro constituinte elementar. A invenção também diz respeito à produção da massa fundida de um hidrato sólido de nitrato de ferro.



“PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL DE ÓXIDO DE MÚLTIPLOS ELEMENTOS, E PARA A OXIDAÇÃO EM FASE GASOSA PARCIAL HETEROGENEAMENTE CATALISADA DE UM COMPOSTO ORGÂNICO, E, USO DA MASSA FUNDIDA DE UM HIDRATO DE NITRATO DE FERRO”

Descrição

O processo para a preparação de um material de óxido de múltiplos elementos que compreende o elemento ferro e pelo menos um constituinte elementar diferente do oxigênio na forma oxidada, em que as fontes dos constituintes elementares dos materiais de óxido de múltiplos elementos são usadas para obter uma mistura seca compreendendo os constituintes elementares como uma composição precursora, e a composição precursora, como tal ou na forma de um corpo moldado, é tratada termicamente em temperatura elevada, a fonte usada para o constituinte elementar de ferro seno uma solução aquosa de nitrato de ferro.

Os materiais de óxido de múltiplos elementos que compreendem o elemento ferro e pelo menos um constituinte elementar diferente do oxigênio na forma oxidada são conhecidas (cfe., por exemplo, as US 2005/0131253 A1, US-A 3.825.600, EP-A 1080781 e DE-A 102005035978). Um de seus usos é como composições ativas para catalisadores que são capazes de catalisar as oxidações parciais de fase gasosa heterogeneamente catalisadas de uma ampla variedade de diferentes compostos de partida orgânicos (por exemplo, de propileno a acroleína, de isobuteno a metacroleína, de n-butano a anidrido maléico, de propileno a acrilonitrila, ou de isobuteno a metacrilonitrila).

Uma oxidação completa de um composto orgânico com oxigênio molecular é aqui entendida por significar que o composto orgânico é convertido sob a ação reativa de oxigênio molecular tal que todo o carbono presente no composto orgânico é convertido em óxidos de carbono e todo o

hidrogênio presente no composto orgânico é convertido em óxidos de hidrogênio. Todas as reações diferentes de um composto orgânico sob a ação reativa de oxigênio molecular são aqui resumidas como oxidações parciais de um composto orgânico.

5 Em particular, as oxidações parciais se referirão àquelas reações de compostos orgânicos sob a ação reativa de oxigênio molecular em que o composto orgânico a ser oxidado parcialmente, após a reação ter sido finalizada, compreende pelo menos um átomo de oxigênio na forma mais quimicamente ligada do que antes da oxidação parcial ter sido executada (o
10 termo “oxidação parcial” neste documento também compreenderá a amoxidação parcial, isto é, oxidação parcial na presença de amônia).

 Em uma oxidação em fase gasosa parcial heterogeneamente catalisada, o leito de catalisador tem a tarefa de fazer com que a oxidação parcial de fase gasosa desejada prossiga preferencialmente durante a oxidação
15 completa. A reação química é efetuada quando a mistura de gás de reação flui através do leito de catalisador durante o tempo de permanência da mistura de gás de reação nesse particular.

 Tipicamente, os reagentes na mistura de gás de reação são diluídos por um gás diluente que se comporta essencialmente de forma inerte,
20 e cujos constituintes permanecem quimicamente não alterados sob as condições da oxidação parcial de fase gasosa heterogeneamente catalisada – cada constituinte tomado isoladamente – para uma medida de mais do que 96 % molar, preferivelmente para uma medida de mais do que 99 % molar.

 Além do oxigênio e ferro, a composição de óxido
25 cataliticamente ativa pode compreender apenas um outro elemento ou mais do que um outro elemento (materiais de óxido de múltiplos elementos). Particularmente freqüente, as composições de óxido cataliticamente ativas usadas são aquelas que, assim como o ferro, também compreendem pelo menos um outro elemento metálico, especialmente metal de transição. Neste

caso, referência é feita às composições de óxido de múltiplos metais. Tipicamente, os materiais de óxido de múltiplos elementos (especialmente as composições de óxido de múltiplos metais) não são misturas físicas simples de óxidos dos constituintes elementares, mas de preferência misturas heterogêneas e/ou homogêneas de compostos de polióxi complexos destes elementos.

