



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

(21) **PI 0714467-9 A2**

(22) Data de Depósito: 09/07/2007
(43) Data da Publicação: 12/03/2013
(RPI 2201)



(51) *Int.Cl.:*
C07D 301/08
C07D 301/10

(54) Título: PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DIRETA
USANDO COMPOSIÇÃO CATALÍTICA MELHORADA

(30) Prioridade Unionista: 18/07/2006 US 11/489,086

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

(72) Inventor(es): Kun Qin, Peter J. Whitman, Roger A. Grey

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2007015651 de
09/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/010926de
24/01/2008

(57) Resumo: PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DIRETA USANDO
COMPOSIÇÃO CATALÍTICA MELHORADA. Um processo para a
produção de um epóxido compreendendo reação de uma olefina,
hidrogênio e oxigênio na presença de um catalisador compreendendo
um zeolito de titânio ou de vanádio, paládio e chumbo. O processo
resulta no subproduto alcano significativamente reduzido formado pela
hidrogenação da olefina.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DIRETA USANDO COMPOSIÇÃO CATALÍTICA MELHORADA**".

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção se refere a um processo de epoxidação compreendendo reação de uma olefina, hidrogênio e oxigênio na presença de um catalisador. O catalisador compreende um zeolito de titânio ou de vanádio, paládio e chumbo. Surpreendentemente, o processo resulta em uma seletividade mais baixa em relação ao subproduto alceno indesejado, formado pela hidrogenação da olefina, em comparação com sistemas de catalisador semelhantes que não contêm o chumbo.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Muitos métodos diferentes foram desenvolvidos para a preparação de epóxidos. Geralmente, os epóxidos são formados pela reação de uma olefina com um agente oxidante na presença de um catalisador. A produção de óxido de propileno a partir do propileno e um agente oxidante de hidroperóxido orgânico, tal como hidroperóxido de etilbenzeno ou hidroperóxido de tert-butila, é a tecnologia comercialmente praticada. Este processo é realizado na presença de um catalisador de molibdênio solubilizado, ver a Patente Americana Nº US 3.351, 635, ou um titânio heterogêneo sobre um catalisador de sílica, ver a Patente Americana Nº US 4.367.342. Outra tecnologia comercialmente praticada é a epoxidação direta de etileno ao óxido de etileno pela reação com o oxigênio sobre um catalisador de prata. Infelizmente, o catalisador de prata não resultou útil na epoxidação comercial de olefinas superiores.

Além de oxigênio e de hidroperóxido de alquila, outro agente oxidante útil para a preparação de epóxidos é o peróxido de hidrogênio. As Patentes Americanas Nº US 4.833.260, US 4.859.785, e US 4.937.216, por exemplo, divulgam a epoxidação de olefinas com o peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador de silicato de titânio.

Muitas pesquisas atuais são conduzidas para a obtenção da epoxidação direta de olefinas com oxigênio e hidrogênio. Neste processo, a-

credita-se que o oxigênio e o hidrogênio reagem *in situ* para formar um agente oxidante. Muitos catalisadores diferentes foram propostos para uso na epoxidação direta de olefinas superiores. Tipicamente, o catalisador compreende um metal nobre que é suportado sobre um titanossilicato. Por exemplo, a Patente Japonesa JP 4-352771 divulga a formação de óxido de propileno a partir do propileno, oxigênio, e hidrogênio usando um catalisador contendo um Metal do Grupo VIII, tal como paládio em um titanossilicato cristalino. Acredita-se que o Metal do Grupo VIII promove a reação de oxigênio e hidrogênio para formar um agente oxidante peróxido de hidrogênio *in situ*. A Patente Americana Nº US 5,859.265 divulga um catalisador no qual um metal de platina, selecionado de Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt, é suportado sobre um silicato de titânio ou vanádio. Outros exemplos de catalisadores de epoxidação direta incluem o ouro suportado em titanossilicatos, ver por exemplo, o Pedido Internacional PCT WO 98/00413.

Uma desvantagem dos catalisadores de epoxidação direta descritos é que eles são propensos a produzir subprodutos não seletivos, tais como glicol ou éteres de glicol formados pela abertura anular do produto epóxido ou subproduto alcano formado pela hidrogenação da olefina. A Patente Americana Nº US 6,008.388 descreve um processo de epoxidação direta de olefina no qual a seletividade da reação de olefina, oxigênio, e hidrogênio na presença de um zeolito de titânio modificado por metal nobre é realçada pela adição de um composto de nitrogênio, tal como hidróxido de amônio à mistura reacional. A Patente Americana Nº US 6.399.794 ensina o uso de modificadores de bicarbonato de amônio reduzir a produção de anel aberto pelos subprodutos. A Patente Americana Nº US 6,005,123 ensina ao uso de modificadores de fósforo, enxofre, selênio ou arsênico, tais como tri-fenilfosfina ou benzotiofeno para reduzir a produção de propano.

