



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

(21) PI 0721296-8 A2



* B R P I 0 7 2 1 2 9 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 20/11/2007

(43) Data da Publicação: 25/03/2014

(RPI 2255)

(51) *Int.Cl.:*

B01J 29/89

B01J 37/04

C07D 301/04

(54) Título: PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DIRETA E **(57) Resumo:**
CATALISADOR EXTRUDADO PARA MESMO

(30) Prioridade Unionista: 19/12/2006 US 11/641,317

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

(72) Inventor(es): Edward T. Shawl, Mark P. Kaminsky, Steven
M. Augustine

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2007024269 de
20/11/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/088455de
24/07/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DIRETA E CATALISADOR EXTRUDADO PARA O MESMO"**.

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a um catalisador compreendendo um zeólito de metal de transição e um metal nobre. O catalisador é preparado através de um método de extrusão usando um polímero pente-ramificado como um auxiliar de extrusão. O catalisador é usado para produzir um epóxido a partir de uma olefina, hidrogênio e oxigênio.

10 **ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

 Epoxidação direta de olefinas superiores (contendo 3 ou mais átomos de carbono) tal como propileno com oxigênio e hidrogênio tem sido o foco de esforços recentes. Por exemplo, a reação pode ser realizada na presença de um catalisador compreendendo ouro e um apoio contendo titânio
15 (vide, por exemplo, Patentes U.S. Nos. 5.623.090, 6.362.349 e 6.646.142) ou um catalisador contendo paládio e um zeólito de titânio (vide, por exemplo, JP 4-352771).

 Sistemas de catalisador mistos para epoxidação de olefina com hidrogênio e oxigênio também foram descritos. Por exemplo, o Exemplo 13
20 da JP 4-352771 descreve o uso de uma mistura de titanossilicato e Pd-sobre-carbono para epoxidação de propileno. A Patente U.S. No. 6.008.388 descreve um catalisador compreendendo um metal nobre e um zeólito de titânio ou vanádio, mas ensina ainda que o Pd pode ser incorporado a um apoio antes da mistura com o zeólito. Os apoios de catalisador descritos in-
25 cluem sílica, alumina e carbono ativado. A Patente U.S. No. 6.498.259 revela a epoxidação de uma olefina com hidrogênio e oxigênio em um solvente contendo um tampão na presença de uma mistura de catalisador contendo um catalisador de zeólito de titânio e um metal nobre.

 A epoxidação direta pode ser realizada em um leito fluido ou fixo
30 (vide, por exemplo, Patente U.S. No. 6.498.259). Em um processo de pasta fluida, a corrente de produto líquido precisa ser separada das partículas do catalisador sólidas. Separação é frequentemente preocupante. Em contras-

te, a corrente de produto é facilmente separada do catalisador em um processo de leito fixo. No entanto, um processo de leito fixo requer que o catalisador tenha resistência mecânica suficiente contra esmagamento.

Extrudados, que são geralmente usados como catalisadores em reações de leito fixo, são frequentemente preparados na presença de auxiliares de extrusão para facilitar extrusões e melhorar suas propriedades mecânicas e físicas (vide, por exemplo, Patentes U.S. Nos. 4.039.474, 4.888.319 e 6.706.658).

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção é um catalisador compreendendo um zeólito de metal de transição e um metal nobre, em que o catalisador é preparado através de um método de extrusão usando um polímero pente-ramificado como um auxiliar de extrusão. O catalisador é usado para produzir um epóxido a partir de uma olefina, hidrogênio e oxigênio. O polímero pente-ramificado melhora as propriedades mecânicas do extrudado. A invenção inclui métodos para fabricação do catalisador e um processo de epoxidação que usa o catalisador.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Em um aspecto, a invenção é um catalisador compreendendo um zeólito de metal de transição e um metal nobre, em que o catalisador é preparado através de um método de extrusão usando um polímero pente-ramificado como um auxiliar de extrusão.

Zeólitos são sólidos cristalinos microporosos com estruturas bem definidas. Em geral eles contêm um ou mais de Si, Ge, Al, B, P, ou similar, em adição a oxigênio. Muitos zeólitos acontecem naturalmente como minerais e são extensivamente extraídos em muitas partes do mundo. Outros são sintéticos e são feitos comercialmente para usos específicos. Os zeólitos têm a habilidade em agir como catalisador para reações químicas que acontecem principalmente dentro das cavidades internas dos zeólitos. Zeólitos de metal de transição são zeólitos compreendendo metais de transição em sua estrutura principal. Um metal de transição é um elemento dos Grupos 3-12. A primeira fileira deles são de Sc a Zn. Metais de transição preferidos são Ti,

V, Mn, Fe, Co, Cr, Zr, Nb, Mo e W. Os preferidos são Ti, V, Mo e W. Mais preferido é Ti.

Zeólitos de titânio preferidos são silicatos de titânio (titanossilicatos). De preferência, eles não contêm nenhum outro elemento que não titânio, silício e oxigênio na estrutura principal do látice (vide R. Szostak, "Non-aluminosilicate Molecular Sieves" em *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification* (1989) Van Nostrand Reinhold, pp. 205-82). Pequenas quantidades de impurezas, por exemplo, boro, ferro, alumínio, sódio, fósforo, cobre, e similar, e misturas dos mesmos, podem estar presentes no látice. A quantidade de impurezas é de preferência menos do que 0,5% em peso, com mais preferência menos do que 0,1% em peso. Silicatos de titânio preferidos vão geralmente ter uma composição correspondendo à fórmula empírica que segue: $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$, em que x está entre 0,0001 e 0,5000. Com mais preferência, o valor de x é de a partir de 0,01 a 0,125. A razão molar de Si:Ti na estrutura principal do látice do zeólito é vantajosamente de a partir de 9,5:1 a 99:1, com mais preferência de a partir de 9,5:1 a 60:1. Zeólitos de titânio particularmente preferidos são silicalitos de titânio (vide *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 39(3) (1997) 209). Exemplos desses incluem TS-1 (silicalito de titânio-1, um silicalito de titânio tendo uma topologia MFI análoga àquela do aluminossilicato ZSM-5), TS-2 (tendo uma topologia MEL análoga àquela do aluminossilicato ZSM-11) e TS-3 (conforme descrito na Patente Belga No. 1.001.038). Zeólitos de titânio tendo estruturas principais isomorfas para zeólito beta, mordenita e ZSM-12 são também adequados para uso. O mais preferido é TS-1.

Um zeólito de metal de transição é geralmente preparado na presença de um agente de moldagem orgânico (vide, por exemplo, Patente U.S. No. 6.849.570). Agentes de moldagem adequados incluem alquil aminas, compostos amônio quaternários e similar. Quando um zeólito é cristalizado, ele geralmente contém um agente de moldagem orgânico dentro de seus poros. Zeólitos contendo agentes de moldagem podem ser diretamente usados para formar extrudados sem serem calcinados. Alternativamente, um

zeólito calcinado, que geralmente contém <0,5% em peso de C, de preferência <0,1% em peso de C, é usado.

