



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

(11) **PI0009356-4 B1**



\* B R P I 0 0 0 9 3 5 6 B 1 \*

(22) Data de Depósito: 21/03/2000  
(45) Data da Concessão: 28/12/2010  
(RPI 2086)

(51) *Int.Cl.:*  
B01J 23/58  
C07C 67/055

---

(54) Título: **CATALISADORES PARA A OXIDAÇÃO EM FASE GASOSA DE ETILENO E ÁCIDO ACÉTICO A ACETATO DE VINILA, UM PROCESSO PARA PRODUZÍ-LOS E SEUS USOS.**

(30) Prioridade Unionista: 27/03/1999 DE 199 14 066.9

(73) Titular(es): Celanese Chemicals Europe GmbH

(72) Inventor(es): Alfred Hagemeyer, Andrea Rutsch, Gerhardt Geiss, Guenter Dambeck, Harald Werner, Klaus Kuehlein, Stephan Weidlich, Uwe Dingerdissen

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"CATALISADORES PARA A OXIDAÇÃO EM FASE GASOSA DE ETILENO E ÁCIDO ACÉTICO A ACETATO DE VINILA, UM PROCESSO PARA PRODUZÍ-LOS E SEUS USOS"**.

5 A presente invenção refere-se a catalisadores altamente seletivos para a síntese de acetato de vinila a partir de etileno e ácido acético, a um processo para sua produção e aos seus usos.

É conhecida a preparação de acetato de vinila (VAM) em fase gasosa a partir de etileno, ácido acético e oxigênio ou gases contendo oxigênio; os catalisadores suportados usados nesta síntese contêm Pd como metal ativo e um metal alcalino como promotor, preferencialmente K na forma de acetato. Aditivos adicionais usados são Cd, Au ou Ba.

De acordo com US-A-4 902 823, US-A-3 939 199, US-A-4 668 819, os componentes cataliticamente ativos são aplicados na forma finalmente dividida ao suporte do catalisador por impregnação, pulverização, deposição de vapor, imersão ou precipitação. O procedimento descrito fornece catalisadores nos quais os componentes ativos penetraram no núcleo do suporte.

Entretanto, são também conhecidos os catalisadores nos quais os componentes ativos não penetraram no núcleo mas encontram-se presentes apenas numa parte externa mais ou menos espessa das partículas do suporte, ou seja, a parte externa das partículas do suporte (EP-A- 0 565 952, EP-A-0 634 214, EP-A-0 634 209, EP-A-0 634 208).

Os catalisadores conhecidos da técnica anterior contêm, como suportes, os conhecidos suportes inertes tais como sílica, óxido de alumínio, aluminossilicatos, silicatos, óxido de titânio, carbetos de silício, e carbono e são produzidos submetendo-se os precursores do catalisador impregnados a uma redução, em fase gasosa a temperaturas de 150-170°C por exemplo, usando-se, por exemplo, etileno ou H<sub>2</sub>, ou em fase líquida a temperaturas abaixo de 100°C, usando-se, por exemplo, hidrazina. Temperaturas de redução altas são deliberadamente evitadas uma vez que a temperaturas superiores a 200°C ocorre apreciável sinterização das partículas de metal nobre

para formar aglomerados maiores tendo uma atividade catalítica mais baixa.

Entretanto, é também conhecido que os suportes impregnados com os componentes cataliticamente ativos podem ser expostos a faixas de temperaturas mais altas durante o curso de produção dos catalisadores acabados. Assim, os documentos US-A-5 336 802 e US-A-5 194 417 descrevem o tratamento de catalisadores contendo paládio e ouro através de etapas sequenciais de oxidação e redução simples e múltiplas.

O documento EP-A-0 839 793 refere-se a um processo para preparação de acetato de vinila na presença de um catalisador contendo paládio durante cuja produção o precursor do catalisador impregnado tratado com um agente redutor é submetido a uma etapa de sinterização adicional numa temperatura na faixa de 500 a 1000°C.

O documento WO 98/18553 descreve a calcinação de um catalisador contendo paládio e ouro após a etapa de impregnação numa temperatura de 100 a 600°C numa atmosfera não redutora e somente então efetuando a etapa de redução. A calcinação pode também ser realizada numa atmosfera de oxigênio.

Nos processos descritos em EP-A-0 839 793 e WO 98/18553, a preparação de acetato de vinila é também efetuada usando-se catalisadores suportados baseados em materiais de suporte inertes tais como sílica, óxido de alumínio, aluminossilicatos, silicatos, óxido de titânio, carbetos de silício e carbono.

Em vista do fato de que os catalisadores são usados em processos realizados numa escala industrial, como por exemplo na preparação do acetato de vinila, existe grande interesse em melhorar os catalisadores, particularmente no que diz respeito às suas atividade e seletividade.

É portanto um objetivo da presente invenção fornecer catalisadores para a síntese do acetato de vinila, cujos catalisadores tenham uma atividade, seletividade e vida operacional particularmente altas.

Um objetivo adicional da presente invenção é o de fornecer catalisadores que tenham uma estabilidade particularmente alta. Em particular, os catalisadores deveriam ser insensíveis a flutuações locais de temperatura

e a pontos quentes e também a flutuações na concentração de oxigênio durante a reação na síntese do acetato de vinila e à tensão mecânica.

Esses objetivos são alcançados através de um catalisador contendo paládio, pelo menos um composto de metal alcalino e, se desejado, um ou mais promotores num suporte poroso, cujo catalisador pode ser obtido carregando-se o suporte poroso no qual pelo menos um óxido de metal reduzível encontra-se presente com pelo menos um composto de paládio, efetuando-se subsequente uma redução numa temperatura superior a 200°C e aplicando-se adicionalmente pelo menos um composto de metal alcalino e, se desejado, um ou mais promotores antes ou após a redução.

