



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

(11) PI 0200854-8 B1

(22) Data do Depósito: 19/03/2002

(45) Data de Concessão: 26/07/2016



* B R P I 0 2 0 0 8 5 4 B 1 *

(54) Título: CATALISADOR PARA A PREPARAÇÃO DE METACROLEÍNA E ÁCIDO METACRÍLICO OU ACROLEÍNA E ÁCIDO ACRÍLICO, E, PROCESSO PARA A OXIDAÇÃO CATALÍTICA EM FASE VAPOR DE ISOBUTILENO, BUTANOL TERCIÁRIO OU PROPILENO

(51) Int.Cl.: B01J 35/02; B01J 23/888; C07C 27/14; C07C 45/37; C07C 51/25

(30) Prioridade Unionista: 21/03/2001 JP 2001-80081

(73) Titular(es): NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.

(72) Inventor(es): HIROTO KASUGA, EIICHI SHIRAISHI

“CATALISADOR PARA A PREPARAÇÃO DE METACROLEÍNA E ÁCIDO METACRÍLICO OU ACROLEÍNA E ÁCIDO ACRÍLICO, E, PROCESSO PARA A OXIDAÇÃO CATALÍTICA EM FASE VAPOR DE ISOBUTILENO, BUTANOL TERCIÁRIO OU PROPILENO”

5 **Campo técnico ao qual a invenção pertence:**

Esta invenção refere-se a um catalisador para a preparação de aldeído insaturado e de ácido carboxílico insaturado. Mais particularmente, a invenção refere-se a um catalisador, que é adequado para uso na produção de metacroleína e ácido metacrílico, ou acroleína e ácido acrílico, por oxidação catalítica em fase de vapor de isobutileno, butanol terciário (que pode a seguir ser identificado como t-butanol) ou propileno. A invenção também se refere a processos para a produção destes aldeídos insaturados e ácidos carboxílicos insaturados, usando o referido catalisador.

Técnica Antecedente:

15 Foram feitas muitas propostas para que fossem usados catalisadores na ocasião da oxidação catalítica em fase de vapor de isobutileno, t-butanol ou propileno para produzir, respectivamente, o aldeído insaturado e o ácido carboxílico insaturado correspondentes.

Já é conhecido que o rendimento melhora quando a forma do catalisador é alterada de pelotas para anéis. Por exemplo, a JP 59 (1984)-46132 A (= US 4.511.671 A, EP 102.641 A1) expôs, como benefícios de adoção de uma forma de anel específica: (1) a conversão melhora, devido a um aumento na área superficial geométrica, (2) o rendimento melhora devido ao fato de que a espessura da parede de catalisador reduzida aumenta o efeito de remoção de calor, (3) a perda de pressão diminui, e (4) a vida do catalisador é estendida, devido a um decréscimo na carga térmica. Para aumentar ainda mais estes efeitos, é preferido o adelgaçamento da espessura do anel. A redução na espessura, entretanto, leva a um decréscimo na resistência mecânica e causa problemas, tais que, por exemplo, quando o

catalisador em forma de anel é mantido em um recipiente de tambor, os catalisadores no fundo do recipiente podem se romper e ser inutilizados, ou eles podem se romper quando são carregados em tubos de reação e a dispersão na perda de pressão entre os tubos de reação é aumentada.

5 Como um método para aperfeiçoar a resistência de catalisadores, é conhecido adicionar um material fibroso. Por exemplo, a JP 51(1976)-20357 B, que se refere a catalisador de pentóxido de vanádio, catalisador de ácido de cobre-crômico, catalisador de níquel-terra diatomácea e catalisador de manganês-crômico, expôs um método de adição de um
10 material fibroso, por exemplo, amianto azul, ao pó do catalisador obtido através da secagem ou calcinação e pulverização subsequente. Entretanto, o efeito da adição de um material fibroso a catalisadores, que compreendem molibdênio e bismuto como os ingredientes essenciais, é desconhecida. Além disso, com relação a um catalisador em forma de anel, a adição de material
15 fibroso dá origem a um problema de dispersão aumentada em resistência mecânica entre os anéis de catalisador individuais, embora a sua resistência mecânica possa ser aperfeiçoada.

 JP 59 (1984)-183832 A (= 4.564.607 A) expõe um método de uso de fios tendo um diâmetro médio de não mais do que $5\mu\text{m}$ como um
20 reforço, na preparação de um catalisador à base de heteropoliácido. Contudo, como catalisador compreendendo molibdênio e bismuto como os ingredientes essenciais, a adição de fios resulta em redução do rendimento, embora aperfeiçoe a resistência do catalisador.