O catalisador compreende um metal nobre. Metais nobres adequados incluem, por exemplo, ouro, prata, platina, paládio, irídio, rutênio, 5 rênio, ródio, ósmio e misturas dos mesmos. Qualquer um dos metais nobres pode ser usado, ou sozinho ou em combinação. Metais nobres particularmente desejáveis incluem paládio, ouro ou misturas dos mesmos.

Não há quaisquer restrições particulares com relação à escolha do composto ou complexo do metal nobre usado como a fonte do metal no- 10 bre. Compostos adequados incluem complexos de nitratos, sulfatos, haletos (por exemplo, cloretos, brometos), carboxilatos (por exemplo, acetato) e amina ou fosfino de metais nobres (por exemplo, brometo de tetraamina de paládio(II), tetracis(trifenilfosfino)paládio).

Similarmente, o estado de oxidação do metal nobre não é crítico. 15 Paládio, por exemplo, pode estar em um estado de oxidação em qualquer ponto de a partir de 0 a +4 ou qualquer combinação de tais estados de oxidação. Para atingir o estado de oxidação ou combinação de estados de oxidação desejado, o composto de metal nobre após ser introduzido no catalisador pode ser completamente ou parcialmente pré-reduzido.

20 A razão em peso do zeólito de metal de transição para metal nobre não é particularmente crítica. No entanto, uma razão de zeólito de metal de transição para metal nobre de 10:1 a 2000:1 (gramas de zeólito de metal de transição por grama de metal nobre) é preferida.

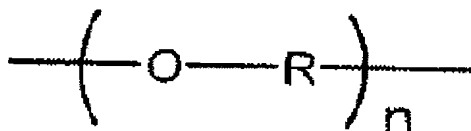
O catalisador é preparado através de um método de extrusão 25 usando um polímero pente-ramificado como um auxiliar de extrusão. Extrusão é um processo de fabricação em que um material é empurrado através de um molde ou um orifício para criar objetos longos de uma seção transversal fixa, que são chamados extrudados. Extrusão é geralmente usada na formação de adsorventes e catalisadores. Qualquer extrusor convencional 30 pode ser usado. O extrudado geralmente tem um diâmetro de 0,5 a 10 mm, em particular de a partir de 1 a 5 mm. Um extrusor tipo parafuso adequado é

descrito em "Particle size enlargement", Handbook of Powder Technology, vol. 1 (1980), pp. 112-22.

- Um auxiliar de extrusão ajuda na mistura, trituração e extrusão e pode melhorar as propriedades físicas do extrudado tal como resistência mecânica, área de superfície, tamanho de poro e volume de poro. Por exemplo, um auxiliar de extrusão pode promover a formação de ponte de partículas primárias (zeólito de metal de transição e óxidos orgânicos se usados) durante as etapas de amassamento, extrusão e secagem e/ou assegurar a estabilidade mecânica de um extrudado durante extrusão e calcinação.
- Um auxiliar de extrusão pode também ajudar a dispersar o solvente, se usado, mais uniformemente em uma pasta, conforme mostrado comparando os Exemplos 6 e 7.

- O polímero pente-ramificado compreende uma estrutura principal de polímero, uma cadeia lateral carboxílica e uma cadeia lateral de poliéter.
- A cadeia lateral carboxílica pode compreender um ácido carboxílico, um sal de carboxilato ou misturas de ambos. A cadeia lateral de ácido carboxílico é um grupo do ácido carboxílico (-COOH).

A cadeia lateral de poliéter é de preferência representada por



- em que n é de a partir de 3 a 500, com mais preferência de a partir de 10 a 250; e R é uma porção orgânica contendo um átomo de carbono ligado ao oxigênio através de uma ligação covalente simples. O poliéter pode conter duas ou mais unidades de repetição diferentes contendo porções R diferentes. R pode ser um grupo aromático ou um grupo alifático. Grupos alifáticos saturados são preferidos. Particularmente preferidos são grupos alquileno tal como etileno, propileno, 1,4-butileno, isopropileno ou isobutileno; mais preferidos são etileno e propileno. Os poliéteres preferidos são então polioxialquileno, por exemplo, copolímeros de polioxietileno, polioxipropileno e oxipropileno/oxietileno.

A cadeia lateral do poliéter pode ser ligada à estrutura principal do polímero pente-ramificado através de qualquer ligação química adequada. A ligação pode ser uma funcionalidade éster, amida, imida, éter, amina ou tioéter ou uma ligação carbono-carbono. De preferência, as cadeias laterais de poliéter são ligadas à estrutura principal do polímero através de uma funcionalidade éter, amida ou imida, ou como no polímero pente-ramificado preparado através de polimerização de ácido acrílico e um macrômero de poliéter acrilato (vide abaixo, vide também Patente U.S. No. 6.034.208) e no polímero preparado através de enxerto de uma poliéter amina em um ácido poli(acrílico) (vide, por exemplo, Patente U.S. No. 5.393.343).

A razão molar de cadeias laterais carboxílicas para cadeias laterais de poliéter no polímero pente-ramificado não é crítica. Tipicamente, a razão molar está na faixa de 1:1 a 200:1. De preferência, a razão está na faixa de 2:1 a 50:1.

Polímeros pente-ramificados preferidos compreendem unidades recorrentes de um monômero carboxílico etilênico e um macromonômero de poliéter. Um monômero carboxílico etilênico compreende uma ligação dupla carbono-carbono e um grupo carboxílico tal como ácido carboxílico, um sal de carboxilato ou um anidrido carboxílico. Monômeros carboxílicos etilênicos adequados contêm de a partir de 3 a 10 átomos de carbono. Exemplos incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido vinilacético, ácido 4-pentenóico, ácido maléico, anidrido maléico, ácido itacônico, ácido mesacônico, ácido fumárico, ácido citracônico e misturas dos mesmos. De preferência, o monômero carboxílico etilênico é um acrílico, por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, anidrido maléico, ácido fumárico e misturas dos mesmos. Com mais preferência, ele é ácido acrílico, ácido metacrílico ou uma mistura de ambos.

Macromonômeros de poliéter adequados têm uma cadeia de poliéter e uma ligação dupla carbono-carbono, que pode estar ou no final da ou dentro da cadeia de poliéter. Exemplos incluem monoacrilatos de poliéter, monometacrilatos de poliéter, polieter monoalil éteres, monomaleatos de poliéter e monofumaratos de poliéter. A porção poliéter do macromonômero

pode ser um polímero de óxido de alquilenos tendo um peso molecular médio numérico (M_n) dentro da faixa de cerca de 500 a cerca de 10.000. Óxidos de alquilenos adequados incluem óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de 1,2-butileno, e similar, e misturas dos mesmos. Os macromônômeros de poliéter têm de preferência de a partir de 0 a 5 grupos hidróxi. O macromônômero de poliéter pode ser um polímero linear ou ramificado, um homopolímero ou um copolímero e um copolímero aleatório ou em bloco.