Os materiais de óxido de múltiplos elementos são preparados tipicamente de uma tal maneira que fontes adequadas de seus constituintes elementares são usadas para obter uma mistura seca (preferivelmente muito íntima e, apropriadamente de um ponto de vista da aplicação, finamente dividida) com uma composição correspondendo à sua estequiometria, e, como tal ou formada como um corpo moldado, é tratada termicamente em temperatura elevada (freqüentemente de 150 a 650 °C).

As fontes úteis para os constituintes elementares do material de óxido de múltiplos elementos desejada incluem em princípios aqueles compostos que já são óxidos ou aqueles compostos que podem ser convertidos em óxido por aquecimento (tratamento térmico) (pelo menos na presença de oxigênio molecular gasoso). No entanto, a fonte de oxigênio também pode ser parte da mistura precursora, por exemplo, na forma de um peróxido.

Além dos óxidos, tais fontes úteis (compostos de partida) incluem, em particular, haletos, nitratos, formiatos, oxalatos, citratos, acetatos, carbonatos, complexos de amina, sais de amônio e/ou hidróxidos. Os compostos tais como NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 , NH_4CHO_2 , CH_3COOH , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ e/ou oxalato de amônio que, como os constituintes anteriormente mencionados, se desintegram e/ou podem ser decompostos no curso do tratamento térmico em compostos que escapam essencialmente nas formas gasosas, podem adicionalmente ser incorporados na mistura precursora.

A mistura precursora seca (a composição precursora seca) pode adicionalmente compreender adjuntos de reforço finamente divididos adicionados tais como microfibras de vidro, asbestos, carboneto de silício e/ou titanato de potássio. Os adjuntos de moldagem, por exemplo, nitreto de boro, grafita, negro de fumo, polietileno glicol, ácido esteárico, amido, ácido poliacrílico, óleo mineral ou óleo vegetal, água, trifluoreto de boro, glicerol e éteres de celulose, também podem ser adicionados (cfe., por exemplo, DE 102005037678.9).

A mistura preferivelmente íntima dos compostos de partida (fontes) para a preparação da composição precursora seca é efetuada, apropriadamente de um ponto de vista de aplicação, na forma úmida. Tipicamente, os compostos de partida são misturados um com o outro pelo menos parcialmente na forma de uma solução e/ou suspensão aquosa. No entanto, os solventes úteis e/ou meio de suspensão também incluem líquidos diferentes de água, por exemplo, metanol, etanol, isobutanol, benzeno, éter dietílico e outros solventes orgânicos.

Subseqüentemente, a formulação úmida é convertida pela secagem e, se apropriado, subseqüente fragmentação em uma mistura seca da qual a composição ativa de óxido de múltiplos elementos é obtida mediante o tratamento térmico como tal ou após a formação em um corpo moldado.

No contexto da preparação de materiais de óxido de múltiplos elementos relevantes de acordo com a invenção nos processos da técnica anterior, as fontes usadas para os constituintes elementares são ferro, normalmente nitrato de ferro (II) e/ou nitrato de ferro (III) (o numeral romano representa o estado de oxidação do ferro), e, por razões de mistura úmida muito íntima das diferentes fontes a serem usadas para preparar a composição precursora, apropriadamente de um ponto de vista da aplicação, como uma solução aquosa (por exemplo, US-A 3.825.600, US-2005/0131253 A1 e EP-A 1080781).

A solução aquosa de nitrato de ferro é preparada pela dissolução de nitrato de ferro (II) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) ou nitrato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) e um hidrato dos nitratos de ferro anteriormente mencionados que é sólido em uma temperatura de 25 °C ou uma pressão de 1 bar (por exemplo, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou uma mistura de diferentes sais anteriormente mencionados em água, ou em uma solução aquosa (esta pode anteriormente compreender outros constituintes químicos na forma dissolvida).

