



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

(21) **PI0620068-0 A2**

(22) Data de Depósito: 20/10/2006
(43) Data da Publicação: 01/11/2011
(RPI 2130)



(51) *Int.Cl.:*
C07D 301/14

(54) Título: PROCESSO PARA OXIDAR COMPOSTOS ORGÂNICOS

(30) Prioridade Unionista: 20/12/2005 US 11/312,036

(73) Titular(es): Lyondell Chemical Technology, L.P.

(72) Inventor(es): Bi Le-Khac, Roger A. Grey

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2006040988 de 20/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/075214 de 05/07/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA OXIDAR COMPOSTOS ORGÂNICOS. A presente invenção refere-se a um processo para oxidar um composto orgânico com uma solução de peróxido de hidrogênio produzida reagindo hidrogênio e oxigênio, na presença de um catalisador de oxidação. O peróxido de hidrogênio é produzido reagindo hidrogênio e oxigênio em um solvente, na presença de um catalisador produtor de H_2O_2 , que compreende uma combinação de um metal nobre e uma resina de troca de íons encapsulada em polímero. O encapsulamento do catalisador produtor de H_2O_2 aperfeiçoa sua produtividade em produzir peróxido de hidrogênio e espera-se que reduza perda de metal.



PI0620068-0

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA OXIDAR COMPOSTOS ORGÂNICOS**".

CAMPO DA INVENÇÃO

- A presente invenção refere-se a um processo pra oxidar compostos orgânicos com peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio é produzido reagindo hidrogênio e oxigênio.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

- Peróxido de hidrogênio é uma substância química intermediária importante, útil em aplicações tais como tratamento de água, alvimento de polpa e papel, e síntese orgânica. Atualmente, o processo comercial para produzir peróxido de hidrogênio envolve auto-oxidação de antraquinona (vide, por exemplo, Pat. US Nos. 4,428,923 e 6,524,547). O processo requer numerosas seções de reação e purificação, usa um grande volume de solvente e fornece um rendimento menos que o ideal de peróxido de hidrogênio.

- Peróxido de hidrogênio também pode ser feito por uma reação direta de hidrogênio e oxigênio, na presença de um catalisador apropriado. Métodos conhecidos para fazer peróxido de hidrogênio de hidrogênio e oxigênio usam metais de transição de suporte. Uma ampla variedade de suportes inorgânicos e orgânicos foi identificada, incluindo carbono ativado (vide, por exemplo, U.S. Pat. Nos. 6,168,775 e 6,649,140), carbono fluorado (vide, por exemplo, U.S. Pat. No. 5,846,898), carbono funcionalizado com ácido sulfônico (vide, por exemplo, U.S. Pat. No. 6,284,213), sílica, alumina (vide, por exemplo, U.S. Pat. No. 5,961,948), fibra de polímero (vide, por exemplo, U.S. Pat. No. 6,375,920), e resina trocadora de íons (vide, por exemplo, Pedido U.S. Pub. No. 2003/0215383).

- Peróxido de hidrogênio é um agente oxidante atrativo na indústria química, porque água é o único subproduto. Por exemplo, a oxidação de alcanos, arenos, olefinas com peróxido de hidrogênio na presença de um zeólito de titânio foi demonstrada (vide New Developments in Selective Oxidation, G. Centi e F. Trifiro, Ed., pp. 33-38). Soluções de peróxido de hidrogênio preparadas da reação de hidrogênio e oxigênio podem ser usadas (vi

de, por exemplo, U.S. Pat. Nos. 6,284,213 e 6,888,013; Pedido U.S. Pub. No. 2004/0151658).

Recentemente, uma técnica chamada de "microencapsulamento" foi usada para preparar catalisadores com propriedades aperfeiçoadas, tal como examinado em publicações recentes (Chem. Commun. (2003) 449 e referências citadas no mesmo; Angew. Chem., Int. Ed. 40 (2001) 3469; J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 2985; Pedido U.S. Pub. Nos. 2005/0201925, 2005/0202957, e 2005/0203304). EP 0 498 166 A1 descreve um catalisador de Pd assistido por alumina, impregnado com 4-bromoestireno ou estireno que é subsequente polimerizado (vide exemplo 7 e exemplo comparativo 8). O catalisador revestido com poli(4-bromoestireno) é ativo em gerar peróxido de hidrogênio de hidrogênio e oxigênio. O Ped. U.S. Pub. No. 2004/0-184983 descreve um catalisador, que consiste em: (a) um ou mais metais do grupo platina como componentes ativos; (b) uma ou mais poliolefinas; e (c) um veículo. A poliolefina é dissolvida em um solvente e a solução resultante é usada para impregnar o veículo ou o catalisador. O catalisador é útil para produzir peróxido de hidrogênio de hidrogênio e oxigênio em um solvente de reação que contém promotores halogenados e/ou de ácido.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção é um processo que compreende reagir hidrogênio e oxigênio em um solvente, na presença de um catalisador produtor de H_2O_2 , para obter uma solução de peróxido de hidrogênio. O catalisador produtor de H_2O_2 compreende uma combinação de um metal nobre e uma resina de troca de íons, encapsulada em um polímero. O processo também compreende reagir um composto orgânico com a solução de peróxido de hidrogênio, na presença de um catalisador de oxidação, para obter um produto oxigenado. O encapsulamento em polímero do catalisador produtor de H_2O_2 aperfeiçoa sua produtividade e espera-se que reduza perda de metal durante o uso.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O processo compreende uma etapa produtora de H_2O_2 e uma etapa de oxidação, na presença de um catalisador produtor de H_2O_2 , que compreende uma combinação de um metal nobre e uma resina de troca de

íons, encapsulada em polímero, para obter uma solução de peróxido de hidrogênio. A etapa de oxidação compreende reagir um composto orgânico com a solução de peróxido de hidrogênio, na presença de um catalisador de oxidação, para obter um produto oxigenado.