Exemplos de macromônômeros de poliéter são acrilatos ou metacrilatos de poli(propileno glicol), acrilatos ou metacrilatos de poli(etileno glicol), acrilatos ou metacrilatos de poli(1,4-butileno glicol), acrilatos ou metacrilatos de poli(etileno glicol) metil éter, acrilatos ou metacrilatos de um copolímero em bloco ou aleatório de oxietileno e oxipropileno, poli(propileno glicol) alil éteres, poli(etileno glicol) alil éteres, poli(propileno glicol) monomaleatos e similar, e misturas dos mesmos. Macromônômeros de poliéter preferidos são acrilatos ou metacrilatos de poli(propileno glicol), acrilatos ou metacrilatos de poli(etileno glicol) e acrilatos ou metacrilatos de copolímero de oxietileno e oxipropileno. Mais preferidos são acrilatos ou metacrilatos de um copolímero de oxietileno/oxipropileno.

O macromônômero de poliéter pode ser preparado através da oxialquilação de um substrato olefínico contendo um grupo ácido hidróxi ou carboxílico com um ou mais óxidos de alquilenos na presença de um catalisador conforme descrito na Patente U.S. No. 6.034.208. Em outro exemplo, poli(1,4-butileno glicol)alil éter é preparado através de polimerização de tetraidrofurano na presença de álcool de alila e um catalisador de base tal como hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio. Um catalisador de base sólido pode ser também usado (vide, por exemplo, Patentes U.S. Nos. 6.680.406, 6.455.711 e 7.074.944).

A razão de monômero carboxílico etilênico para macromônômero de poliéter está geralmente dentro da faixa de 1:99 a 99:1 em peso. A faixa preferida é de a partir de 5:95 a 75:25.

Muitos métodos podem ser usados para preparar o polímero pente-ramificado. Um método envolve copolimerização de um monômero carbo-

xílico etilênico e um macromonômero de poliéter (vide Patentes U.S. Nos. 6.034.208 e 6.815.513). De preferência, o monômero é acrílico. Preferivelmente, o monômero é ácido acrílico, ácido metacrílico ou uma mistura de ambos.

5 Quando um polímero pente-ramificado é preparado através de copolimerização de um monômero carboxílico etilênico e um macromonômero de poliéter, outros comonômeros podem ser copolimerizados. Os comonômeros incluem olefinas, aromáticos de vinila, haletos de vinila, éteres de vinila, ésteres de vinila, pirrolidonas, dienos conjugados, ácidos sulfônicos
10 insaturados, ácidos fosfônicos insaturados, e similar, e misturas dos mesmos. A quantidade de comonômero usada é geralmente <50% em peso, de preferência <20% em peso da quantidade total de monômeros. Métodos para preparação de polímeros pente-ramificados são descritos nas Patentes U.S. Nos. 6.214.958 e 6.815.513.

15 Outro método adequado para preparação do polímero pente-ramificado é reagir um polímero carboxílico com uma poliéter amina. Um polímero carboxílico é um polímero que compreende cadeias laterais carboxílicas, incluindo ácidos carboxílicos, sais de carboxilato e anidridos carboxílicos. Exemplos de polímeros carboxílicos são homo ou copolímeros de monômeros carboxílicos etilênicos, por exemplo, monoésteres do ácido acrílico, metacrílico, maléico, fumárico, citracônico, itacônico ou monoésteres do ácido dicarboxílico. Homo ou copolímeros de ácido acrílico ou ácido metacrílico são preferidos. O polímero carboxílico pode conter unidades derivadas de
20 outros monômeros etilênicos, tal como estireno, alfa-metilestireno, estireno sulfonado, ácido maléico, acrilonitrila, butadieno e similar. Tais outras unidades derivadas de monômero etilênico, quando presentes, pode ser de até 20% em peso, de preferência, até 10% em peso do polímero total. Poliéter aminas são usadas para enxertar o polímero carboxílico para formar o polímero pente-ramificado desejado.

30 Uma poliéter amina compreende um grupo amino dentro da estrutura principal do polímero ou como um grupo de extremidade. Os métodos de fabricação de polímeros pente-ramificados através de enxerto de uma

poliéter amina em um polímero carboxílico são descritos nas Patentes U.S. N^{os}. 5.393.343 e 6.139.623.

5 A quantidade do polímero pente-ramificado contida no extrudado pode geralmente ser de a partir de 0,1% em peso a 30% em peso, de preferência de a partir de 1% em peso a 20% em peso.

Em adição ao polímero pente-ramificado, outros auxiliares de extrusão podem ser usados. Exemplos de auxiliares de extrusão conhecidos incluem alquil aminas, ácidos carboxílicos, compostos alquil amônio, amino álcoois, celulose, éteres de celulose, amido, poliacrilatos, polimetacrilatos, 10 poli(vinil álcool)is, poli(vinil pirrolidona)s, poli(aminoácido)s, poliéteres de poli(tetraidrofurano)s e carboxilatos de metal. Auxiliares de extrusão são geralmente removidos durante calcinação. Quando um carboxilato de metal é usado como um auxiliar de extrusão, o metal (por exemplo, seu óxido) pode ser incorporado ao extrudado.

15 O catalisador pode compreender ainda um óxido inorgânico. O óxido inorgânico pode ajudar a melhorar a resistência mecânica ou as propriedades físicas do extrudado (por exemplo, resistência à moagem, área de superfície, tamanho do poro, volume do poro). Algumas vezes o óxido inorgânico pode modificar as propriedades químicas (por exemplo, acidez, basicidade) do zeólito e suas atividades catalíticas. 20 Óxidos inorgânicos adequados incluem óxidos de metal, óxidos de não-metal, óxidos mistos, argilas e similar. Exemplos de óxidos inorgânicos incluem sílicas, aluminas, titânias, zircônias, magnésias, sílica-aluminas, sílica-titânias, montmorilonitas, caulins, bentonitas, haloisitas, dickitas, nacritas e anauxitas, e similar, e misturas dos mesmos. 25 Exemplos de argilas podem ser encontrados no "Capítulo 2. Clay as Potential Catalyst Material", Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions (1992) Kodansha Ltd., Tóquio. Óxidos inorgânicos preferidos são sílicas, aluminas, titânias, zircônias, magnésias, sílica-aluminas, sílica-titânias, caulins e misturas dos mesmos. Mais preferido são sílicas, 30 aluminas, titânias e misturas dos mesmos.

A razão em peso do zeólito do metal de transição para o óxido inorgânico pode ser tipicamente de a partir de 100:1 a 1:100, de preferência de a partir de 10:1 a 1:10.

5 Em outro aspecto, a invenção é um método de preparação de catalisador compreendendo um processo de extrusão usando um polímero pente-ramificado como um auxiliar de extrusão. Dependendo da maneira na qual o metal nobre é introduzido nos extrudados, vários métodos podem ser usados.

