



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0212811-0 B1



(22) Data do Depósito: 25/09/2002

(45) Data de Concessão: 23/07/2019

(54) Título: MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE CATALISADORES APOIADOS EM SÍLICA, RESISTENTES À DESTRUIÇÃO

(51) Int.Cl.: B01J 21/06; B01J 21/08; B01J 21/12; B01J 23/04; B01J 27/02; (...).

(30) Prioridade Unionista: 25/09/2001 US 09/964,177.

(73) Titular(es): PQ HOLDING, INC..

(72) Inventor(es): YATAO HU.

(86) Pedido PCT: PCT US2002030331 de 25/09/2002

(87) Publicação PCT: WO 2003/026795 de 03/04/2003

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/03/2004

(57) Resumo: "MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE CATALISADORES APOIADOS EM SÍLICA, RESISTENTES À DESTRUIÇÃO". A presente invenção refere-se a um método para fabricação de um catalisador apoiado em sílica envolve impregnação de um componente de sílica com um metal catalítico usando um banho aquoso, alcalino, antes da secagem. Mais especificamente, o método envolve formação e lavagem de um componente de sílica, tal como uma sílica-gel ou um co-gel, por exemplo, um co-gel de sílica-zircônia. Então, o componente de sílica lavado é contatado com o banho alcalino para realizar a impregnação com o metal catalítico, tal como, cério, para formar um componente de sílica ativado. Subseqüentemente, o componente de sílica ativado é seco para formar o catalisador. Os catalisadores resultantes demonstram boa resistência mecânica.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE CATALISADORES APOIADOS EM SÍLICA, RESISTENTES À DESTRUIÇÃO".

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se à fabricação de catalisadores apoiados em sílica, particularmente tais catalisadores com boa resistência mecânica.

Antecedentes da Invenção

10 Sílicas géis e outros componentes de sílica são amplamente usados como apoios de catalisador na indústria. Para processos do tipo de leito fixo, catalisadores apoiados em sílica em um estado formado, tal como contas ou extrudatos, são necessários. Duas abordagens foram comumente usadas para produzir partículas de catalisador apoiado em sílica formado. Uma envolve a impregnação dos componentes de catalisador em partículas
15 de sílica pré-formadas e a outra envolve a preparação de pós de catalisador apoiado em sílica e então processamento dos pós em partículas de catalisador formado.

 A formação de contas de sílica-gel é uma prática comum na indústria e bem-documentada na literatura aberta. Embora contas de sílica-gel
20 com boa resistência mecânica possam ser obtidas, essas contas são (em geral) suscetíveis à rachadura quando elas são imersas em água. Isso preclui o uso de impregnação aquosa direta sobre contas de sílica xerogel como um meio de produzir contas de catalisador apoiado em sílica.

 Para aliviar esse problema rachadura/quebra de contas de sílica,
25 dois tipos de métodos foram desenvolvidos. Um usa solventes orgânicos ao invés de água como o meio de impregnação. A tensão de superfície muito menor de solventes orgânicos significativamente reduz a rachadura e quebra de contas de sílica-gel. No entanto, o uso de solventes orgânicos aumenta não apenas o custo de fabricação mas também a complexidade do processo.
30 Um outro tipo de método tem como objetivo melhorar a resistência mecânica das contas de sílica-gel através de calcinação das contas em altas temperaturas (800-1000°C), antes da impregnação do catalisador. Calcina-

ção de sílicas-gel em altas temperaturas, no entanto, aumenta o custo de fabricação e muda a química da superfície da sílica-gel, particularmente causando a sinterização da sílica-gel e a redução da concentração de hidroxila na superfície. Isso pode ser muito indesejável porque os grupos hidroxila podem ser os sítios de ancoramento para muitos componentes catalíticos. Em ambos tipos de método, duas etapas de secagem, uma para a secagem das conta de sílica-gel e a outra para a secagem de contas de catalisador, são necessárias.

Em muitos processos, mais de uma etapa de secagem é contemplada. Processos de sacagem são tipicamente caros. Desse modo, seria desejável desenvolver um processo para fabricação de catalisadores de alta resistência que minimizam o número de etapas de secagem necessário.

Sumário da Invenção

Em vista de seu propósito, a presente invenção provê um método para fabricação de um catalisador que envolve primeiro formação de um componente de sílica. O método inclui em seguida lavagem do componente de sílica para formar um componente de sílica lavado. O componente de sílica lavado é então contatado com um banho aquoso, alcalino, compreendendo um metal catalítico para impregnar o componente de sílica com o metal catalítico, desse modo formando um componente de sílica ativado. Então, o componente de sílica ativado é seco para formar o catalisador. A presente invenção também provê o produto produzido através deste método.

De acordo com uma modalidade da invenção, o banho alcalino usado na etapa de contato compreende um sal do metal catalítico, tal como carbonato de cézio e hidróxido de amônio. De acordo com uma outra modalidade da presente invenção, o banho alcalino usado na etapa de contato compreende uma solução aquosa de um hidróxido do metal catalítico, tal como hidróxido de cézio. De acordo com uma outra modalidade, o banho alcalino usado na etapa de contato compreende uma mistura de um sal do metal catalítico e um hidróxido do metal catalítico.

Deve ser entendido que ambos a descrição geral acima e a descrição detalhada que segue são exemplares, mas não restritivas, da inven-

ção.

Breve Descrição do Desenho

A invenção é melhor compreendida a partir da descrição detalhada que segue quando lida em conexão com o desenho acompanhante onde:

A Figura 1 é uma ilustração gráfica das resistências à destruição cumulativas de uma amostra de catalisador preparadas de acordo com a presente invenção, conforme descrito abaixo no Exemplo 1; e

A Figura 2 é uma ilustração gráfica das resistências à destruição cumulativas de amostras de catalisador preparadas de acordo com a presente invenção, conforme descrito abaixo no Exemplo 2.