5 ETAPA PRODUTORA DE H_2O_2

Um catalisador produtor de H_2O_2 é usado no processo. O catalisador produtor de H_2O_2 compreende um metal nobre. Metais nobres apropriados incluem ouro, prata, platina, paládio, irídio, rutênio, ósmio, rênio e misturas dos mesmos. Metais nobres preferidos são Pd, Pt, Au, Re, Ag e misturas dos mesmos. Embora qualquer um dos metais nobres possa ser utilizado, quer sozinho quer em combinação, paládio e ouro são particularmente desejáveis. Tipicamente, a quantidade de metal nobre presente no catalisador está no âmbito de 0,01 a 20 por cento em peso (% em peso), de preferência, 0,1 a 5% em peso. A maneira pela qual o metal nobre é incorporado no catalisador não é crítica. Por exemplo, o metal nobre pode ser apoiado sobre a resina de troca de íons por impregnação, troca de íons, adsorção, precipitação, ou similar.

Não existem restrições específicas com relação à escolha do composto ou complexo de metal nobre usado como fonte de metal nobre. Compostos apropriados incluem nitratos, sulfatos, sais halóides (cloretos, brometos), carboxilatos (por exemplo, acetato) e complexos de amina ou fosfino de metais nobres (por exemplo, brometo de tetraamina de paládio(II), tetrakis(trifenilfosfina) paládio(0)).

De modo similar, o estado de oxidação do metal nobre não é crítico. Paládio, por exemplo, pode estar em um estado de oxidação, em qualquer ponto de 0 a +4 ou qualquer combinação desses estados de oxidação. Para obter o estado de oxidação desejado ou combinação de estados de oxidação, o composto de metal nobre, depois de ser introduzido no catalisador, pode ser totalmente ou parcialmente pré-reduzido. Mas uma ação catalítica satisfatória pode ser obtida sem qualquer pré-redução.

O catalisador produtor de H_2O_2 também compreende uma resina de troca de íons como apoio. Resinas de troca de íons são polímeros or-

gânicos sintéticos, com propriedades de troca de íons. Exemplos de resinas de troca de íons podem ser encontrados em Ion Exchange, Friedrich Helfferich, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1962), pp. 26-71. De preferência, a resina de troca de íons é reticulada. Resinas de troca de íons são classificadas de acordo com sua funcionalidade como ácidos ou bases fortes ou fracos. Resinas ácidas (resinas catiônicas) contêm, em geral, grupos ácido sulfônico ou ácido carboxílico. Resinas básicas (resinas aniônicas) contêm, em geral, grupos amina, amina substituída, amônio ou amônio substituído. Resinas particularmente preferidas incluem os copolímeros de adição preparados de monômeros vinílicos.

Embora possam ser usadas resinas de troca de íons gelulares, são preferidas resinas de troca de íons macro-reticulares (vide, F. Helfferich, supra, pp. 59-60). Resinas macro-reticulares consistem em aglomerados de microesferas gelulares muito pequenas. Elas têm tanto microporos como macroporos. O diâmetro de poro médio da resina é, de preferência, maior de 10 angstroms (Å), de modo particularmente preferido, maior de 20Å. A área superficial interna da resina está, tipicamente, no âmbito de 1-1000 metros quadrados por grama (m^2/g), de preferência, no âmbito de 10-900 m^2/g , de modo particularmente preferido, no âmbito de 30-600 m^2/g (vide, R.L. Albright, "Basic Principles of Catalysis by Functionalized Porous Organic Polymers", Catalyst Supports and Supported Catalysts (1987), A.B. Tiles, Ed., Butterworths Publishers, pp. 159-186).

De preferência, é usada uma resina ácida (resina catiônica). Resinas São particularmente preferidas resinas de poliestireno de ácido sulfônico, isto é, poliestireno reticulado, que contém grupos funcionais de ácido sulfônico. Divinilbenzeno é normalmente usado como agente reticulador. Quando uma resina de troca de íons ácida é usada, seus prótons podem ser parcialmente trocados por outros cátions. Cátions apropriados incluem íons de metal alcalino, metal alcalino-terroso, metal de lantanida, zinco, cádmio, amônio, alquilamônio, alquifosfônio e similar, e misturas dos mesmos.

A capacidade da resina de troca de íons não é crítica. A capacidade é uma medida da concentração dos grupos funcionais (por exemplo,

ácido sulfônico ou ácido carboxílico, amina, amônio, amônio substituído) na resina. Resinas de troca de íons apropriada podem conter 0,01-20 equivalentes por quilograma (eq/kg) de grupos funcionais. Resinas preferidas contêm 0,1-15 eq/kg; resinas particularmente preferidas contêm 1-10 eq/kg. Por exemplo, Amberlyst 36 (uma resina ácido obtenível de Rohm & Haas) contém 5,4 eq/kg de grupos ácido sulfônico.

