

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

(21) **PI0620608-5 A2**

(22) Data de Depósito: 25/12/2006
(43) Data da Publicação: 16/11/2011
(RPI 2132)



(51) *Int.Cl.:*
C07D 301/10
B01J 23/44
B01J 35/10
C07D 303/04
C07B 61/00

(54) **Título:** PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE PROPILENO

(30) **Prioridade Unionista:** 26/12/2005 JP 2005-371742,
31/08/2006 JP 2006-235408

(73) **Titular(es):** Sumitomo Chemical Company Limited

(72) **Inventor(es):** Hiroaki Abekawa, Tomonori Kawabata

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

(86) **Pedido Internacional:** PCT JP2006325747 de 25/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/074760de
05/07/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE PROPILENO. A presente invenção refere-se a um processo para a produção mais eficiente de óxido de propileno, que compreende a reação de propileno, oxigênio e hidrogênio, em uma solução contendo água, um composto de nitrila e um sal de amônio, com catalisadores que compreendem um de metal nobre e um de silicato de titânio tendo poros não inferiores a um anel de oxigênio de 12 elementos. O processo para a produção de óxido de propileno é caracterizado por reação de propileno, oxigênio e hidrogênio em uma solução compreendendo água, um composto de nitrila e um sal de amônio, na presença de um catalisador de metal nobre e um catalisador de silicato de titânio tendo poros não inferiores a um anel de oxigênio de 12 elementos.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE PROPILENO**".

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se a um processo para produção de
5 óxido de propileno, a partir de propileno, oxigênio e hidrogênio.

ANTECEDENTES DA TÉCNICA

Em uma reação para produção de óxido de propileno, a partir de hidrogênio, oxigênio e propileno, por uso de paládio e TS-1 como catalisadores, relatou-se que a quantidade de óxido de propileno formada é maior e a
10 quantidade do subproduto de propano é reduzida, quando do uso de água e metanol como solventes e da adição de hidróxido de amônio (vide, por exemplo, o documento de patente 1). Além disso, um processo de uma reação para produção de óxido de propileno, a partir de hidrogênio, oxigênio e propileno, por uso de paládio e TS-1 como catalisadores, foi descrito, no
15 qual água e metanol são usados como solventes e um sal de bicarbonato de amônio é adicionado (documento de patente 2), ou fosfato de cério é adicionado a um solvente aquoso (documento de patente 3). No documento de patente 2 (parágrafo [0008]) e no documento de patente 3 (parágrafo [0009]), há descrições tais que silicalito de titânio, que é uma zeólita de titânio tendo poros relativamente pequenos, é preferível para a oxidação de
20 propileno, e que o uso de silicalito de titânio TS-1 é absolutamente vantajoso. No entanto, esses processos não são essencialmente satisfatórios do ponto de vista de eficiência de reação.

Além do mais, um processo para produção de óxido de propileno, a partir de hidrogênio, oxigênio e propileno, foi relatado, em que Pd e um catalisador de Ti-MWW, ou um catalisador contendo um silicato de titânio estratificado, que é um precursor de Ti-MWW, todos tendo poros de um anel de oxigênio de 12 elementos, são usados em um solvente de acetonitrila (vide, por exemplo, o documento diferente de patente 1). No entanto, a eficiência não é necessariamente satisfatória, em qualquer um dos casos.
30

Documento de patente 1: JP 2002-511455 A

Documento de patente 2: JP 2002-514364 A

Documento de patente 3: JP 2002-508362 A

Documento diferente de patente 1: Next Generation Chemical Process Technological Development in 2002; Non-Halogen Chemical Process Technological Development Achievement Report; 152 - 180 (2003)

5 DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Problema a ser resolvido pela invenção

A presente invenção proporciona um processo para a produção mais eficiente de óxido de propileno a partir de propileno, oxigênio e hidrogênio, na presença de catalisadores, que compreendem um catalisador de metal nobre e um silicato de titânio tendo poros não inferiores a um anel de oxigênio de 12 elementos.

Meios para solucionar o problema

Isto é, a presente invenção refere-se a um processo para a produção de óxido de propileno, que compreende a reação de propileno, oxigênio e hidrogênio em uma solução contendo água, um composto de nitrila e um sal de amônio, na presença de um catalisador de metal nobre e um catalisador de silicato de titânio tendo poros não inferiores a um anel de oxigênio de 12 elementos (a seguir, algumas vezes referido como o silicato de titânio da presente invenção).