A invenção conseguintemente fornece um catalisador contendo paládio, pelo menos um composto de metal alcalino e, se desejado, um ou mais promotores num suporte poroso, e que pode ser obtido carregando-se o suporte poroso no qual pelo menos um óxido de metal reduzível encontra-se presente com pelo menos um composto de paládio, efetuando-se subsequente uma redução numa temperatura superior a 200°C e aplicando-se adicionalmente pelo menos um composto de metal alcalino e, se desejado, um ou mais promotores antes ou após a redução.

A invenção fornece ainda um processo para produção de catalisadores, que consiste em carregar o suporte poroso no qual pelo menos um metal que pode ser reduzido encontra-se presente com pelo menos um composto de paládio, efetuando-se subsequente uma redução numa temperatura superior a 200°C e aplicando-se adicionalmente pelo menos um composto de metal alcalino e, se desejado, um ou mais promotores antes ou após a redução.

A invenção fornece ainda um processo para preparação de acetato de vinila em fase gasosa a partir de etileno, ácido acético e oxigênio ou gases contendo oxigênio na presença de um catalisador contendo paládio, pelo menos um composto de metal alcalino e, se desejado, um ou mais promotores num suporte poroso e que pode ser obtido carregando-se o suporte poroso no qual pelo menos um óxido de metal reduzível encontra-se presente com pelo menos um composto de paládio, efetuando-se subse-

qüentemente uma redução numa temperatura superior a 200°C e aplicando-se adicionalmente pelo menos um composto de metal alcalino e, se desejado, um ou mais promotores antes ou após a redução.

5 No texto a seguir, a redução do suporte poroso no qual pelo menos um óxido de metal reduzível encontra-se presente e que é carregado com compostos de paládio numa temperatura superior a 200°C é referida como redução à alta temperatura e abreviada como HTR.

10 Um aspecto essencial dos catalisadores da invenção é o uso de um material de suporte no qual pelo menos um óxido de metal reduzível encontra-se presente, por exemplo os óxidos dos grupos IIIb, IVb, Vb, VIb da Tabela Periódica dos Elementos, ZnO e outros óxidos reduzíveis conhecidos da literatura e também misturas desses óxidos de metal reduzíveis. Além disso, os óxidos mistos derivados dos óxidos anteriormente mencionados são também adequados. A preferência é dada a TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> tendo áreas de superfície específicas de intermediárias à altas como material de suporte.

15 Entretanto, é sempre possível usar-se suportes inertes tais como sílica, óxido de alumínio, silicatos de alumínio, silicatos, carvão de silício, ou carbono desde que esses materiais inertes sejam primeiro revestidos com os óxidos de metal reduzíveis mencionados acima. Tais materiais de suporte são conhecidos de EP-A-723 810. O teor de óxido de metal reduzível é de 0,1 a 25% em peso, baseado no material de suporte total.

20 É igualmente possível usar-se misturas dos óxidos de metal reduzíveis com esses materiais inertes como suportes para os catalisadores da invenção. Aqui a proporção dos materiais inertes pode ser de até 75% em peso, baseado no material de suporte total. A proporção dos materiais inertes é preferencialmente de até 50% em peso, baseado no material de suporte total.

25 Os materiais de suporte nos quais pelo menos um óxido de metal reduzível esteja presente são daqui por diante referidos como materiais de suporte reduzíveis.

30 Surpreendentemente, os materiais de suporte não reduzíveis conhecidos da técnica anterior, como por exemplo sílica ou óxido de alumínio

ou misturas deles, são inadequados para produzir os catalisadores da invenção. Os óxidos que podem ser reduzidos ao metal sob as condições de produção empregadas de acordo com a invenção são igualmente inadequados como materiais de suporte.

5 O suporte reduzível pode ser usado na forma de pó ou como corpos moldados. O material de suporte é preferencialmente usado como corpos moldados e encontra-se na forma de péletes, esferas, comprimidos, anéis, extrudados, extrudados com nervuras, extrudados em estrela, estre-  
10 las, extrudados ocos, ou outros corpos moldados industriais. O diâmetro ou o comprimento e espessura dos materiais do suporte é geralmente de 3 a 9 mm. A área da superfície do suporte medida pelo método BET é geralmente de 10-500 m<sup>2</sup>/g, preferencialmente 15-250 m<sup>2</sup>/g. O volume do poro é geralmente de 0,2 a 1,2 ml/g. O volume do poro é determinado por meio de poro-  
15 simetria de mercúrio.

15 Os materiais de suporte empregados de acordo com a invenção podem ser produzidos por qualquer método conhecido daqueles versados na técnica. Eles são geralmente disponíveis comercialmente.

Carregar um suporte reduzível com pelo menos um composto de paládio e subseqüentemente efetuar uma redução à alta temperatura a tem-  
20 peraturas superiores a 200°C e aplicar adicionalmente pelo menos um composto de metal alcalino e, se desejado, um ou mais promotores antes ou após a redução produz catalisadores que têm uma excelente atividade e seletividade e também excelente adesão do metal nobre ao suporte.

A nova medida da HTR de suportes reduzíveis porosos carrega-  
25 dos com compostos de paládio é efetuada a temperaturas superiores a 200°C, preferencialmente superiores a 300°C.

Se desejado, são subseqüentemente aplicados um ou mais pro-  
30 motores ao suporte que foi carregado deste modo. A preferência é dada ao uso de pelo menos um composto de Au, Ba ou Cd ou uma mistura desses compostos.

Entretanto, a adição de promotores é preferencialmente realiza-  
da antes do tratamento de HTR, em mistura com o composto ou compostos

de paládio ou separadamente deles. A ordem não representa nenhum papel; o suporte reduzível poroso pode ser carregado primeiro com o composto de paládio e a seguir os promotores ou vice-versa.

Os catalisadores da invenção contêm adicionalmente pelo menos um composto de metal alcalino, preferencialmente pelo menos um composto de potássio. A adição de metal alcalino ao suporte reduzível poroso pode ser realizada antes do tratamento de HTR, separadamente ou em mistura com os outros promotores e/ou com o composto ou compostos de paládio, ou após o tratamento de HTR, separadamente ou em mistura com os outros promotores.

