



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

(11) PI 0921892-0 B1

(22) Data do Depósito: 27/10/2009

(45) Data de Concessão: 17/04/2018



(54) Título: CATALISADORES DE PALÁDIO-OURO DE SUPORTE, SEU MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE ACETATO DE VINILA

(51) Int.Cl.: B01J 23/68; C07C 67/055

(30) Prioridade Unionista: 12/11/2008 US 12/291,628

(73) Titular(es): LYONDELLBASELL ACETYLS, LLC

(72) Inventor(es): DANIEL TRAVIS SHAY

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"CATALISADORES DE PALÁDIO-OURO DE SUPORTE, SEU MÉTODO DE PREPARAÇÃO E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE ACETATO DE VINILA"**.

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se a um catalisador de paládio-ouro de suporte. Mais particularmente, a invenção refere-se a um catalisador de paládio-ouro de suporte que aumentou seletividade e atividade catalítica na acetoxilação.

Antecedentes da Invenção

10 Catalisadores de paládio-ouro são conhecidos. Eles são usados na acetoxilação. Por exemplo, a oxidação de etileno na presença de um catalisador de paládio-ouro e ácido acético produz acetato de vinila, que é um monômero útil para a indústria de polímero. Acetoxilação é comumente realizada pela reação de fase de vapor usando-se catalisadores de paládio-ouro
15 de suporte. Métodos para o suporte de catalisadores de paládio-ouro são conhecidos. Em geral, o método envolve a deposição de uma mistura de compostos de paládio e de ouro sobre um suporte e então redução do paládio e ouro em metais.

Paládio e ouro são ambos os metais preciosos. Portanto, muitos
20 esforços foram feitos para aumentar a atividade catalítica e reduzir a quantidade de catalisador necessário. Por exemplo, a patente U.S. nº 6.022.823 ensina a calcinação do suporte impregnado com compostos de paládio e de ouro antes da redução dos metais. O catalisador mostra atividade aperfeiçoada.

25 Um desafio ainda voltado para a indústria é que o catalisador de paládio-ouro de suporte tem uma baixa seletividade na acetoxilação. Devido à baixa seletividade, uma grande quantidade de etileno é oxidada para dar dióxido de carbono. Assim, é importante para a indústria aumentar a seletividade e atividade catalítica dos catalisadores de paládio-ouro de suporte.

30 Sumário da Invenção

A invenção é um catalisador. O catalisador compreende paládio e ouro. O catalisador é suportado sobre um suporte compreendendo dióxido

de titânio e trióxido de tungstênio. De preferência, o suporte compreende e 75% em peso a 99% em peso de dióxido de titânio e de 1% em peso a 25% em peso de trióxido de tungstênio. A invenção inclui um método para a preparação do catalisador. O método compreende impregnação do suporte com um composto de paládio e um composto de ouro. O suporte impregnado é calcinado e então é reduzido a converter os compostos de paládio e de ouro em metais. A invenção também inclui um método para a preparação de acetato de vinila com o catalisador da invenção. O método compreende oxidação de etileno na presença de ácido acético e o catalisador. O catalisador da invenção significativamente aumenta a atividade catalítica e a seletividade de oxigênio para a formação de acetato de vinila.

Descrição Detalhada da Invenção

A invenção é um catalisador. O catalisador compreende paládio e ouro e é suportado sobre um suporte compreendendo dióxido de titânio e trióxido de tungstênio. De preferência, o suporte compreende de 75% em peso a 99% em peso de dióxido de titânio e de 1% em peso a 25% em peso de trióxido de tungstênio. Mais de preferência, o suporte compreende de 80% em peso a 99% em peso de dióxido de titânio e de 1% em peso a 20% em peso de trióxido de tungstênio. Com mais preferência, o suporte compreende de 80% em peso a 95% em peso de dióxido de titânio e de 5% em peso a 20% em peso de trióxido de tungstênio. Suportes particularmente adequados são aqueles que estão comercialmente disponíveis, por exemplo, titânia de DT-5^R titânia a partir da Millennium Inorganic Chemicals, Inc. De preferência, o catalisador da invenção compreende de 0,1% em peso a 3% em peso de paládio e de 0,1% em peso a 3% em peso de ouro e tem uma razão em peso de paládio para ouro dentro da faixa de 5:1 a 1:3. Mais de preferência, o catalisador compreende 0,5% em peso a 1,5% em peso de paládio e 0,25% em peso a 0,75% em peso de ouro e tem uma razão em peso de paládio para ouro dentro da faixa de 2,5:11 a 1:1,5.