20 Efeito da invenção

De acordo com a presente invenção, é possível produzir eficientemente óxido de propileno de propileno, oxigênio e hidrogênio.

Melhor modo para conduzir a invenção

Os exemplos típicos do catalisador de metal nobre a ser usado na presente invenção incluem paládio, platina, rutênio, ródio, irídio, ósmio, ouro, uma liga ou uma mistura deles, e similares. Os catalisadores de metais nobres preferidos incluem paládio, platina e ouro. Particularmente, um catalisador de metal nobre preferido é paládio.

Paládio também pode ser usado como mistura com platina, ouro, ródio, irídio, ósmio e similares. Entre esses, os metais preferidos para a mistura incluem platina.

Usualmente, catalisador de metal nobre suportado em um veículo

é usado. O catalisador de metal nobre pode ser suportado no silicato de titânio. Alternativamente, pode ser suportado em um veículo diferente de silicato de titânio, tal como um óxido, como sílica, alumina, titânia, zircônia, nióbia ou similares, ácido de nióbio, ácido de zircônio, ácido de tungstênio, ácido de titânio, carbono, ou uma mistura deles. Quando o catalisador de metal nobre é suportado em um veículo diferente de silicato de titânio, o veículo suportando o catalisador de metal nobre pode ser misturado com o silicato de titânio, de modo a usar-se a mistura como um catalisador. Entre os veículos diferentes de silicato de titânio da presente invenção, o preferido é carbono.

10 Como um processo para suportar o catalisador de metal nobre em um veículo, por exemplo, ilustra-se um processo no qual uma solução coloidal de metal nobre, obtida por dispersão das partículas de metal nobre usando um agente dispersante, tal como ácido cítrico, poli (álcool vinílico), polivinilpirrolidona, hexametáfosfato de sódio, ou similares, é suportada em um veículo por impregnação ou similares, seguida por calcinação sob uma atmosfera de gás inerte.

 Alternativamente, o catalisador de metal nobre pode ser preparado por suporte de um composto de metal nobre, como uma fonte de metal nobre, um sal de nitrato de um metal nobre, tal como nitrato de paládio, um sal de sulfato, tal como sulfato de paládio diidratado, um halogeneto de um metal nobre, tal como cloreto de paládio, um sal de ácido carboxílico de acetato de paládio, ou um complexo de amina, tal como de tetramina – cloreto de paládio diidratado ou similares em um veículo, por impregnação ou similares, seguida por redução com um agente redutor. Também, o catalisador de metal nobre pode ser preparado por obtenção de um hidróxido de um metal nobre, usando um álcali, tal como hidróxido de sódio, seguida por redução em uma fase líquida ou uma fase gasosa com um agente redutor.

 Os exemplos do agente redutor, a ser usado no caso de redução em uma fase líquida, incluem hidrogênio, hidrazina monoidratada, formaldeído, boridreto de sódio, e similares. Um álcali pode ser adicionado no caso do uso de hidrazina monoidratada ou formaldeído.

 Hidrogênio pode ser usado como um agente redutor para a re-

dução em fase gasosa. O catalisador de metal nobre pode ser preparado por calcinação e redução do veículo suportando a fonte de metal nobre, na presença de hidrogênio gasoso. A temperatura adequada para a redução é variada, dependendo da fonte de metal nobre a ser suportada, mas é usualmente de 0 a 500°C.

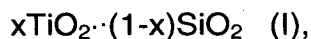
Por outro lado, o catalisador de metal nobre pode ser suportado em um veículo por impregnação ou similares usando um complexo de amina de um metal nobre, tal como cloreto de Pd e tetramina, seguida por redução, sob uma atmosfera de gás inerte, com um gás de amônio gerado durante a decomposição térmica. Embora a temperatura da redução seja variada, dependendo do complexo de amina – metal nobre, no caso do uso de cloreto de Pd e tetramina, a temperatura da redução é usualmente de 100 a 500°C, de preferência, de 200 a 350°C. Em qualquer um dos processos, se necessário, o catalisador assim obtido pode ser ativado por um tratamento térmico em um gás inerte, um gás de amônio, vácuo, hidrogênio ou ar.

O material suportando catalisador de metal nobre assim obtido contém, usualmente, o catalisador de metal nobre em uma proporção variando de 0,01 a 20% em peso, de preferência, de 0,1 a 5% em peso.

No presente relatório descritivo, os poros em um silicato de titânio tendo poros não inferiores a um anel de oxigênio de 12 elementos significa poros formados de uma ligação Si – O ou Ti – O, e não inclui poros entre as partículas, que são formados por partículas primárias.