Finalmente, os catalisadores da invenção podem ser acabados de acordo com a técnica anterior e usados em processos industriais, como por exemplo na síntese do acetato de vinila.

De acordo com a invenção, o material do suporte reduzível é carregado primeiro com um composto de paládio. O tipo de composto aqui não é crítico, na medida em que possa ser alcançada alta dispersão do metal. Os compostos solúveis de paládio são adequados para este propósito, em particular os sais solúveis em água. A preferência é dada à, por exemplo, aos compostos de paládio selecionados do grupo consistindo em acetato de paládio (II), cloreto de paládio (II), tetracloropaladato de sódio (II)  $[\text{Na}_2\text{PdCl}_4]$  e nitrato de paládio (II). Além do acetato de paládio (II), podem ser usados outros carboxilatos de paládio, preferencialmente os sais de ácidos monocarboxílicos alifáticos de 3 a 5 átomos de carbono, como por exemplo o propionato ou o butirato.

Entretanto, no caso dos cloretos, tem que ser assegurado que os íons cloreto sejam removidos para deixar um quantidade residual tolerável antes do uso do catalisador. Para este propósito, o suporte do catalisador é lavado com água após o carregamento com os compostos de paládio e com os promotores e após a HTR. Isto é alcançado lavando-se o suporte, por exemplo, com água, após o Pd e, se usado, Au terem sido fixados ao suporte por redução aos metais.

Os compostos de paládio mencionados podem ser preparados

através de qualquer método conhecido daqueles versados na técnica. Entretanto, a maioria deles encontram-se disponíveis comercialmente.

Os promotores usados são compostos dos elementos Au, Ba e Cd, em particular os sais solúveis desses elementos.

5 Compostos de ouro adequados incluem, por exemplo, o ácido tetracloroáurico (III)  $[\text{HAuCl}_4]$ , acetato de ouro (III)  $[\text{Au}(\text{OAc})_3]$ , aurato de potássio  $[\text{KAuO}_2]$ . É aconselhável preparar o acetato de ouro ou o aurato de potássio recém-produzido por precipitação do óxido/hidróxido a partir de soluções de ácido tetracloroáurico, lavagem e separação do precipitado e absorção em ácido acético ou KOH. Os compostos de ouro são preferencialmente aplicados ao suporte antes da redução a alta temperatura.

15 Compostos de cádmio adequados incluem, por exemplo, o acetato de cádmio  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$  e outros carboxilatos de cádmio, como por exemplo, o propionato ou o butirato. Os compostos de cádmio podem ser aplicados ao suporte antes ou após a redução à alta temperatura.

Compostos de bário adequados incluem, por exemplo, o acetato de bário  $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ , outros carboxilatos de bário tais como propionato ou butirato e também o hidróxido de bário  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Os compostos de bário podem ser aplicados ao suporte antes ou após a redução a alta temperatura.

20 O catalisador da invenção contém ainda pelo menos um composto de metal alcalino, preferencialmente pelo menos um composto de potássio ou rubídio e particularmente de preferência pelo menos um composto de potássio. Compostos de potássio adequados incluem, por exemplo, acetato de potássio KOAc, carbonato de potássio  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , carbonato de hidrogênio de potássio  $\text{KHCO}_3$  e hidróxido de potássio KOH, e também todos os compostos de potássio que são convertidos à acetato nas condições de reação. Os compostos de potássio podem ser aplicados ao suporte antes ou após a redução a alta temperatura.

30 A preferência é dada ao uso de acetato para carregar o suporte reduzível poroso uma vez que esses catalisadores causam muito pouca contaminação por cloreto.

Os compostos de metal são usualmente usados em concentra-

ções de cerca de 0,1 a 100 g por litro, preferencialmente de 1 a 50 g por litro, baseado no solvente.

5 Solventes adequados são todos os compostos nos quais os compostos ou os sais escolhidos são solúveis e que possam ser facilmente de novo removidos através de secagem após a impregnação. Exemplos de solventes adequados para os acetatos são, em particular, os ácidos carboxílicos não-substituídos, especialmente o ácido acético, enquanto que os cloretos são solúveis principalmente em água ou ácido clorídrico diluído.

10 Se os sais não forem suficientemente solúveis em ácido acético ou em água, pode ser vantajoso o uso adicional de mais um solvente em adição à água ou ácido acético, que também são usados como uma mistura.

15 Solventes adicionais possíveis são aqueles que são inertes e miscíveis com ácido acético e água. Exemplos de adições ao ácido acético são as cetonas tais como a acetona e acetilcetona, também os éteres tais como o tetraidrofurano ou dioxana, acetonitrila, dimetilformamida e também hidrocarbonetos tal como o benzeno.

A aplicação do componente ativo Pd e os promotores adicionais e também o composto de metal alcalino pode ser efetuada através dos métodos conhecidos da técnica anterior.

20 Os catalisadores acabados têm os seguinte teores de metal, expressos em gramas de metal por 1 l de catalisador acabado:

	Paládio:	geralmente	1 – 20 g/l
		preferencialmente	3 – 15 g/l
		em particular	5 – 10 g/l
25	Teor de metal alcalino	geralmente	5 – 30 g/l
		preferencialmente	10 – 25 g/l
		em particular	10 – 16 g/l

30 Se o catalisador acabado contiver adicionalmente um ou mais promotores, o teor de promotor é em cada caso geralmente de até 20 g/l, preferencialmente 2-15 g/l e em particular de 3-10 g/l.

Na síntese do acetato de vinila, a preferência é dada ao uso de sistemas de catalisadores baseados em Pd/Cd/K, Pd/Ba/K ou Pd/Au/K. Pre-

ferência particular é dada aos sistemas consistindo em Pd-Au-K. Um aspecto essencial da invenção é que pelo menos Pd e possivelmente Au sejam submetidos à HTR, enquanto que os outros promotores tais como os compostos de potássio e aditivos adicionais podem ser adicionados antes ou após a HTR.