O catalisador produtor de H_2O_2 pode conter outros componentes, por exemplo, titânio, zircônio, nióbio, sílicas, sílica-alumina, titânio-sílica, zircônio-sílica, nióbio-sílica e similar, e misturas dos mesmos. Uma composição de uma resina de troca de íons e qualquer um dos componentes acima também pode ser usado como um suporte para o catalisador. Por exemplo, U.S. Pat. No. 5.824.622 descreve microcomposições porosas, que compreendem um polímero de troca de íons perfluorado, que contêm grupos ácido sulfônico e/ou carboxílico suspensos, retidos dentro de uma rede de óxido metálico e altamente dispersos ao longo da mesma. Microcomposições similares podem ser usadas nas presente invenção.

Polímeros apropriados para uso na produção do catalisador produtor de H_2O_2 incluem polímeros orgânicos, naturais ou sintéticos (contendo átomos de carbono), feitos por polimerizações de adição ou condensação. Em geral, os polímeros são homopolímeros ou copolímeros aleatórios e de bloco, produzidos por polimerizações de radical livre, iônica, de coordenação ou condensação de um ou mais monômeros polimerizáveis. Exemplos incluem poliestirenos, poliolefinas, poliéteres, poliuréias, poliacrílicos, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, polissiloxanos, polissacarídeos, polipeptídeos, polinucleotídeos e similar, e misturas dos mesmos. São preferidos poliestirenos, poliolefinas e misturas dos mesmos. Particularmente preferido é poliestireno. Os polímeros podem ser gerados por polimerizações em matéria-prima, solução, suspensão ou emulsão. Os polímeros podem ser hidrocarbonetos ou podem incorporar grupos funcionais, tais como halogênio, hidroxila, amina, fosfino, óxido de fosfino, arsina, enxofre, óxidos de enxofre, alcóxi, asilano, silóxi, carbóxi ou similar.

A ordem pela qual a adição de metal nobre à resina de troca de

íons e o encapsulamento em polímero são realizados, não é crítica, desde que tanto a resina de troca de íons como o metal nobre estejam essencialmente retidos dentro de uma fina camada de polímero. Em um método referido, um metal nobre é adicionado a uma resina de troca de íons, para formar um catalisador de metal nobre, antes de seu encapsulamento. Em outro método, uma resina de troca de íons é encapsulada dentro de um polímero para produzir uma resina de troca de íons encapsulada em polímero, e um metal de transição é adicionado, posteriormente, à resina de troca de íons encapsulada em polímero. Nesse caso, os compostos de metal nobre (por exemplo, sais haletos de paládio, acetato de paládio) ou complexos (por exemplo, brometo de tetraamina de paládio(II), tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0)) difundem-se através da camada de polímero e depositam-se sobre a resina de troca de íons, desse modo, tanto a resina de troca de íons como o metal de transição são encapsulados no catalisador produtor de H_2O_2 obtido finalmente. Em ainda outro método preferido, a adição do metal nobre à resina de troca de íons e o encapsulamento em polímero são realizados em uma única etapa. Em um exemplo, uma solução que contém uma fonte de metal nobre e um monômero (por exemplo, estireno) ou uma mistura de monômeros, um iniciador e/ou outros componentes (por exemplo, um solvente orgânico), é misturada com uma pasta fluida que contém uma resina de troca de íons e água. O metal nobre é adicionado à resina de troca de íons à medida que ocorre a polimerização do monômero, resultando em um catalisador de metal nobre, encapsulado em polímero. Em outro exemplo, evaporar o solvente de uma pasta fluida que contém uma resina de troca de íons e uma solução de uma fonte de metal nobre e um polímero dissolvido, pode fornecer um catalisador de metal nobre, encapsulado em polímero.

Existem muitos meios apropriados para encapsular um catalisador de metal nobre dentro de um polímero. Técnicas apropriadas incluem, por exemplo, secagem por atomização, resfriamento por pulverização, revestimento por pulverização, separação e coascervação de fases, revestimento por tratamento de injeção, revestimento de leito fluido, revestimento seco-sobre-seco, extrusão de fusão, depósito por vapor, polimerização *in-*

situ, incluindo polimerização interfacial *in-situ* e similar. Essas e outras técnicas de microencapsulamento estão descritas no capítulo introdutório de Microcapsules and Nanoparticles in Medicine and Pharmacy, M. Donbrow, Ed., pp. 1-14, e referências citadas no mesmo, e em G. Beestman, "Microencapsulation of Solid Particles," em Controlled-Release Delivery Systems for Pesticides (1999), H. Scher, Ed., pp. 31-54. Vide, também, U.S. Pat. No. 6,156,245.

A polimerização *in-situ* é uma técnica preferida. O catalisador de metal nobre é suspenso em um meio de reação que contém monômero(s), um iniciador e outros componentes (por exemplo, um reagente reticulador) e a polimerização prossegue, para dar o catalisador de metal nobre, encapsulado em polímero. Os monômeros podem ser hidrofílicos (por exemplo, N-vinilpirrolidona, N,N-dimetilacrilamida), hidrofóbicas (por exemplo, estireno), ou uma combinação dos mesmos. Técnicas apropriadas incluem polimerização em matéria-prima, solução, suspensão ou emulsão. O catalisador produtor de H_2O_2 pode ser preparado dessa maneira. Como exemplo, estireno ou uma mistura de estireno e outro(s) monômero(s) etilênico(s) pode ser polimerizada em uma suspensão aquosa de um catalisador de metal nobre.