 A JP 6 (1994)-381 A (= US 5.532.199 A, EP 574.895 A1)
25 expõe um método de uso de fibras orgânicas tendo um diâmetro médio de 2-200 μm como um veículo auxiliar, na preparação de catalisador carregado, contendo molibdênio e bismuto como ingredientes essenciais. Este método objetiva a preparação de catalisador carregado, no qual o portador carrega uma grande quantidade do catalisador, e para aquele propósito, um método de

preparação precisa ser tal, que uma suspensão formada pela dispersão de ingredientes cataliticamente ativos e fibras inorgânicas em um líquido, é depositada sobre um portador e, ao mesmo tempo, o líquido é vaporizado e evaporado. Este método de preparação, entretanto, não é necessariamente fácil de operar, e a atividade catalítica varia, dependendo da variação nas condições de preparação. Portanto, existe um problema de dificuldade na preparação do catalisador, que exibe desempenho catalítico uniforme.

Problemas a serem solucionados pela invenção

Conseqüentemente, portanto, o objeto da presente invenção é o de solucionar os problemas acima na arte antecedente, pelo provimento de um catalisador adequado para a oxidação em fase de vapor de isobutileno, t-butanol, ou propileno, para produzir aldeído insaturado e ácido carboxílico insaturado correspondentes, isto é, um catalisador que possui excelente resistência mecânica, á capaz de prover os produtos objetivados em alto rendimento, e apresenta pouca deterioração no desempenho catalítico com o tempo.

Meios para solucionar os problemas

Através de nosso trabalho de pesquisa, pudemos verificar que um catalisador para a produção de aldeído insaturado e ácido carboxílico insaturado, que é obtido pela modelagem de uma composição de catalisador contendo, como ingredientes ativos, pelo menos molibdênio e bismuto, em anéis, e que contém adicionalmente na composição de catalisador fibras inorgânicas, tais como fibra de vidro, fibra de alumina, fibra de sílica, fibra de carbono, e as similares, pode alcançar o objeto acima. A presente invenção é completada com base no conhecimento acima.

Deste modo, de acordo com a invenção, um catalisador para a produção de aldeído insaturado e ácido carboxílico insaturado é provido, que é caracterizado pelo fato de que consiste em corpos em forma de anel, que compreendem uma composição catalítica contendo, como ingredientes ativos,

pelo menos molibdênio e bismuto, e fibras inorgânicas.

De acordo com a invenção, além disso, é provido um processo, que é caracterizado pelo uso do catalisador acima na oxidação em fase de vapor de isobutileno, butanol terciário ou propileno com oxigênio molecular, deste modo produzindo, respectivamente, a metacroleína e o ácido metacrílico ou a acroleína e o ácido acrílico correspondentes.

A razão, pela qual a adição de fibras inorgânicas, de acordo com a presente invenção, alcança aperfeiçoamentos não apenas na resistência mecânica do catalisador, mas também no desempenho catalítico, assim como a inibição da deterioração do catalisador com o tempo, não está ainda inteiramente clara. Presumivelmente, como a composição do catalisador é diluída com as fibras orgânicas, o calor gerado durante a reação é dispersado, as reações seqüenciais são inibidas, e a degradação térmica do catalisador é inibida. Tendo também em vista a observação de que a melhora na resistência mecânica do catalisador é alcançada quando as fibras orgânicas adicionadas possuem um tamanho específico, é presumido que as fibras inorgânicas sejam adequadamente dispersadas no catalisador para manter uma condição adequadamente misturada e contatada com a composição do catalisador.

Modalidades da Invenção

O catalisador da presente invenção é do tipo normalmente referido como catalisador moldado, que está sob a forma de catalisador em forma de anel, produzidos a partir de uma composição de catalisador, que contém molibdênio e bismuto como ingredientes essenciais, e fibras inorgânicas. Ele não é um assim denominado catalisador carregado, formado pelo carregamento de uma composição de catalisador sobre um portador.

Como exemplos típicos da composição de catalisador, aqueles expressos pela fórmula geral (I) podem ser mencionados:



(no qual Mo é molibdênio; B é bismuto; Fe é ferro; A é, pelo

menos, um elemento selecionado dentre níquel e cobalto; B é, pelo menos, um elemento selecionado dentre elementos de metal alcalino, elementos de metal alcalino terroso, tálio, fósforo, telúrio, antimônio, estanho, cério, chumbo, nióbio, manganês, arsênio, zinco, silício, alumínio, titânio, zircônio e tungstênio; O é oxigênio; a, b, c, d, e, x representam os respectivos números atômicos de Mo, Bi, Fe, A e O, em que a é 12, b é de 0,1-10, c é de 0,1-20, d é de 2-20; e é de 0-30 e x é um valor numérico determinado pelas extensões de oxidação dos outros elementos).