Como com qualquer processo químico, ainda é desejável alcançar melhoras adicionais nos métodos e catalisadores de epoxidação. Descobrimos um processo eficaz e adequado para formar um catalisador de epoxidação e o seu uso na epoxidação de olefinas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção é uma olefina epoxidação processo compreendendo a reação olefina, o oxigênio, e o hidrogênio na presença de um catalisador compreendendo um zeolito de titânio ou de vanádio, paládio, e chumbo. Este processo surpreendentemente dá o subproduto alcano significativamente reduzido formado pela hidrogenação da olefina.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O processo da presente invenção emprega um catalisador compreendendo um zeolito de titânio ou de vanádio, paládio, e chumbo. Os zeolitos de titânio ou vanádio compreendem a classe de substâncias zeolíticas em que os átomos de titânio ou vanádio são substituídos por uma porção dos átomos de silício na armação de treliça de uma peneira molecular. Tais substâncias, e a sua produção, são bem conhecidas na técnica. Ver por exemplo, as Patentes Americanas Nº US 4.410.501 e 4.666.692.

O zeolitos de titânio ou vanádio adequados são aqueles materiais cristalinos que têm uma estrutura de peneira molecular porosa com átomos de titânio ou vanádio substituídos na armação. A escolha do zeolito de titânio ou de vanádio empregado dependerá de diversos fatores, incluindo o tamanho e a forma da olefina a ser epoxidada. Por exemplo, é preferido usar um zeolito de titânio ou vanádio de poro relativamente pequeno, tal como um silicato de titânio se a olefina for uma olefina alifática inferior, tal como etileno, propileno, ou 1-buteno. Onde a olefina é o propileno, o uso de um silicato de titânio TS-1 é especialmente vantajoso. Para uma olefina volumosa, tal como o cicloexeno, pode ser preferido um zeolito de titânio ou vanádio de poro maior, tal como um zeolito tendo uma estrutura isomorfa com o beta zeolito.

Os zeolitos de titânio ou vanádio particularmente preferidos incluem a classe de peneiras moleculares comumente referidas como silicatos de titânio, particularmente "TS-1" (tendo uma topologia MFI análoga àquela dos ZSM-5 zeolitos de aluminosilicato), "TS-2" (possuindo uma topologia MEL análoga àquela dos zeolitos de aluminosilicato ZSM-11), e "TS-3" (tal como descrito na Patente Belga Nº. 1,001,038). As peneiras moleculares contendo titânio possuindo estruturas de armação isomorfas com o beta zeo-

lito, mordenita, ZSM-48, ZSM-12, e MCM-41 são também adequados para o uso. Os zeolitos de titânio preferivelmente não contêm nenhum elemento diferente de titânio, silício e oxigênio na armação de treliça, embora quantidades menores do boro, ferro, alumínio, sódio, potássio, cobre e assim por
5 diante, possam estar presentes.

Os zeolitos de titânio preferidos terão geralmente uma composição correspondente à seguinte fórmula empírica $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ onde x está entre 0,0001 e 0,5000. Mais preferivelmente, o valor de x varia de 0,01 a 0,125. A razão molar de Si:Ti na armação de treliça do zeolito é vantajosa-
10 mente de 9,5:1 a 99:1 (mais preferivelmente de 9,5:1 a 60:1). O uso de zeolitos relativamente ricos em titânio também pode ser desejável.

O catalisador empregado no processo da presente invenção opcionalmente compreende um veículo. O veículo é preferivelmente um material poroso. Os veículos são bem conhecidas na técnica. Por exemplo, o veí-
15 culo pode ser óxido inorgânico, argilas, carbono, e resinas de polímero orgânicas. Os óxidos inorgânicos preferidos incluem os óxidos dos elementos dos Grupos 2, 3, 4, 5, 6, 13, ou 14. Os veículos de óxidos inorgânicos particularmente preferidos incluem sílica, alumina, sílico-aluminas, óxidos de titânio, zircônio, nióbio, óxido de tântalo, óxido de molibdênio, óxido de tungstênio, titânio-sílica amorfa, zircônio-sílica amorfa, nióbio-sílica amorfa, e assim
20 por diante. O veículo pode ser um zeolito, mas não é um zeolito de titânio ou de vanádio. As resinas preferidas de polímero orgânico incluem o poliestireno, copolímeros de estireno-divinil benzeno, polietileno iminas reticuladas, e polibenzimidazol. Os veículos adequados também incluem resinas de polí-
25 mero orgânico enxertadas para veículos de óxido inorgânicas, tais como polietilenimina-sílica. Os veículos preferidos também incluem o carbono. Os veículos especialmente preferidos incluem o carbono, a sílica, sílica-aluminas, titânio, zircônio, e nióbio.