Descobriu-se que os catalisadores da invenção são superiores aos catalisadores conhecidos da técnica anterior no que refere-se à atividade e particularmente no que refere-se à seletividade em processos industriais. Um exemplo de um importante processo industrial deste tipo é a síntese do acetato de vinila.

O uso dos catalisadores da invenção na síntese do acetato de vinila tem as seguintes vantagens, em particular:

Surpreendentemente, é alcançado um aumento na seletividade de mais de 5%, o que é mensurável pela drástica redução na indesejável oxidação total a CO<sub>2</sub>.

Ao mesmo tempo, é alcançado um aumento de mais de 20% na atividade comparado com os catalisadores conhecidos da técnica anterior.

A nova medição da HTR induz uma interação muito forte entre as partículas de metal nobre e o suporte reduzível e esta interação efetua uma mudança vantajosa nas propriedades das partículas de metal nobre para a catálise e é responsável pela excelente ancoragem mecânica ao suporte e assim uma alta resistência à aglomeração.

Os catalisadores reduzidos a alta temperatura da invenção têm uma distribuição particularmente uniforme de metal ativo de Pd/Au e um alto grau de dispersão dos metais nobres.

O alto grau de dispersão é amplamente mantido mesmo em operação a longo prazo devido à reduzida aglomeração do metal nobre, resultando numa desativação retardada dos catalisadores da invenção e sendo alcançadas longas vidas operacionais.

Em adição, os catalisadores da invenção têm excelentes estabilidades mecânicas uma vez que os suportes reduzíveis quimicamente reativos podem ser facilmente moldados para produzir corpos moldados mecânicos.

camente duros e a HTR a altas temperaturas aumenta ainda mais a dureza dos corpos moldados.

Os catalisadores da invenção são insensíveis à pontos quentes e também a flutuações na concentração de oxigênio durante a reação da síntese do acetato de vinila, e a intensidade dos pontos quentes é grandemente reduzida devido à extraordinária alta seletividade (drástica redução na fortemente exotérmica oxidação total a CO ou CO<sub>2</sub>), resultando numa significativa simplificação na regulação e controle de processo.

Uma vez que um aumento no rendimento espaço-tempo (STY) acompanha um aumento na seletividade, podem ser obtidas produções particularmente altas em grandes plantas.

A obtenção das vantagens mencionadas acima não poderiam ser previstas pela técnica anterior, uma vez que a técnica anterior tem a opinião de que temperaturas de redução superiores a 200°C são danosas e a atividade é reduzida, devido à aglomeração das partículas de metal nobre. Assim, são evitados pontos quentes superiores a 190°C se possível em ambas na redução convencional e posteriormente na operação.

Além disso, a técnica anterior ensina o uso de suportes inertes como dióxido de silício ou misturas de dióxido de silício/óxido de alumínio, preferencialmente o dióxido de silício.

O carregamento do suporte com as quantidades desejadas dos compostos respectivos pode ser realizado em uma etapa ou numa multiplicidade de etapas seqüenciais, sendo capazes de serem inseridas etapas de secagem entre as etapas individuais.

É possível, por exemplo, aplicar-se um composto, como por exemplo um sal, de cada um dos elementos a serem aplicados às partículas do suporte, como por exemplo, Pd/K/Au, Pd/K/Cd ou Pd/K/Ba. Entretanto, uma multiplicidade de sais de um elemento pode ser também aplicada ou podem ser usados compostos mistos de vários metais. Em geral, exatamente um sal de cada um dos três elementos é usado.

Os sais podem ser aplicados ao suporte através de métodos de carregamento conhecidos, como por exemplo, infusão, impregnação, pulve-

rização, deposição de vapor, imersão ou precipitação. O suporte pode ser impregnado de um lado a outro com os sais ou é possível usar-se todos os métodos conhecidos daqueles versados na técnica empregados para produzir catalisadores de superfície impregnada. Esses métodos são descritos, por exemplo, nos documentos DE-A-1 668 088, US-A-3 775 342, US-A-3 822 308, US-A-4 048 096, US-A 5 185 308, US-A 5 567 839, US-A 5 314 858, EP-A-0 634 208, EP-A-0 634 209 ou EP-A-0 634 214.

No caso dos catalisadores de Pd/Au/K, verificou-se ser vantajoso se aplicar os dois metais nobres na forma de uma casca sobre o suporte, isto é, os metais nobres são distribuídos somente em uma zona próxima a superfície, enquanto que as regiões mais para dentro do corpo do suporte ficam virtualmente livre de metais nobres. A espessura desta casca cataliticamente ativa é usualmente de 0,1 – 2 mm.

Em muitos casos, os catalisadores de superfície impregnada tornam possível um processo mais seletivo do que no caso dos catalisadores nos quais as partículas do suporte estejam impregnadas no núcleo ("totalmente impregnadas").

Se as condições de reação quando do uso de catalisadores de superfície impregnada são deixadas sem modificação em relação às condições de reação quando do uso de catalisadores totalmente impregnados, mais acetato de vinila pode ser produzido por volume unitário do reator e tempo, o que se iguala a um aumento de capacidade sem custos adicionais de capital. A elaboração do acetato de vinila bruto obtido torna-se também mais fácil, uma vez que o teor de acetato de vinila no produto gasoso do reator é mais alto, o que pode acarretar a uma economia de energia na elaboração. Processos de elaboração adequados são descritos, por exemplo, em US-A 5 066 365, DE-34 22 575, DE-A-34 08 239, DE-A-29 45 913; DE-A-26 10 624, US-A 3 840 590.

Se, por outro lado, a capacidade da planta for mantida constante, a temperatura de reação pode ser abaixada e a reação pode portanto ser realizada mais seletivamente a mesma produção total, economizando-se assim materiais de partida. Isto reduz também a quantidade dióxido de carbono

que é formado como subproduto e portanto tem que ser descarregado e diminui a perda de etileno arrastado associada com esta descarga.

Além disso, este procedimento operacional leva a um alongamento da vida operacional do catalisador.

5 De acordo com a invenção, o catalisador tem que ser submetido a uma redução a alta temperatura após carga com pelo menos um composto de paládio.