O suporte é impregnado com um composto de paládio, um composto de ouro, e um composto de amônio ou de metal alcalino opcional. Qualquer método de impregnação adequado pode ser usado. O suporte po-

de ser simultaneamente ou sucessivamente impregnado com um composto de paládio, um composto de ouro, e um composto de amônio ou de metal alcalino opcional. De preferência, a impregnação é realizada nas soluções. Compostos de paládio adequados incluem cloreto de paládio, cloropaladita

5 de sódio, nitrato de paládio, sulfato de paládio, semelhantes, e suas misturas. Compostos de ouro adequados incluem cloreto áurico, ácido tetracloro-áurico, tetracloroaurato de sódio, similares, e misturas dos mesmos. Tetracloroaurato de sódio e cloreto de paládio ou cloropaladita de sódio são mais comumente usados. Compostos de amônio ou de metal alcalino adequados

10 incluem hidróxidos de amônio ou de metal alcalino, carbonatos de amônio ou de metal alcalino, bicarbonatos de amônio ou de metal alcalino, metassilicatos de amônio ou de metal alcalino, similares, e misturas dos mesmos.

Um método para impregnar o suporte envolve em primeiro lugar o tratamento do suporte com uma solução de um composto de amônio ou de

15 metal alcalino. O suporte é então impregnado com uma solução contendo compostos de paládio e de ouro. Em um outro método, a impregnação com as soluções de paládio e de ouro é realizada antes do tratamento com a solução do composto de amônio ou de metal alcalino. Nesse procedimento os poros do suporte são essencialmente enchidos com a solução de compostos

20 de paládio e de ouro. Tipicamente, esse é realizado por gotejamento da solução sobre o suporte até o estado molhado ser alcançado. O suporte impregnado com os compostos de paládio e de ouro é então posto em contato com o composto de amônio ou de metal alcalino. Um terceiro método envolve misturação do composto de amônio ou de álcali e compostos de paládio e

25 de ouro antes do contato com o suporte. O contato com o suporte pode ser feito por gotejamento ou borrifamento da mistura sobre o suporte até o estado molhado ou por formação de uma pasta do suporte na solução.

O suporte impregnado é de preferência lavado com água para remover compostos de metal alcalino tais como cloretos formados durante a

30 impregnação e secos antes da calcinação. O suporte impregnado é calcinado, isto é, aquecido a uma temperatura elevada em uma atmosfera de não redução. De preferência, a calcinação é realizada sob tal condição que uma

porção dos compostos de paládio e de ouro são decompostos. Mais de preferência, pelo menos 10% dos compostos de paládio e de ouro são decompostos durante a calcinação. De preferência, a calcinação do suporte impregnado é realizada em uma temperatura dentro da faixa de cerca de 100 °C a cerca de 600 °C. Mais de preferência, a temperatura está dentro da faixa de 100 °C a 300 °C. Mais de preferência, a temperatura está dentro da faixa de 150 °C a 250 °C. Gases de não redução adequados usados para a calcinação incluem gases inertes ou de oxidação tais como hélio, nitrogênio, argônio, neon, óxidos de nitrogênio, oxigênio, ar, dióxido de carbono, semelhantes, e suas misturas. De preferência, a calcinação é realizada em uma atmosfera de nitrogênio, oxigênio, ou ar, ou misturas dos mesmos.

Depois da calcinação, o suporte impregnado é reduzido para converter os compostos de paládio e de ouro aos metais correspondentes. A redução é realizada por aquecimento na presença de um agente de redução. Agentes de redução adequados incluem amônia, monóxido de carbono, hidrogênio, hidrocarbonetos, olefinas, aldeídos, alcoóis, hidrazina, aminas primárias, ácidos carboxílicos, sais de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico, similares, e misturas dos mesmos. Hidrogênio, formaldeído alcalino, hidrazina alcalina, etileno e propileno são agentes de redução preferidos e etileno e hidrogênio são particularmente preferidos. Temperaturas empregadas para a redução podem variar da temperatura ambiente até cerca de 600 °C. De preferência, a temperatura de redução está dentro da faixa de 300 °C a 600 °C. Mais de preferência, a temperatura de redução está dentro da faixa de 450 °C a 550 °C. A redução resulta no catalisador de suporte da invenção.