Preferivelmente, o veículo tem uma área superficial variando de
30 aproximadamente $1 \text{ m}^2/\text{g}$ a aproximadamente $700 \text{ m}^2/\text{g}$, mais preferivelmente de aproximadamente $10 \text{ m}^2/\text{g}$ a aproximadamente $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Preferivelmente, o volume de poro do veículo está em uma faixa de variação de apro-

ximadamente 0,1 mL/g a aproximadamente 4,0 mL/g, mais preferivelmente de aproximadamente 0,5 mL/g a aproximadamente 3,5 mL/g, e bem mais preferivelmente de aproximadamente 0,8 mL/g a aproximadamente 3,0 mL/g. Preferivelmente, o tamanho médio de partícula do veículo está em
5 uma faixa de variação de aproximadamente 0,1 μm a aproximadamente 500 μm , mais preferivelmente de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 200 μm , e bem mais preferivelmente de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 100 μm . O diâmetro médio de poro está tipicamente em uma faixa de variação de aproximadamente 10 Å a aproximadamente 1000 Å,
10 preferivelmente aproximadamente 20 Å a aproximadamente 500 Å, e bem mais preferivelmente aproximadamente 50 Å a aproximadamente 350 Å.

O catalisador empregado no processo da presente invenção também compreende o paládio e o chumbo. O paládio e o chumbo podem ser acrescentados ao catalisador de vários modos: (1) o paládio e o chumbo
15 podem ser ambos suportados no zeolito de titânio ou de vanádio; (2) o paládio e o chumbo podem ser tanto suportados em um veículo, e depois misturados com zeolito de titânio ou de vanádio para formar o catalisador; (3) o paládio pode ser incorporado no zeolito de titânio ou de vanádio, o chumbo ser suportado no veículo, e depois misturados para formar o catalisador; (4)
20 o chumbo pode ser incorporado no zeolito de titânio ou de vanádio, o paládio ser suportado no veículo, e depois misturados para formar o catalisador; ou (5) o paládio pode ser incorporado no zeolito de titânio ou de vanádio, e depois misturado com um sal de chumbo insolúvel para formar o catalisador.

A quantidade típica de paládio presente no catalisador estará
25 em uma faixa de variação de aproximadamente 0,01 a 20 por cento em peso, preferivelmente 0,01 a 5 por cento em peso. Não é considerado que a maneira na qual o paládio é incorporado no catalisador seja especialmente crítica. Por exemplo, o paládio pode ser suportado no zeolito de titânio ou de vanádio ou o veículo por impregnação ou zeolito de titânio ou de vanádio ou
30 o veículo pela troca iônica com, por exemplo, cloreto de paládio tetramina.

Não há nenhuma restrição determinada quanto à escolha do composto de paládio usado como a fonte de paládio. Por exemplo, os com-

postos adequados incluem os nitratos, sulfato, halogênios (por exemplo, cloretos, brometos), carboxilados (por exemplo, acetato), e complexos aminados do paládio. Similarmente, o estado de oxidação do paládio não é considerado crítico. O paládio pode estar em um estado de oxidação em qualquer valor entre 0 e +4 ou em qualquer combinação de tais estados de oxidação. Para atingir o estado de oxidação desejado ou uma combinação de estados de oxidação, o composto de paládio pode ser totalmente ou parcialmente pré-reduzido depois da adição ao catalisador. Um desempenho satisfatório do catalisador pode, contudo, ser atingido sem qualquer pré-redução. Para atingir o estado ativo do paládio, o catalisador pode sofrer o pré-tratamento, tal como tratamento térmico com nitrogênio, vácuo, hidrogênio ou ar.

O catalisador usado no processo da presente invenção também contém o chumbo. A quantidade típica de chumbo presente no catalisador estará em uma faixa de variação de aproximadamente 0,001 a 10 por cento em peso, preferivelmente 0,001 a 2 por cento em peso. Preferivelmente, a proporção ponderal de paládio para chumbo no catalisador está em uma faixa de variação de 1 para 100. Embora a escolha do composto de chumbo usado como a fonte principal no catalisador não seja crítica, os compostos adequados incluem os carboxilados de chumbo (por exemplo, acetato), halogênios (por exemplo, cloretos, brometos, iodetos), nitratos, cianetos, e sulfetos. O chumbo pode ser acrescentado ao zeólito de titânio ou de vanádio antes, durante, ou depois da adição de paládio, é preferido acrescentar o promotor principal ao mesmo tempo em que o paládio é introduzido. Qualquer método adequado pode ser usado para a incorporação do chumbo no catalisador. Como com a adição de paládio, o chumbo pode ser suportado no zeólito de titânio ou de vanádio ou no veículo por impregnação. As técnicas de umidade incipiente também podem ser usadas para a incorporação do chumbo.