O diâmetro dos poros de silicato de titânio é usualmente de 0,6 a 1,0 nm em um silicato de titânio cristalino e em um silicato de titânio estratificado, e, usualmente, de 2 a 10 nm em um silicato de titânio mesoporoso.

A composição do silicato de titânio é representada usualmente pela seguinte fórmula (I):



em que x é usualmente de 0,0001 a 0,5, de preferência, 0,01 a 0,2.

Usualmente, o Ti do silicato de titânio é localizado dentro do esqueleto de SiO_2 , e o silicato de titânio tem uma estrutura tal que uma parte é substituída por Ti. O Ti localizado dentro do esqueleto de SiO_2 é facilmente

confirmado por um espectro de absorção visível a UV, uma análise XAFS de borda K ou similares.

Em geral, o silicato de titânio é sintetizado por uso de um tensoativo, como um lubrificante ou um agente dirigido a estrutura, hidrólise de um composto de titânio e um composto de silício, e remoção do tensoativo por calcinação ou extração, se necessário, após cristalização ou aperfeiçoamento da regularidade dos poros por síntese hidrotérmica ou similar.

Como um processo de preparação geral para o silicato de titânio cristalino tendo a estrutura Ti-MWW, os processos descritos em Chemistry Letters, 774-775 (2000), JP 2003-327425 A, Chemical Communications, 1026-1027 (2002), e similares são conhecidos. Isto é, um gel é preparado por hidrólise de um composto de silício e um composto de titânio, na presença de um agente dirigido a estrutura. O gel assim obtido é submetido a um tratamento térmico, na presença de água por síntese hidrotérmica ou similares, para preparar um precursor de cristal estratificado. O precursor de cristal estratificado é cristalizado por calcinação, obtendo-se, desse modo, um silicato de titânio cristalino tendo uma estrutura MWW.

Os exemplos específicos do silicato de titânio, tendo poros não inferiores a um anel de oxigênio de 12 elementos, incluem silicato de titânios cristalinos, tais como Ti-Beta (por exemplo, Journal of Catalysis 199, 41-47 (2001)), Ti-ZSM-12 (por exemplo, Zeolites 15, 236-242 (1995)), TAPS0-5 (por exemplo, Zeolites 15, 228-235 (1995)), Ti-MOR (por exemplo, The Journal of Physical Chemistry B 102, 9297-9303 (1998)), Ti-ITQ-7 (por exemplo, Chemical Communications, 761-762 (2000)), Ti-UTD-1 (por exemplo, Zeolites 15, 519-525 (1995)) e Ti-MWW, um silicato de titânio estratificado, tal como um precursor de Ti-MWW, e silicato de titânios mesoporosos, tal como Ti-MCM-41 (por exemplo, Microporous Materials 10, 259-271 (1997)), Ti-MCM-48 (por exemplo, Chemical Communications 145-146 (1996)), Ti-SBA-15 (por exemplo, Chemistry of Materials 14, 1657-1664 (2002)), e similares. Um silicato de titânio preferido é Ti-MWW ou um precursor de Ti-MWW, e um silicato de titânio particularmente preferido é Ti-MWW.

O silicato de titânio, tendo poros não inferiores a um anel de oxi-

gênio de 12 elementos, inclui um silicato de titânio tendo poros não inferiores a um anel de oxigênio de 12 elementos obtido por reação de um agente de sililação, por exemplo, 1,1,1,3,3,3-hexametildissilazano ou similares com o silicato de titânio. Por meio de sililação, a atividade ou seletividade pode ser
 5 ainda aperfeiçoada, e o silicato de titânio sililado (por exemplo, Ti-MWW sili-
 lado), obtido por sililação, pode ser também usado preferivelmente.

O silicato de titânio pode ser também usado após ativação por um tratamento com uma solução de peróxido de hidrogênio, a uma concentração adequada. Usualmente, a concentração da solução de peróxido de
 10 hidrogênio é na faixa de 0,0001 a 50% em peso. Um solvente para a solução de peróxido de hidrogênio não é particularmente limitado, mas água ou um solvente usado na reação de síntese de óxido de propileno é preferido, uma vez que é conveniente do ponto de vista industrial.

A razão ponderal do catalisador de metal nobre para o silicato de
 15 titânio tendo poros não inferiores a um anel de oxigênio de 12 elementos (peso de catalisador de metal nobre/peso de silicato de titânio) é, de preferência, de 0,01 a 100% em peso, particularmente, 0,1 a 20% em peso.