O encapsulamento por separação/coascervação de fase é outra técnica preferida. Um método apropriado com poliestireno como o polímero encapsulante é ilustrado por Kobayashi et al. (vide Chem. Commun. (2003) 449 e referências citadas no mesmo; Angew. Chem., Int. Ed. 40 (2001) 3469; J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 2985). Em um método de coascervação particularmente conveniente, ensinado por Kobayashi para encapsular um composto de paládio, poliestireno é dissolvido em cicloexano quente. Tetrakis(trifenilfosfina)paládio (0) é dissolvido na mistura. Sob resfriamento lento para 0°C, ocorrem a separação de fase e formação da cápsula. Hexano é adicionado para endurecer as microcápsulas, que são depois isoladas, lavadas e secadas. De modo similar, um catalisador de metal nobre é misturado com uma solução de um polímero (por exemplo, poliestireno, poliisobutileno) em um solvente. Sob resfriamento para uma temperatura mais baixa e/ou a adição de outro solvente para reduzir a solubilidade do polímero na mistura

de solvente, ocorre a separação de fase e um catalisador de metal nobre, encapsulado em polímero, é obtido.

Um método interfacial é ilustrado por Ley et al. (vide Chem. Commun. (2002) 1132 e 1134; e Chem. Commun. (2003) 678) na preparação de metais de transição encapsulados em poliuréia. No exemplo de Ley, uma fase orgânica, que contém monômeros polimerizáveis e a fonte de metal de transição, é dispersa dentro de uma fase aquosa que contém emulsificantes e/ou estabilizadores. A polimerização ocorre na superfície de contato para formar paredes de microcápsula. Um catalisador de metal nobre, encapsulado em poliuréia, é preparado analogamente, substituindo um catalisador de metal nobre pela fonte de metal de transição. Para outro exemplo de polimerização in-situ para gerar microcápsulas, vide Adv. Powder Technol. 13 (2002)265.

O encapsulamento em polímero do catalisador de metal nobre pode aperfeiçoar o desempenho (por exemplo, taxa, seletividade, vida do catalisador) e filtrabilidade e também deve reduzir a lixiviação do metal nobre nas misturas de reação. Particularmente quando o custo do metal é alto (por exemplo, Pd), a redução de perda de metal pode resultar em vantagens financeiras significativas.

O catalisador produtor de H_2O_2 pode ser tratado, ainda, por técnicas, tais como tratamento térmico, oxidação, redução e similar, antes do uso na produção de peróxido de hidrogênio. Por exemplo, o catalisador pode ser reduzido sob uma atmosfera que contém hidrogênio. O polímero encapsulante e o metal nobre podem sofrer mudanças físicas ou químicas como resultado desse tratamento. Por exemplo, um encapsulante de polímero insaturado (por exemplo, polibutadieno) pode ser hidrogenado por tratamento com hidrogênio, enquanto o metal nobre pode ser reduzido para baixar os estados de oxidação.

A etapa produtora de H_2O_2 usa um solvente. Solventes apropriados são líquidos sob condições de reação. Eles incluem, por exemplo, hidrocarbonetos que contêm oxigênio, tais como álcoois, solventes aromáticos e alifáticos, tal como tolueno e hexano, solventes aromáticos e alifáticos clo-

rados, tal como clorobenzeno e cloreto de metileno, nitrilas, tal como acetona, nitrila, dióxido de carbono e água. Solventes oxigenados apropriados incluem dióxido de carbono, água e hidrocarbonetos que contêm oxigênio, tais como álcoois, éteres, ésteres, cetonas e similar, e misturas dos mesmos.

- 5 Solventes oxigenados preferidos incluem água, C₁-C₄ álcoois alifáticos baixos, tais como metanol, etanol, isopropanol e terc-butanol, e misturas dos mesmos. Podem ser usados álcoois fluorados.

- 10 A etapa produtora de H₂O₂ usa oxigênio e hidrogênio. Embora possam ser usadas quaisquer fontes de hidrogênio e oxigênio, são preferidos oxigênio molecular (O₂) e hidrogênio molecular (H₂). A relação molar de hidrogênio para oxigênio (H₂:O₂) usada está, de preferência, dentro do âmbito de 1:10 a 10:1.

- 15 Além de oxigênio e hidrogênio, pode ser usado um gás inerte. O gás inerte pode ajudar a manter os níveis de oxigênio e hidrogênio na mistura de reação fora dos limites explosivos. Gases inertes apropriados são hélio, argônio, nitrogênio, metano, etano, propano, dióxido de carbono e similar, e misturas dos mesmos.

- 20 A etapa produtora de H₂O₂ pode ser realizada usando um modo de corrente contínua, de semilote ou de lote. O catalisador pode ser usado na forma de uma pasta fluida em uma cama fixa. É preferido operar a uma pressão total, dentro do âmbito de 1 a 20 MPa (1 a 200 bars). A reação é realizada a uma temperatura eficiente para produzir a quantidade desejada de peróxido de hidrogênio, de preferência, a temperaturas dentro do âmbito de 0°C a 120°C, mais de preferência, de 20°C a 80°C.