O catalisador pode compreender adicionalmente outros metais nobres, incluindo ouro, platina, prata, e ródio. O ouro é especialmente preferido. A quantidade típica de metal nobre adicional no catalisador estará em uma faixa de variação de aproximadamente 0,01 a 10 por cento em peso,

preferivelmente 0,01 a 2 por cento em peso. Embora a escolha do composto de metal nobre usado como a fonte de metal nobre no catalisador não seja crítica, os compostos adequados incluem os halogenetos (por exemplo, cloretos, brometos, iodetos), óxidos, cianetos, e sulfetos de metais nobres, bem como as espécies mais complexas, tal como ácido tetracloroáurico opcionalmente tratado com uma base. O metal nobre pode ser acrescentado ao zeolito de titânio ou de vanádio ou ao veículo antes, durante, ou depois da adição de paládio. Qualquer método adequado pode ser usado para a incorporação de ouro no catalisador. Do mesmo modo como com a adição de paládio, o ouro pode ser suportado no zeolito por impregnação, técnicas de umidade incipientes, ou por um método de deposição por precipitação (tal como descrito na Patente Americana Nº US 5.623.090 de compostos de ouro).

Depois de paládio, metal nobre opcional, e incorporação de chumbo, o catalisador é isolado. Os métodos de isolamento adequado do catalisador incluem a filtração e a lavagem, a evaporação rotativa e assim por diante. O catalisador é tipicamente seco em uma temperatura maior do que aproximadamente 50°C antes do uso na epoxidação. A temperatura de secagem é preferivelmente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 200°C.

O catalisador pode compreender adicionalmente um ligante ou assemelhado e pode ser moldado, borrifado a seco, conformado ou extrudado em qualquer forma desejada antes do uso em epoxidação.

Depois da formação do catalisador, o catalisador pode ser opcionalmente termicamente tratado em um gás, tal como nitrogênio, hélio, vácuo, hidrogênio, oxigênio, ar, ou assemelhado. A temperatura de tratamento térmico é tipicamente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 800°C. É preferido tratar termicamente o catalisador na presença de um gás contendo o oxigênio em uma temperatura de aproximadamente 200°C a 650°C, e opcionalmente reduzir o catalisador no suporte na presença de um gás contendo o hidrogênio em uma temperatura de aproximadamente 20°C a 600°C.

O processo de epoxidação da presente invenção compreende colocar em contato uma olefina, oxigênio, e hidrogênio na presença do catalisador. Olefinas adequadas incluem qualquer olefina tendo pelo menos uma dupla ligação carbono a carbono, e geralmente de 2 a 60 átomos de carbono. Preferivelmente a olefina é um alqueno acíclico de 2 a 30 átomos de carbono; o processo da presente invenção é especialmente adequado para epoxidação de olefinas(C₂-C₆). Mais de uma dupla ligação pode estar presente, como em um dieno ou trieno, por exemplo. A olefina pode ser um hidrocarboneto (isto é, conter somente átomos de carbono e hidrogênio) ou pode conter grupos funcionais, tais como grupos haleto, carboxila, hidroxila, éter, carbonila, ciano, ou nitro, ou assemelhado. O processo da presente invenção é especialmente útil para converter o propileno no óxido de propileno.

O oxigênio e o hidrogênio também são necessários para o processo de epoxidação. Embora qualquer fonte de oxigênio e hidrogênio sejam adequadas, o oxigênio molecular e hidrogênio molecular são preferidos.

A epoxidação de acordo com a presente invenção é realizada em uma temperatura eficaz para atingir a epoxidação da olefina desejada, preferivelmente em temperaturas variando de 0°C a 250°C, mais preferivelmente, de 20°C a 100°C. A razão molar de hidrogênio para o oxigênio pode ser normalmente variada em uma faixa de variação de H₂:O₂ de 1:10 a 5:1 e é especialmente favorável de 1:5 a 2:1. A razão molar de oxigênio para olefina é normalmente de 2:1 a 1:20, e preferivelmente de 1:1 a 1:10. Um gás carreador também pode ser usado no processo de epoxidação. Como gás carreador, qualquer gás inerte desejado pode ser usado. A razão molar de olefina para o gás carreador está então normalmente dentro da faixa de variação de 100:1 a 1:10 e especialmente de 20:1 a 1:10.

Como gás carreador inerte, os gases nobres, tais como hélio, neônio e argônio são adequados além de nitrogênio e gás carbônico. O hidrocarboneto saturado com 1 a 8 átomos de carbono, especialmente de 1 a 6 átomos de carbono, e preferivelmente com 1 a 4 átomos de carbono, por exemplo, metano, etano, propano, e n-butano, também são adequados. O nitrogênio e os hidrocarbonetos saturados C₁-C₄ são os gases carreador i-

nerter preferidos. As misturas dos gases carreadores inertes listados também podem ser usadas.

5 Especificamente na epoxidação de propileno, o propano ou o metano podem ser fornecidos de tal modo que, da presença de um excesso apropriado de gás carreador, os limites explosivos de misturas de propileno, propano (metano), hidrogênio, e oxigênio sejam seguramente evitados e assim nenhuma mistura explosiva possa se formar no reator ou nas linhas de alimentação e descarga.

10 A quantidade de catalisador a ser usado pode ser determinada com base na razão molar entre o titânio contido no zeólito-titânio e a olefina que é fornecida por unidade de tempo. Tipicamente, catalisador suficiente está presente para fornecer uma alimentação com uma razão molar titânium/olefina de 0,0001 a 0,1 por hora.