A Figura 3 é uma ilustração gráfica do uso de cério percentual por ciclo de uso de solução de CsOH desgastada em amostras de catalisador preparadas de acordo com a presente invenção, conforme descrito abaixo no Exemplo.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção refere-se a um método de fabricação de um catalisador, particularmente um catalisador apoiado em sílica. Tais catalisadores são úteis para catalisação da condensação de aldol de ácido propiônico ou éster propiônico em ácido metacrílico. Outros usos dos catalisadores da presente invenção incluem polimerização, desidratação, hidroxilação e isomerização de olefina. Os catalisadores da presente invenção podem ser usados como catalisadores em um reator de leito fixo ou em outros ambientes de reação.

Em geral, quatro etapas (e etapas de tratamento hidrotérmico e calcinação opcionais) são envolvidas na preparação dos catalisadores da presente invenção e são realizadas na ordem que segue:

1. formação de um componente de sílica;
2. (opcional) exposição do componente de sílica a um tratamento hidrotérmico;
3. lavagem do componente de sílica;
4. contato do componente de sílica com um banho aquoso, alcalino;

lino, compreendendo um metal alcalino para impregnar o componente de sílica com o metal catalítico para formar um componente de sílica ativado;

5. secagem do componente de sílica ativado; e

6. (opcional) calcinação do catalisador.

5 A Etapa 1 acima, formando um componente de sílica, é bem-conhecida na técnica. O componente de sílica de acordo com a presente invenção pode ser qualquer composto tendo sílica (SiO_2) e usado como um apoio para catalisadores, tal como sílicas-gel, co-géis, e sílica precipitada, dentre outros. Tais componentes de sílica podem ser feitos através de processos aceitos

10 na técnica usando métodos de preparação e purificação conhecidos na técnica anterior. Por exemplo, os apoios de sílica usados em conexão com a presente invenção podem ser preparados através dos métodos descritos nas Patentes U.S. N^{os} 4.422.959 para Lawson e outros, 3.972.833 para Michalko e outros ou 5.625.013 para Mueller e outros ou Patente Canadense No.

15 1.064.008 para van Beem e outros, cada um deles aqui incorporado a título de referência. Conforme descrito em mais detalhes abaixo, métodos similares àqueles descritos na Patente U.S. N^o 6.248.911, intitulada PROCESS AND COMPOSITION FOR REFINING OILS USING METAL-SUBSTITUTED SILICA XEROGELS, incorporado aqui a título de referência, podem ser usa-

20 dos para preparar os componentes de sílica (que são referidos como "contas de hidrossol"), exceto que nenhuma etapa de substituição de metal é necessária nesta invenção.

Mais especificamente, uma sílica-gel pode ser formada através de mistura simultânea e instantânea de soluções aquosas de um ácido mine-

25 ral, tal como ácido sulfúrico, e um silicato de metal alcalino, tal como silicato de sódio ou potássio. As concentrações e taxas de fluxo ou proporções podem ser ajustadas de modo que o hidrossol contenha cerca de 8 a 14% de SiO_2 e de modo que a maioria do metal alcalino presente na solução de silicato seja neutralizado. A mistura de silicato/ácido é então forçada através de

30 um bocal convencional de uma maneira conhecida. A partir do bocal, a mistura forma contas de hidrossol, que são deixadas fixar rapidamente para formar um hidrogel (um "componente de sílica" conforme aqui usado), tudo

13
2

de uma maneira conhecida. As contas podem ser capturadas em água ou, com mais preferência, um solução de sulfato de amônio aquosa (tal como uma solução de sulfato de amônio a 3%) que também melhora a resistência da conta.

- 5 Em uma modalidade onde cézio é usado como o metal catalítico e o catalisador é usado na produção de ácidos ou ésteres etilenicamente insaturados, na forma de contas, o hidrossol contém cerca de 12% de SiO_2 , tem um pH acima de 8, e géis em uma matéria 20 a 1.000 milissegundos. Isso resulta em uma solução de silicato que é apenas parcialmente neutrali-
- 10 zada pelo ácido mineral, caso onde os reagentes são formados em esferas através de pulverização em ar. Como é bem-sabido, um hidrogel parcialmente neutralizado (isto é, no lado alcalino), tem um tempo de gel relativamente curto e vai formar uma esfera no ar. Por outro lado, um hidrogel completamente neutralizado ou hidrogel ácido (isto é, no lado ácido), deve tipicamente ser direcionado a uma coluna de óleo para atingir seu formato esférico.
- 15

- Conforme acima mencionado, o componente de sílica pode ser um co-gel. Neste caso, a etapa de formação de co-gel envolve combinação de um silicato de metal alcalino, um ácido mineral e uma fonte de um segun-
- 20 do metal para formar um hidrossol e permitir que o dito hidrossol fixe. Em uma modalidade, o ácido mineral pode ser primeiro misturado com a fonte do segundo metal para formar uma mistura, que é então combinada com o silicato de metal alcalino. Alternativamente, a segunda fonte de metal pode ser intermisturada com o ácido mineral e a solução de silicato de metal alcalino através de uma corrente separada.
- 25

- O segundo metal pode, sob algumas condições, servir para estabilizar o catalisador em operação e também pode servir para melhorar a atividade catalítica. Tais metais incluem zircônio, titânio, alumínio, ferro, etc. A seleção desses e outros metais é bem-conhecida daqueles versados na
- 30 técnica e depende do uso final desejado do catalisador, dentre outros fatores. Por exemplo, titânio é sabido ter desempenho bom como parte de um catalisador de oxidação e alumínio é sabido ter desempenho bom como

parte de um catalisador de alquilação. A quantidade particular do segundo metal pode ser identificada por um versado na técnica, reconhecendo que quantidade muito pouca do segundo metal não terá qualquer influência de estabilização enquanto muito do segundo metal poderia afetar de modo prejudicial a seletividade do catalisador. Uma faixa típica do segundo metal poderia estar entre cerca de 0,05 a 1,5 por cento em peso do segundo metal, embora esta faixa vá variar com base em vários fatores.