Pode ser vantajoso usar um estabilizador de peróxido de hidrogênio na produção de peróxido de hidrogênio, para minimizar a decomposição de peróxido de hidrogênio. Estabilizadores apropriados incluem ácidos inorgânicos e orgânicos e seus sais, agentes de quelação e similar, e misturas dos mesmos. Exemplo de estabilizadores de peróxido de hidrogênio são ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido hidrocloreto, ácido hidrobromico, ácido pirofosfórico, aminotri(ácido metilenofosfônico), 1-hidroxietilideno-ácido 1,1-difosfônico, e etilendiaminotetra(metileno-ácido fosfônico). O

estabilizador é tipicamente adicionado dentro do âmbito de 0,1 ppm a 10% em peso.

Uma solução de peróxido de hidrogênio é obtida na etapa produtora de H_2O_2 . Quando a reação é realizada em um reator de pasta fluida, o catalisador produtor de H_2O_2 é de preferência removido da mistura de reação usando técnicas bem-conhecidas na técnica, tais como decantação, 5 centrifugação, filtração e similar, para obter uma solução de peróxido de hidrogênio. Se o catalisador produtor de H_2O_2 for usado em camada fixa, então a mistura de produto normalmente contém muito pouco catalisador, desse modo, uma operação de separação adicional não é necessária. De preferência, a solução de peróxido de hidrogênio contém menos de 10% em peso, de modo particularmente preferido, menos de 2% em peso do catalisador 10 total usado. A solução pode conter estabilizadores de peróxido de hidrogênio, hidrogênio e oxigênio não reagidos e similar. Pode ser desejável que pelo menos uma parte dos gases da etapa de produção de peróxido de hidrogênio, tais como hidrogênio, oxigênio e gases inertes, seja removida. Em 15 alguns casos, pode ser desejável remover uma parte do solvente, para gerar uma solução de peróxido de hidrogênio mais concentrada.

ETAPA DE OXIDAÇÃO

O processo da invenção também inclui uma etapa de oxidação, que compreende reagir um composto orgânico com o solução de peróxido 20 de hidrogênio, na presença de um catalisador de oxidação.

O catalisador de oxidação é qualquer catalisador capaz de catalisar a oxidação de um composto orgânico com peróxido de hidrogênio. O catalisador de oxidação inclui, tipicamente, um metal de transição. Metais de transição apropriados são metais do grupo 3 a 11. A primeira fila desses metais inclui Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu. O metal de transição pode estar 25 presente em qualquer estado de oxidação apropriado, desde que seja capaz de catalisar a reação. Exemplos de catalisadores de oxidação apropriados são: sais de metais de transição (por exemplo, FeCl_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), complexos de metais de transição (por exemplo, titânio(IV), tetra(isopropóxido), titânio bis(isopropóxido), acetilacetonato, metilrênio(VII)trióxido), óxidos de metais 30

de transição (por exemplo, óxido de titânio, apoiado sobre sílica, alumina ou outros suportes), óxidos de metais mistos (por exemplo, titânio/sílica, vanádio/sílica), zeólitos de metais de transição (por exemplo, silicatos de titânio, silicatos de vanádio), heteropoliácidos (vide, por exemplo, o catalisador descrito em Applied Catalysis A: General 250(2) (2003) 239), e similar, e misturas dos mesmos. O catalisador de oxidação pode ser solúvel, parcialmente solúvel, ou essencialmente insolúvel na mistura de reação sob as condições de reação.

De preferência, o catalisador de oxidação compreende um zeólito de metal de transição. Zeólitos contêm, em geral, um ou mais de Si, Ge, Al, B, P ou similar, além de oxigênio. Um zeólito de metal de transição (por exemplo, zeólito de titânio, zeólito de vanádio) é um material cristalino com uma estrutura de peneira molecular porosa e contendo um metal de transição. Metais de transição preferidos são Ti, V, Mn, Fe, Co, Cr, Zr, Nb, Mo e W. São particularmente preferidos Ti, V, Mo e W. Ti é especialmente preferido. O tipo de zeólito de metal de transição usado depende de vários fatores, incluindo o tamanho e formato do composto orgânico a ser oxidado. Por exemplo, é preferido usar um zeólito de poros relativamente pequenos, tal como uma silicalita de metal de transição, se o composto orgânico for uma olefina alifática baixa, tal como etileno, propileno ou 1-buteno.