15 Dependendo da olefina a ser reagida, a epoxidação de acordo com a presente invenção pode ser realizada na fase líquida, na fase gasosa, ou na fase supercrítica. Quando um meio líquido de reação é usado, o catalisador está preferivelmente na forma de uma suspensão ou de um leito fixo. O processo pode ser realizado usando um modo de operação de fluxo contínuo, de semi-batelada ou de batelada.

20 Se a epoxidação for realizada na fase líquida (ou supercrítica ou subcrítica), é vantajoso trabalhar em uma pressão de 1 bar a 100 bares e na presença de um ou vários solventes. Os solventes adequados incluem qualquer produto químico que seja um líquido abaixo das condições da reação, incluindo, mas não limitado a, hidrocarbonetos oxigenados, tais como álcoois, éteres, ésteres, e cetonas, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, tais como tolueno e hexano, CO₂ líquido (no estado supercrítica ou subcrítica) e água. Os solventes preferidos incluem a água, CO₂ líquido e os hidrocarbonetos oxigenados, tal como álcoois, éteres, ésteres, cetonas, e assim por diante, ou misturas dos mesmos. Os solventes oxigenados preferidos incluem álcoois alifáticos C₁-C₄ inferiores, tais como metanol, etanol, isopropanol, e tert-butanol, ou misturas dos mesmos, e água. Os álcoois fluorados podem ser usados. É especialmente preferido usar misturas dos álcoois citados com

25

30

a água.

Se a epoxidação for realizada em fase líquida (ou supercrítica ou subcrítica), é vantajoso usar um tampão. O tampão será tipicamente acrescentado ao solvente para formar uma solução tampão. A solução tampão é empregada na reação para inibir a formação de glicol ou éteres de glicol durante a epoxidação. Os tampões são bem conhecidos na técnica.

Os tampões úteis na presente invenção incluem quaisquer sais de oxiácidos adequados, a natureza e as proporções dos quais na mistura, são tais que o pH das suas soluções pode variar de 3 a 10, preferivelmente de 4 a 9 e mais preferivelmente de 5 a 7. Os sais de oxiácidos adequados contêm um ânion e um cátion. A porção ânion no sal pode incluir ânions, tais como fosfato, monohidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, sulfato, carbonato, bicarbonato, carboxilados (por exemplo, acetato, ftalato, e assim por diante), citrato, borato, hidróxido, silicato, aluminossilicato, ou assemelhados. A porção cátion do sal pode incluir cátions tais como o amônio, alquilamônio (por exemplo, tetralquilamônio, piridinium, e assim por diante), metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, ou assemelhados. Os exemplos incluem os cátions NH_4 , NBu_4 , NMe_4 , Li, Na, K, Cs, Mg, e Ca. Os tampões mais preferidos incluem tampões de fosfato de amônio e fosfato de metal alcalino. Os tampões podem conter preferivelmente uma combinação de mais de um sal adequado. Tipicamente, a concentração do tampão no solvente é de aproximadamente 0,0001 M a aproximadamente 1 M, preferivelmente de aproximadamente 0,001 M a aproximadamente 0,3 M. O tampão útil de acordo com a presente invenção também pode incluir a adição do gás amoníaco ao sistema reacional.

Os seguintes exemplos ilustram simplesmente a invenção. Os versados na técnica reconhecerão muitas variações que estão dentro do espírito da presente invenção e dentro do alcance das reivindicações anexas.

30 EXEMPLO COMPARATIVO 1:

PREPARAÇÃO DO CATALISADOR Pd/TS-1

O TS1 seco por borrfio (7,16 kg; 20% em peso de ligante de síli-

ca, 2,1% em peso de Ti, calcinado a 550°C) é acrescentado à água deionizada (17,89 L) em um tanque de mistura de 50 litros e agitado por um agitador a 500 rpm. O pH da pasta fluida foi ajustado a 7,0 utilizando hidróxido de amônio aquoso a 3%, depois nitrato de tetramina paládio em solução aquosa (0,075 kg de Pd, diluído a 1 litro) é acrescentado durante um período de um minuto por uma injeção abaixo da superfície, com agitação. O pH da pasta fluida é mantido a 7,0 durante a adição de paládio acrescentando a solução de hidróxido de amônio a 3%. Depois da adição de paládio, o pH é ajustado até 7,5 com hidróxido de amônio e a pasta fluida é agitada a 30°C durante 60 minutos mantendo o pH em 7,4. A pasta fluida é filtrada e lavada (três vezes com 17 L de água deionizada). Os sólidos então são secos a vácuo a 50°C até que um peso constante seja obtido, calcinados a 300°C sob o ar durante 1 hora, e depois tratado com H₂ a 4% em nitrogênio durante 1 hora para formar o Catalisador Comparativo 1. O Catalisador Comparativo 1 contém 0,1% em peso de paládio, 2,1% em peso de titânio e 44% em peso de silício.