Os exemplos do composto de nitrila incluem uma nitrila aromática ou uma nitrila alifática de cadeia linear ou cadeia ramificada e similares.
 20 Os exemplos do composto de nitrila incluem $C_2 - C_4$ alquilnitrila, tais como acetonitrila, propionitrila, isobutylonitrila, butylonitrila, etc., e benzonitrila, entre os quais acetonitrila é a preferida. Usualmente, a razão entre água e o composto de nitrila é de 90 : 10 a 0,01 : 99,99, de preferência, 50 : 50 a 0,1 : 99,9 em peso. Quando a razão de água é muito grande, o óxido de propileno
 25 tende a reagir com água para provocar deterioração por abertura de anel, resultando no abaixamento da atividade de formação de óxido de propileno. Ao contrário, quando a razão do composto de nitrila é muito grande, um custo relativo a recuperação de solvente é aumentado.

Como o sal de amônio, os compostos representados pela se-
 30 guinte fórmula (II):



na qual os R's são iguais ou diferentes e representam, independentemente,

hidrogênio, um grupo alquila ou um grupo arila, e X representa um ânion de um ácido, podem ser usados.

Os exemplos do grupo alquila incluem grupos C_{1-20} alquila, tais como um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, um grupo butila, um grupo pentila, um grupo hexila, um grupo heptila, um grupo octila, um grupo nonila, um grupo decila, um grupo undecila, um grupo dodecila, um grupo tridecila, um grupo tetradecila, um grupo pentadecila, um grupo hexadecila, um grupo heptadecila, um grupo octadecila, um grupo nonadecila, um grupo icosila e similares, e os exemplos do grupo arila incluem um grupo fenila, um grupo naftila, um grupo piridila e similares.

Os exemplos do íon ácido, representado por X, incluem íons de ácidos inorgânicos, tais como um íon de sulfato, um íon de bissulfato, um íon de carbonato, um íon de bicarbonato, um íon de fosfato, um íon de bifosfato, um íon de fosfato diácido, um íon de bипirofosfato, um íon de pirofosfato, um íon de halogênio, um íon de nitrato e similares, e íons de ácidos orgânicos (por exemplo, ácido carboxílico), tais como íon de acetato e similares.

Os exemplos do amônio da fórmula (II) incluem sais de amônio de ácidos inorgânicos, tais como sulfato de amônio, bissulfato de amônio, carbonato de amônio, bicarbonato de amônio, bifosfato de diamônio, dibifosfato de amônio, fosfato de amônio, bипirofosfato de amônio, pirofosfato de amônio, cloreto de amônio, nitrato de amônio e similares, e sais de amônio de ácidos orgânicos, tais como acetato de amônio e similares. Os sais de amônio preferidos incluem dibifosfato de amônio.

Os exemplos do cátion de amônio, que formam o sal de amônio de fórmula (II), incluem alquilamônios, alquilarilamônios e similares.

Os exemplos do alquilamônio incluem tetrametilamônio, tetraetilamônio, tetra-n-propilamônio, tetra-n-butilamônio, cetiltrimetilamônio e similares. Os exemplos do sal de alquilamônio incluem um sal de sulfato, um sal de bifosfato, um sal de carbonato, um sal de bicarbonato, um sal de bifosfato, um sal de fosfato diácido, um sal de fosfato, um sal de bипirofosfato, um sal de pirofosfato, e um halogeneto, tal como um cloreto, e um sal de acetato desses alquilamônios, e similares.

A proporção do sal de amônio, a ser adicionada, é usualmente de 0,001 a 100 kmol/kg, em relação a um peso de solvente unitário (peso total da água e do composto de nitrila). O efeito é dificilmente apresentado, quando o sal de amônio está a um teor muito baixo, enquanto que há risco
5 de aumento da possibilidade de entupimento, devido ao sal de amônio, quando o teor de sal de amônio é muito grande.

O sal de amônio de fórmula (II), a ser usado, pode ser aquele formado em um sistema reacional, por adição de hidróxido de amônio ou hidróxido de alquilamônio a um ácido, composto do ânion de um ácido re-
10 presentado por X e um próton, de preferência, um entre os ácidos úteis como um agente de tamponamento, tais como ácido fosfórico, bicarbonato, bifosfato, fosfato diácido, bipofofosfato, ou ácido pirofosfórico, a ser adicionado ao sistema reacional.