Em uma modalidade, tal como é descrito no WO 99/52628, incorporado aqui a título de referência, o metal de estabilização é zircônio e a fonte de zircônio é ortossulfato de zircônio. Outras fontes de zircônio incluem nitrato de zircônio, acetato de zircônio, oxinitrato de zircônio, sulfato de zircônio, cloreto de zirconila e brometo de zirconila, dentre outros. Métodos para preparação de co-géis de sílica-zircônia são bem-conhecidos na técnica e alguns de tais métodos são descritos na Patente U.S. Nº 5.069.816, incorporada aqui a título de referência.

Resumindo, os componentes de sílica da presente invenção podem ser contas de sílica-gel (ou contas de sílica-gel dopadas com outros metais) e podem ser formados através de silicatos de sódio parcialmente neutralizados com ácido sulfúrico (ou ácido dopado com outros metais, geralmente na forma de sulfatos de metal, acetatos, oxinitratos ou ortossulfatos). Mais especificamente, hidrossóis de sílica são formados através de mistura simultânea e instantânea de silicato de sódio e ácido, e são então forçados por um bocal. A partir do bocal, a mistura forma gotículas de hidrossol, que são deixadas fixar rapidamente para formar contas de hidrogel. O tamanho das contas não é crítico e pode variar em uma ampla faixa. Em algumas aplicações, o tamanho da conta pode variar de a partir de menos de 1 mm a 6 mm, mais tipicamente entre 1 mm e 4 mm, a faixa de tamanho para a maioria das operações de leito fixo.

Uma etapa opcional, expondo o componente de sílica a um tratamento hidrotérmico, pode ser realizada se for desejado aumentar o diâmetro do poro que permite que os reagentes atinjam superfícies internas do catalisador. Essa etapa também tem o efeito de diminuir a área de superfície

do componente de sílica. Em geral, essa etapa envolve aquecimento do componente de sílica em uma solução hidrotérmica alcalina. Mais especificamente, exposição da sílica-gel a temperaturas elevadas e pH alcalino leva a um rearranjo da estrutura do gel; a área de superfície é reduzida e o diâmetro médio do poro do produto final é aumentado. Este processo é conhecido na técnica como "tratamento hidrotérmico". Um gel de fixação ácida precisa ser ajustado para pH alcalino ou neutro para isso acontecer, mas um gel de fixação alcalina precisa ser apenas mantido em uma temperatura elevada por algum período de tempo. Todos esses efeitos são bem-conhecidos daqueles versados na técnica e são descritos em muitas publicações e patentes. Em particular, é acreditado que partículas de hidrogel primárias menores (micelas) dissolvem e micelas maiores ficam ainda maiores durante o tratamento hidrotérmico, fazendo com que a área de superfície específica de uma amostra diminua.

Se sofrer tratamento hidrotérmico ou não, e se sofrer então, o grau até o qual isso é feito, depende bastante do uso final desejado do catalisador. Tratamento hidrotérmico é especialmente desejado quando o diâmetro de poro do componente de sílica for muito pequeno para permitir que reagentes do uso final desejado atinjam as superfícies do componente de sílica, ou os produtos do uso final desejado difundam dos poros de sílica. Condições de tratamento hidrotérmico típicas poderiam incluir uma temperatura entre 40°C e 100°C (ou mais se pressurizado), um pH entre cerca de 7-11 e um tempo entre 4 e 40 horas. A solução hidrotérmica pode ser tornada alcalina usando uma base, tal como hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio. Esta etapa é também referida na técnica como "envelhecimento" ou "saturação", embora saturação tipicamente refira-se ao tratamento em pH neutro que necessita de um tempo de saturação maior para atingir o mesmo efeito. Mais especificamente, como tempo de reação, temperatura e pH são aumentados, a área de superfície das partículas de sílica-gel vai diminuir mais e o diâmetro de poro vai aumentar para um grau maior.

O componente de sílica é então lavado usando um de dois métodos diferentes. No primeiro método (Método 1), o componente de sílica é

acidificado e então lavado com água acidificada. Por exemplo, as contas podem ser acidificadas através de exposição a ácido sulfúrico, tal como a um pH entre cerca de 1,5 a 2,5, e com mais preferência a cerca de 2. A água acidificada usada pode ter um pH ajustado para entre cerca de 2,5 a 4, e com mais preferência entre cerca de 3-35, tipicamente através do uso de ácido sulfúrico. No segundo método de lavagem (Método 2), o componente de sílica é lavado com solução de sulfato de amônia aquosa e então água neutra. No método de lavagem um cátion de amônio desloca um cátion de sódio como segue: $\text{Si-ONa}^+ + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Si-ONH}_4^+ + \text{Na}^+$. A lavagem com água desloca uma quantidade significativa dos cátions de amônio e a subsequente impregnação de cério (ou um outro metal catalítico) desloca quase todo amônio restante uma vez que o metal catalítico é de preferência ligado ao componente de sílica. Na presente invenção, essas contas de hidrogel lavadas são a alimentação para preparação de conta de catalisador.

Nenhum dos dois métodos de lavagem descritos aqui parece ser particularmente preferido, e outros métodos de lavagem conhecidos podem ser empregados. Foi verificado que o segundo método de lavagem tende a diminuir o volume do poro da sílica zero gel em um grau menor. Por outro lado, a presença de cátions de cálcio ou magnésio na água da cidade adsorve na sílica zero gel quando usando o (segundo) método de lavagem enquanto esses cátions não tendem a fazer isso quando usando o (primeiro) método de lavagem. Sem importar o método de lavagem em particular usado, estágios de lavagem múltiplos podem ser empregados como é bem-sabido na técnica, até que a concentração de sódio no efluente esteja no ou abaixo de um nível aceitável, de preferência em ou próximo a zero. Isso pode ser determinado através de absorção atômica ou, mais facilmente, através de condutividade de íon. A lavagem pode acontecer como um processo em batelada, através de fluxo coincidente ou através de fluxo contracorrente.