EXEMPLO 2:

PREPARAÇÃO DO CATALISADOR Pd-Pb/TS-1

O catalisador 1 (8,4g) e água deionizada (25 mL) são colocados em um frasco de 100 mL de 3 pescoços. Uma solução de acetato de chumbo (0,08g de Pb(OAc)₂ em 10 mL de água deionizada) então é acrescentada à pasta fluida com agitação, e a mistura reacional foi aquecida de 75°C a 82°C (utilizando um banho de óleo quente) e agitado durante 45 minutos. Os sólidos são filtrados, enxaguados quatro vezes com água deionizada (20 mL cada um), e secos em um forno de vácuo a 65°C durante 2 horas para formar o Catalisador 2. O catalisador 2 contém 0,08% em peso de paládio, 0,35% em peso de chumbo, e 2,0% em peso de titânio.

EXEMPLO 3:

SAIS INSOLÚVEIS DE CHUMBO

- 30 O catalisador 3A é PbTiO₃, um produto da Alfa Aesar.
O catalisador 3B é PbSO₄, um produto da Sigma-Aldrich.
O catalisador 3C é PbZrO₃, um produto da Sigma-Aldrich.

O catalisador 3D é PbNiO_3 , um produto da Sigma-Aldrich.

EXEMPLO 4:

CATALISADORES Pd-Pb SUPORTADO

O catalisador 4A é Pd-Pb/ CaCO_3 , um produto da Sigma-Aldrich.

5 O catalisador 4B é Pd-Pb/ BaSO_4 , um produto da Alfa Aesar.

EXEMPLO 5:

PREPARAÇÃO DO CATALISADOR Pd-Au-Pb/ TiO_2

Pd-Au/ TiO_2 (4,67g, fabricado de acordo com o procedimento do Exemplo 8A) e água deionizada (30 mL) são colocados em um frasco de 100 mL de 3 pescoços. Uma solução de acetato de chumbo (0,030g de $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ em 15 mL de água deionizada) depois é acrescentada à pasta fluida com agitação, e a mistura reacional foi aquecida de 75°C a 85°C (utilizando um banho de óleo quente) e agitados por 45 minutos. Os sólidos são filtrados, enxaguados quatro vezes com a água deionizada (20 mL cada um), e secos em um forno de vácuo a 65°C durante 2,4 horas para formar o Catalisador 5. O catalisador 5 contém 0,97% em peso de paládio, 0,50% em peso de ouro, 0,38% em peso de chumbo e 58% em peso de titânio.

EXEMPLO 6:

UTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DOS

20 EXEMPLOS DE 1 A 5

Para avaliar o desempenho do Catalisador Comparativo 1 e dos Catalisadores 2, 3A, 3B, 3C, 3C, 4A, 4B, e 5, é realizada a epoxidação de propileno usando oxigênio e hidrogênio. O seguinte procedimento é empregado:

25 Um sistema reacional, composto de um reator de pressão de 600 mL e um saturador de 1,5 L, é carregado com uma mistura de metanol (90g) e 0,1 M de diidrogenofosfato de amônio (30g) neutralizado ao pH 6 com o hidróxido de amônio diluído. O catalisador ou as misturas de catalisadores (4,0g no total) são então acrescentados ao reator, e a pasta fluida é aquecida a 60°C a 2.068 kPa (300 psi). A corrida 6A usa o Catalisador 1 (4g). A corrida 6B usa o Catalisador 2 (4g). A corrida 6C usa uma mistura do Catalisador 3A (0,1g) com o Catalisador 1 (3,9g). A corrida 6D usa uma mis-

tura do Catalisador 3B (0,1g) com o Catalisador 1 (3,9g). A corrida 6E usa uma mistura do Catalisador 3C (0,1g) com o Catalisador 1 (3,9g). A corrida 6F usa uma mistura do Catalisador 3D (0,1g) com o Catalisador 1 (3,9g). A corrida 6G usa uma mistura do Catalisador 4A (0,05g) com o TS-1 (3,95g). A corrida 6H usa uma mistura do Catalisador 4B (0,2g) com o TS-1 (3,8g). A corrida 6I usa uma mistura do Catalisador 5 (0,1g) com o TS-1 (3,9g).

Uma alimentação gasosa composta de 46 centímetros cúbicos/minuto de hidrogênio, 277 centímetros cúbicos/minuto de propileno, e 4.318 centímetros cúbicos/minuto de oxigênio a 5% em nitrogênio são introduzidos no reator de pressão via um vidro sinterizado. O gás de saída é analisado por CG online, enquanto a PO e os produtos de anel aberto na fase líquida são analisados ao final da reação. A reação é corrida durante 18 horas, mas pode ter uma duração mais longa. Os resultados das análises de CG são usados para calcular a produtividade e a seletividades que são mostradas na Tabela 1.