A composição de catalisador expressa pela fórmula geral (1) pode ser formulada segundo aqueles métodos geralmente usados para a preparação deste tipo de catalisador. Como materiais de partida de cada um destes ingredientes, óxidos dos ingredientes ou sais dos ingredientes, que formam óxidos sob aquecimento, tais como nitratos, sais de amônio, sais de ácido inorgânico, carbonatos, sais de metal alcalino e os similares, podem ser adequadamente selecionados para o uso.

Como fibras inorgânicas, fibras de vidro, fibras cerâmicas, fibras de carbono e as similares, podem ser usadas. Em particular, as fibras de vidro são convenientemente usadas. Mais do que um tipo de fibras orgânicas pode ser adequadamente usado em combinação, ou aqueles de comprimentos de fibra médios ou diâmetros de fibra diferentes podem ser usados, em combinação. Quando são usadas fibras de vidro, aquelas de composições de vidro diferentes podem ser adequadamente usadas, em combinação.

Como tais fibras inorgânicas, aquelas tendo um comprimento de fibra médio de 50 μm -1,5 mm, preferivelmente de 50 μm -1,2 mm, e um diâmetro de fibra médio de 2 μm – 20 μm , preferivelmente de 5 μm – 15 μm , são convenientemente usadas. É suficiente que o comprimento de fibra médio recaia dentro da faixa acima no catalisador moldado completado. Portanto, além do uso de fibras inorgânicas, cujo comprimento médio está antecipadamente ajustado para de 50 μm – 1,5 mm, é permissível misturar

5 fibras inorgânicas tendo um comprimento médio excedente a 1,5 mm, como uma parte do todo de uma composição catalítica e quebrar as fibras usando agitação vigorosa para, eventualmente, fazer com que o seu comprimento médio recaia dentro da faixa de 50µm-1,5 mm. A última prática, entretanto, tende a agravar a dispersabilidade das fibras inorgânicas. O uso de fibras inorgânicas, cujos comprimento de fibra médio e diâmetro de fibra médio se desviam das faixas de 50 µm-1,5mm e de 2µm-20 µm, respectivamente, dá origem a problemas, tais como aquele de que um catalisador de desempenho uniforme não possa ser obtido, e não é, portanto, recomendável.

10 O conteúdo de fibra inorgânica, com base no peso do catalisador, é de 0,01-30%, preferivelmente de 0,05-20%, inter alia, de 0,1-10%, dos percentuais estando em peso. Quando o conteúdo é muito baixo, o efeito de melhora da resistência mecânica do catalisador é insuficiente, e quando ele é muito alto, a composição de catalisador contida no catalisador se torna menor, e o desempenho catalítico é degradado.

15 Aqueles catalisadores da presente invenção podem ser preparados de acordo com aqueles métodos geralmente usados para preparar catalisadores conhecidos para a produção de aldeído insaturado e ácido carboxílico insaturado, exceto pelo ponto da adição de fibras inorgânicas à composição de catalisador e modelagem do sistema em anéis.

20 Mais especificamente, um catalisador satisfatório pode ser preparado pela adição de fibras inorgânicas a, por exemplo, uma composição de catalisador expressa pela referida fórmula geral (1), e então modelagem do sistema em anéis por um método de modelagem convencionalmente usado, tal como moldagem por extrusão, pressionando, ou os similares. O modo de adição das fibras inorgânicas não é crítico, e qualquer método pode ser usado, desde que ele seja capaz de fixar uniformemente a presença dispersada das fibras inorgânicas adicionadas no catalisador acabado. Por exemplo, as fibras inorgânicas podem ser adicionadas aos compostos de partida para uma

composição de catalisador e a suspensão resultante é secada e moldada, seguido por calcinação; ou uma composição de catalisador é secada, calcinada e pulverizada, e as fibras inorgânicas são adicionadas ao pó resultante, inteiramente misturadas, e a mistura é moldada. Em particular, o método precedente é favorável, porque ele fornece um catalisador, que exibe resistência mecânica aperfeiçoada, rendimento de produtos objetivados e vida do catalisador, com boa reprodutibilidade. O tratamento de calcinação é normalmente conduzido em temperaturas na faixa de 400-800°C. As fibras inorgânicas podem ser adicionadas todas de uma vez ou em porções divididas. Por exemplo, uma parte delas pode ser adicionada a uma suspensão contendo os compostos de partida e o resto, ao pó secado e calcinado.