O componente de sílica lavado é então contatado com um banho aquoso, alcalino, contendo um metal catalítico. As condições desta etapa, tal como o tempo de contato e a temperatura, são escolhidas para permitir im-



pregnação do componente de sílica com o metal catalítico para formar um componente de sílica ativado. De preferência, as condições são selecionadas de modo que a reação entre os grupos hidroxila da superfície de sílica e metal atinge ou quase atinge equilíbrio. Na maioria dos casos, uma certa carga de metal é marcada, por exemplo, marcando 6% de Cs em um gel com uma área de superfície de $300 \text{ m}^2/\text{g}$, que corresponde a cerca de 21% de cobertura de hidroxila. As condições específicas vão variar dependendo de vários fatores, tal como o tipo do componente de sílica, a concentração da hidroxila do componente de sílica e o metal catalítico específico usado e sua forma. Desse modo, tempos de contato e temperaturas podem variar em uma ampla faixa, tal como entre cerca de 1 a 8 horas e de a partir da temperatura ambiente até o pico de aquecimento a 60°C e mais. Conforme mencionado nos exemplos abaixo, um tempo de contato de 4 horas é muitas vezes suficiente. A concentração do banho aquoso, alcalino, pode também variar em uma ampla faixa, tendo em mente o limite de solubilidade do metal catalítico. Por exemplo, a concentração de metal pode variar de a partir de 0,02 a 0,2M. De preferência, na modalidade usando hidróxido de cézio, o teor de cézio pode variar em uma faixa de 5.500 a 8.000 ppm, com mais preferência entre 6.500 e 7.500 ppm. Agitação suave para encorajar difusão, mas não muito forte de modo a fazer com que algumas esferas quebrem, é de preferência empregada.

Foi constatado que o banho deve ter um pH alcalino para melhorar a resistência, ou resistência à destruição, dos catalisadores de sílica-gel. Com mais preferência, o pH do banho aquoso, conforme medido no final da impregnação, deve estar entre cerca de 7,5 e 10, e com mais preferência ainda entre cerca de 8 e 9,5 quando o banho alcalino compreende um sal do metal catalítico e hidróxido de amônio. Por outro lado, na modalidade da invenção onde o banho alcalino compreende um hidróxido do metal catalítico, então o pH pode ser ligeiramente maior. Por exemplo, quando cézio é usado como o metal catalítico na forma de hidróxido de cézio, o pH do banho aquoso conforme medido no final da impregnação tem uma faixa entre cerca de 8,5 e 11, e uma faixa mais preferida entre cerca de 9 e 10,5. Na modali-

18
M

dade onde uma base, tal como amônia na forma de hidróxido de amônio, é usada para tornar o banho alcalino, a quantidade de hidróxido de amônio pode variar em uma ampla faixa, e poderia estar entre 2:1 a 1:2 de Cs:NH₄OH. Amônia é particularmente desejada porque os prótons liberados durante a reação de troca de íon $\text{Si-OH} + \text{Cs}^+ \text{Si-Ocs} + \text{H}^+$ podem ser neutralizados pela amônia, levando esta reação para a direita. Além disso, a amônia evolui facilmente durante a secagem ou calcinação, não deixando nenhuma impureza residual no catalisador, em contraste com outras bases tal como NaOH ou KOH. Acredita-se que uma porção do cézio está ligada ao componente de sílica através de troca de íon enquanto que uma outra porção do cézio está retida nos poros do componente de sílica. Na modalidade da invenção utilizando hidróxido de cézio como a fonte de cézio, hidróxido de amônio não é necessário, uma vez que o íon de hidróxido dissociado do hidróxido de cézio serve para dirigir a reação para a direita.

O banho pode incluir um sal do metal catalítico, água e hidróxido de amônio, e o metal catalítico pode ser metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, bem como outros metais. Nos casos onde cézio é usado como o metal catalítico, ele pode ser misturado com água e hidróxido de amônio na forma de carbonato de cézio, nitrato de cézio, acetato de cézio, cloreto de cézio, etc. Alternativamente, a fonte de cézio pode ser hidróxido de cézio misturado em água sem hidróxido de amônio. Em casos onde o metal forma hidróxido de metal insolúvel, por exemplo, Mg(OH)₂ e Ca(OH)₂, hidróxido de amônio deve ser adicionado de uma maneira cuidadosamente controlada durante a impregnação para prevenir a formação de hidróxido de metal insolúvel. Após esta etapa, o componente de sílica é considerado "ativado" pelo fato de que um componente catalítico ativo é impregnado nele.

Como pode ser visto a partir do acima, existem dois grupos gerais onde o metal catalítico (identificado como cézio abaixo para conveniência) pode ser impregnado: A primeira modalidade usa um sal de cézio, tal como carbonato de cézio, em conjunto com hidróxido de amônio enquanto a segunda modalidade usa hidróxido de cézio e não requer uma base adicional. Uma variação da segunda modalidade usa uma mistura de hidróxido de

césio e carbonato de césio. Embora cada modalidade tenha vantagens, a segunda modalidade tem várias vantagens. Um exemplo da primeira modalidade é que a resistência das contas não é tão forte dependendo da velocidade de secagem, enquanto que na segunda modalidade, se uma técnica de secagem rápida for usada, então as contas têm uma resistência à destruição menor do que se uma técnica de secagem lenta fosse usada, conforme discutido abaixo. Por outro lado, o uso de césio (definido como a porcentagem de césio usado que é depositada no apoio em qualquer dado estágio ou ciclo) da segunda está muitas vezes entre 92-95%, enquanto que o uso de césio na primeira modalidade é tipicamente entre 50-80%. Ainda, é mais difícil reutilizar o césio na solução desgastada na primeira modalidade, possivelmente devido à adsorção competitiva de NH_4 na solução desgastada. Ainda, o uso de césio é mais fortemente dependente da área de superfície (isto é, uso de césio é proporcional à área de superfície do hidrogel, em m^2/g) na primeira modalidade; desse modo, controle preciso de carga de césio requer conhecimento da área de superfície. Finalmente, a segunda modalidade é um processo relativamente limpo com apenas subproduto sendo produzido durante a geração de catalisador em água. Embora várias vantagens da segunda modalidade sejam discutidas, a primeira modalidade é preferida em alguns casos, tal como quando uma etapa de secagem rápida é necessária.