10 Em uma abordagem, o método compreende (a) extrusão de uma mistura compreendendo um zeólito de metal de transição, um metal nobre e um polímero pente-ramificado para produzir um extrudado contendo polímero; e (b) calcinação do extrudado contendo polímero em uma atmosfera contendo oxigênio. Uma fonte de metal nobre (por exemplo, um composto de metal nobre) pode ser diretamente adicionada na mistura. Alternativamente,
15 o metal nobre pode ser apoiado sobre o zeólito do metal de transição através de técnicas padrão incluindo impregnação, troca de íon, adsorção, precipitação e similar.

Um segundo método de preparação de catalisador compreende (a) extrusão de uma mistura compreendendo um zeólito de metal de transi-
20 ção, um metal nobre, um óxido inorgânico e um polímero pente-ramificado para produzir um extrudado contendo polímero, em que o metal nobre é apoiado no óxido inorgânico; e (b) calcinação do extrudado contendo polímero em uma atmosfera contendo oxigênio. O metal nobre pode ser apoiado sobre o óxido inorgânico através de técnicas padrão. Óxidos inorgânicos adequados e preferidos são descritos na seção anterior.
25

Um terceiro método compreende (a) extrusão de uma mistura compreendendo um zeólito de metal de transição e um polímero pente-ramificado para produzir um extrudado contendo polímero; (b) apoio do metal nobre sobre o extrudado contendo polímero para formar um extrudado
30 impregnado; e (c) calcinação do extrudado impregnado em uma atmosfera contendo oxigênio. O metal nobre pode ser apoiado no extrudado contendo

polímero através de técnicas padrão. De preferência, o extrudado contendo polímero é seco antes de apoio do metal nobre.

Um quarto método compreende (a) extrusão de uma mistura compreendendo um zeólito de metal de transição e um polímero pente-ramificado para produzir um extrudado contendo polímero; (b) calcinação do extrudado contendo polímero em uma atmosfera contendo oxigênio para produzir um extrudado calcinado; e (c) apoio do metal nobre no extrudado calcinado. O metal nobre pode ser apoiado no extrudado calcinado através de impregnação, adsorção, troca de íon e similar.

Os métodos acima ilustram que o metal nobre pode ser introduzido de muitas maneiras.

A mistura pode conter um óxido inorgânico. Óxidos inorgânicos adequados e preferidos são descritos na seção anterior. Ainda, precursores de óxidos inorgânicos podem ser também usados. Por exemplo, sílica pode ser introduzida na mistura contendo polímero como uma sílica sol (Healy, T. W., "Stability of Aqueous Sílica Soils", no The Colloid Chemistry of Silica (1994) American Chemical Society) ou na forma de tetraalcoxissilanos (um precursor de óxido inorgânico). Similarmente, outros precursores de óxido inorgânico tal como éster ortossilícicos, alcoxissilanos, alcoxitanatos, alcoxialuminatos, alcoxizirconatos podem ser também usados. Exemplos específicos são tetrametoxissilano, tetraetoxissilano, tetrapropoxissilano e tetrabutoxissilano, e compostos tetraalcoxititânio, tetraalcoxizircônio e trialquilalumínio análogos. Precursores são convertidos nos óxidos inorgânicos correspondentes durante mistura, extrusão ou calcinação.

Em adição ao polímero pente-ramificado, a mistura pode conter outro auxiliar de extrusão. Auxiliares de extrusão adequados e preferidos são descritos na seção anterior.

Em geral a mistura é transformada em uma massa firme antes da extrusão. Muitos métodos adequados podem ser usados para moer ou amassar a mistura. A operação é geralmente realizada em temperaturas na faixa de a partir de 10 a 150°C, de preferência em temperatura ambiente. A

trituração ou amassamento pode ser realizado sob qualquer pressão, de preferência a 0,1-10 atm. Tipicamente, ela dura 2 minutos a 10 horas.

Se necessário, o solvente pode ser adicionado à mistura. Solventes adequados incluem água, álcoois, éteres, ésteres, amida, solventes aromáticos, solventes halogenados, e similar, e misturas dos mesmos. Solventes preferidos são água, álcoois e misturas dos mesmos. Água é o mais preferido. A maneira na qual o solvente é introduzido não é crítica. Por exemplo, um solvente pode ser adicionado à mistura diretamente ou introduzido com outros componentes.

O extrudado contendo polímero é opcionalmente seco. A secagem remove pelo menos uma porção de solventes (por exemplo, água, álcoois) do extrudado. O extrudado pode ser seco em a partir de 10 a 200°C em pressão atmosférica ou sob vácuo. A secagem pode acontecer em ar, uma atmosfera inerte ou uma mistura de ambos.

O extrudado contendo polímero ou o extrudado impregnado é calcinado para produzir um extrudado calcinado. A calcinação é realizada em uma atmosfera contendo oxigênio para queimar os materiais orgânicos (por exemplo, solventes residuais, auxiliares de extrusão, agentes de moldagem) contidos no extrudado. A calcinação pode ser realizada a 400 a 1000°C, com mais preferência de a partir de 450 a 700°C. Algumas vezes, é benéfico inicialmente calcinar o extrudado em uma atmosfera inerte para decompor termicamente os compostos orgânicos, e então queimar os materiais orgânicos em uma atmosfera contendo oxigênio. Em geral, o extrudado após a calcinação contém <0,5% em peso de carbono. De preferência, ele contém <0,1% em peso de carbono.

A invenção inclui também um processo de epoxidação compreendendo reação de uma olefina, hidrogênio ou oxigênio na presença de um catalisador da invenção.

Uma olefina é usada no processo de epoxidação. Olefinas adequadas incluem qualquer olefina tendo pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono, e geralmente de a partir de 2 a 60 átomos de carbono. De preferência, a olefina é um alceno acíclico de a partir de 2 a 30 átomos de

carbono; o processo é particularmente adequado para epoxidação de C₂-C₆ olefinas. Mais de uma ligação dupla pode estar presente na molécula de olefina, como em um dieno ou trieno. A olefina pode ser um hidrocarbono ou pode conter grupos funcionais tal como grupos halogênio, carboxila, hidroxila, éter, carbonila, ciano ou nitro ou similar. Em um processo particularmente preferido, a olefina é propileno e o epóxido é óxido de propileno.

Oxigênio e hidrogênio são requeridos. Embora quaisquer fontes de oxigênio e hidrogênio sejam adequadas, oxigênio molecular e hidrogênio molecular são preferidos. A razão molar de hidrogênio para oxigênio pode geralmente ser variada na faixa de H₂:O₂ = 1:100 a 5:1 e é especialmente favorável a 1:5 a 2:1. A razão molar de oxigênio para olefina é geralmente 1:1 a 1:20 e de preferência 1:15 a 1:10. Razões molares relativamente altas de oxigênio para olefina (por exemplo, 1:1 a 1:3) podem ser vantajosas para certas olefinas.