Para este propósito, um agente redutor gasoso ou vaporizável pode ser passado a temperaturas acima de 200°C, preferencialmente na  
10 faixa de 200°C a 700°C e particularmente preferencialmente na faixa de 300°C a 600°C, sobre o catalisador carregado.

Agentes redutores adequados para a HTR são todos os materiais que sejam capazes de reduzir os compostos de paládio e, se usados, os compostos de ouro aos metais nas altas temperaturas de redução empregadas de acordo com a invenção.  
15

A preferência é dada aos agentes redutores gasosos ou vaporizáveis, com por exemplo H<sub>2</sub>, CO, etileno, NH<sub>3</sub>, formaldeído, metanol e hidrocarbonetos em geral e também às misturas desses agentes redutores. O hidrogênio é particularmente preferido.

20 Os agentes redutores gasosos podem também ser diluídos com gás inerte, como por exemplo dióxido de carbono, nitrogênio ou argônio. A preferência é dada ao uso de um agente redutor diluído com gás inerte. Misturas de hidrogênio com nitrogênio ou argônio, preferencialmente aqueles tendo um teor de hidrogênio de 1% em volume a 15% em volume, são os  
25 preferidos.

Os tempos de redução situam-se geralmente na faixa de 1 minuto a 24 horas, particularmente preferencialmente de 30 minutos a 10 horas.

A quantidade de agente redutor é selecionada de modo tal que  
30 seja passado sobre o catalisador pelo menos o número de equivalentes de agente redutor para completa redução dos metais nobres durante o tempo de tratamento. A preferência é dada em passar um excesso de agente re-

dutor sobre o catalisador a fim de assegurar completa redução. O fluxo volumétrico de gás redutor é calculado a partir da pressão empregada na redução, da diluição e do tempo de reação. A preferência é dada em efetuar a redução à pressão atmosférica, ou seja, a uma pressão absoluta de cerca de 5 1 bar. Para a produção de quantidade industriais do catalisador da invenção, a preferência é dada ao uso de uma fornalha de tubo rotativo ou a um reator de leito fluidizado a fim de assegurar redução uniforme do catalisador.

Na redução de acordo com a invenção, são os compostos de metal nobre, ou seja, de Pd e por exemplo de Au, que são reduzidos em primeiro lugar aos metais correspondentes, com o material de suporte sendo 10 parcialmente reduzido, para formar, por exemplo, centros de  $Ti^{3+}$  no látice de  $TiO_2$ . Em contraste com isso, os outros composto de metal presentes, ou seja, os compostos de metal alcalino e os outros promotores, aparte do ouro, não são geralmente reduzidos. Por esta razão, os compostos de metal alcali- 15 no e os promotores não-reduzíveis podem ser aplicados ao suporte antes ou após a redução a alta temperatura.

Numa forma de realização preferida da invenção, são impregnados suportes de  $TiO_2$  ou  $ZrO_2$  ou misturas deles com constituintes de suporte inerte adicionais, como por exemplo  $SiO_2$  e/ou  $Al_2O_3$ , preferencialmente co- 20 mo corpos moldados, mais preferencialmente na forma de péletes, esferas, anéis, extrudados ou compridos, são impregnados com acetato de paládio e acetato de ouro, secos e reagidos com agentes redutores gasosos, preferencialmente  $H_2$ , etileno e/ou  $NH_3$ , na HTR na faixa de temperatura de 200-700°C, preferencialmente 300-600°C, por um período variando na faixa de 1 25 minuto a 10 horas. Se desejado, isto é seguido de impregnação com acetato de potássio e secagem final á uma temperatura de não mais do que 150 °C, preferencialmente de 80-150°C, e em particular de 100-150°C.

Entretanto, é também possível usar materiais de suporte nos quais os constituintes do suporte inerte tenham primeiramente sido revesti- 30 dos com  $TiO_2$  ou  $ZrO_2$  ou com uma mistura desses óxidos. Isto é seguido da etapa de impregnação e da HTR. A proporção de  $TiO_2$  ou  $ZrO_2$  é de 0,1 a 25% em peso, baseado no material de suporte.

Podem ser inseridas etapas de pré-tratamento ou pós-tratamento adicionais conhecidas daqueles versados na técnica. Essas incluem, dentre outras, lavagem, secagem, calcinação, oxidação e/ou redução.

Os catalisadores da invenção são preferencialmente usados para preparar o acetato de vinila. Isto é geralmente efetuado passando-se ácido acético, etileno e oxigênio ou gases contendo oxigênio a temperaturas de 100 a 220°C, preferencialmente de 120 a 200°C, e pressões de 1 a 25 bar, preferencialmente de 1 a 20 bar, sobre o catalisador acabado, com os componentes não reagidos sendo capazes de serem circulados. A concentração de oxigênio é vantajosamente mantida abaixo de 10% em volume (baseado na mistura de gases excluindo o ácido acético). Entretanto, a diluição com gases inertes tais como nitrogênio ou dióxido de carbono é algumas vezes também vantajosa. O dióxido de carbono é particularmente adequado para diluição, uma vez que ele é formado em pequenas quantidades durante a reação. O acetato de vinila formado é isolado por meio de métodos adequados conforme descritos, por exemplo, em US-A 5 066 365, DE-A-34 22 575, DE-A-34 08 239, DE-A-29 45 913, DE-A-26 10 624, US-A 3 840 590.

Os exemplos a seguir servem para explicar e ilustrar a invenção sem restringi-la a eles.

#### 20 Exemplo 1

2,11 g de acetato de paládio (224,49 g/mol) e 1,32 g de acetato de ouro (374,10 g/mol) foram dissolvidos em 30 ml de ácido acético glacial. A preparação do acetato de ouro é descrita, por exemplo, em US 4.933.204. Foram adicionados 100 ml de suportes de TiO<sub>2</sub> (péletes P25, da DEGUSSA) a esta solução. Subseqüentemente, a maior parte do ácido acético glacial foi primeiramente destilada a 70°C num evaporador rotativo, os resíduos de solvente foram então removidos a 60°C com o auxílio de uma bomba de óleo e finalmente num forno de secagem a vácuo por um período de 14 horas, e igualmente a 60°C.