A variação da segunda modalidade usando uma mistura de hidróxido de césio e carbonato de césio na solução aquosa oferece uma alternativa para diminuição de níveis de pH altos após impregnação. As vantagens das modalidades de hidróxido de césio são retidas, enquanto que o carbonato de césio provê uma base mais fraca comparado com hidróxido, evitando níveis de pH excessivamente altos. Se os níveis de pH forem muito altos, isso pode fazer com que as contas rachem quando da secagem. Para esta modalidade, a estequiometria molar da mistura de metal $\text{Ca}_2\text{CO}_3:\text{CsOH}$ está de preferência na faixa de cerca de 20:80 a 30:70, ou até 30% de Cs_2CO_3 .

Após a etapa de contato, o componente de sílica ativado é seco,

tal como em uma unidade ou forno de secagem. O componente de sílica pode ser seco para qualquer teor de umidade entre cerca de 0,01% a 25%. Tipicamente, o catalisador será seco para <5% de umidade. O processo de secagem pode ser ou de secagem rápida ou secagem lenta, tal como é descrito no Exemplo 3 abaixo. Na secagem rápida, as contas são espalhadas em uma bandeja para uma profundidade rasa (tal como 1,27 cm (meia polegada)) e são postas em um forno preaquecido, não coberto, de modo que o processo de secagem pode levar entre 2 e 18 horas, tipicamente cerca de 14 horas para as condições descritas no Exemplo 3. Com secagem lenta, as contas são postas em uma bandeja para uma profundidade rasa (tal como 5,08 cm (duas polegadas)), cobertas para aumentar a umidade durante a secagem desse modo diminuindo a velocidade do processo de secagem e postas em um forno em temperatura ambiente cuja temperatura é gradualmente aumentada, tal como cerca de 10°C por hora, por cerca de 6-14 horas, então as contas são mantidas na temperatura de secagem por várias horas, tal como entre cerca de 8-18 horas. Sem estar ligado a nenhuma teoria, acredita-se que a secagem mais lenta é preferida na segunda modalidade devido ao seu pH maior, no qual a reação de condensação de dois grupos silanol para formar um siloxano e água é mais lenta. Temperatura e umidade podem ser ajustadas empiricamente, como uma função da resistência de conta resultante, quando usando hidróxido de cério.

Ou na mesma unidade ou em uma unidade separada, o componente de sílica seco pode então ser calcinado. Calcinar ou não depende muito do uso final do catalisador, com muitas das mesmas considerações de se sofrer tratamento hidrotérmico relevante. Os detalhes de calcinação são bem-conhecidos daqueles versados na técnica. As condições de calcinação podem ser determinadas empiricamente e dependem de vários fatores, incluindo a composição da sílica-gel, o uso pretendido do catalisador, etc.

Os catalisadores podem ser usados em aplicações de leito fixo, caso onde os catalisadores podem ser usados na sua forma esférica conforme feito. Os catalisadores podem ser também moídos e usados como pós

ou formados novamente em grânulos, péletes, agregados ou extrudatos. A forma dos catalisadores é principalmente ditada pelo uso final desejado dos catalisadores e as condições durante esse uso final.

As propriedades porosimétricas específicas do componente de sílica não parecem ser críticas com relação à presente invenção. Essas propriedades incluem volume de poro, diâmetro do poro e área de superfície do componente de sílica. Esses valores serão provavelmente ditados, até algum grau, pelo uso final dos catalisadores. Acredita-se que, em muitos casos, quanto maior a área de superfície do catalisador, maior a atividade do catalisador. Desse modo, uma área de superfície de pelo menos $50 \text{ m}^2/\text{g}$ é desejável em muitos casos, embora áreas de superfície dentro das faixas de $200\text{-}400 \text{ m}^2/\text{g}$ sejam típicas. Conforme acima mencionado, é desejável que o diâmetro do poro do componente de sílica esteja acima de um certo valor limiar de modo que os reagentes do uso final desejado possam atingir as superfícies internas do catalisador.

Conforme demonstrado pelo exemplo abaixo, os catalisadores apoiados em conta de sílica-gel da presente invenção mostram boa resistência mecânica e resistência à destruição. Além disso, com o uso de apenas uma etapa de secagem no processo de fabricação, um processo econômico para fabricação de catalisadores é apresentado.

EXEMPLOS

Os exemplos que seguem são incluídos para demonstrar mais claramente a natureza geral da invenção. Esses exemplos são exemplares, não restritivos, da invenção.

Nos exemplos, resistência à destruição é determinada na maneira conforme descrito a seguir: uma amostra foi separada em duas porções: contas boas (sem quebra e sem rachaduras visíveis) e contas ruins (partículas quebradas e contas com rachaduras visíveis). 30 contas, todas de cerca de 4 mm de diâmetro, foram aleatoriamente pegadas para a porção de "contas boas" e sua resistência à destruição medida usando um aparelho de teste de destruição Chatillon TCM201. Os resultados são descritos de duas maneiras: a resistência à destruição média e a resistência à destruição cu-

mulativa. A resistência à destruição média é a resistência à destruição média da amostra objeto. A porcentagem em peso de cério é o peso do cério dividido pelo peso total do catalisador.