Em adição à olefina, oxigênio e hidrogênio, um gás inerte é de preferência usado no processo de epoxidação. Qualquer gás inerte desejado pode ser usado. Gases inertes adequados incluem nitrogênio, hélio, argônio e dióxido de carbono. Hidrocarbonos saturados com 1-8, especialmente 1-6 e de preferência 1-4, átomos de carbono, por exemplo, metano, etano, propano e n-butano, são também adequados. Nitrogênio e hidrocarbonos C₁-C₄ saturados são gases inertes preferidos. Misturas de gases inertes podem ser também usadas. A razão molar de olefina para gás está geralmente na faixa de 100:1 a 1:10 e especialmente 20:1 a 1:10.

O processo de epoxidação é realizado em um leito fluido ou fixo. O processo de leito fixo é preferido. A mistura de reação pode ser um gás, líquido ou uma mistura gás/líquido. A epoxidação é realizada em uma temperatura eficaz para atingir a epoxidação de olefina desejada, de preferência em temperaturas na faixa de 0-200°C, com mais preferência 20-150°C. É vantajoso trabalhar em uma pressão de 10,0 KPa a 20 MPa (1-200 bars).

Um solvente de reação é de preferência usado na epoxidação. Solventes de reação adequados são líquidos sob as condições de reação. Eles incluem, por exemplo, hidrocarbonos contendo oxigênio tal como álco-

ois, solventes aromáticos e alifáticos tal como tolueno e hexano, solventes aromáticos e alifáticos clorados tal como clorobenzeno e cloreto de metileno, nitrilas tal como acetonitrila, dióxido de carbono e água. Solventes oxigenados adequados incluem álcoois, éteres, ésteres, cetonas, dióxido de carbono, água, e similar, e misturas dos mesmos. Solventes oxigenados preferidos incluem água e álcoois C₁-C₄ alifáticos inferiores tal como metanol, etanol, isopropanol, terc-butanol e misturas dos mesmos. Álcoois fluorados podem ser usados.

Onde um solvente de reação for usado, pode ser vantajoso usar um tampão. O tampão é empregado na reação para inibir a formação de glicóis ou glicol éteres durante a epoxidação, e ele pode melhorar a taxa e seletividades de reação. O tampão é tipicamente adicionado ao solvente para formar uma solução tampão ou o solvente e o tampão são adicionados separadamente. Tampões úteis incluem quaisquer sais adequados de oxiácidos, cuja natureza e proporções na mistura são tais de modo que o pH de quaisquer soluções de preferência varia de 3 a 12, com mais preferência de 4 a 10 e com mais preferência ainda de 5 a 9. Sais adequados de oxiácidos contêm um ânion e um cátion. O ânion pode incluir fosfato, carbonato, bicarbonato, sulfato, carboxilatos (por exemplo, acetato), borato, hidróxido, silicato, aluminossilicato ou similar. O cátion pode incluir íons de amônio, alquilamônio (por exemplo, tetraalquilamônios, piridínio), alquifosfônio, metal alcalino e metal alcalino-terroso ou similar. Exemplos incluem cátions de NH₄, NBU₄, NMe₄, Li, Na, K, Cs, Mg e Ca. O tampão preferido compreende um ânion selecionado do grupo consistindo em fosfato, carbonato, bicarbonato, sulfato, hidróxido e acetato; e um cátion selecionado do grupo consistindo em íons de amônio, alquilamônio, alquifosfônio, metal alcalino e metal alcalino-terroso. Tampões podem conter de preferência uma combinação de mais de um sal adequado. Tipicamente, a concentração do tampão no solvente é de a partir de 0,0001M a 1M, de preferência de a partir de 0,0005 M a 0,3 M. O tampão pode incluir hidróxido de amônio que pode ser formado através da adição de gás de amônia ao sistema de reação. Por exemplo, uma pessoa pode usar uma solução de pH = 12-14 de hidróxido de amônio para equili-

brar o pH do sistema de reação. Tampões mais preferidos incluem fosfatos de metal alcalino, fosfato de amônio e hidróxido de amônio.

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

EXEMPLO 1: POLÍMERO PENTE-RAMIFICADO A

A reação é realizada em um caldeira de reação de 1 L equipada com um agitador, um controlador de temperatura, um dispositivo de aquecimento, um dispositivo de purga de nitrogênio e uma saída de produto. O tubo de saída é ajustado de modo que o reator contém cerca de 320 mL do material. Há três bombas de adição de entrada, uma para a mistura de monômeros em água, uma para o iniciador e uma para o agente de transferência de cadeia. O tubo de saída do produto leva para o segundo reator que é equipado com um agitador, um controlador de temperatura, um dispositivo de aquecimento e um dispositivo de purga de nitrogênio. O segundo reator é dimensionado para coletar todo o produto produzido após a reação ter atingido estado fixo. O primeiro reator é carregado com 50 mL de água para cobrir o agitador e o reator é então purgado com nitrogênio por cerca de 20 minutos. Uma mistura de um metacrilato de um copolímero aleatório de oxietileno/oxipropileno tendo uma razão de oxietileno/oxipropileno de 70:30 em peso e um peso molecular médio numérico de cerca de 3.000 (900 g, 0,3 mol), ácido acrílico (136 g, 1,83 mol) e água (610 g) é carregada no tanque de alimentação de monômero. Um produto de uma reação de polimerização prévia (175 g) é carregado no reator. O reator é aquecido para 65°C sob uma purga de nitrogênio contínua. As bombas de alimentação são ligadas com uma taxa de alimentação de 150 g/h para a alimentação do monômero, 28,5 mL/h para a alimentação do iniciador e 30,5 mL/h para a alimentação do agente de transferência de cadeia. O efluente do reator é desviado até que a reação tenha atingido um estado fixo e então o produto é coletado no segundo reator por cerca de 1 hora. No final do período o segundo reator é aquecido por mais 3 horas para completar a reação. O produto é chamado Polímero A (PM 45.000).

Uma amostra de Polímero A é titulada com uma solução de hidróxido de amônio aquosa para obter uma amostra chamada Polímero A-1 com pH = 2,8. O polímero A-1 contém 43% em peso de sólido.

EXEMPLO 2. Pd/Au-SOBRE-TITÂNIA (CATALISADOR B)

5 Uma solução de Na_2PdCl_4 aquosa (19,74% em peso, 2,77 g) e solução aquosa de NaAuCl_2 (19,95% em peso, 2,51 g) e água DIUF (deionizada e ultrafiltrada, obtida da Fisher, 250 g) são carregadas em um frasco de fundo redondo de 500 mL. A mistura acima é posta em um *rotovap* e misturada a 30 rpm por 0,5 hora. A esta solução, pó de titânia (DT-51A, Millennium Chemicals,
10 100 g) é adicionado. O pH desta solução é 3,1. Água DIUF adicional (20 g) é usada para enxaguar titânia residual do funil para a solução.