Na ocasião da modelagem, o aglutinante convencionalmente usado, tal como álcool polivinílico, ácido esteárico, nitrato de amônio, grafita, água, álcool e os similares podem ser usados, se necessário.

Os grãos de catalisador em forma de anel possuem cada qual, preferivelmente, um diâmetro externo de 3-10 mm, 0,1-0,7 vezes o diâmetro interno e 0,5-2 vezes o diâmetro externo de um comprimento (altura).

A reação de oxidação em fase de vapor catalítica, de acordo com a invenção, pode ser efetuada de acordo com o método geralmente praticado para a oxidação em fase de vapor catalítica de isobutileno, t-butanol ou propileno usando oxigênio molecular, para produzir a metacroleína e ácido acrílico correspondentes, ou acroleína e ácido acrílico, exceto pelo ponto de que o catalisador moldado acima descrito é usado como o catalisador. Por exemplo, uma mistura gasosa, composta de 1-10 %, em volume, de isobutileno, t-butanol ou propileno, 3-20%, em volume, de oxigênio molecular, 0-60%, em volume, de vapor, e de 20-80%, em volume, de um gás inerte, tal como nitrogênio, dióxido de carbono, e os similares, pode ser introduzida através do referido catalisador moldado, em uma

temperatura dentro de uma faixa de 250-450°C, sob pressão normal de 1 MPa e em uma velocidade espacial de 300- 5.000 h⁻¹ (STP).

Na prática da oxidação em fase de vapor catalítica de acordo com a presente invenção, um tal método pode ser obviamente usado como enchimento de cada tubo de reação com dois ou mais tipos dos catalisadores diferindo em níveis de atividade, que são preparados pela variação da composição, condição de calcinação, tamanho ou forma dos catalisadores, conforme empilhados em camadas, de tal modo que a atividade catalítica aumente, sucessivamente, a partir da admissão do gás em direção à saída de gás do tubo de reação, para inibir a acumulação térmica em pontos quentes, ou qualquer dos vários outros métodos de inibição.

Efeito da invenção

De acordo com a invenção, catalisadores, que possuem elevada resistência mecânica, capazes de fornecer aldeído insaturado e ácido carboxílico insaturado, que são os produtos objetivados, em alto rendimento, possuem um desempenho catalítico uniforme, apresentando pouco decréscimo na atividade catalítica (redução de rendimento) com o tempo, podem ser preparados com facilidade. De acordo com a presente invenção, além disso, acroleína e ácido acrílico ou metacroleína e ácido metacrílico, podem ser produzidos, em altos rendimentos, durante longos períodos.

Exemplos

A seguir, a invenção é explicada mais especificamente com referência aos exemplos de trabalho. As conversões e rendimentos, conforme são fornecidos como no Exemplos e Exemplos Comparativos, são definidos como se segue:

$$\text{Convers\~ao (\% mol)} = \frac{(\text{n\~umero molar do material de partida reagido})}{(\text{n\~umero molar do material de partida})} \times 100$$

$$\text{Rendimento (\% mol)} = \frac{(\text{n\~umero molar total de aldeido insaturado formado e \~acido carboxilico insaturado formado})}{(\text{n\~umero molar do material de partida})} \times 100$$

5 Os testes de desempenho e o teste de resist\~encia \~a fragmenta\~ao dos catalisadores foram conduzidos pelos seguintes m\~etodos:

Teste de Desempenho Catal\~itico –1:

10 Cem (100) ml de catalisador foram enchidos em um tubo de rea\~cao de a\~co de 25 mm de di\~ametro interno, ao interior do qual uma mistura gasosa, composta de 6%, em volume, de isobutileno, 13%, em volume de oxig\~enio, 15%, em volume, de vapor e 66%, em volume, de nitrog\~enio foram introduzidos. A rea\~cao foi conduzida em uma velocidade espacial de 1600 h⁻¹ e uma temperatura de rea\~cao de 340°C. O g\~as da rea\~cao foi analisado ap\~os 30 horas.

15 Teste de Desempenho Catal\~itico –2

Mil e quinhentos (1.500) ml de catalisador foram enchidos em uma tubo de rea\~cao de a\~co de 25 mm de di\~ametro interno, e ao interior do qual uma mistura gasosa composta de 6%, em volume, de isobutileno, 13%, em volume, de oxig\~enio, 15%, em volume de vapor, e 66%, em volume, de nitrog\~enio foram introduzidos. A rea\~cao foi conduzida em uma velocidade espacial de 1600 h⁻¹ e uma temperatura de rea\~cao de 340°C. O g\~as da rea\~cao foi analisado ap\~os 8.000 horas.