Exemplo 1

5 Um componente de hidrossol de sílica (a saber, um hidrossol de co-gel de sílica-zircônia) contendo 12% de SiO_2 foi preparado misturando rapidamente soluções de ácido sulfúrico e silicato de sódio contendo zircônia. A solução ácida tinha uma concentração de 10,7% de H_2SO_4 e uma temperatura de cerca de $29,44^\circ\text{C}$ (85°F). Em adição, o ácido sulfúrico foi
10 primeiro misturado com ortossulfato de zircônio para atingir uma concentração de 0,20% em peso de Zr. A solução de silicato tinha uma razão em peso de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 3,2, um nível de sólidos de 30,5% e uma temperatura de cerca de $29,44^\circ\text{C}$ (85°F). As taxas de fluxo das soluções de ácido e silicato foram ajustadas de modo que 90% do sódio no silicato foram neutralizados;
15 e o pH estava acima de cerca de 8. O hidrossol foi pulverizado no ar e deixado formar esferas e as contas foram então capturadas em uma solução aquosa de sulfato de amônio a 3%. O tempo do gel era menor do que um segundo.

As esferas foram então hidrotermicamente tratadas em cerca
20 de 90°C . As esferas foram então lavadas primeiro através de acidificação delas com ácido sulfúrico para um pH de cerca de 2 e lavagem delas com água acidificada com ácido sulfúrico para um pH entre cerca de 3 e 3,5. A lavagem foi continuada até que a concentração de sódio do efluente estivesse próxima de zero. As contas de co-gel de sílica lavadas tinham uma
25 área de superfície de $318 \text{ m}^2/\text{g}$, um teor de umidade de 84,5% de LOD e 0,8% em peso de zircônio, em uma base de peso seco. Uma porção dessas contas foi seca a 120°C em ar (Exemplo 1A). Uma outra porção das contas foi embebida em uma solução aquosa de Cs_2CO_3 e amônia (condição: 645 g de hidrogel: 10,8 g de Cs_2CO_3 :455 g H_2O_3 g de NH_3 concentrado) por 4 horas em temperatura ambiente, decantada e então seca a
30 120°C em ar (Exemplo 1B). A Tabela 1 e a Figura 1 comparam essas duas amostras.

25
A

Tabela 1

Amostra	Exemplo 1A	Exemplo 1B	Exemplo 1C
SA, m ² /g	318	250	257
PV, cm ³ /g	1,10	0,91	0,99
Cs, %	0	6,3	6,5
% de contas quebradas	31	13	76
Resistência à destruição média Newtons/conta	37	102	76

Está claro a partir da Tabela 1 e Figura 1 que não apenas a porcentagem de contas boas é aumentada, mas também a resistência das contas é muito melhor para as contas de catalisador preparadas através de impregnação de hidrogel, comparado com aquela das contas apoiadas. Com base nos processos da técnica anterior, não é esperado que a maneira na qual o metal catalítico é adicionado tivesse tal impacto significativo e positivo sobre a resistência das contas. Para comparação, uma outra amostra (Exemplo 1C) foi preparada a partir da amostra do Exemplo 1A através de impregnação de solvente convencional em contas de xerogel sob as condições que seguem: xerogel 100: 10 g de Cs₂CO₃:250 cm³ de álcool. Os resultados são também listados na Tabela 1. Embora álcool tenha tensão de superfície muito menor do que a água, a quebra de contas é ainda grave. Apenas 24% dos géis de catalisador resultantes eram contas boas; os 76% das contas quebradas quebra principalmente na metade das contas.

Exemplo 2

Em um outro exemplo da presente invenção, um co-gel de sílica-zircônia foi feito de uma maneira similar como no Exemplo 1 (0,8% de Zr e 72,9% de LOD). Uma porção dessas contas foi lavada usando o mesmo método de lavagem do Exemplo 1 e então seca a 120°C em ar (Exemplo 2A). Uma outra porção das contas foi lavada usando o Método 2. Esta porção de contas foi então adicionalmente dividida em duas frações. Uma fração de contas foi seca a 120°C em ar (Exemplo 2B) e a outra fração embebida em solução aquosa de Cs₂CO₃ e amônia (condição: 369 g de hidrogel: 11,5 g de Cs₂CO₃: 731 g de H₂O:3g de NH₃ concentrado) por 4 horas, de-

cantada e então seca a 120°C em ar (Exemplo 2C). As contas de sílica continham 0,8% em peso de zircônia em uma base seca e tinham uma área de superfície de cerca de 300 m²/g. A Tabela 2 e a Figura 2 comparam essas três amostras.

5

Tabela 2

Amostra	Exemplo 2A	Exemplo 2B	Exemplo 2C	Exemplo 2D
SA, m ² /g	307	302	258	262
PV, cm ³ /g	1,26	1,07	0,98	1,02
Cs, %	0	0	5,64	6,3
% de contas quebradas	36	15	12	100
Resistência à destruição média Newtons/conta	43	56	103	NA

Está novamente claro a partir da Tabela 2 e Figura 2 que a resistência das contas de catalisador é bastante aperfeiçoada comparado com aquela de contas apoiadas, não importando os métodos de lavagem usados. Para comparação, uma amostra de catalisador (Exemplo 2D) foi preparada através de impregnação aquosa de uma amostra de contas de xerogel preparada de acordo com o Exemplo 2A. Quando esta amostra de contas foi imersa em uma solução aquosa de Cs₂CO₃, todas as contas se despedaçaram. Isso novamente demonstrou que o catalisador preparado de acordo com o método da presente invenção é muito superior aos métodos da técnica anterior.