A esta pasta fluida, NaHCO_3 (15,87 g) é lentamente adicionado enquanto ele é misturado para aumentar o pH para 7,1. CO_2 gasoso foi emitido da solução durante a adição. O frasco é então girado a 30 rpm e 40°C
15 por 24 horas sob uma purga de nitrogênio lenta. Filtragem acima da pasta fluida dá um pó cinza escuro. O pó é seco em um forno a 60°C por 21 horas sob uma purga de nitrogênio, então seco mais a 60°C por 6,5 horas sob vácuo. O pó seco é calcinado em um forno de mufla em ar usando o programa de temperatura: aumento de 5°C/min de 22°C para 110°C, manter em 110°C
20 por 2 horas, aumento de 2°C/min de 110°C para 400°C, manter em 400°C por 8 horas, esfriar para temperatura ambiente. O pó calcinado é posto em um filtro de pressão com papel filtro de 0,22 micron e lavado com água DIUF até que nenhum cloro seja detectado na solução de lavagem ($\text{Cl} < 1$ ppm). Cerca de 1.800 mL de água DIUF são usados. O pó de lavagem é seco e
25 calcinado em ar como segue: aumento de 5°C/min de 22°C para 110°C, manter em 110°C por 2 horas, aumento de 2°C/min de 110°C para 550°C, manter em 550°C por 8 horas, esfriar para temperatura ambiente.

O pó calcinado é posto em um tubo de quartzo vertical que é aquecido com um forno tubo elétrico e é tratado com um gás (5% em volume
30 de hidrogênio em nitrogênio) a 100°C por 8 horas. O pó reduzido passa de cinza escuro para preto. O material obtido é chamado Catalisador B. O catalisador B contém 0,99% em peso de Pd, 0,46% em peso de Au e 0,16% em

peso de Na. O nível de cloro é menos do que 10 ppm. A área de superfície BET de nitrogênio é 64 m²/g.

EXEMPLO 3. Pd-SOBRE-TITÂNIA (CATALISADOR C)

Uma solução de Na₂PdCl₄ aquosa (19,74% em peso, 2,78 g),
5 uma solução de NaAuCl₄ aquosa (19,95% em peso, 10,0 g) e água DIUF (deionizada e ultrafiltrada, obtida da Fisher, 250 g) são carregadas em um frasco de fundo redondo de 500 mL. A mistura acima é posta em um *rotovap* e misturada a 30 rpm por 0,5 hora. A esta solução, pó de titânia (DT-51D, Millenium Chemicals, 1,4 micron, 100 g) é adicionado. Mais água DIUF (20
10 g) é usada para enxaguar titânia do funil para a solução. A pasta fluida é misturada por 15 minutos a 40°C.

A esta pasta fluida, NaHCO₃ (15,1 g) é adicionado enquanto ela é misturada para aumentar o pH para 7,1. CO₂ gasoso é emitido da solução durante a adição. O frasco é então girado a 30 rpm e 40°C por 22 horas en-
15 quanto o frasco é descarregado para a atmosfera. Filtragem da pasta fluida acima, seguido por enxágue com água DIUF (100 g) dá um pó cinza escuro. O pó é seco em um forno a 60°C por 21 horas sob uma purga de nitrogênio, então seca mais a 60°C por 7,5 horas sob vácuo. O pó seco é calcinado em um forno de mufla em ar usando o programa de temperatura: aumento de
20 5°C/min de 22°C para 110°C, manter em 110°C por 2 horas, aumento de 2°C/min de 110°C para 400°C, manter em 400°C por 8 horas, esfriar para temperatura ambiente. O pó calcinado é posto em um filtro de pressão com papel filtro de 0,22 micron e lavado com água DIUF até que nenhum cloro seja detectado na solução de lavagem (Cl< 1 ppm). Cerca de 5,2 L de água
25 DIUF são usados. O pó de lavagem é seco e calcinado em ar como segue: aumento de 50°C/min de 22°C a 110°C, manter em 110°C por 2 horas, aumento de 2°C/min de 110°C a 550°C, manter em 550°C por 8 horas, esfriar para temperatura ambiente.

O pó calcinado é posto em um tubo de quartzo vertical que é a-
30 quecido com um forno tubo elétrico e é tratado com um gás (5% em volume de hidrogênio em nitrogênio) a 100°C por 8 horas. O pó reduzido passa de cinza escuro para preto. O material obtido é chamado Catalisador C. O catali-

sador C contém 0,48% em peso de Pd, 1,9% em peso de Au, <20 ppm de Cl e 0,24% em peso de Na. A área de superfície BET de nitrogênio é 40 m²/g.

EXEMPLO 4. EXTRUDADO CONTENDO TS-1 E Pd/Au-SOBRE-TITÂNIA (CATALISADOR D)

5 Silicalito-1 de titânio (TS-1) é preparado seguindo os procedimentos descritos nas Patentes U.S. Nos. 4.410.501 e 4.833.260 e calcinado em ar a 550°C.

TS-1 (61,1 g), Catalisador B preparado no Exemplo 2 (6,13 g), sal de carboximetilcelulose de sódio (alta viscosidade, Aldrich, 2,85 g) e óxido de poli(etileno) (Aldrich, 100.000 PM, 0,97 g) são misturados em um béquer plástico e transferidos para um moedor de bola seco limpo com contas de zircônia. O moedor de bola é vedado e rolado a 60 rpm por 1 hora. O pó é transferido para o Prep-Mixer-Muller Brabender equipado com lâminas Sigma que está girando a 30 rpm por 13 minutos a 23°C. Uma amostra de polí-
10 mero A-1 (17 g) é adicionada à mistura em um moedor enquanto a lâmina está girando a 30 rpm. Então sílica sol LUDOX AS-40 (Aldrich, 40% em peso de sílica, 39,52 g) é adicionada ao moedor. Após outros 5 minutos de moagem, água DIUF (16,5 g) é adicionada ao moedor. Ela é então misturada por mais 8 minutos a 30 rpm. A carga do motor é 3 A. A pasta resultante, que é
15 homogeneamente de cor cinza, é removida e posta em uma bolsa plástica. A pasta age em temperatura ambiente na bolsa por 3 dias.

A pasta envelhecida é extrudada usando um extrusor de passo, de parafuso, 3:1, de parafuso único, 1,91 cm (¾"), LD=10:1, Brabender, e-
20 quipado com um molde único de 1,59 mm (1/16"). A pasta é adicionada ao funil de alimentação e empurrada para o parafuso com uma vara Teflon. A extrusão é operada a 10 rpm a 23°C. A pressão no cabeçote do extrusor está em cerca de 446,06 KPa a 1,14 MPa (50-150 psig). Os extrudados são coletados em uma bandeja de vidro. Os extrudados cinzas são secos em temperatura ambiente em ar da noite para o dia, a 63°C por 4 horas sob vá-
25 cuo e calcinados em um forno de mufla em ar a 550°C por 8 horas (taxa de aumento da temperatura 2-5°C/min).

Os extrudados são reduzidos a 110°C sob um fluxo de gás (5% em volume de hidrogênio em nitrogênio) por 8 horas em um tubo de quartzo aquecido por um forno tubo elétrico vertical.