Teste de Desempenho Catal\~itico- 3:

25 Cem (100) ml de um catalisador foram enchidos em um tubo de rea\~cao de a\~co de 25 mm de di\~ametro interno, e ao interior do qual uma mistura gasosa composta de 7%, em volume, de propileno, 14%, em volume, de oxig\~enio, 25%, em volume, de vapor e 54%, em volume, de nitrog\~enio. A rea\~cao foi conduzida em uma velocidade espacial de 1800 h⁻¹ e uma temperatura de rea\~cao de 310°C. O g\~as da rea\~cao foi analisado ap\~os 30 horas.

Teste de Resistência à Fragmentação

Trinta (30) g de um catalisador foram despejados a partir do topo de uma tubulação de aço inoxidável suspensa perpendicularmente de 25 mm de diâmetro interno e 5 m de comprimento e recebidos com uma peneira de malha 4. O peso do catalisador, que permaneceu sobre a peneira, foi medido e a resistência à fragmentação do catalisador foi determinada, aplicando-se a seguinte equação:

$$\text{Resistência à fragmentação (\%)} = \frac{(\text{peso do catalisador que permaneceu sobre a peneira}) \times 100}{(\text{peso do catalisador despejado})}$$

Exemplo 1

Seis mil (6.000 ml) de água foram aquecidos a 40°C, e ao interior dos quais 2118 g de paramolibdato de amônio e 530 g de paratungstato de amônio foram dissolvidos sob agitação. Deste modo, foi preparada uma solução (líquido A). Separadamente, 486 g de nitrato de bismuto foram dissolvidos em solução de ácido nítrico aquosa, composta de 60 ml de ácido nítrico (concentração: 65 em peso) e 240 ml de água para preparar outra solução (líquido B). De novo, separadamente, 2912 g de nitrato de cobalto e 404 g de nitrato férrico foram dissolvidos em 2000 ml de água para formar uma solução (líquido C), e 78,0 g de nitrato de cério foram dissolvidos em 400 ml de água para formar uma solução (líquido D). Então, ao interior do líquido A, sob aquecimento e agitação, foram adicionados, por gotejamento, o líquido B, líquido C e líquido D, na ordem mencionada, e misturados. Além disso, 406 g de sol de sílica 20% em peso e 68,9 g de fibras de vidro isentas de álcali de 10 µm, em média de diâmetro de fibra a 500 µm, em média, de comprimento de fibra, foram adicionados à mistura, seguidos por agitação total.

A suspensão assim obtida foi aquecida, sob agitação, para evaporar o sistema até à secura, e a matéria sólida resultante foi moldada em

anéis de 6,0 mm de diâmetro externo, 1,0 mm de diâmetro interno, e 6,6 mm de comprimento, cada um, os quais foram calcinados a 500°C por 6 horas, enquanto sob passagem de ar, para prover um catalisador.

5 A composição deste catalisador, excluindo as fibras de vidro, e oxigênio foi:



e seu conteúdo de fibra de vidro foi de 2,0 %, em peso.

10 O teste de desempenho catalítico –1 e o teste de resistência à fragmentação foram conduzidos usando este catalisador. O desempenho catalítico, a perda de pressão durante o tempo da reação e a resistência à fragmentação deste catalisador são apresentados na Tabela 1.

Exemplos 2-9 e Exemplos Comparativos 1-4

15 Exemplo 1 foi repetido, exceto que as fibras de vidro usadas ou a forma do catalisador foram alteradas como mostrado na Tabela 1, para preparar os catalisadores.

O teste de desempenho catalítico-1 e o teste de resistência à fragmentação foram conduzidos usando estes catalisadores. O desempenho catalítico, a perda de pressão durante o tempo de reação e a resistência à fragmentação são apresentados na Tabela 1.