Silicatos de titânio (titanossilicatos) são catalisadores de oxidação apropriados. De preferência, eles não contêm nenhum elemento diferente de titânio, silício e oxigênio na estrutura de arranjo (vide R. Szostak, "Non-aluminosilicate Molecular Sieves", em Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification (1989), Van Nostrand Reinhold, pp. 205-282). Pequenas quantidades de impurezas, por exemplo, boro, ferro, alumínio, fósforo, cobre e similar, e misturas dos mesmos, podem estar presentes no arranjo. A quantidade de impurezas é, de preferência, de menos de 0,5% em peso, de modo particularmente preferido, menos de 0,1% em peso. Silicatos de titânio preferidos têm, em geral, uma composição correspondente à seguinte fórmula empírica: $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$, onde x está entre 0,0001 e 0,5000. De modo particularmente preferido, o valor de x é de

0,01 a 0,125. A relação molar de Si:Ti na estrutura de arranjo do zeólito é, vantajosamente, de 9,5:1 a 99:1 (de modo particularmente preferido, de 9,5:1 a 60:1). O uso de zeólitos relativos ricos em titânio também pode ser desejável. Zeólitos de titânio particularmente preferidos incluem a classe de

5 peneiras moleculares usualmente conhecidas como silicalitas de titânio (vide, Catal. Ver.Sci. Eng. 39(3) (1997) 209). Exemplos dos mesmos incluem TS-1 (titânio silicalita-1, uma silicalita de titânio com uma topologia de MFI análoga à do aluminossilicato ZSM-5, TS-2 (com uma topologia de MEL análoga à do aluminossilicato ZSM-11) e TS-03 (tal como descrito na Pat. Belga

10 No. 1,001,038). Zeólitos de titânio têm estruturas de construção isomorfas a zeólito beta, mordenita e ZSM-12 também são apropriados para uso.

Além de um zeólito de titânio, o catalisador de oxidação pode conter outros componentes, incluindo titânio, zircônio, nióbio, sílica, alumina, sílica-alumina, titânio-sílica, zircônio-sílica, nióbio-sílica, e misturas dos

15 mesmos como parte do catalisador. Por exemplo, um zeólito de titânio pode ser formado em partículas (por exemplo, secado por pulverização, peletizado etc.), sozinho ou em combinação com um aglutinante (por exemplo, sílica, alumina, sílica-alumina, titânio-sílica e similar).

A etapa de oxidação pode ser realizada usando uma corrente

20 contínua, modo de semilote ou de lote. É vantajoso trabalhar a uma pressão de 1 a 20 MPa(1-200 bar)e a temperaturas no âmbito de 0-250°C, de modo particularmente preferido, 20-200°C. Solvente e/ou gás inerte adicionais podem ser adicionados à mistura de reação. Solvente apropriados e preferidos e gases inertes para a etapa de produção de H₂O₂ são aplicáveis.

25 Pode ser vantajoso usar um tampão na etapa de oxidação. O tampão pode ser adicionado, tipicamente, ao solvente, para formar uma solução de tampão, ou à solução de peróxido de hidrogênio. O tampão também pode ser adicionado diretamente à mistura de reação de oxidação. O tampão é usado na reação para aperfeiçoar a taxa de reação e/ou seletividades. Tampões úteis nesta invenção incluem quaisquer sais de oxiácidos

30 apropriados, cuja natureza e proporções na mistura são tais que o pH de suas soluções pode variar, de preferência, 3 a 10, de modo particularmente

preferido, de 4 a 9, e de modo especialmente preferido, de 5 a 8. Sais apropriados de oxiácidos contêm um ânion e um cátion. O ânion pode incluir fosfato, carbonato, bicarbonato, sulfato, carboxilatos (por exemplo, acetato), borato, hidróxido, silicato, aluminossilicato e similar. O cátion pode incluir íons de amônio, alquilamônio (por exemplo, tetraalquilamônios, piridínios e similares), alquilfosfônio, metal alcalino e metal alcalino-terroso ou similar. Exemplos incluem cátions de NH_4 , NBu_4 , Li, Na, K, Cs, Mg e Ca. O tampão preferido compreende um ânion selecionado do grupo que consiste em fosfato, carbonato, bicarbonato, sulfato, hidróxido e acetato; e um cátion selecionado do grupo que consiste em íons de amônio, alquilamônio, alquilfosfônio, metal alcalino e metal alcalino-terroso. Tampões podem conter, de preferência, uma combinação de mais de um sal apropriado. Tipicamente, a concentração de tampão no solvente é de 0,0001 M a 1 M, de preferência, de 0,0005 M a 0,3 M. O tampão útil nesta invenção pode incluir hidróxido de amônio, que pode ser formado adicionando gás de amônia ao sistema de reação. Por exemplo, pode-se usar uma solução de hidróxido de amônio com $\text{pH} = 12-14$ para equilibrar o pH do sistema de reação. Tampões particularmente preferidos incluem fosfato de metal alcalino, fosfato de amônio e hidróxido de amônio.

Uma multiplicidade de compostos orgânicos pode ser oxidada pelo presente processo. Exemplos de compostos orgânicos incluem olefinas, alcanos, arenos, álcoois, aldeídos, cetonas, tioéteres e similares.

Em um processo de oxidação preferido, o composto orgânico é uma olefina, e o produto de oxidação é um epóxido. Olefinas apropriadas incluem qualquer olefina que tem pelo menos uma dupla ligação de carbono-carbono e, geralmente, de 2 a 60 átomos de carbono. De preferência, a olefina é um alceno acíclico com 2 a 30 átomos de carbono, sendo que o processo é particularmente apropriado para epoxidar $\text{C}_2\text{-C}_6$ olefinas. Mais de uma dupla ligação pode estar presente na molécula de olefina, tal como em um dieno ou trieno. A olefina pode ser um hidrocarboneto ou pode conter grupos funcionais, tais como grupos halogênio, carboxila, hidroxila, éter, carbonila, ciano ou nitro ou similares. Em um processo particularmente preferi-

do, a olefina é propileno e o epóxido é óxido de propileno. Olefinas também podem ser oxidadas para outros produtos, incluindo aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

A oxidação de alcano para álcoois, cetonas ou outros produtos oxigenados é outro processo de oxidação preferido d invenção. O processo é valioso, porque os produtos oxigenados normalmente são mais valiosos do que hidrocarbonetos não funcionalizados. Alcanos apropriados incluem aqueles que contêm grupos halogênio, oxigênio, arila e similares, e misturas dos mesmos. Exemplos de alcanos incluem, por exemplo, etano, propano, n-butano, isobutano, tolueno, etilbenzeno e cumeno.