Quando um valor de pH da solução fica muito alto, algumas ve-
15 zes, a atividade de formação de óxido de propileno é diminuída. Por outro lado, quando o valor de pH é muito baixo, algumas vezes, a seletividade do óxido de propileno é diminuída, por causa da formação de propano, como um subproduto, ser acentuada ou a atividade de formação de óxido de propi-
leno ser diminuída. Além do mais, a seletividade de óxido de propileno tam-
20 bém é diminuída, a um valor de pH muito alto ou muito baixo, porque a deterioração da abertura de anel de óxido de propileno é provocada por um ácido ou um álcali. Portanto, a solução tendo um valor de pH de 3,0 a 6,6 pode ser preferivelmente usada. Particularmente, a solução tendo um valor de pH de 5,0 a 6,6 é usada.

25 No caso do ajuste do pH da solução ao valor de pH preferido, quando é difícil ajustar o valor de pH ao valor preferido, por adição apenas de um tipo do sal de amônio à solução, um ácido, uma base, um agente de tamponamento, e similares pode ser usado em combinação com o sal de amônio. Além disso, no caso da adição de um sal de amônio básico, tal co-
30 mo hidróxido de amônio, carbonato de amônio, bicarbonato de amônio ou bifosfato de diamônio, o valor de pH medido por um medidor de pH pode exceder 6,6. Nesse caso, o valor de pH da solução contendo água (um valor

de pH da solução medido por um medidor de pH) é ajustado à faixa preferível de pH de 3,0 a 6,6, ou à faixa particularmente preferível de pH de 5,0 a 6,6, por mais adição de um ácido, um agente de tamponamento ou similares.

No caso no qual um sal de amônio, tal como bissulfato de amônio, um valor de pH medido por um medidor de pH pode ser inferior a 5.0. Nesse caso, o valor de pH da solução medido pelo medidor de pH pode ser também ajustado à faixa particularmente preferida de 5,0 a 6,6, por mais adição de uma base, um agente de tamponamento ou similares.

Tipicamente, o processo produtivo da presente invenção é conduzido por alimentação da solução, contendo água, o composto de nitrila e o sal de amônio, na qual o valor de pH, medido por um medidor de pH, é ajustado à faixa preferível, a um reator.

Na reação da presente invenção, quando um valor de pH da solução é medido no sistema reacional, pode ser variado, dependendo das condições, porque a reação é algumas vezes conduzida sob pressão acima da atmosférica ou a uma alta temperatura. No entanto, o valor de pH obtido por medida do pH da solução, preparada para ser alimentada ao sistema reacional, com um medidor de pH a 20 a 25°C.

Um método para medir o valor de pH com um medidor de pH na presente invenção está usualmente de acordo com o método apresentado a seguir.

Para começar, um eletrodo comparativo do tipo luva de junção dupla é usado como um eletrodo comparativo. A seguir, uma solução de KCl de uma solução de coluna externa do eletrodo comparativo, na qual água é geralmente usada como um solvente, é alterada a um líquido de teste, da mesma maneira como descrito no método de medida de pH em um sistema de solvente orgânico, que é recomendado pela IUPAC [consultar Pure and Applied Chemistry 59, 1549 – 1560 (1987)]. Nesse momento, 0,05 mol/kg de bifosfato de potássio é preliminarmente adicionado, como um tampão, à solução de KCl do solvente usado para a medida, da mesma maneira que no método da IUPAC. Uma solução saturada é usualmente utilizada como a solução de KCl. Por medida do pH com o uso do eletrodo comparativo, o pH

da presente invenção pode ser medido com um medidor de pH. Uma vez que o valor de pH da presente invenção, medido com um medidor de pH, significa o valor de pH medido a 20 a 25°C, a medida é conduzida a uma temperatura de medida de 20 a 25°C.

5 O valor de pH medido com um medidor de pH é usualmente obtido de um valor gerado por medida de uma força eletromotiva de junção líquida, por uso de um eletrodo de referência e um eletrodo comparativo. No entanto, é algumas vezes necessário calibrar o valor de pH, devido a uma inclinação diferente de um valor lógico e geração de uma diferença potencial
10 assimétrica na prática. A calibração é geralmente conduzida em um solvente aquoso. No entanto, no caso no qual um solvente orgânico é misturado, é recomendável conduzir a calibração cada vez que a composição do solvente é alterada, para obter um valor de pH mais preciso. Não obstante, uma vez que conduzir uma calibração a cada vez que o líquido a ser medido é altera-
15 do é complicado, um valor de pH medido após a calibração em uma solução aquosa com um medido de pH é usado na presente invenção.