Tabela 1

	Fibras inorgânicas	Quantidade adicionada de fibras inorgânicas (% em peso)	Forma do catalisador (diâmetro externo x diâmetro interno x comprimento) (mm)	Conversão de isobutileno (% mol)	Rendimento total de metacroleína + ácido metacrílico (% mol)	Resistência à fragmentação (%)	Perda de pressão durante o tempo de reação (kPa)
Exemplo 1	Fibras de vidro (10µm Ø / 500µm de comprimento)	2,0	6,0 x 1,0 x 6,6	99,1	89,1	98,5	16,4
Exemplo 2	Fibras de vidro (7µm Ø / 500µm de comprimento)	2,0	6,0 x 1,0 x 6,6	98,9	89,0	98,1	16,2
Exemplo 3	Fibras de vidro (13µm Ø / 500µm de comprimento)	2,0	6,0 x 1,0 x 6,6	99,0	89,2	97,9	16,7
Exemplo 4	Fibras de vidro (10µm Ø / 150µm de comprimento)	2,0	6,0 x 1,0 x 6,6	98,8	89,1	98,8	16,5
Exemplo 5	Fibras de vidro (10µm Ø / 3mm de comprimento)	2,0	6,0 x 1,0 x 6,6	98,9	88,8	94,9	17,2
Exemplo 6	Fibras de vidro (10µm Ø / 500µm de comprimento)	0,5	6,0 x 1,0 x 6,6	99,0	88,7	95,5	17,3
Exemplo 7	Fibras de vidro (10µm Ø / 500µm de comprimento)	7,0	6,0 x 1,0 x 6,6	99,2	89,0	99,1	16,4
Exemplo 8	mistura Fibras de vidro (10µm Ø / 500µm de comprimento) (10µm Ø / 3mm de comprimento)	2,0 2,0	6,0 x 1,0 x 6,6	98,9	89,6	99,0	16,8
Exemplo 9	Fibras de vidro (10µm Ø / 500µm de comprimento)	2,0	5,0 x 3,0 x 5,5	99,2	90,2	95,4	13,1

Tabela 1 (continuação)

	Fibras inorgânicas	Quantidade adicionada de fibras inorgânicas (% em peso)	Forma do catalisador (diâmetro externo x diâmetro interno x comprimento) (mm)	Conversão de isobutileno (% mol)	Rendimento total de metacroleína + ácido metacrílico (% mol)	Resistência à fragmentação (%)	Perda de pressão durante o tempo de reação (kPa)
Exemplo Comparativo 1	—	—	6,0 x 1,0 x 6,0	99,0	88,2	90,4	18,1
Exemplo Comparativo 2	pó de vidro (0,4µm Ø)	2,0	6,0 x 1,0 x 6,0	99,1	88,4	89,7	18,0
Exemplo Comparativo 3	carbureto de silício (0,4µm Ø / 40µm comprimento)	2,0	6,0 x 1,0 x 6,0	99,0	88,3	99,1	15,4
Exemplo Comparativo 4	—	—	5,0 x 3,0 x 5,5	98,9	89,0	75,0	18,2

Exemplo 10

O teste de desempenho catalítico -2 foi conduzido usando o catalisador do Exemplo 1. Os resultados foram: conversão de isobutileno, 90,2 % mol e rendimento total de metacroleína mais ácido metacrílico, 82,3 % mol.

Exemplo Comparativo 5

O teste de desempenho catalítico-2 foi conduzido usando o catalisador do Exemplo Comparativo 1. A conversão de isobutileno foi de 85,1 % mol e o rendimento total de metacroleína mais ácido metacrílico foi de 76,6 % mol.

Exemplo 11

Em 6.000 ml de água aquecidos a 40°C, 2.000 g de paramolibdato de amônio e 50 g de paratungstato de amônio foram dissolvidos, sob agitação, para formar uma solução (líquido A). Separadamente, 778 g de nitrato de bismuto foram dissolvidos em solução de ácido nítrico aquosa, formada por 100 ml de ácido nítrico (concentração: 61% em peso) e 400 ml de água para fornecer uma solução (líquido B). De novo, separadamente, 1100 g de nitrato de cobalto, 824 g de nitrato de níquel e 572g de nitrato férrico foram dissolvidos em 2000 ml de água para formar uma solução (líquido C) e 7,6 g de nitrato de potássio foram dissolvidos em 100 ml de água para fornecer uma solução (líquido D). Então, ao interior do líquido A, sob aquecimento e agitação, foram adicionados os líquidos B, C e D, na ordem mencionada, sob agitação misturação contínua, e adicionalmente 242 g de sol de sílica a 20%, em peso, e 151 g de fibras de vidro isentas de álcali, de 10 µm, em média, de diâmetro de fibra e 500µm, em média de comprimento de fibra, foram adicionadas, seguido por misturação completa.

A suspensão assim obtida foi aquecida e agitada para ser evaporada até a secura, e moldada em anéis de 6,00 de diâmetro externo, 1,0 mm de diâmetro interno, e 6,6 mm de comprimento, cada um, os quais foram

calcinados a 480°C por 8 horas, enquanto sob passagem de ar, para prover um catalisador.

A composição deste catalisador, excluindo as fibras de vidro e o oxigênio, foi de:



e seu conteúdo de fibra de vidro foi de 5%, em peso.