30 A redução foi efetuada usando-se uma mistura gasosa de 10% em volume de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>. Aqui, o gás foi passado numa temperatura de cerca de 500°C através dos péletes por uma hora. A redução foi efetuada sob

pressão atmosférica num fluxo de 40 l/h de uma mistura de 10% em volume de H<sub>2</sub> em nitrogênio. Para carregá-los com íons de potássio, os péletes foram tratados com uma solução de 4 g de acetato de potássio em 30 ml de água. Esta mistura foi deixada atuar sobre os péletes à temperatura ambiente por 15 minutos num misturador. O solvente foi subsequente-  
5 do num evaporador rotativo. Os péletes foram secos por 14 horas a 110°C num forno de secagem.

O catalisador continha: 7 g/l de Au; 16 g/l de K; < 1g/l de Cl; 10 g/l de Pd.

10 A produção do catalisador foi repetida duas vezes. O teste desses catalisadores na síntese do acetato de vinila é apresentado como os Exemplos 1A a 1C na Tabela 1 abaixo.

#### Exemplo 2

2,11 g de acetato de paládio (224,49 g/mol) e 1,32 g de acetato  
15 de ouro (374,10 g/mol) foram dissolvidos em 45 ml de ácido acético glacial. Foram adicionados 100 ml de suportes de TiO<sub>2</sub> (péletes XT25376, da Norton) a esta solução. Subseqüentemente, a maior parte do ácido acético glacial foi primeiramente destilada a 70°C num evaporador rotativo, os resíduos de solvente foram então removidos a 60°C com o auxílio de uma bomba de  
20 óleo e finalmente num forno de secagem a vácuo por um período de 14 horas, e igualmente a 60°C.

A redução foi efetuada usando-se uma mistura gasosa de 10% em volume de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>. Aqui, o gás foi passado numa temperatura de cerca de 500°C através dos péletes por 1 hora. A redução foi efetuada sob  
25 pressão atmosférica num fluxo de 40 l/h de uma mistura de 10% em volume de H<sub>2</sub> em nitrogênio. Para carregá-las com íons de potássio, os péletes foram tratados com uma solução de 4 g de acetato de potássio em 45 ml de água. Os péletes que tinham sido impregnadas desta maneira foram misturados por 10 minutos à temperatura ambiente. O solvente foi subsequente-  
30 removido num evaporador rotativo. Os péletes foram secos por 14 horas a 110°C num forno de secagem.

O catalisador continha: 7 g/l de Au; 16 g/l de K; < 1,1 g/l de Cl;

10 g/l de Pd.

#### Exemplos 3A-C

2,11 g de acetato de paládio (224,49 g/mol), 1,32 g de acetato de ouro (374,10 g/mol) e 4,0 g de acetato de potássio foram dissolvidos em 30 ml de ácido acético glacial. Foram adicionados 100 ml de suportes de TiO<sub>2</sub> (péletes P25, da DEGUSSA) a esta solução. Subseqüentemente, a maior parte do ácido acético glacial foi primeiramente destilada a 60°C num evaporador rotativo, os resíduos de solvente foram então removidos a 60°C num forno de secagem a vácuo num período de 4 horas.

10 A batelada foi dividida em três partes que foram submetidas a diferentes condições de redução.

Batelada	Tempo	Temperatura	Agente redutor
A	4 h	400°C	10% em volume de H <sub>2</sub> em N <sub>2</sub>
B	4 h	450°C	10% em volume de H <sub>2</sub> em N <sub>2</sub>
C	4 h	500°C	10% em volume de H <sub>2</sub> em N <sub>2</sub>

A redução foi efetuada usando-se uma mistura gasosa de 10% em volume de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>. Aqui, o gás foi passado numa temperatura de cerca de 400°C (batelada A), 450°C (batelada B) ou 500°C (batelada C) através dos péletes por 4 horas em cada caso. A redução foi efetuada sob pressão atmosférica num fluxo de 40 l/h.

O catalisador continha: 7 g/l de Au; 16 g/l; < 1,5 g/l de Cl; 10 g/l de Pd.

#### Exemplo 4

20 1,06 g de acetato de paládio (224,49 g/mol), 0,66 g de acetato de ouro (374,10 g/mol) e 2,0 g de acetato de potássio foram dissolvidos em 15 ml de ácido acético glacial. Foram adicionados 50 ml de suportes de TiO<sub>2</sub> (péletes P25, da DEGUSSA) a esta solução. Subseqüentemente, a maior parte do ácido acético glacial foi primeiramente destilada a 60°C num evaporador rotativo, os resíduos de solvente foram então removidos a 60°C por 14 horas num forno de secagem a vácuo.

A redução foi efetuada a 500°C por 1 hora usando-se uma mis-

tura gasosa consistindo em 10% em volume de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, usando-se um método similar ao do Exemplo 1.

O catalisador continha: 7 g/l de Au; 16 g/l de K; < 1 g/l de Cl; 10 g/l de Pd.

#### 5 Exemplo 5

1,06 g de acetato de paládio (224,49 g/mol), 0,66 g de acetato de ouro (374,10 g/mol) e 4,0 g de acetato de potássio foram dissolvidos em 30 ml de ácido acético glacial a 60°C. Foram adicionados 100 ml de suportes de TiO<sub>2</sub> (péletes P25, da DEGUSSA) a esta solução. Subseqüentemente, a maior parte do ácido acético glacial foi primeiramente destilada a 60°C num evaporador rotativo, os resíduos de solvente foram então removidos a 60°C por 4 horas usando-se uma bomba de óleo.

A redução foi efetuada a 500°C por 1 hora usando-se uma mistura gasosa consistindo em 10% em volume de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, usando-se um método similar ao do Exemplo 1.

O catalisador continha: 3,5 g/l de Au; 16 g/l de K; < 0,5 g/l de Cl; 5 g/l de Pd.