Como um processo de reação para a reação de acordo com a presente invenção, uma reação de leito fixo do tipo de circulação, uma reação de mistura em polpa completa do tipo de circulação, e similares, podem
20 ser empregados.

Usualmente, uma razão de pressões parciais entre oxigênio e hidrogênio, alimentados ao reator, é na faixa de 1 : 50 a 50 : 1. A razão de pressões parciais preferida entre oxigênio e hidrogênio é de 1 : 2 a 10 : 1. Em qualquer uma das faixas, é preferível manter a razão de pressões parciais fora da faixa de explosão, do ponto de vista de segurança. Algumas vezes, a taxa de formação de óxido de propileno pode ser diminuída, quando a
25 razão de pressões parciais entre oxigênio e hidrogênio (oxigênio/hidrogênio) é muito alta. Além disso, a seletividade de óxido de propileno pode ser diminuída, devido ao aumento na formação de subproduto de propano, quando a
30 razão de pressões parciais entre oxigênio e hidrogênio (oxigênio/hidrogênio) é muito baixa.

Os oxigênio e hidrogênio gasosos, que vão ser usados na rea-

ção, podem ser diluídos com um gás de diluição. Os exemplos de gás de diluição incluem nitrogênio gasoso, gás de argônio, dióxido de carbono gasoso, um gás de metano, um gás de etano, um gás de propano e similares. Embora a concentração do gás de diluição não seja particularmente limitada, se necessário, oxigênio e hidrogênio são diluídos.

Como o oxigênio, oxigênio gasoso ou oxigênio molecular, tal como ar, podem ser usado. Como o oxigênio gasoso, um oxigênio gasoso, produzido por um processo de oscilação de pressão de baixo custo, pode ser usado, e um oxigênio gasoso de alta pureza, produzido por separação criogênica ou similares, também pode ser usado, se necessário.

A temperatura da reação é usualmente de 0 a 150°C, de preferência, de 40 a 90°C. A velocidade de reação é diminuída, quando a temperatura da reação é muito baixa, enquanto que o teor de um subproduto pode ser aumentado, devido a uma reação paralela, quando a temperatura da reação é muito alta.

A pressão da reação não é particularmente limitada, mas a pressão de reação é usualmente de 0,1 a 20 MPa, de preferência, 1 a 10 MPa, por um manômetro de pressão. Quando a pressão de reação é muito baixa, a dissolução da matéria-prima gasosa pode ficar insuficiente, o que resulta em uma velocidade de reação mais baixa, enquanto que os custos para as instalações de reação podem ser aumentados, quando a pressão da reação é muito alta.

Após a reação, a fase líquida ou a fase gasosa, retiradas do reator, é separada por destilação, para obter o produto alvo.

A seguir, a presente invenção vai ser ilustrada pelos exemplos, mas a presente invenção não é limitada aos exemplos.

Exemplo 1

O Ti-MWW usado foi preparado de acordo com o processo descrito em Chemistry Letters, 774 – 775 (2000).

Um gel, composto de 9,1 kg de piperidina, 25,6 kg de água purificada, 6,2 kg de ácido bórico, 0,54 kg de TBOT (ortotitanato de tetra-n-butila), e 4,5 kg de sílica defumada (Cab-O-Sil M7D), foi preparado com agi-

tação à temperatura ambiente, sob uma atmosfera de ar, em uma autoclave, seguido por envelhecimento por 1,5 hora e depois vedação. Após elevação da temperatura por 10 horas com agitação, a síntese hidrotérmica foi conduzida por manutenção a uma temperatura de 170°C por 168 horas, para obter
5 uma suspensão. A suspensão foi filtrada e lavada, até que um valor de pH do filtrado ficasse em torno de 10. Depois, o bolo de filtro foi seco a 50°C, para obter um pó branco ainda contendo umidade. A 350 g do pó foram adicionados 3,5 L de ácido nítrico a 13% em peso, seguido por refluxo por 20 horas. Depois, a mistura refluxada foi filtrada e lavada até que o pH da mis-
10 tura ficasse em torno do neutro, seguida por secagem a 50°C, para obter 98 g de um pó branco suficientemente seco. O difratograma de raio X do pó branco foi medido por uso de um aparelho de raio X, usando radiação K- α de cobre, para confirmar que o pó branco era um precursor de Ti-MWW. O Ti-MWW assim obtido foi calcinado a 530°C por 6 horas, para obter um pó
15 de Ti-MWW. A estrutura de MWW do pó assim obtido foi confirmada por medida de um difratograma de raio X, e o teor de titânio, determinado por uma análise de emissão ICP, foi de 0,9% em peso.