EXEMPLO COMPARATIVO 7:

PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES DE Pd-Au/TiO₂

Catalisador Comparativo 7A:

O tetracloro aurato de sódio aquoso (0,265g, 20,74% em peso de ouro) e tetracloro paladato dissódico sólido (0,275g) são acrescentados à água deionizada (25g) com agitação. Após a dissolução dos compostos de paládio e de ouro são adicionados TiO₂ anatásio (10g, tamanho médio de 1 microm, 30 m²/g) e bicarbonato de sódio (0,25g) à solução de paládio/ouro. A pasta fluida então é reagida por 24 h a 23°C, filtrada e os sólidos são lavados com a água deionizada duas vezes, seguido pela calcinação com ar a 220°C. Os sólidos calcinados então são lavados com água deionizada até que o filtrado final continha 1 ppm de cloreto, depois foi seco e calcinado ao ar em um forno tipo mufla aquecido a 10°C/min a 110°C por 2 h e depois aquecendo a 2°C/min até 300°C por 4 h. Os sólidos calcinados então são transferidos para um tubo de quartzo e tratados por um fluxo de 4% de volume de hidrogênio/nitrogênio (100 centímetros cúbicos/hora) a 100°C por 3 horas. O Catalisador Comparativo 7A contém 0,9% em peso de paládio,

0,55% em peso de ouro e 59% em peso de titânio.

Catalisador Comparativo 7B:

O tetracloro aurato de sódio aquoso (0,265g, 20,74% em peso de ouro) e tetracloro paladato dissódico sólido (0,275g) é acrescentado à água deionizada (25g) com agitação. Depois que os compostos de paládio e de ouro foram dissolvidos, foi borrifado TiO_2 anatásio seco (10g, tamanho médio de 35 microns, $40 \text{ m}^2/\text{g}$, calcinado a 700°C) e foi acrescentado bicarbonato de sódio (0,26g) à solução de paládio/ouro. A pasta fluida então é reagida por 4 h a 40°C , filtrada, e os sólidos são lavados com água deionizada (30g), seguidos pela calcinação ao ar em um forno tipo mufla aquecido a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 110°C por 6 h e depois a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até 300°C por 4 h. Os sólidos calcinados então são lavados com a água deionizada (30g, 6 vezes), depois secos em um forno de vácuo a 50°C , transferidos para um tubo de quartzo e tratados por um fluxo de 4% de volume de hidrogênio/nitrogênio (100 centímetros cúbicos/hora) a 100°C por 1 h, e depois purgados com o nitrogênio por 1 h. O Catalisador Comparativo 7B contém 0,95% em peso de paládio, 0,6% em peso de ouro e 58% em peso de titânio.

EXEMPLO 8:

PREPARAÇÃO DE CATALISADOR DE Pd-Au-Pb/TiO₂

Catalisador 8A:

O tetracloro aurato de sódio aquoso (0,265g, 20,74% em peso de ouro) e tetracloro paladato dissódico sólido (0,275g) é acrescentado à água deionizada (25g) com agitação. Depois que o paládio e os compostos de ouro se dissolveram, são acrescentados TiO_2 anatásio (10g, tamanho médio de 1 microns, $87 \text{ m}^2/\text{g}$) e bicarbonato de sódio (0,65g) à solução de paládio/ouro até atingir um pH de 6,3. O pH é ajustado a 7 pela adição de duas partes de bicarbonato de sódio sólido (0,25g cada um). A pasta fluida então é reagida por 4 h a 40°C , filtrada, e os sólidos são lavados com a água deionizada (30g), seguidos pela calcinação com ar em um forno mufla aquecido a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 110°C por 6 h e depois a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até 300°C por 4 h. Os sólidos calcinados então são lavados com a água deionizada (30g, seis vezes), depois secos em um forno de vácuo a 50°C , e transferidos para um

tubo de de quartzo e tratados por um fluxo de 4% de volume de hidrogênio/nitrogênio (100 centímetros cúbicos/hora) a 100°C por 1 h, e depois purgado com nitrogênio por 1 h. O Pd-Au/TiO₂ sólido (4,67g) é então transformado em pasta com água deionizada (30g), e uma solução de acetato de chumbo (0,03g) dissolvido em 15gramas de água deionizada é acrescentada à pasta fluida. A pasta fluida resultante é agitada de 75°C a 85°C por 45 minutos, filtrada, lavada com água deionizada (20g, quatro vezes), e seca em um forno de vácuo a 65°C por 2,4 h. O catalisador 8A contém 0,95% em peso de paládio, 0,5% em peso de ouro, e 0,4% em peso de chumbo.