No entanto, um tal procedimento é desvantajoso especialmente quando a preparação for efetuada na escala industrial. O motivo para isto é em particular que os nitratos de ferro e seus hidratos são higroscópicos e, portanto, tendem a se aglutinar. Sua forma de fornecimento em escala industrial, portanto, geralmente compreende massas informes grosseiras comparativamente sólidas de tamanho irregular.

Em outras palavras, o material é normalmente um material não refinado que tem apenas uma forma de escoamento livre que desta maneira possui somente capacidade de comunicação limitada e, devido à solidez, pode ser convertido em uma tal forma apenas com dificuldade comparativa mesmo em fragmentação. Uma dosagem quantitativa precisa no curso de preparação de uma solução aquosa é, portanto, comparativamente difícil e freqüentemente inexata na escala industrial.

Era, portanto, um objetivo da presente invenção, fornecer uma forma de nitrato de ferro melhor adaptada à preparação em escala industrial de soluções aquosas de nitrato de ferro, que é em primeiro lugar de forma comparativa facilmente disponível e em segundo lugar pode tanto ser transmitida em uma maneira simples quanto medida em um ponto exato.

Conseqüentemente, um processo foi observado para a preparação de um material de óxido de múltiplos elementos que compreende o elemento ferro e pelo menos um constituinte elementar diferente de

oxigênio na forma oxidada, em que as fontes dos constituintes elementares dos materiais de óxido de múltiplos elementos são usadas para obter uma mistura seca compreendendo os constituintes elementares como uma composição precursora, e a composição precursora, como tal ou formada em um corpo moldado, é tratada termicamente em temperatura elevada, a fonte usada para o constituinte elementar de ferro sendo uma solução aquosa de nitrato de ferro, em que a preparação da solução aquosa de nitrato de ferro compreende a massa fundida de um hidrato de nitrato de ferro que está no estado sólido em uma temperatura de 25 °C e uma pressão de 1 bar.

A base do procedimento da invenção é o fato de que o ponto de massa fundida de hidratos de nitrato de ferro que estão no estado sólido a 25 °C e uma pressão de 1 bar é comparativamente baixa na pressão padrão (1 bar). De acordo com CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 64th Edition, 1984, por exemplo, o ponto de massa fundida de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em pressão padrão é de 60,5 °C, aquele do $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ é de 35 °C e aquele do $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ é de 47,2 °C.

A massa fundida dos hidratos anteriormente mencionados de nitrato de ferro em temperaturas comparativamente baixas (isto é, sob condições comparativamente suaves) desta maneira permite, em uma maneira particularmente simples, soluções aquosas de nitrato de ferro a serem obtidas diretamente. Tais soluções aquosas adicionalmente podem ser transmitidas de uma maneira simples e podem ser medidas em um ponto exato. Elas podem, por exemplo, diretamente ser a fonte de nitrato de ferro a ser usada de acordo com a invenção como tal. Entretanto, será observado que também é possível, por exemplo, para a água ou qualquer solvente orgânico miscível em água (e/ou a fonte de um ou mais de outros constituintes elementares do material de óxido de múltiplos elementos (se apropriado em solução)) ser adicionado antes que eles sejam usados como a fonte de nitrato de ferro no processo de acordo com a invenção.