O catalisador da invenção tem muitos usos. Pode ser usado, por exemplo, na parcial oxidação, hidrogenação, carbonilação, síntese de amônia, hidrogenação seletiva, acetiloxilação, combustão catalítica ou oxidação completa, catálise de três vias, remoção de NOx, síntese de metanol, síntese de peróxido de hidrogênio, hidroformilação, alquilação e transferência de alquila, carbonilação oxidativa, acoplamento de olefinas com aromáticos, e a preparação de metil isobutil cetona a partir de acetona. O catalisador da in-

venção é particularmente útil para as produções de acetato de vinila e acetato de alila. Vários processos para as produções de acetato de vinila e acetato de alila são conhecidos. Por exemplo, as patentes U.S. nos. 3.743.607 e 3.775.342 ensinam como preparar acetato de vinila usando-se catalisadores de paládio-ouro.

Para o uso nas produções de acetato de vinila e acetato de alila, o catalisador é de preferência tratado com um composto de potássio tal como acetato de potássio. O tratamento com potássio pode ser feito por misturação do catalisador com uma solução de acetato, filtração, e secagem do catalisador tratado. Em geral, acetato de vinila pode ser feito pela oxidação de etileno na presença de ácido acético e o catalisador. Acetato de alila pode ser feito de um modo similar, mas usando-se propileno em vez de etileno. Surpreendentemente verificou-se que o catalisador da invenção não dá apenas alta atividade catalítica, mas também alta seletividade na acetoxilação.

Os seguintes exemplos meramente ilustram a invenção. Aqueles versados na técnica reconhecem muitas variações que estão dentro do espírito da invenção e do escopo das reivindicações.

Exemplo 1

Catalisador de paládio-ouro no suporte de dióxido de titânio-tungstênio

Um suporte (30 gramas, DT-52^R, produto de Millennium Inorganic Chemicals, Inc., contendo 10% em peso de trióxido de tungstênio e 90% em peso de dióxido de titânio) é calcinado a 700 °C por seis horas. O suporte calcinado é colocado em um disco de vidro de rotação com um deflator que auxilia no tamboramento do suporte de veículo durante a impregnação de metal. Uma solução contendo 10,4 mL de água, 294 mg de NaAuCl₄ (Alfa), e 799 mg de Na₂PdCl₄ (Alfa) é colocada em uma proveta de 250 mL com uma barra de agitação magnética e é agitada por 2 minutos para garantir que todos os compostos de metal são dissolvidos. À solução são adicionados 813 mg de bicarbonato de sódio (um produto de Fisher) em 3 porções e agitação é continuada por 3 minutos até que nenhum traço de gás seja observado. A solução é então adicionada gota a gota usando-se uma pipeta

para o suporte enquanto ela gira no disco de vidro a 35 rpm. Depois da adição completa da solução, 2 mL de água desionizada (DI) são adicionados à proveta para enxaguar os lados da proveta e então são adicionados ao suporte de rotação gota a gota. O disco de vidro é deixado girar por 15 minutos enquanto sendo levemente aquecido por uma pistola de ar quente sendo colocado em um forno a 80 °C por 24 horas para facilitar coordenação do Pd e Au para o suporte. Depois disso o material é removido a partir do forno e é colocado em um filtro e é enxaguado com 2000 mL de água DI de 90 °C para remover cloreto de sódio. O filtrado é testado com nitrato de prata e o enxague é continuado até que nenhum traço de precipitado seja observado. Depois da lavagem, o suporte impregnado é colocado em um forno a 80 °C e é seco de um dia para o outro. Depois da secagem, o catalisador é colocado em um tubo de quartzo e o tubo é inserido para dentro de um forno elétrico de três zonas e é aquecido para 230 °C sob um fluxo de 120 mL/min de ar seco por 3 horas. Depois de 3 horas o tubo de quartzo é purgado com nitrogênio por 30 minutos e a temperatura é aumentada até 500 °C e é mantido por 3 horas sob um fluxo de 120 mL/min de 5% de hidrogênio em hélio. Depois das três horas, nitrogênio é introduzido e a temperatura é diminuída até 25 °C. Depois do resfriamento, o catalisador de suporte é submerso em uma proveta enchida com 200 mL de uma solução de 5% em peso /0,5% em peso de acetato de potássio /hidróxido de potássio por 20 minutos. Depois de 20 minutos, a solução é decantada e a proveta é colocada em um forno a 80 °C por 24 horas até secar. Depois da secagem, o catalisador de suporte é colocado em uma garrafa de plástico para a armazenagem.