Os extrudados cinzas (Catalisador D) contêm 0,08% em peso de Pd, 0,03% em peso de Au, 0,22% em peso de Na, <100 ppm de Al, <0,1% em peso de C e <0,1% em peso de N. A área de superfície BET de nitrogênio é 320 m²/g. Sua resistência a esmagamento é 1,05 kg (2,31 lbs). A resistência a esmagamento é medida usando Chatillon-Antek DFS Digital Force Gauge, equipado com rolos planos em um estrado de teste MT usando uma média de 10 extrudados que varia no comprimento de 5 a 8 mm. O medidor DFS é ajustado no Modo "Break Detect" que armazena a força máxima (em lbs) exercida antes do extrudado quebrar. A força exercida para esmagamento de extrudado total é registrada conforme descrito em ASTM D 4179-01.

15 EXEMPLO 5. EXTRUDADO CONTENDO TS-1 E Pd/Au-SOBRE-TITÂNA (CATALISADOR E)

TS-1 (132,38 g), alumina Catapal 200 Bohemite (Sasol, 52,41 g), Catalisador C preparado no Exemplo 3 (17,34 g), fosfato de alumínio (Alfa, 96% de pureza, 5,65 g), sal de carboximetilcelulose de sódio (alta viscosidade, Aldrich, 7,61 g) e óxido de poli(etileno) (Aldrich, 100.000 PM, 2,54 g) são misturados em um béquero de plástico de 500 mL. A mistura é então vertida em um moedor Brabender equipado com lâminas Sigma com um pouco de óleo girando a 10 rpm e misturada por 5 minutos. Uma solução de ácido acético feita misturando água DIUF (51 g) e ácido acético glacial (13,8 g) é adicionada durante 5 minutos ao moedor contendo o pó misturado seco. Após ser misturada a 10 rpm por 5 minutos, uma amostra de Polímero A-1 (19,3 g) e água DIUF adicional (30 g) e ácido acético glacial (7,2 g) é adicionada. A mistura é moída por 15 minutos. A pasta é envelhecida em uma bolsa plástica por 24 horas em temperatura ambiente.

30 A pasta envelhecida é extrudada usando um extrusor *pitch* de parafuso 3:1, de parafuso único, 1,9 cm (¾"), LD=10:1, Brabender, equipado com um molde único de 1,59 mm (1/16"). A pasta é adicionada ao funil de

alimentação e empurrada para o parafuso com uma vara Teflon. Os extrudados são coletados em uma bandeja de vidro. Os extrudados são purgados com um fluxo de nitrogênio em um forno a 70°C por 60 horas. Os extrudados são secos em um forno de mufla em ar a 110°C por 4 horas, então calcina-
 5 dos a 550°C por 12 horas (taxa de aumento de temperatura 2°C/min). O extrudado (Catalisador E) tem uma resistência a esmagamento de cerca de 1,29 kg (2,85 libras).

EXEMPLO COMPARATIVO 6. TENTATIVA DE PREPARAR EXTRUDADO CONTENDO TS-1 E Pd/Au-SOBRE-TITÂNIA

10 Pó de alumina Catapal D Bohemite (Sasol, 42 g), ácido acético glacial (5,2 g) e água DIUF (80 g) são misturados por 5 minutos, um sol espesso cinza é formado. No sol, uma mistura de TS-1 (60 g) e Catalisador B (8,1 g) é adicionada. Uma pasta cinza espessa resultou que é transferida para o Prep-Mixer Muller com lâminas Sigma com óleo. Sal de Na-
 15 carboximetilcelulose de sódio (5 g) e PEO (100.000 PM, 1,05 g) são adicionados à mistura, ela é então misturada a 5 rpm por 4 minutos e a 10 rpm por 3 minutos. A pasta não é homogênea e gruda nas lâminas. A velocidade do moedor é então aumentada para 15 rpm após o que cerca de 5 mL de água DIUF e 2 mL de NH₄OH concentrado são adicionados à pasta. A velocidade
 20 do moedor é aumentada para 20 rpm por alguns minutos e então para 25 rpm. Após mais alguns minutos o moedor é parado. A pasta formada não é homogênea em teor de água e não é extrudável.

EXEMPLO 7. EXTRUDADO CONTENDO TS-1 E Pd/Au-SOBRE-TITÂNIA (CATALISADOR F)

25 Alumina Catapal D (16,8 g) e Catalisador B (3,3 g), TS-1 (24 g) são misturados em um béquer plástico. A mistura é misturada com a pasta do Exemplo 4 e transferida para Prep-Mixer Muller com lâminas Sigma com óleo que giravam a 10 rpm. Ao moedor, ácido acético glacial (2,3 g) e Polímero A-1 (10 g) são adicionados. A velocidade do moedor é aumentada para
 30 20-25 rpm. A pasta obtida é armazenada em uma bolsa plástica por 4 horas.

A pasta é prontamente extrudada em um extrusor Brabender com parafuso único 1,91 cm (3/4") (10:1) e molde de furo único de 1,59 mm

(1/16"). Os extrudados são secos em ar da noite para o dia, então a 60°C em um forno a vácuo por 24 horas. Ele é então calcinado em ar com o programa de temperatura: 20 a 100°C a 5°C/min, mantido por 2 horas, 110°C a 550°C a 2°C/min, mantido por 8 horas, esfriar. Os extrudados são reduzidos a 110°C sob um fluxo de gás (5% em volume de hidrogênio em nitrogênio) por 6,5 horas em um tubo de quartzo aquecido por um forno tubo elétrico vertical. O Catalisador F é obtido. Sua resistência a esmagamento é 4,54 kg (10 libras). A densidade comprimida é 0,68 g/mL e o atrito % em peso (medido com ASTM D4058-96, exceto com 50 g de extrudados) é 1,72%. A área de superfície BET de nitrogênio é 320 m²/g.

O exemplo mostra que usando o polímero pente-ramificado como auxiliar de extrusão, uma mistura de TS-1 e Pd-Au-sobre-titânia pode ser extrudada com sucesso usando um ligante de alumina.

EXEMPLO 8. EPOXIDAÇÃO DE PROPILENO COM CATALISADOR D

O catalisador D (preparado no Exemplo 4) é testado em um reator de cesta Robinson-Mahoney de leito fixo (disponível da Autoclave-Engineering) em um modo de fluxo de gás e fluxo líquido contínuo para epoxidação de propileno.