Em uma maneira apropriada de um ponto de vista da aplicação, o procedimento será para inicialmente carregar uma massa fundida no hidrato de nitrato de ferro apropriado em um recipiente revestido (tanque) em torno da pressão padrão e conduzir água quente através do espaço intermediário limitado pelas duas paredes se requerido (se não existe nenhuma tal necessidade, a água está presente no espaço intermediário). Apropriadamente, a água é conectada em um circuito de água quente. A temperatura da água de circulação está geralmente acima do ponto de massa fundida do hidrato de nitrato de ferro (preferivelmente $\geq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ acima do ponto de massa fundida do nitrato de ferro), mas normalmente em um valor de $\leq 98\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se requerido (isto é, quando a temperatura interna do recipiente começa a cair para baixo do ponto de massa fundida do hidrato de nitrato de ferro), a abertura de uma válvula de controle no circuito de água quente na água quente que passa através do espaço intermediário limitado pelas duas paredes de modo a restabelecer uma temperatura interna do recipiente que possui exatamente o ponto de massa fundida apropriado do hidrato de nitrato de ferro, como um resultado do qual a massa fundida presente no recipiente é mantida líquida. No caso de uma massa fundida de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, a temperatura interna do recipiente deve assim ser mantida em um valor de $60,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vantajosamente, o recipiente contendo a massa fundida (solução aquosa de nitrato de ferro) é disposto em um equilíbrio. Desta maneira, é possível, em uma maneira habilidosa a partir de um ponto de vista de aplicação, descarregar a quantidade desejada da massa fundida (da solução aquosa) em qualquer momento para uso no processo de acordo com a invenção. Subseqüentemente, o hidrato de nitrato de ferro sólido é suplementado na massa fundida remanescente e fundido para desta maneira reabastecer a solução aquosa de nitrato de ferro. De outra maneira, o recipiente compreendendo a massa fundida de nitrato de ferro é essencialmente fechado. Com um escape para qualquer produto gasoso de decomposição que se forma

em um grau insignificante, vantajosamente possui uma conexão com a seção cruzada comparativamente pequena em um sistema de ventilação. Em geral, a área da seção transversal anteriormente mencionada não será mais do que 50 cm². De modo a impedir a concentração da solução, a pressão no sistema de ventilação neste caso é preferivelmente ≥ 950 mbar abs., mais preferivelmente ≥ 980 mbar abs. e o mais preferível ≥ 995 mbar abs.

Em geral, esta pressão, no entanto, não será mais do que 1100 mbar absoluto (abs.). Preferência é dada à pressão levemente reduzida comparada com a atmosférica.

Especialmente no caso de uma massa fundida $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a massa fundida vantajosamente será executada sob atmosfera de gás inerte. Os gases inertes usados podem, por exemplo, ser N_2 , C_2 e/ou gases nobres.

Vantajosamente de acordo com a invenção, a refusão do hidrato de nitrato de ferro sólido será efetuada com agitação na massa fundida de nitrato de ferro remanescente no recipiente revestido. Em princípio, é, contudo, ainda possível dispensar com agitação. Tipicamente, o teor de Fé exato do hidrato de nitrato de ferro sólido será determinado por determinação analítica em uma primeira amostra fundida. Esta determinação analítica pode ser efetuada, por exemplo, volumetricamente (isto é, por análise de massa).

De outro modo, o procedimento no processo de acordo com a invenção pode ser como na técnica anterior.

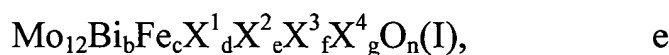
Em outras palavras, usando a solução aquosa de nitrato de ferro obtida de acordo com a invenção, os compostos de partida remanescentes dos diferentes constituintes elementares do material de óxido de múltiplos elementos desejada serão misturados um com o outro, por exemplo, na forma de uma solução e/ou suspensão aquosa. As misturas secas particularmente íntimas são obtidas quando os materiais de partida forem exclusivamente fontes dos constituintes elementares presentes na forma

dissolvida. O solvente (ou dispersante) usado é preferivelmente água. Subseqüentemente, a composição resultante, por exemplo, aquosa, será secada, em cujo caso o processo de secagem, vantajosamente na escala industrial, é efetuado pela secagem por pulverização, por exemplo, mistura

5 aquosa com, por exemplo, temperaturas de saída de 100 a 150 °C. Em princípio, a secagem também pode ser efetuada pela secagem por congelamento, por evaporação convencional ou por filtração e subseqüente aquecimento do bolo do filtro, por exemplo, em um forno de tubo rotativo.

A estequiometria do material de óxido de múltiplos elementos

10 desejada pode, por exemplo, ser aquela da fórmula geral I, como recomendado pela EP-A 1080781, por exemplo, como uma composição ativa para uma oxidação parcial de fase gasosa heterogeneamente catalisada de propileno e acroleína.