#### Exemplo Comparativo 1

1,82 g de Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (294,19 g/mol) e 0,64 g de NaAuCl<sub>4</sub> (361,76 g/mol) foram dissolvidos em 32 ml de água desmineralizada. Esta solução foi completamente aplicada à 100 ml de suportes de SiO<sub>2</sub> (péletes KA160 da Süd-Chemie) com agitação suave. Para formar uma casca de metal nobre, o suporte pré-tratado foi colocado numa solução de 0,85 g de hidróxido de sódio, NaOH, em 32 ml de água desmineralizada. A mistura reacional foi deixada repousar de um dia para o outro e os péletes foram então lavados até ficarem livres de cloro usando água desmineralizada.

O catalisador foi então reduzido com uma mistura de etileno/nitrogênio a 150°C por 5 horas.

Para carregar os péletes com íons de potássio, eles foram tratados com uma solução de 4 g de acetato de potássio em 30 ml de água e o catalisador acabado foi seco por 2 horas num secador rápido.

O catalisador continha: 3,5 g/l de Au; 16 g/l de K; < 0,5 g/l de Cl;

6,6 g/l de Pd.

Exemplo comparativo 2

1,06 g de acetato de paládio (224,49 g/mol), 0,7 g de acetato de ouro (374,10 g/mol) e 4,0 g de acetato de potássio foram dissolvidos em 30 ml de ácido acético glacial a 60°C. Foram adicionados 100 ml de suportes de TiO<sub>2</sub> (péletes P25, da DEGUSSA) a esta solução. Subseqüentemente, a maior parte do ácido acético glacial foi primeiramente destilada a 60°C num evaporador rotativo e os resíduos de solvente foram então removidos a 60°C por 4 horas usando-se uma bomba de óleo.

10 A redução foi efetuada usando-se uma mistura gasosa consistindo em 10% em volume de H<sub>2</sub> e 90% de N<sub>2</sub>, em cada caso baseado no volume a 170°C, por 1 hora (pressão atmosférica, fluxo de gás: 40 l/h).

O catalisador continha: 3,5 g/l de Au; 16 g/l de K; < 0,5 g/l de Cl; 5 g/l de Pd.

15 Exemplo comparativo 3

0,53 g de acetato de paládio (224,49 g/mol) e 0,33 g de acetato de ouro (374,10 g/mol) e 2,0 g de acetato de potássio foram dissolvidos em 30 ml de ácido acético glacial. Foram adicionados 50 ml de suportes de TiO<sub>2</sub> (péletes XT25376, da Norton) a esta solução. Subseqüentemente, a maior parte do ácido acético glacial foi primeiramente destilada a 70°C num evaporador rotativo, os resíduos de solvente foram então removidos a 60°C com o auxílio de uma bomba de óleo e finalmente num forno de secagem a vácuo por um período de 4 horas, e igualmente a 60°C.

25 A redução foi efetuada termicamente sem gás redutor (auto-redução). Aqui, o nitrogênio como gás de fluxo foi passado através dos péletes por 1 hora numa temperatura de cerca de 500°C (pressão atmosférica, 40 l/h).

O catalisador continha: 3,5 g/l de Au; 16 g/l de K; < 0,5 g/l de Cl; 5 g/l de Pd.

30 Exemplo comparativo 4

1,06 g de acetato de paládio (224,49 g/mol), 0,7 g de acetato de ouro (374,10 g/mol) e 4,0 g de acetato de potássio foram dissolvidos em 80

ml de ácido acético glacial a 60°C. Foram adicionados 100 ml de suportes de SiO<sub>2</sub> (péletes Aerosil 200, da DEGUSSA) a esta solução. Subseqüentemente, a maior parte do ácido acético glacial foi primeiramente destilada a 60°C num evaporador rotativo e os resíduos de solvente foram então removidos a 60°C por 4 horas usando-se uma bomba de óleo.

A redução foi efetuada usando-se uma mistura gasosa consistindo em 10% em volume de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> por 1 hora a 500°C, usando-se um método similar ao do Exemplo 1.

O catalisador continha: 3,5 g/l de Au; 16 g/l de K; < 0,5 g/l de Cl; 5 g/l de Pd.

#### Exemplo comparativo 5

1,06 g de acetato de paládio (224,49 g/mol), 0,7 g de acetato de ouro (374,10 g/mol) e 4,0 g de acetato de potássio foram dissolvidos em 80 ml de ácido acético glacial a 60°C. Foram adicionados 100 ml de suportes de SiO<sub>2</sub> (péletes KA160, da Süd Chemie) a esta solução. Subseqüentemente, a maior parte do ácido acético glacial foi primeiramente destilada a 60°C num evaporador rotativo e os resíduos de solvente foram então removidos a 60°C por 4 horas usando-se uma bomba de óleo.

A redução foi efetuada usando-se uma mistura gasosa consistindo em 10% em volume de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> por 1 hora a 500°C, usando-se um método similar ao do Exemplo 1.

O catalisador continha: 3,5 g/l de Au; 16 g/l de K; < 0,5 g/l de Cl; 5 g/l de Pd.

Testes no Reator para a oxidação em fase gasosa de etileno e ácido acético à acetato de vinila:

Os catalisadores produzidos nos exemplos e nos exemplos comparativos são testados num reator de leito fixo tendo um diâmetro de tubo de 2 cm. O reator é aquecido externamente por meio de aquecimento de camisa de óleo. O reator é tipicamente carregado com 15 ml de corpos moldados de catalisador. O volume do reator a montante e a jusante do leito de catalisador é enchido com esferas de vidro para reduzir o volume morto. Os gases são medidos via reguladores de vazão mássica para gases; o ácido acético

é medido usando-se uma unidade de regulador de vazão mássica/evaporador. Os gases e o ácido acético são misturados em um tubo de mistura de gases empacotado. O aparelho de teste é operado continuamente.

5 A reação é monitorada continuamente por meio de uma cromatografia de gás.

Quando a reação tiver atingido o estado estável, ou seja, quanto a temperatura do reator estiver constante e as concentrações de acetato de vinila e  $\text{CO}_2$  na corrente de gás produto estiverem constantes, é iniciado o registro dos dados.