15

Exemplo 3

Em um outro exemplo da presente invenção, um co-gel de sílica-zircônia foi feito de uma maneira similar ao Exemplo 1 (1,3% de Zr e 82,5% de LOD) e foi hidrotermicamente tratado e lavado como no Exemplo 1. As contas foram embebidas em uma solução aquosa diluída de CsOH. A solução de CsOH estava em uma faixa de aproximadamente 5500-8000 ppm de Cs com Cs:(ZrO₂SiO₂) entre 60 e 70 mg/g e H₂O:(ZrO₂-SiO₂) total entre 14 e 16 g/g. As contas foram embebidas na solução de CsOH em temperatura

20

ambiente por três horas com agitação suave. Após embebedimento, as soluções desgastadas foram decantadas e as contas foram secas usando ou um procedimento de secagem lenta ou um procedimento de secagem rápida.

- O procedimento de secagem rápida (Exemplo 3A) inclui distribuição das contas com uma profundidade de conta de cerca de 1,27 cm (meia polegada) e secagem em um forno preaquecido (120°C) sem uma cobertura da noite para o dia. O procedimento de secagem lenta (Exemplo 3B) inclui distribuição das contas com uma profundidade de leito de cerca de 5,08 cm (duas polegadas) e cobertura com tecido de filtragem. A secagem acontece aumentando a temperatura do forno da temperatura ambiente para 120°C durante 10 horas, e mantendo a temperatura do forno (120°C) por mais 14 horas. A Tabela 1 compara essas duas amostras.

Tabela 3

Amostra	Exemplo 3A	Exemplo 3B
SA, m ² /g	311	304
PV, cm ³ /g	0,78	0,94
% de contas quebradas	55	12
Resistência à destruição média Newtons/conta	93	89

- As contas embebidas em CsOH mostram uso de Cs aperfeiçoado sobre outras fontes de cério, tal como CsCO₃. O uso das contas embebidas em CsOH variou apenas ligeiramente entre 92% e 95% com a área de superfície das contas. Outros benefícios das contas embebidas com CsOH reside na reciclagem eficiente de Cs ao usar soluções de CsOH desgastadas, uma vez que a reciclagem não afeta significativamente o uso de Cs%. Conforme ilustrado na Figura 3, quase todos os ciclos da solução de CsOH resultaram em uso de Cs de cerca de 92%. Também, reciclagem de Cs tinha muito pouco impacto da estrutura de poro do catalisador, uma vez que a área de superfície e o volume de poro permanecem aproximadamente constantes conforme a reciclagem de Cs progride. A resistência à destruição semelhante permanece alta com ciclos de reciclagem de Cs.

Está claro a partir da Tabela 3 que o procedimento de secagem

lenta para as contas embebidas com CsOH significativamente diminui a porcentagem de contas quebradas. As contas preparadas através do procedimento de secagem lenta têm área de superfície e resistência à destruição similares às contas preparadas usando o procedimento de secagem rápida, com o procedimento de secagem lenta produzindo contas com volume de poro ligeiramente maior.

Embora ilustrada e descrita aqui com referência a certas modalidades e exemplos específicos, a presente invenção não pretende de modo algum ser limitada aos detalhes mostrados. Pelo contrário, várias modificações podem ser feitas em detalhes dentro do escopo e faixa de equivalentes das reivindicações e sem se afastar do espírito da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricação de um catalisador, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

5 formar um componente de sílica, em que o componente é uma sílica hidrogel;

lavar a dita sílica hidrogel;

10 contatar a dita sílica hidrogel com um banho aquoso, alcalino, compreendendo um metal catalítico selecionado do grupo que consiste em um metal alcalino e um metal terroso alcalino para impregnar a dita sílica hidrogel com o dito metal catalítico para formar uma sílica hidrogel ativada; e
secar a dita sílica hidrogel ativada para formar o dito catalisador.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito banho alcalino tem um pH entre cerca de 7,5 e 10 no final da impregnação com metal.

15 3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o dito banho alcalino tem um pH entre cerca de 8 e 9,5 no final da impregnação com metal.

20 4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito banho alcalino compreende ainda um sal do dito metal alcalino e hidróxido de amônio.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o dito metal catalítico é césio e o dito sal é carbonato de césio.

25 6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de formação da dita sílica hidrogel compreende mistura de um silicato de metal alcalino com um ácido mineral para formar um hidrossol e permitir que o dito hidrossol fixe.

30 7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita sílica hidrogel compreende um co-gel e a etapa de formação do dito co-gel compreende combinação de um silicato de metal alcalino, um ácido mineral e uma fonte de um segundo metal para formar um hidrossol e permitir que o dito hidrossol fixe.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo

fato de que a etapa de combinação compreende primeiro mistura do dito ácido mineral com a dita fonte do dito segundo metal para formar uma mistura, então combinação do dito silicato de metal alcalino com a dita mistura.

5 9. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o dito segundo metal é selecionado do grupo consistindo em zircônio, titânio, alumínio e Fe.

10 10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o dito segundo metal é zircônio e a dita fonte de zircônio é ortossulfato de zircônio.

11. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de lavagem compreende acidificação da dita sílica hidrogel e então lavagem da dita sílica hidrogel acidificada com água acidificada.

15 12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o pH da dita sílica hidrogel acidificado é de cerca de 1,5 a 2,5 e o pH da dita água acidificada é cerca de 2,5 a 4.

20 13. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de lavagem compreende lavagem da dita sílica hidrogel com uma solução de sulfato de amônio aquosa, e então com água neutra.

14. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda, antes da etapa de lavagem, aquecimento da dita sílica hidrogel em uma solução hidrotérmica alcalina.

25 15. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda calcinação do dito catalisador seco.

16. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito banho alcalino compreende ainda hidróxido de amônio.

17. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito metal catalítico é um metal alcalino.