15 em que as variáveis são cada uma definida como se segue:

$\text{X}^1 = \text{Ni e/ou Co},$

$\text{X}^2 = \text{K, Na, Rb, Cs e/ou Tl},$

$\text{X}^3 = \text{P, Nb, Mn, Ce, Te, W, Sb e/ou Pb},$

$\text{X}^4 = \text{Si, Al, Zr e/ou Ti},$

20 $b = 0,1 \text{ a } 10$

$c = 0,1 \text{ a } 10$

$d = 2 \text{ a } 20$

$e = 0,001 \text{ a } 5,$

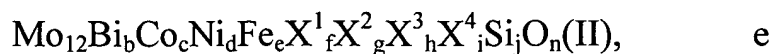
$f = 0 \text{ a } 5$

25 $g = 0 \text{ a } 30, \text{ e}$

$n = \text{um número que é determinado pela valência e frequência dos elementos em I diferente de oxigênio.}$

Alternativamente, a estequiometria do material de óxido de múltiplos elementos desejada também pode ser aquela da fórmula geral II,

como recomendado pela US 2005/0131253 em termos gerais como uma composição ativa para uma oxidação parcial heterogeneamente catalisada de uma olefina em um aldeído insaturado.



em que as variáveis são cada uma definida como se segue:

$\text{X}^1 = \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$ e/ou Tl ,

$\text{X}^2 = \text{P}, \text{B}, \text{As}$ e/ou W ,

$\text{X}^3 = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Ce}$ e/ou Sm ,

$\text{X}^4 = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ e/ou I ,

$b = 0,5$ a 7

$c = 0$ a 10 , com a condição de que $c + d = 0$ a 10 ,

$d = 0$ a 10 , com a condição de que $c + d = 0$ a 10 ,

$e = 0,05$ a 3 ,

$f = 0,0005$ a 3 ,

$g = 0$ a 3 ,

$h = 0$ a 1 ,

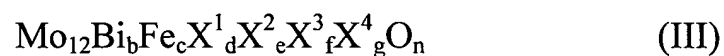
$i = 0$ a $0,5$,

$j = 0$ a 40 , e

$n =$ um número que é determinado pela valência e frequência

dos elementos em II diferente de oxigênio.

Em princípio, o processo de acordo com a invenção também compreende a preparação de todas os materiais de óxido de múltiplos elementos que compreendem o elemento ferro e são descritas no documento 102005037678.9 e na Divulgação de Pesquisa 2005,09,497 (RD 2005-497012, 20050820). Estes incluem em particular todas os materiais de óxido de múltiplos elementos da estequiometria geral III.



em que as variáveis são cada uma definida como se segue:

$\text{X}^1 = \text{Ni}$ e/ou Co ,

X^2 = tálio, um metal alcalino e/ou metal alcalino terroso,

X^3 = Zn, P, As, B, Sb, Sn, Ce, Pb e/ou W,

X^4 = Si, Al, Ti e/ou Zr,

$b = 0,2$ a 5

5 $c = 0,01$ a 5 ,

$d = 0$ a 10 ,

$e = 0$ a 2 ,

$f = 0$ a 8 ,

$g = 0$ a 10 , e

10 n = um número que é determinado pela valência e frequência dos elementos em III diferente de oxigênio.

Em outras palavras, em particular, o processo de acordo com a invenção é adequado para a preparação de materiais de óxido de múltiplos elementos que, assim como o oxigênio e ferro, compreendem em particular os
15 elementos Bi e Mo. Em particular, estes também incluem as composições ativas de óxido de múltiplos metais que são descritas nos documentos DE-A 100 46 957, DE-A 4 07 020, EP-A 835, EP-A 575 897 e DE-C 33 38 380.

Além disso, o processo de acordo com a invenção é adequado para a preparação de composições de óxido de múltiplos metais que, assim
20 como o oxigênio e ferro, compreendem em particular da mesma forma os elementos V e P e são adequados como uma composição ativa para a oxidação parcial heterogeneamente catalisada de n-butano em anidrido maléico. A estequiometria do material de óxido de múltiplos elementos pode então, por exemplo, ser aquela da fórmula geral IV.