10 Os experimentos foram efetuados usando-se uma temperatura de reação na faixa de  $150\text{-}170^\circ\text{C}$  e uma pressão de reação de 8-9 bar. A composição do material de partida foi tipicamente de 60-80% em volume de etileno, 10-20% em volume de  $\text{N}_2$ , 10-20% em volume de ácido acético e 2-10% em volume de  $\text{O}_2$ . Foi efetuada uma análise completa do produto do reator diretamente na saída do reator por meio cromatografia gasosa em linha (2 arranjos de colunas) e IR em linha.

15 Os dados de cromatografia gasosa foram usados para calcular as seletividades a acetato de vinila  $S$  ( $= \text{mol de VAM/mol de VAM} + 0,5 * \text{Mol de Cox, } x = 1 \text{ ou } 2$ ) e  $\text{STY}$  (rendimento espaço-tempo = g de VAM/l de cat. \* h). A tabela 1 mostra os resultados dos experimentos individuais nos quais os catalisadores preparados nos Exemplos 1 a 5 foram testados.

Tabela 1: Teste dos catalisadores na síntese do acetato de vinila

Exemplo No.	T (°C)	P (bar)	Conc. de O <sub>2</sub> (%)	S (%)	STY g/l*h
1A	170	9	5,2	96	1000
	160	9	5,2	98	1050
	155	9	5,2	98	1000
1B	170	9	5,2	97	700
	160	9	5,2	98	1150
1C	170	9	5,2	98	1300
2	170	9	5,2	96	1200
3A	160	9	5,2	89	1400
	150	9	5,2	98	1400
3B	160	9	5,2	95	1260
3C	160	9	5,2	96	1210
4	150	9	5,2	96	1100
5	160	9	5,2	95	940
Ex. Comp.1	170	9	5,1	88	850
Ex. Comp.2	160	9	5,2	80	870
Ex. Comp.3	170	9	5,2	77	<50
Ex. Comp.4	167	9	5,2	89	190
Ex. Comp.5	170	9	5,2	83	340

Pode ser visto pela tabela que o tratamento dos catalisadores, nos quais um suporte reduzível encontra-se presente, por HTR melhora significativamente a seletividade e o rendimento na síntese do acetato de vinila quando comparado com os catalisadores conhecidos da técnica anterior.

## REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador caracterizado pelo fato de que contém paládio, pelo menos um composto de metal alcalino e, opcionalmente, pelo menos um promotor sobre um suporte poroso, obtido pelas etapas que consistem
- 5 essencialmente em carregar o suporte poroso, com pelo menos um composto de paládio, cujo suporte compreende  $\text{TiO}_2$  produzido através da hidrólise a chama de  $\text{TiCl}_4$ , reduzir o suporte carregado, em uma temperatura 300 a  $500^\circ\text{C}$  e então aplicar pelo menos um composto de metal alcalino e, opcionalmente, pelo menos um promotor antes ou após a redução.
- 10 2. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que contém pelo menos um composto de potássio.
3. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que contém adicionalmente pelo menos um membro do grupo que consiste em Au, Ba, Cd e seus compostos como promotores.
- 15 4. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a redução é realizada por 1 minuto até 24 horas.
5. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a redução é efetuada usando agentes redutores gasosos ou vaporizáveis.
- 20 6. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente redutor para a redução é pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em  $\text{H}_2$ , CO, etileno,  $\text{NH}_3$ , formaldeído, metanol, hidrocarbonetos e misturas desses agentes redutores com gases inertes.
- 25 7. Processo para produzir um catalisador como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que consiste essencialmente em carregar o suporte poroso com pelo menos um composto de paládio, cujo suporte compreende  $\text{TiO}_2$  produzido através de hidrólise a chama de  $\text{TiCl}_4$ , reduzir o suporte carregado em uma temperatura de 300 a  $500^\circ\text{C}$  e então
- 30 aplicar pelo menos um composto de metal alcalino e, opcionalmente, pelo menos um promotor antes ou após a redução.
8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo

fato de que o catalisador compreende pelo menos um composto de potássio.

5 9. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende adicionalmente pelo menos um membro do grupo que consiste em Au, Ba, Cd e/ou seus compostos como promotores.

10. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a redução é efetuada de 1 minuto a 24 horas.

10 11. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a redução é efetuada usando agentes redutores gasosos ou vaporizáveis.

15 12. Processo de acordo com a com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o agente redutor para a redução é pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo em H<sub>2</sub>, CO, etileno, NH<sub>3</sub>, formaldeído, metanol, hidrocarbonetos e misturas desses agentes redutores com gases inertes.

13. Uso de um catalisador como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é para a melhora de um processo para a preparação de acetato de vinila a partir da reação em fase gasosa de etileno, ácido acético e oxigênio ou gases contendo oxigênio.

## RESUMO

Patente de Invenção: **"CATALISADORES PARA A OXIDAÇÃO EM FASE GASOSA DE ETILENO E ÁCIDO ACÉTICO A ACETATO DE VINILA, UM PROCESSO PARA PRODUZÍ-LOS E SEUS USOS"**.

5                   A invenção refere-se a um catalisador suportado e à produção e uso do mesmo na síntese de acetato de vinila em fase gasosa a partir de etileno, ácido acético e oxigênio ou de gases contendo oxigênio, no qual a atividade e a seletividade são simultaneamente melhorados. O catalisador contém paládio, pelo menos um composto de metal alcalino e opcionalmente um  
10                   ou mais aceleradores de catalisador, em particular, ouro, bário e/ou cádmio num suporte poroso. O referido suporte contém pelo menos um óxido de metal reduzível, em particular óxidos de elementos dos grupos IIIb, IVb, Vb, VIb da tabela periódica dos elementos. Uma vez que o suporte tenha sido carregado com pelo menos um composto de paládio, a redução é efetuada  
15                   numa temperatura superior a 200°C.