Além disso, um catalisador de Pd/negro-de-fumo (CB), usado na reação, foi preparado de acordo com o processo descrito no pedido de pa-
20 tente U.S. 2005-0014636. Em um balão de forma de berinjela de 500 mL, 0,56 mmol de cloreto de paládio, 0,006 mmol de cloreto de platina, poli (acrilato de sódio) (peso molecular: 1.200, 1,27 mmol), e 500 mL de uma solução aquosa contendo 30 mmols de cloreto de hidrogênio foram misturado, se-
25 guida por agitação por 1 hora à temperatura ambiente, sob uma atmosfera de ar. Um gás de hidrogênio foi introduzido na mistura, a uma vazão de 100 mL/min, à temperatura ambiente por 20 minutos, para formar um colóide de Pd. À solução coloidal, 6 g de um CB disponível comercialmente (SEAST 9, um produto da Tokai Carbon Co., Ltd.) foram adicionados, seguida por agi-
30 tação por 8 horas. Após a agitação, a umidade foi removida por uso de um evaporador rotativo, seguida por secagem a vácuo a 50°C por 12 horas. O pó de precursor assim obtido foi calcinado sob uma atmosfera de nitrogênio a 300°C por 6 horas, para obter Pd/CB. O teor de paládio e o teor de platina,

confirmados por uma análise de emissão de ICP, foram de 1,01% em peso e 0,02% em peso, respectivamente.

A reação foi conduzida por uso de uma autoclave tendo uma capacidade de 0,5 L, como um reator. Uma matéria-prima gasosa, tendo
5 uma razão volumétrica de propileno/oxigênio/hidrogênio/nitrogênio de 4/1/8/87, foi alimentada a uma taxa de alimentação de 16 L/h, e uma solução tendo uma razão de água/acetonitrila de 20/80 (em peso) e contendo 0,7 mmol/kg de bifosfato de amônio (o valor de pH medido com um medidor de pH: 6,05) foi alimentada a uma taxa de alimentação de 108 mL/h. Por sepa-
10 ração de uma fase líquida da mistura reacional do reator por meio de um filtro, uma reação contínua foi conduzida sob as condições de uma temperatura de 60°C, uma pressão de 0,8 MPa (pressão manométrica) e um tempo de residência de 90 minutos. Durante a reação, 131 g do solvente de reação, 0,133 g de Ti-MWW, 0,03 g de Pd/CB ficaram retidos na mistura reacional
15 no reator. Uma fase líquida e uma fase gasosa retiradas 5 horas depois do início da reação foram analisadas por cromatografia gasosa, para confirmar que: a atividade de formação de óxido de propileno por peso unitário de Ti-MWW foi de 3,28 mmol de óxido de propileno/g de Ti-MWW; a seletividade baseada em propileno foi de 72%; e a seletividade baseada em hidrogênio
20 (proporção molar de óxido de propileno formado/proporção molar de hidrogênio consumido) foi de 35%.

Exemplo 2

De uma maneira similar àquela do Exemplo 1, a reação foi conduzida, exceto que 0,6 g do pó de Ti-MWW, obtido no Exemplo 1, foi tratado
25 com 100 g de uma solução tendo uma razão de água/acetonitrila de 20/80 (em peso) e contendo 0,1% em peso de peróxido de hidrogênio, à temperatura ambiente por 1 hora, seguida por lavagem com 500 mL de água e filtração, e a substância assim obtida foi usada para a reação, e que a reação foi conduzida por uso de uma solução de água/acetonitrila (20/80) contendo 0,7
30 mmol/kg de nitrato de amônio (um valor de pH medido com um medidor de pH: 5,50) em lugar da solução de água/acetonitrila (20/80) contendo 0,7 mmol/kg de bifosfato de amônio. Uma fase líquida e uma fase gasosa retira-

das 5 horas depois do início da reação foram analisadas por cromatografia gasosa, para confirmar que: a atividade de formação de óxido de propileno por peso unitário de Ti-MWW foi de 2,64 mmol de óxido de propileno/g de Ti-MWW; a seletividade baseada em propileno foi de 67%; e a seletividade baseada em hidrogênio (proporção molar de óxido de propileno formado/proporção molar de hidrogênio consumido) foi de 23%.