25
$$V_1P_bFe_cX^1_dX^2_eO_n \quad (IV)$$

em que as variáveis são cada uma definida como se segue:

X^1 = Mo, Bi, Co, Ni, Si, Zn, Hf, Zr, Ti, Cr, Mn, Cu, B, Sn e/ou

Nb,

X^2 = K, Na, Rb, Cs e/ou Tl,

$b = 0,9$ a $1,5$

$c = 0,005$ a $0,1$,

$d = 0$ a $0,1$,

$e = 0$ a $0,1$, e

5 $n =$ um número que é determinado pela valência e frequência dos elementos em IV diferente de oxigênio.

10 O tratamento térmico da composição precursora seca e a secagem da mistura úmida dos constituintes elementares do material de óxido de múltiplos elementos desejada podem naturalmente fundir-se sem emenda uma na outra.

 Antes do tratamento térmico, a composição precursora seca pode, se desejável, ser pulverizada ou moldada em um corpo moldado.

15 O tratamento térmico (calcinação), no curso do qual o material de óxido de múltiplos elementos desejada é formada da composição precursora, pode, em princípio, ser efetuado sob atmosfera de gás inerte (por exemplo, H_2O , N_2 , CO_2 , gás nobre ou mistura destes) ou sob atmosfera de oxidação (por exemplo, sob oxigênio molecular puro ou sob uma mistura de oxigênio molecular e gases inertes (por exemplo, ar)), e também sob atmosfera redutora (por exemplo, mistura de gás inerte, NH_3 , CO e/ou H_2). O

20 tempo de calcinação pode ser de alguns minutos até algumas horas e tipicamente diminui com a temperatura. A atmosfera de calcinação pode ser estacionária ou circulante.

25 As composições ativas de óxido de múltiplos elementos que resultam na calcinação podem, na forma de pó ou moldadas em corpos moldados de qualquer geometria (cfe., por exemplo, a WO 02/062737), ser usadas como catalisadores para oxidações parciais de fase gasosa (por exemplo, propileno em acroleína, isobuteno em metacroleína, propileno em acrilonitrila, isobuteno em metacrilonitrila, n-butano em anidrido maléico, butadieno e anidrido maléico, propano em acroleína e/ou ácido acrílico,

isobutano em metacroleína e/ou ácido metacrílico). Como anteriormente mencionado, a formação pode ser efetuada antes ou após a calcinação. Por exemplo, os catalisadores não sustentados esféricos, cilíndricos sólidos ou anulares podem ser preparados a partir da forma em pó da composição ativa de óxido de múltiplos metais ou de sua composição precursora não calcinada e/ou parcialmente calcinada mediante a compactação na geometria de catalisador desejada (por exemplo, mediante a extrusão ou formação de tablete), em cujo caso é possível se apropriado adicionar adjuntos, por exemplo, grafita ou ácido esteárico como lubrificantes e/ou adjuntos de moldagem, e agentes de reforço tais como microfibras de vidro, asbestos, carboneto de silício ou titanato de potássio.

No entanto, a moldagem também pode ser efetuada mediante a aplicação da forma em pó da composição ativa de óxido de múltiplos metais ou sua composição precursora não calcinada e/ou parcialmente calcinada, finamente dividida em um corpo de suporte inerte (por exemplo, esférico, cilíndrico ou anular), em cujo caso a aplicação é efetuada, apropriadamente a partir de um ponto de vista de aplicação, com o uso de um aglutinante líquido (linha direta mais longa que conecta dois pontos na superfície do corpo de catalisador moldado) dos corpos catalisadores moldados resultantes, é geralmente de 1 a 12 mm, freqüentemente de 2 a 10 mm. As temperaturas de calcinação típicas são de 150 a 650 °C, freqüentemente de 250 a 550 °C. Em geral, a temperatura de calcinação será variada sobre o tempo de calcinação. Preferência é dada de acordo com a invenção aos processos que compreendem a massa fundida de hidratos de nitrato de ferro(III) (especialmente de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; o último mencionado é particularmente preferido devido a sua higroscopicidade menos marcada).