O teste de desempenho catalítico-3 e o teste de resistência à fragmentação foram conduzidos usando este catalisador para fornecer uma conversão de propileno de 98,3% mol, um rendimento total de acroleína mais ácido acrílico de 91,8% mol, uma perda de pressão durante o tempo de reação de 18,9 kPa e uma resistência à fragmentação de 98,9 %.

Exemplo Comparativo 6

O Exemplo 11 foi repetido, exceto pelo fato de que não foi usada fibra de vidro para prover um catalisador.

15 O teste de desempenho catalítico-3 e o teste de resistência à fragmentação foram conduzidos usando este catalisador.

A conversão de propileno foi de 98,5% mol, o rendimento total de acroleína mais ácido acrílico foi de 90,0 % mol, a perda de pressão durante o tempo de reação foi de 21,6 kPa e a resistência à fragmentação foi de 94,1%.

20 No Exemplo 12, que se segue, e no Exemplo Comparativo 7, dois tipos de catalisador exibindo diferentes níveis de atividade foram empilhados e enchidos no tubo de reação, de tal modo que o catalisador de atividade mais baixa estava localizado no lado de admissão do tubo de reação e aquele de atividade mais alta, no lado de saída do tubo de reação, e a reação foi conduzida.

Exemplo 12

[Preparação do Catalisador 1 a ser empilhado]

O catalisador 1 para empilhamento foi preparado como no

Exemplo 1, exceto que a quantidade de nitrato de céσιο foi alterada para 136,4 g e os anéis foram moldados de modo a ter um diâmetro externo de 5,0 mm, um diâmetro interno de 3,0 mm e um comprimento de 5,5 mm, cada um.

5 A composição deste catalisador, excluindo as fibras de vidro e o oxigênio foi:



e seu conteúdo de fibra de vidro foi de 2,0 %, em peso.

Os resultados da condução do teste de desempenho catalítico – 1 e do teste de resistência à fragmentação usando este catalisador são
10 apresentados na Tabela 2.

[Preparação do catalisador 2 a ser empilhado]

Os procedimentos para preparar o Catalisador 1 acima foram repetidos, exceto que a quantidade de nitrato de céσιο foi alterada para 19, 5 g para preparar o Catalisador 2 a ser empilhado.

15 A composição deste catalisador, excluindo as fibras de vidro e oxigênio foi:



e o conteúdo de fibra de vidro foi de 2,0 %, em peso.

Os resultados da condução do teste de desempenho catalítico-
20 1 e do teste de resistência à fragmentação são apresentados na Tabela 2.

[Reação]

A reação foi conduzida sob as mesmas condições que aquelas do teste de desempenho catalítico –2, através do tubo de reação enchido com 750 ml do Catalisador 1 no lado de admissão de gás e 750 ml do Catalisador
25 2 no lado de saída do gás, formando uma pilha. O desempenho catalítico após 30 horas de reação é apresentado na Tabela 2.

Exemplo Comparativo 7

[Preparação do Catalisador 3 a ser empilhado]

O catalisador 3 foi preparado do mesmo modo que o

Catalisador 1 no Exemplo 12, exceto que não foi adicionada fibra de vidro.

Os resultados de condução do testes de desempenho catalítico-1 e do teste de resistência à fragmentação usando este catalisador são apresentados na Tabela 2.

5 [Preparação do Catalisador 4 a ser empilhado]

O Catalisador 4 foi preparado do mesmo modo que o Catalisador 2 no Exemplo 12, exceto que não foi adicionada fibra de vidro.

Os resultados de condução do teste de desempenho catalítico-1 e do teste de resistência à fragmentação usando este catalisador são apresentados na Tabela 2.

10 [Reação]

Pelo enchimento de 750 ml do referido Catalisador 3 no lado de admissão de gás do tubo de reação e 750 ml do referido Catalisador 4 no lado de saída de gás do mesmo em uma pilha, a reação foi executada sob as mesmas condições que aquelas do teste de desempenho catalítico-2. O desempenho catalítico após 30 horas de reação é apresentado na Tabela 2.