O catalisador D (1,59 mm (1/16") de diâmetro, 6,35 mm (1/4") de comprimento, 20 g) e extrudados de rutilo (diluyente inerte, área de superfície 2 m²/g, (1,59 mm (1/16") de diâmetro 6,35 mm (1/4") de comprimento) são misturados e carregados em uma cesta de malha de aço inoxidável (50 mL de volume). Extrudados de rutilo suficientes são usados para encher a cesta a fim de minimizar o movimento do leito quando da agitação. Um bastão do agitador trabalha no meio da cesta estacionária. O agitador tipicamente funciona a 500 a 1200 rpm para assegurar retromistura apropriada de gás e líquido com o catalisador. A cesta e o agitador são ligados ao cabeçote do reator que é então aparafusado ao corpo do reator que é pré-cheio com metanol/água DIUF (razão em peso de 80/20, 450 mL) contendo diidrogeno fosfato de amônio 0,008 molar. Uma alimentação de gás (4,5% em mol de oxigênio, 2,25% em mol de hidrogênio, 86,4% em mol de nitrogênio, 6,36% em mol de propileno, 0,45% em mol de metano) é então fluida através do

reator (taxa de fluxo 6670 mL por minuto). Controladores de fluxo de massa eletrônicos são usados para os gases e uma bomba tipo pistão de HPLC é usada para bombear a solução de solvente/tampão. Tubos de imersão direcionam o fluxo de alimentação de gás e líquido para abaixo da cesta do catalisador em que eles passam através de filtros de frita de metal para quebrar as bolhas de gás quando da entrada na solução de reação. A pressão do reator é 3,55 MPa (500 psig). O gás e líquido do produto do reator saem do reator através de filtros de metal sinterizado ligados a linhas de exaustão que então vão para um separador de gás/líquido. O gás é então direcionado para um cromatógrafo de gás em linha (GC) para análise e o líquido é também injetado em ambos GC em linha e fora de linha. Atrito desprezível do catalisador é observado durante teste de 263 horas. Os resultados são mostrados na Tabela 1. A produtividade do catalisador é definida como as gramas de óxido de propileno (PO) formado (incluindo PO que é subsequentemente reagido para formar derivados de PO) por grama de catalisador por hora. PO e equivalente de PO, POE (mol) = mols de PO + mols de unidades de PO nos derivados de PO. $PO/POE = (\text{mols de PO})/(\text{mols de POE}) \times 100$. Seletividade de propileno para POE = $(\text{mols de POE})/(\text{mols de propano formado} + \text{mols de POE}) \times 100$. Atrito ou moagem de catalisador mínimo aconteceu durante esta série.

EXEMPLO 9. EPOXIDAÇÃO DE PROPILENO COM CATALISADOR F

O procedimento do Exemplo 8 é repetido exceto que Catalisador F é usado ao invés do Catalisador D. Os resultados são mostrados na Tabela 1. Atrito desprezível do catalisador é observado durante teste de 235 horas.

Tabela 1. Epoxidação de Propileno

Exemplo	8	9
Catalisador	Catalisador D	Catalisador F
Produtividade do catalisador (%)	0,11	0,05
Seletividade de PO/POE (%)	80-88	73
Seletividade de propileno para POE (%)	80-90	77-84

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador compreendendo um zeólito de metal de transição e um metal nobre, em que o catalisador é preparado através de um método de extrusão usando um polímero pente-ramificado como um auxiliar de extrusão.

2. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, em que o zeólito do metal de transição é um zeólito de titânio.

3. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, em que o zeólito do metal de transição é TS-1.

4. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, em que o polímero pente-ramificado compreende unidades recorrentes de um monômero carboxílico etilênico e um macromonômero de poliéter.

5. Catalisador de acordo com a reivindicação 4, em que o monômero carboxílico etilênico é um monômero acrílico.

6. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, em que o metal nobre é selecionado do grupo consistindo em ouro, prata, platina, paládio, irídio, rutênio, ósmio e misturas dos mesmos.

7. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, compreendendo um óxido inorgânico.

8. Catalisador de acordo com a reivindicação 7, em que o óxido inorgânico é uma titânia.

9. Método para preparação do catalisador como definido na reivindicação 1, compreendendo

a. extrusão de uma mistura compreendendo um metal nobre, o zeólito de metal de transição e o polímero pente-ramificado para produzir um extrudado contendo polímero; e

b. calcinação do extrudado contendo polímero em uma atmosfera contendo oxigênio.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, em que a mistura compreende ainda um solvente.

11. Método de acordo com a reivindicação 9, em que o metal nobre é apoiado no zeólito do metal de transição.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, em que a mistura compreende ainda um solvente.

13. Método para preparação do catalisador de acordo com a reivindicação 7, compreendendo

5 a. extrusão de uma mistura compreendendo o zeólito de metal de transição, o metal nobre, o óxido inorgânico e o polímero pente-ramificado para produzir um extrudado contendo polímero, em que o metal nobre é apoiado no óxido inorgânico;

10 b. calcinação do extrudado contendo polímero em uma atmosfera contendo oxigênio.

14. Método de acordo com a reivindicação 13, em que a mistura compreende ainda um solvente.

15. Método para preparação do catalisador como definido na reivindicação 1, compreendendo

15 a. extrusão de uma mistura compreendendo o zeólito de metal de transição e o polímero pente-ramificado para produzir um extrudado contendo polímero;

b. calcinação do extrudado contendo polímero em uma atmosfera contendo oxigênio para produzir o extrudado calcinado; e

20 c. apoio do metal nobre no extrudado calcinado.

16. Método de acordo com a reivindicação 15, em que a mistura compreende ainda um solvente.

25 17. Processo de epoxidação compreendendo reação de uma olefina, hidrogênio e oxigênio na presença do catalisador como definido na reivindicação 1.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, em que a olefina é propileno.

19. Processo de acordo com a reivindicação 17, em que o catalisador está em um leito fixo.

30 20. Processo de acordo com a reivindicação 17, em que o zeólito do metal de transição é TS-1.

21. Processo de acordo com a reivindicação 17, em que o catalisador é preparado através de um método compreendendo

5 a. extrusão de uma mistura compreendendo o metal nobre, o zeólito do metal de transição e o polímero pente-ramificado para produzir um extrudado contendo polímero, em que o metal nobre é apoiado no zeólito do metal de transição; e

b. calcinação do extrudado contendo polímero em uma atmosfera contendo oxigênio.

10 22. Processo de acordo com a reivindicação 17, em que o catalisador é preparado através de um método compreendendo

a. extrusão de uma mistura compreendendo o zeólito do metal de transição, o metal nobre, o polímero pente-ramificado e um óxido inorgânico para produzir um extrudado contendo polímero, em que o metal nobre é apoiado no óxido inorgânico; e

15 b. calcinação do extrudado contendo polímero em uma atmosfera contendo oxigênio.

23. Processo de acordo com a reivindicação 17, em que o catalisador é preparado através de um método compreendendo

20 a. extrusão de uma mistura compreendendo o zeólito do metal de transição e o polímero pente-ramificado para produzir um extrudado contendo polímero;

b. calcinação do extrudado contendo polímero em uma atmosfera contendo oxigênio para produzir um extrudado calcinado; e

c. apoio do metal nobre no extrudado calcinado.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DIRETA E CATALISADOR EXTRUDADO PARA O MESMO".**

5 A presente invenção refere-se a um catalisador compreendendo um zeólito de metal de transição e um metal nobre é descrito. O catalisador é preparado através de um método de extrusão usando um polímero pente-ramificado como um auxiliar de extrusão. O catalisador é usado em uma reação para produzir epóxido a partir de uma olefina, hidrogênio e oxigênio. O polímero pente-ramificado melhora as propriedades mecânicas do extrudado.

10