FIG 1

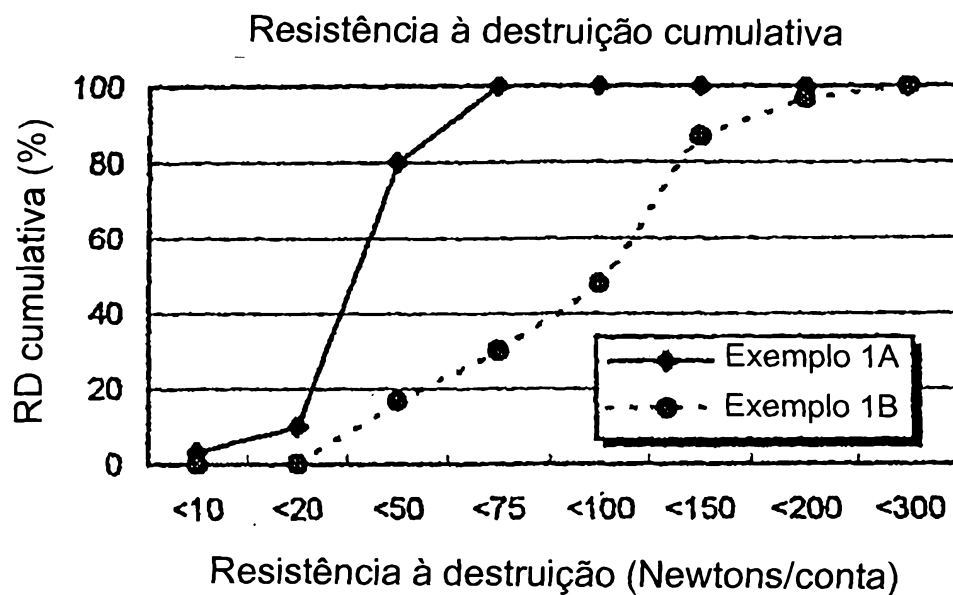


FIG 2

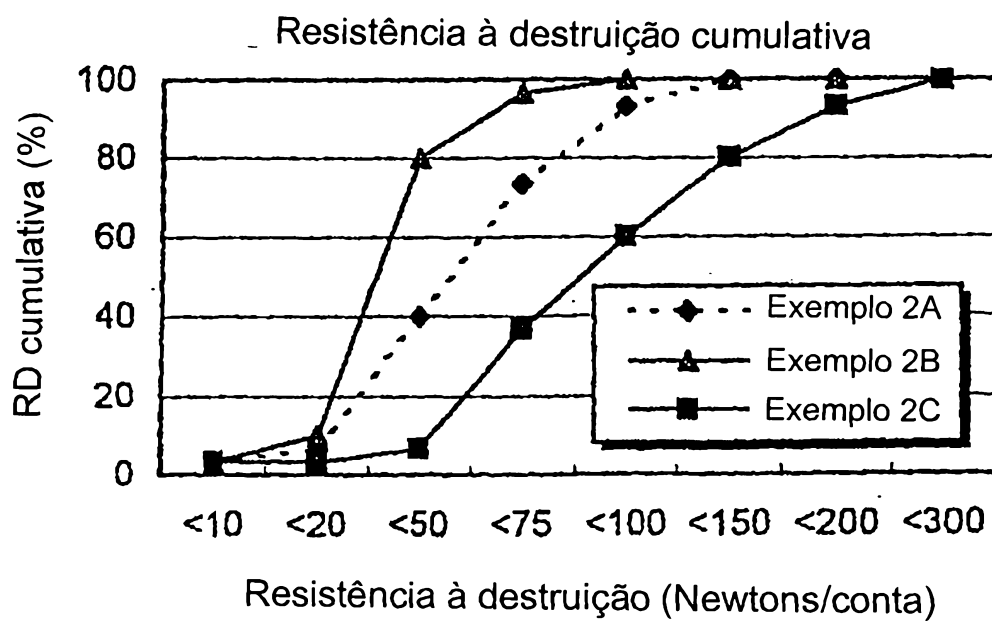
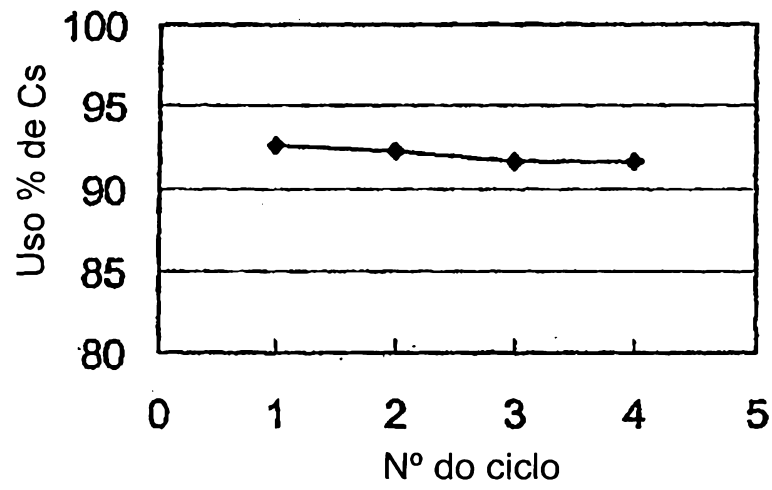


FIG. 3



RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE CATALISADORES APOIADOS EM SÍLICA, RESISTENTES À DESTRUÇÃO"**.

A presente invenção refere-se a um método para fabricação de um catalisador apoiado em sílica envolve impregnação de um componente de sílica com um metal catalítico usando um banho aquoso, alcalino, antes da secagem. Mais especificamente, o método envolve formação e lavagem de um componente de sílica, tal como uma sílica-gel ou um co-gel, por exemplo, um co-gel de sílica-zircônia. Então, o componente de sílica lavado é contatado com o banho alcalino para realizar a impregnação com o metal catalítico, tal como, cézio, para formar um componente de sílica ativado. Subseqüentemente, o componente de sílica ativado é seco para formar o catalisador. Os catalisadores resultantes demonstram boa resistência mecânica.