Exemplo 3

De uma maneira similar àquela do Exemplo 2, a reação foi conduzida, exceto que uma solução de água/acetonitrila (20/80) contendo 0,7 mmol/kg de bissulfato de amônio (um valor de pH medido com um medidor de pH: 3,37) foi usada em lugar da solução de água/acetonitrila (20/80) contendo 0,7 mmol/kg de nitrato de amônio. Uma fase líquida e uma fase gasosa retiradas 5 horas depois do início da reação foram analisadas por cromatografia gasosa, para confirmar que: a atividade de formação de óxido de propileno por peso unitário de Ti-MWW foi de 2,44 mmols de óxido de propileno/g de Ti-MWW; a seletividade baseada em propileno foi de 61%; e a seletividade baseada em hidrogênio (proporção molar de óxido de propileno formado/proporção molar de hidrogênio consumido) foi de 19%.

Exemplo Comparativo 1

De uma maneira similar àquela do Exemplo 1, a reação foi conduzida, exceto que uma solução de água/metanol (22/78) contendo 6,3 mmols/kg de hidróxido de amônio foi usada em lugar da solução de água/acetonitrila (20/80), contendo 0,7 mmol/kg de bifosfato de amônio, e TS-1 contendo 1,3% em peso de titânio foi usado em lugar de Ti-MWW. Uma fase líquida e uma fase gasosa retiradas 5 horas depois do início da reação foram analisadas por cromatografia gasosa, para confirmar que: a atividade de formação de óxido de propileno por peso unitário de TS-1 foi de 0,03 mmol de óxido de propileno/g de TS-1; a seletividade baseada em propileno foi de 7%; e a seletividade baseada em hidrogênio (proporção molar de óxido de propileno formado/proporção molar de hidrogênio consumido) foi de 6%.

Exemplo Comparativo 2

De uma maneira similar àquela do Exemplo 1, a reação foi con-

duzida, exceto que uma solução de água/acetonitrila (20/80) não contendo qualquer aditivo (um valor de pH medido com um medidor de pH: 6,75) foi usada em lugar da solução de água/acetonitrila (20/80) contendo 0,7 mmol/kg de bifosfato de amônio. Uma fase líquida e uma fase gasosa retiradas 5 horas depois do início da reação foram analisadas por cromatografia gasosa, para confirmar que: a atividade de formação de óxido de propileno por peso unitário de Ti-MWW foi de 1,02 mmol de óxido de propileno/g de Ti-MWW; a seletividade baseada em propileno foi de 50%; e a seletividade baseada em hidrogênio (proporção molar de óxido de propileno formado/proporção molar de hidrogênio consumido) foi de 11%.

APLICABILIDADE INDUSTRIAL

Como descrito acima, de acordo com a presente invenção, é possível proporcionar um processo para a produção de uma forma mais eficiente de óxido de propileno a partir de propileno, oxigênio e hidrogênio, por uso de catalisadores contendo um metal nobre e um silicato de titânio tendo poros não inferiores a um anel de oxigênio de 12 elementos.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de óxido de propileno, caracterizado pelo fato de que compreende a reação de propileno, oxigênio e hidrogênio, em uma solução contendo água, um composto de nitrila e um sal de amônio, na presença de um catalisador de metal nobre e um catalisador de silicato de titânio tendo poros não inferiores a um anel de oxigênio de 12 elementos.
5
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a solução contendo água, o composto de nitrila e um sal de amônio tem um valor de pH de 3,0 a 6,6.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a solução contendo água, o composto de nitrila e um sal de amônio tem um valor de pH de 5,0 a 6,6.
10
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o sal de amônio é bifosfato de amônio.
5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o composto de nitrila é acetonitrila.
15
6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador de metal nobre é paládio.
7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o silicato de titânio tendo poros não inferiores a um anel de oxigênio de 12 elementos é Ti-MWW, um precursor de Ti-MWW ou um Ti-MWW sililado.
20

RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE PROPILENO**".

A presente invenção refere-se a um processo para a produção
5 mais eficiente de óxido de propileno, que compreende a reação de propileno, oxigênio e hidrogênio, em uma solução contendo água, um composto de nitrila e um sal de amônio, com catalisadores que compreendem um de me-
tal nobre e um de silicato de titânio tendo poros não inferiores a um anel de oxigênio de 12 elementos. O processo para a produção de óxido de propile-
10 no é caracterizado por reação de propileno, oxigênio e hidrogênio em uma solução compreendendo água, um composto de nitrila e um sal de amônio, na presença de um catalisador de metal nobre e um catalisador de silicato de titânio tendo poros não inferiores a um anel de oxigênio de 12 elementos.