O catalisador suporte preparado acima é testado em uma unidade de acetato de vinila de escala de bancada contínua. Etileno, vapor de ácido acético, e oxigênio são reagidos sobre o catalisador de suporte para produzir acetato de vinila. Reação é realizada a uma faixa de pressão de 241,32 a 758,42 KPa manométricos (35 a 110 psig) e uma faixa de temperatura de 110 a 180 °C. Os reagentes são alimentados para baixo através do leito de catalisador. Todos os gases de alimentação são monitorados por controladores de fluxo de massa. Ácido acético é alimentado por uma bomba

de medição. Etileno, oxigênio, nitrogênio, e hélio são pré-misturados através de um tubo traçado por via quente e são alimentados ao reator. Oxigênio é fornecido a partir de um cilindro combinado que consiste de 20% de oxigênio, 10% de nitrogênio, e 70% de hélio. Ácido acético é alimentado separadamente através de uma linha aquecida, para assegurar vaporização completa, e é combinado com a alimentação de gás no topo do reator. A pressão do efluente é reduzida e o efluente é enviado para um sistema de análise (Cromatografia gasosa) via linhas traçadas por via quente. Depois que a corrente gasosa tinha sido analisada é mandada para um tambor de nocaute e é coletada como um resíduo orgânico. Nenhum condensável é mandado diretamente para a chaminé de ventilação da capela de emanações. O reator é imerso e é aquecido por um banho de areia fluidizado. Pressão é sentida por um transmissor eletrônico na entrada do reator. A conversão, seletividade e dados de recuperação são obtidos a partir de quantidades conhecidas de alimentos medidos e a análise de GC do efluente do reator. Nitrogênio oriundo da combinação de oxigênio/nitrogênio/hélio serve como um padrão interno. Os resultados são listados na tabela 1 e na tabela 2. A seletividade de oxigênio é a razão de oxigênio convertido em acetato de vinila/ oxigênio total consumido.

Exemplo comparativo 2

Catalisador de paládio-ouro convencional de suporte em dióxido de titânio

O procedimento geral do exemplo 1 é seguido, mas um dióxido de titânio (DT-51^R, produto de Millennium Inorganic Chemicals, Inc.) é usado. O catalisador de suporte é usado para a preparação de acetato de vinila após o procedimento no exemplo 1. Os resultados são listados na tabela 1 e na tabela 2.

Tabela 1 compara a atividade catalítica do catalisador de paládio-ouro de suporte da invenção com o catalisador convencional de suporte em dióxido de titânio em essencialmente a mesma seletividade de oxigênio. Os resultados indicam que a temperatura de banho de areia é mantida a mesma (123 °C), a temperatura interna do reator para o catalisador de su-

porte da invenção é cerca de 13 °C mais alta do que aquela para o catalisador convencional. Esse aumento de temperatura sugere que o catalisador de suporte da invenção está em ordem de magnitude mais reativa do que aquela do catalisador convencional.

5 TABELA 1

Comparação de atividade catalítica do catalisador de suporte da invenção e catalisador convencional *

Catalisador	Temp. de banho de areia (°C)	Temp. interna (°C)	Conversão de oxigênio (%)	Seletividade de oxigênio (%)	Produtividade (Kg VA/h/45,36 kg cat. (lbs VA/hr/ 100 lbs cat.))
Invenção (Ex.1)	123	137,8	55,5%	79,0%	16,96 (37,4)
Convencional (C.2)	123	124,3	38,4%	80,7%	12.02 (26,5)

* Os dados apresentados nessa tabela são uma média de dez horas depois de um rompimento do catalisador por trinta horas. Nesse ponto, a temperatura interna do reator permanece essencialmente constante.