Outras reações de oxidação incluem, por exemplo, oxidações de arenos para fenóis, fenóis para catecóis, cetonas para ésteres ou lactonas, tioéteres para sulfóxido e/ou sulfonas, amoximação de aldeídos ou cetonas na presença de amônia ou uma amina para fazer oximas (por exemplo, a conversão de cicloexanona para oxima de cicloexanona).

Os seguintes exemplos meramente ilustram a invenção. Os que são versados na técnica identificam muitas variações que estão dentro do espírito da invenção e âmbito das reivindicações.

EXEMPLO COMPARATIVO 1: CATALISADOR DE Pd/A36

Resina Amberlyst 36 (A36, uma resina ácida obtida de Rohm & Haas) (50,5 g) é lavada com metanol (100 g) em um béquer, sob agitação suave. Depois, o metanol é decantado. A etapa de lavagem com metanol é repetida seis vezes. A uma suspensão contendo a resina A-36 lavada e metanol (100 g), é adicionada um solução de acetato de paládio (1,71 g de Pd(OAc)₂ em 70 g de acetona), com mistura à temperatura ambiente. Após 30 min, o sólido é filtrado e lavado com metanol (100 g) e secado em um forno de vácuo a 60°C para um peso constante. O sólido secado (Catalisador A, 46,5 g) contém 1,9% em peso de Pd.

EXEMPLO 2: CATALISADOR DE Pd/A36 ENCAPSULADO EM POLIESTIRENO

Em uma garrafa com tampa de coroa de 2 oz (56,70 g), contendo uma solução de estireno (13 g) e 2,2'-azobis(isobutironitrila) (AIBN), 0,15

g), é carregada uma solução de poli(vinilálcool) aquosa (0,15% em peso, 120 g) e Catalisador A (30 g) do exemplo 1. Depois de ser purificada com nitrogênio, a garrafa é tampada e a polimerização em suspensão é efetuada por agitação extremidade sobre extremidade em um banho de óleo a 70°C por 3 h, seguida de mais 3 h a 90°C. Depois de resfriado para temperatura ambiente, o catalisador encapsulado em polímero é filtrado, lavado duas vezes com água desionizada e secado em um forno de vácuo a 60°C para peso constante. O produto (Catalisador B) contém 1,1% em peso de Pd.

EXEMPLO 3: PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Os testes são realizados em um reator de Parr de tubos múltiplos de 450 ml. Cinco tubos de teste no reator compartilham a mesma fase gasosa. Cada tubo de teste tem uma barra de agitação magnética e todas as barras agitam à mesma velocidade. Os tubos de teste 1, 2 e 5 são carregados, em cada caso, com Catalisador B (10 mg). Os tubos de teste 3 e 4 são carregados, em cada caso, com 5,6 mg de Catalisador A (5,6 mg). O catalisador em cada tubo de teste contém cerca de 0,1 mg de Pd. Depois, é adicionada uma mistura de metanol/água (70/30 em peso, 5,6 g) a cada tubo de teste, o reator é fechado e lavado com nitrogênio. Depois de o conteúdo do reator ser aquecido para 30°C, o reator é carregado com hidrogênio para 667 KPa(100 psig), e depois carregado com uma mistura de oxigênio (4% em mol) em nitrogênio para 9338 KPa(1400 psig). A mistura de reação em cada tubo de teste é agitada magneticamente a 30°C por 1 h, antes de ser resfriada para temperatura ambiente. A concentração de peróxido de hidrogênio em cada solução é determinada por cromatografia de líquido (LC) e relacionada na Tabela 1.

A Tabela 1 mostra que o processo que usa um catalisador de Pd/A36 encapsulado em polímero dá rendimentos de peróxido de hidrogênio mais altos do que um processo similar realizado com a mesma quantidade de Pd em um catalisador de Pd/A36, que não está encapsulado por um polímero.