Finalmente, deve ficar enfatizado que a massa fundida de uma mistura de diferentes hidratos de nitrato de ferro permite que o ponto de

massa fundida seja diminuído.

Vantajosamente de acordo com a invenção, a fonte do ferro constituinte elementar usado no processo de acordo com a invenção exclusivamente será uma solução aquosa de nitrato de ferro cuja preparação compreende a massa fundida de um hidrato de nitrato de ferro que está presente no estado sólido (em 25 °C, 1 bar).

Vantajosamente particular, a fonte do ferro constituinte elementar usada no processo de acordo com a invenção exclusivamente será a massa fundida de um hidrato de nitrato de ferro que está presente no estado sólido (em 25 °C, 1 bar).

Exemplo de trabalho

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de Dr. Paul Lohmann GmbH, D-31857 Emmerthal (13 a 14 % em peso de Fe, < 0,2 % em peso de Na, < 0,2 % em peso de K, < 0,02 % em peso de SO_4 , < 0,01 % em peso de Cl) foi fornecido como blocos cilíndricos compactos (altura de cerca de 40 cm e diâmetro de 30 cm). Em um recipiente de aço inoxidável revestido (fabricante: Döring & Bäumer GmbH, capacidade 0,2 m³) foram dispostos 46 kg de massa fundida residual de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ que foi mantido líquido com agitação suave em uma temperatura de 60,5 °C mediante a circulação de água no espaço coberto intermediário se requerido. Ao redor de 125 kg dos blocos de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram inicialmente quebrados em pedaços grosseiros não uniformes por meio de um triturador, e depois adicionados à massa fundida residual líquida. Subseqüentemente, o tanque revestido foi fechado novamente além de sua conexão de ventilação. A introdução controlada de água a 90 °C dentro e através da cobertura reteve a temperatura no interior do recipiente de 60,5 °C. Dentro de 3 h, o hidrato de nitrato de ferro adicionado foi completamente fundido. Uma subseqüente determinação volumétrica do teor de ferro da solução aquosa de nitrato de ferro resultante forneceu um teor de ferro de 13,8 % em peso de Fe. A massa fundida do hidrato de nitrato de ferro foi fácil de

se manter líquida e pode ser medida precisamente no curso da preparação em escala industrial de materiais de óxido de múltiplos elementos compreendendo Fe mediante a descarga de pesos pré-calculados (o tanque revestido estava em um equilíbrio de massa). A decomposição significativa do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ no curso do processo de massa fundida não foi observada.

Preparação de uma composição precursora de óxido de múltiplos metais seca ($\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{2,94}\text{Bi}_{0,6}\text{Si}_{1,59}\text{K}_{0,08}\text{O}_n$)

Em 60 °C, 319,5 kg de tetraidrato de heptamolibdato de amônio (81,5 % em peso de MoO_3) foram dissolvidos em 900 l de água. 1,46 kg de uma solução aquosa de hidróxido de potássio em 46,8 % em peso a 20 °C foi agitada nesta solução enquanto mantém 60 °C (para obter uma solução aquosa I).

Uma segunda solução aquosa II foi preparada mediante a adição de 179,4 kg de uma massa fundida de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ aquosa (13,8 % em peso de Fe) em 60,5 °C com agitação a 500,6 kg de uma solução aquosa de nitrato de cobalto(II) (12,4 % em peso de Co) a 60 °C. Assim que a adição terminou, a agitação continuou em 60 °C durante mais 30 min. Depois disso, 168,5 kg de uma solução aquosa de nitrato de bismuto (11,2 % em peso de Bi) a 20 °C foram agitados em 60 °C para obter a solução aquosa II. Dentro de 30 min, a solução II foi agitada na solução I em 60 °C. 15 min após a agitação ter se encerrada, 28,75 kg de sol de sílica (da DuPont, tipo Ludox®, 46,80 % em peso de SiO_2 , densidade = 1,36 a 1,42 g/cm³, pH = 8,5 a 0,5, teor de metal alcalino: max. 0,5 % em peso) foram introduzidos na pasta fluida resultante em 60 °C. Enquanto se mantém os 60 °C, a agitação continuou durante mais 15 min. A pasta fluida resultante foi depois secada por pulverização em contra-corrente (temperatura de entrada do gás 400 ± 10 °C, temperatura de saída do gás: 140 ± 5 °C) para obter, como a composição precursora seca, um pó de pulverização cuja perda de ignição (3 h em 600 °C sob ar) foi 30 % de

seu peso. O tamanho de partícula do pó de pulverização foi essencialmente uniforme de 30 μm .