10

Tabela 2 compara a seletividade de oxigênio do catalisador de suporte da invenção com o catalisador convencional em essencialmente a mesma atividade catalítica. A mesma atividade catalítica a ser alcançada por elevação da temperatura de banho de areia para o catalisador convencional em uma extensão de que o catalisador convencional mostra a mesma atividade catalítica como o catalisador da invenção. Os resultados indicam que o catalisador de suporte da invenção tem significativamente seletividade de oxigênio aperfeiçoada.

15

TABELA 2

Comparação de seletividade do catalisador de suporte da invenção e catalisador convencional

Tempo de reação (hr)	Seletividade de oxigênio do Catalisador da invenção (Ex.1)	Seletividade de oxigênio do Catalisador da invenção (C.2)
1	77%	66%
2	78%	64%
3	79%	64%
4	79%	65%
5	79%	66%
7	79%	66%
8	80%	66%
9	79%	67%
10	80%	67%
11	79%	67%
12	80%	68%
13	79%	68%
14	79%	68%
15	79%	68%
16	80%	67%
17	80%	68%
18	79%	68%
19	79%	68%
20	80%	68%
21	80%	69%
22	80%	69%
23	80%	69%
24	78%	69%

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador, caracterizado pelo fato de que compreende de 0,1% em peso a 3% em peso de paládio, de 0,1% em peso a 3% em peso de ouro, e um suporte compreendendo de 75% em peso a 99% em peso de dióxido de titânio e de 1% em peso a 25% em peso de trióxido de tungstênio, em que a razão em peso de paládio para ouro está entre 5:1 a 1:3.

2. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o suporte compreende de 80% em peso a 99% em peso de dióxido de titânio e de 1% em peso a 20% em peso de trióxido de tungstênio.

3. Catalisador, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o suporte compreende de 80% em peso a 95% em peso de dióxido de titânio e de 5% em peso a 20% em peso de trióxido de tungstênio.

4. Método para a preparação de um catalisador, como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito método compreende:

(a) impregnar o suporte compreendendo dióxido de titânio e trióxido de tungstênio com um composto de paládio, um composto de ouro, e um composto de amônio ou de metal alcalino opcional;

(b) calcinar o suporte impregnado; e

(c) reduzir os compostos de paládio e de ouro a metais.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o composto de paládio é selecionado do grupo que consiste em cloreto de paládio, cloropaladita de sódio, nitrato de paládio, sulfato de paládio, e misturas dos mesmos, e o composto de ouro é selecionado do grupo que consiste em cloreto áurico, ácido tetracloroáurico, tetracloroaurato de sódio, e misturas dos mesmos.

6. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o suporte compreende de 85% em peso a 95% em peso de dióxido de titânio e de 5% em peso a 15% em peso de trióxido de tungstênio.

7. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a calcinação é realizada em uma temperatura dentro da faixa de

100 °C a 600 °C.

8. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a redução é realizada em uma temperatura dentro da faixa de 300 °C a 600 °C na presença de hidrogênio.

5 9. Método para a preparação de acetato de vinila, caracterizado pelo fato de que é através da oxidação de etileno na presença de ácido acético e o catalisador como definido na reivindicação 1.

10 10. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o suporte compreende de 80% em peso a 99% em peso de dióxido de titânio e de 1% em peso a 20% em peso de trióxido de tungstênio.

11. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o suporte compreende de 80% em peso a 95% em peso de dióxido de titânio e de 5% em peso a 20% em peso de trióxido de tungstênio.

RESUMO

Patente de Invenção: **"CATALISADORES DE PALÁDIO-OURO DE SU-
PORTE, SEU MÉTODO DE PREPARAÇÃO E MÉTODO DE PREPARA-
ÇÃO DE ACETATO DE VINILA"**.

5 A presente invenção refere-se a um catalisador. O catalisador
compreende paládio, ouro, e um suporte compreendendo dióxido de titânio e
trióxido de tungstênio. O suporte de preferência compreende de 75% em
peso a 99% em peso de dióxido de titânio e de 1% em peso a 25% em peso
de trióxido de tungstênio. Um método para a preparação do catalisador é
10 também descrito. O método compreende impregnação do suporte com um
composto de paládio e um composto de ouro, calcinação do suporte impreg-
nado, e então redução do suporte calcinado. Além disso, é descrito um mé-
todo para a preparação de acetato de vinila com o catalisador. O catalisador
exibe seletividade e atividade catalítica aperfeiçoada.