Tabela 1. Produção de Peróxido de Hidrogênio

Teste	Catalisador	Composição do Catalisador	Peróxido de Hidrogênio [ppm]
1	B	1.04wt%Pd/A36/PS(10mg)	1407
2	B	1.04wt%Pd/A36/OS(10mg)	1154
3*	A	1.9wt%Pd/A36(5.6g)	611
4*	A	1.9wt%Pd/A36(5.6g)	717
5	B	1.04wt%Pd/A36/PS(10 mg)	1413

*Teste Comparativo

EXEMPLO 4: EPOXIDAÇÃO DE PROPILENO

Uma autoclave equipada com um agitador é carregada com uma solução de peróxido de hidrogênio de 5% em peso em metanol e água (preparada misturando 30% em peso de peróxido de hidrogênio aquoso, obtível comercialmente, e metanol, 40 g), TS-1 (150 mg) e propileno (21 g). O catalisador TS-1 contém 2,2% em peso de Ti. O reator é aquecido para 50°C e mantido a 50°C por 0,5 h. A mistura de reação é analisada por cromatografia de gás (GC). A análise de LC mostra 93% de conversão de peróxido de hidrogênio. A GC mostra a formação de óxido de propileno (PO), propilenoglicol (PG) e metoxipropanóis (PMs) em 94, 0,5 e 5,5% em mol de seletividades, em cada caso. Os cálculos são realizados do seguinte modo. POE (mole) = Total de equivalentes de PO formados = moles de PO + moles de unidades de PO em derivados de PO, tais como PG e PM. Seletividade de PO = (moles de PO)/(moles de POE)x 100. Seletividade de PG = (moles de PG)/(moles de POE)x100. Seletividade de PM = (moles de PMs)/(moles de POE)x100.

Espera-se que repetir o procedimento do Exemplo 4, exceto que com uma solução de peróxido de hidrogênio produzida pela reação de hidrogênio e oxigênio, na presença de um catalisador produtor de H₂O₂ (por exemplo, Catalisador B do Exemplo 2) deve dar resultados similares na epoxidação de propileno.

EXEMPLO 5: EPOXIDAÇÃO E PROPILENO NA PRESENÇA DE TAMPÃO

O procedimento do Exemplo 4 é repetido, exceto que um tampão de fosfato de amônio é adicionado (540 ppm, pH = 6). O tempo de reação é de 0,5 h a 50°C e a análise de LC mostra uma conversão de 38% de peróxido de hidrogênio, as seletividades de PO, PG E PM são, em cada caso, de 99, <0,1 e 0,3 % em mol.

EXEMPLO 6: OXIDAÇÃO DE PROPANO

A autoclave equipada com um agitador é carregada com 30% em peso de peróxido de hidrogênio aquoso (0,4 g), metanol (18 g), TS-1 (200 mg) e propano (8 g). O catalisador TS-1 contém 2,2% em peso de Ti. O reator é aquecido para 60°C e mantido a 60°C por 1,75 h. GC da mistura de reação mostra 0,36% em peso de isopropanol e 0,1% em peso de acetona.

Espera-se que repetir o procedimento do Exemplo 6, exceto que com uma solução de peróxido de hidrogênio produzida pela reação de hidrogênio e oxigênio, na presença de um catalisador produtor de H₂O₂ (por exemplo, Catalisador B do Exemplo 2) deve dar resultados similares na oxidação de propano.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) reagir hidrogênio e oxigênio em um solvente, na presença de um catalisador produtor de H_2O_2 , que compreende uma combinação de um metal nobre e uma resina de poliestireno-ácido sulfônico tendo de 1 a 10 equivalentes por quilograma de grupos funcionais, encapsulada em polímero, para obter uma solução de peróxido de hidrogênio; e

(b) reagir uma olefina com a solução de peróxido de hidrogênio, na presença de um catalisador de oxidação, para produzir um epóxido.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal nobre é selecionado do grupo que consiste em paládio, platina, ouro, rênio, prata, e misturas dos mesmos.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal nobre é paládio.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero é selecionado do grupo que consiste em poliestirenos, poliolefinas, e misturas dos mesmos.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero é poliestireno.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador produtor de H_2O_2 compreende, ainda, um componente selecionado do grupo que consiste em carbono, titânio, zircônio, nióbio, sílica, alumina, sílica-alumina, titânio-sílica, zircônio-sílica, nióbio-sílica, e misturas dos mesmos.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa (a) é realizada na presença de um estabilizador de peróxido de hidrogênio.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o solvente é um solvente oxigenado.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o solvente é selecionado do grupo que consiste em álcoois, éteres, ésteres, cetonas, dióxido de carbono, água, e misturas dos mesmos.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa (b) é realizada na presença de um tampão.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador de oxidação é um zeólito de titânio.

5 12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o zeólito de titânio é TS-1.

13. Processo, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) reagir hidrogênio e oxigênio em um solvente, na presença de um catalisador produtor de H_2O_2 , que compreende uma combinação de paládio e uma resina de poliestireno-ácido sulfônico, encapsulada em polímero,
10 para obter uma solução de peróxido de hidrogênio; e

(b) reagir propileno com a solução de peróxido de hidrogênio, na presença de um zeólito de titânio, para produzir óxido de propileno.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado
15 pelo fato de que o zeólito de titânio é TS-1.

RESUMO

Patente de Invenção: "PROCESSO PARA OXIDAR COMPOSTOS ORGÂNICOS".

A presente invenção refere-se a um processo para oxidar um
 5 composto orgânico com uma solução de peróxido de hidrogênio produzida reagindo hidrogênio e oxigênio, na presença de um catalisador de oxidação. O peróxido de hidrogênio é produzido reagindo hidrogênio e oxigênio em um solvente, na presença de um catalisador produtor de H_2O_2 , que compreende uma combinação de um metal nobre e uma resina de troca de íons encapsu-
 10 lada em polímero. O encapsulamento do catalisador produtor de H_2O_2 aperfeiçoa sua produtividade em produzir peróxido de hidrogênio e espera-se que reduza perda de metal.