Tabela 2

		Composição do Catalisador	Fibras Inorgânicas	Quantidade adicionada de fibras inorgânicas (% em peso)
Exemplo 12	Catalisador 1	Mo ₁₂ W ₂ Bi ₁ Fe ₁ Co ₁₀ Cs _{0,7} Si _{1,35}	fibras de vidro (10µm Ø / 500µm de comprimento)	2,0
	Catalisador 2	Mo ₁₂ W ₂ Bi ₁ Fe ₁ Co ₁₀ Cs _{0,1} Si _{1,35}	fibras de vidro (10µm Ø / 500µm de comprimento)	2,0
Exemplo comparativo 7	reação	Catalisador 1: 750ml Catalisador 2: 750ml		
	Catalisador 3	Mo ₁₂ W ₂ Bi ₁ Fe ₁ Co ₁₀ Cs _{0,7} Si _{1,35}	—	—
	Catalisador 4	Mo ₁₂ W ₂ Bi ₁ Fe ₁ Co ₁₀ Cs _{0,1} Si _{1,35}	—	—
	reação	Catalisador 3: 750ml Catalisador 4: 750ml		

Tabela 2

	Forma do Catalisador (diâmetro externo x diâmetro interno x comprimento) (mm)	Conversão de isobutileno (% mol)	Rendimento total de metacroleína + ácido metacrílico (% mol)	Resistência à fragmentação (%)	Perda de pressão durante o tempo de reação (Kpa)	
Exemplo 12	Catalisador 1	5,0 x 3,0 x 5,5	96,0	88,3	98,4	13,2
	Catalisador 2	5,0 x 3,0 x 5,5	99,5	88,1	98,0	13,0
	reação		99,5	91,8	—	12,9
Exemplo comparativo 7	Catalisador 3	5,0 x 3,0 x 5,5	97,1	86,9	76,4	17,9
	Catalisador 4	5,0 x 3,0 x 5,5	99,8	86,4	74,3	18,4
	reação		99,7	90,2	—	18,5

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador para a preparação de metacroleína e ácido metacrílico ou acroleína e ácido acrílico por oxidação catalítica em fase vapor de isobutileno, butanol terciário ou propileno, caracterizado pelo fato de que ele está sob a forma de corpos em forma de anel compostos de uma composição de catalisador que contém, pelo menos, molibdênio e bismuto como ingredientes ativos e fibras inorgânicas, em que as fibras inorgânicas são, pelo menos, uma selecionada a partir de fibras de vidro, fibras de alumina, fibras de sílica e fibras de carbono, e possuem um comprimento de fibra médio de a partir de 50 µm a 1,5 mm e um diâmetro de fibra médio de 2 µm a 20 µm, e em que a composição de catalisador é uma expressa por uma fórmula geral:



(na qual Mo é molibdênio; Bi é bismuto; Fe é ferro; A é, pelo menos, um elemento selecionado dentre níquel e cobalto; B é, pelo menos, um elemento selecionado dentre elementos de metal alcalino, elementos de metal alcalino terroso, tálio, fósforo, telúrio, antimônio, estanho, cério, chumbo, nióbio, manganês, arsênio, zinco, silício, alumínio, titânio, zircônio e tungstênio; O é oxigênio; a, b, c, d, e, x representam os respectivos números atômicos de Mo, Bi, Fe, A, B e O, em que a é 12, b é de 0,1-10, c é de 0,1-20, d é de 2-20; e é de 0-30 e x é um valor numérico determinado pelas extensões de oxidação dos outros elementos).

2. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que contém de 0,01 a 30%, em peso, com base no peso do catalisador, de fibras inorgânicas.

3. Catalisador de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador na forma de anel possui um diâmetro externo de 3 a 10 mm, um diâmetro interno tendo de 0,1 a 0,7 vezes o valor do seu diâmetro externo e um comprimento tendo de 0,5 a 2,0 vezes o

valor do diâmetro externo.

4. Processo para a oxidação catalítica em fase vapor de isobutileno, butanol terciário ou propileno usando oxigênio molecular para produzir, respectivamente, metacroleína e ácido acrílico ou acroleína e ácido acrílico correspondentes, caracterizado pelo fato de usar um catalisador como
- 5 definido em qualquer das reivindicações 1 a 3.

RESUMO

“CATALISADOR PARA A PREPARAÇÃO DE METACROLEÍNA E
ÁCIDO METACRÍLICO OU ACROLEÍNA E ÁCIDO ACRÍLICO, E,
PROCESSO PARA A OXIDAÇÃO CATALÍTICA EM FASE VAPOR DE
5 ISOBUTILENO, BUTANOL TERCIÁRIO OU PROPILENO”

Um catalisador adequado para a oxidação em fase de vapor catalítica de isobutileno, t-butanol ou propileno para produzir, respectivamente, aldeído insaturado e ácido carboxílico insaturado correspondentes é provido. O referido catalisador consiste de corpos em
10 forma de anel, compostos de (i) uma composição de catalisador contendo, pelo menos, molibdênio e bismuto como os ingredientes ativos e (ii) fibras inorgânicas. O catalisador possui resistência mecânica excelente, pode fornecer os produtos objetivados em alto rendimento e apresenta pouca degradação de atividade com o tempo.