Preparação de um catalisador de óxido de múltiplos metais não sustentado

5 Com adição de 3,5 % em peso de grafita TIMREX T44 da Timcal AG (Bodio, Switzerland), a composição precursora foi formada em corpos precursores de catalisador não sustentado de forma anular de geometria anular 5 mm x 3 mm x 2 mm (diâmetro externo x altura x diâmetro interno). Estes foram subsequentemente calcinados no catalisador de óxido de 10 múltiplos metais desejado em 500 °C (9 h) sob ar. Isto é adequado como um catalisador para a oxidação parcial de fase gasosa heterogeneamente catalisada de propileno em acroleína.

O Pedido de Patente Provisória US No. 60/885037, depositado em 16/01/2007, é incorporado no presente pedido de patente por referência de 15 literatura.

Com referência aos ensinamentos acima mencionados, numerosas mudanças e divergências da presente invenção são possíveis. Pode, portanto, ser adotado que a invenção, dentro do escopo das reivindicações anexas, pode ser executada de modo diferente da maneira aqui 20 especificamente descrita.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de um material de óxido de múltiplos elementos contendo o elemento ferro e pelo menos um constituinte elementar diferente de oxigênio na forma oxidada, em que as fontes dos constituintes elementares dos materiais de óxido de múltiplos elementos são usadas para obter uma mistura seca compreendendo os constituintes elementares como uma composição precursora, e a composição precursora, como tal ou formada em um corpo moldado, é tratada termicamente em temperatura elevada, a fonte usada para o constituinte elementar de ferro sendo uma solução aquosa de nitrato de ferro, caracterizado pelo fato de que a preparação da solução aquosa de nitrato de ferro compreende a massa fundida de um hidrato de nitrato de ferro que está no estado sólido em uma temperatura de 25 °C e uma pressão de 1 bar.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa de nitrato de ferro é a massa fundida de um hidrato de nitrato de ferro que está no estado sólido em uma temperatura de 25 °C e uma pressão de 1 bar.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o nitrato de ferro aquoso é a única fonte do constituinte elementar de ferro.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o hidrato do nitrato de ferro que está no estado sólido em uma temperatura de 25 °C e uma pressão de 1 bar é $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e/ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o material de óxido de múltiplos elementos compreende Mo, Bi e Fe.

6. Processo para a oxidação em fase gasosa parcial heterogeneamente catalisada de um composto orgânico, caracterizado pelo

fato de que a composição ativa catalítica é um material de óxido de múltiplos elementos que foi obtida por um processo como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5.

5 7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o composto orgânico é propileno ou isobuteno.

10 8. Uso da massa fundida de um hidrato de nitrato de ferro no estado sólido a 25 °C e uma pressão de 1 bar, caracterizado pelo fato de ser para a preparação de um material de óxido de múltiplos elementos que compreende o elemento ferro e pelo menos um constituinte elementar diferente de oxigênio na forma oxidada.

RESUMO

“PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL DE ÓXIDO DE MÚLTIPLOS ELEMENTOS, E PARA A OXIDAÇÃO EM FASE GASOSA PARCIAL HETEROGENEAMENTE CATALISADA DE UM COMPOSTO ORGÂNICO, E, USO DA MASSA FUNDIDA DE UM HIDRATO DE NITRATO DE FERRO”

A invenção diz respeito a um método para a produção de um material de óxido de múltiplos elementos contendo o elemento ferro na forma oxidada, em que uma solução de nitrato de ferro aquoso também é usada como uma fonte do ferro constituinte elementar. A invenção também diz respeito à produção da massa fundida de um hidrato sólido de nitrato de ferro.