10 Catalisador 8B:

O tetracloro aurato de sódio aquoso (0,795g, 20,74% em peso de ouro) e o tetracloro paladato dissódico sólido (0,825g) são acrescentados à água deionizada (120g) com agitação. Depois que o paládio e os compostos de ouro se dissolveram, foi acrescentado por borrifamento TiO₂ anatásio seco (30g, tamanho médio de 35 micron, 43 m²/g, calcinado a 700°C) à solução de paládio/ouro, seguida pela adição de acetato de chumbo (0,22g). O pH é ajustado a 7,02 pela adição de bicarbonato de sódio sólido (4,75g necessários). A pasta fluida então é reagida por 4 h a 40°C, filtrada, e os sólidos são lavados com a água deionizada (100g, duas vezes), seguidos pela calcinação ao ar em um forno mufla com aquecimento a 10°C/min até 110°C por 6 h e depois a 2°C/min até 300°C por 4 h. Os sólidos calcinados então são lavados com a água deionizada (100g, seis vezes), depois secos em um forno de vácuo a 50°C durante a noite, e transferidos para um tubo de quartzo e tratados por um fluxo de 4% de volume de hidrogênio/nitrogênio (100 centímetros cúbicos/hora) a 100°C por 1 h. O catalisador 8B contém 0,95% em peso de paládio, 0,45% em peso de ouro, e 0,32% em peso de chumbo.

EXEMPLO 9:

REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO USANDO OS CATALISADORES DOS EXEMPLOS DE 7 A 8

30 Para avaliar o desempenho dos Catalisadores Comparativos 7A e 7B e dos Catalisadores 8A e 8B, foi realizada a epoxidação do propileno utilizando oxigênio e hidrogênio.

O seguinte procedimento é empregado:

Um reator de aço inoxidável de 300 centímetros cúbicos são carregados com catalisador (0,07g) e TS1 em pó (0,63g; 2% em peso de Ti), um tampão (13g, fosfato de amônio aquoso a 0,1 M, pH = 6), e metanol (100g). O reator então é carregado a 2.068 kPa (300 psig) de uma alimentação composta de 2% de hidrogênio, 4% de oxigênio, 5% de propileno, 0,5% de metano e o nitrogênio até a estequiometria (% em volume). A pressão no reator é mantida a 2.068 kPa (300 psig) via um regulador de pressão de retorno com os gases d alimentação passando continuamente pelo reator a 1.600 centímetros cúbicos/minuto (medidos a 23°C a pressão de 1 atmosfera). Para manter um nível constante de solvente no reator durante a corrida, o oxigênio, o nitrogênio e a alimentação de propileno são passados por um vaso de aço inoxidável de dois litros (saturador), contendo 1,5 litros de metanol, precedendo o reator. O reator é agitado a 1.500 rpm. A mistura reacional é aquecida a 60°C e o efluente gasoso é analisado por CG online a cada hora e o líquido analisado por CG fora de linha no fim da corrida de 18 horas. O óxido de propileno e os equivalentes ("POE"), que incluíram o óxido de propileno ("PO"), propileno glicol ("PG"), e éteres metílicos do propileno glicol (PMs), foram produzidos durante a reação, além do propano formado pela hidrogenação do propileno. Os resultados das análises de CG são usados para calcular a produtividade e seletividades mostradas na Tabela 2.

TABELA 1:

Resultados da Epoxidação de Exemplo 6

Corrida Nº	Catalisador	Componente da Mistura	Seletividade PO/POE (%) ¹	Seletividade do Propileno (%) ²	Produtividade ³
6A*	1	-	84,6	79,1	0,535
6B	2	-	84,3	88,5	0,376
6C	3A	Pd/TS	93,7	82,8	0,549
6D	3B	Pd/TS	87,8	83,3	0,511
6E	3C	Pd/TS	85,3	81,6	0,464
6F	3D	Pd/TS	85,9	82,2	0,529
6G	4A	TS-1	91,2	86,8	0,416
6H	4B	TS-1	78,9	92,7	0,517
6I	5	TS-1	89,1	89,2	0,453

1. PO/POE Seletividade = moles de PO / (moles de PO + moles de propileno glicol) * 100.

2. Seletividade de Propileno = 100 — (moles de propano/mol de POE + moles de propano) * 100.

3. Produtividade = gramas de POE produzida/grama de catalisador por hora.

* Exemplo Comparativo.

TABELA 2:

Resultados da Epoxidação de Exemplo 9.

Catalisador	Seletividade PO/POE (%) ¹	Seletividade do Propileno (%) ²	Produtividade ³
7A*	85	47	0,91
8A	82	70	0,93
7B*	88	54	0,57
8B	89	74	0,62

1. Seletividade de PO/POE = molhs de PO / (moles de PO + moles de propileno glicol)*100.

2. Seletividade de Propileno = 100 - (moles de propano/moles de POE + moles de propano)*100.

3. Produtividade = gramas de POE produzida/grama do catalisador por hora.

* Exemplo Comparativo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um epóxido compreendendo a reação de uma olefina, hidrogênio e oxigênio na presença de um catalisador compreendendo zeolito de titânio ou zeolito de vanádio, paládio, e chumbo.
- 5 2. Processo de acordo com a reivindicação 1 em que o zeolito de titânio ou o zeolito de vanádio são silicato de titânio.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1 em que o catalisador compreende de 0,01 a 10 por cento em peso de paládio e de 0,001 a 2 por cento em peso de chumbo.
- 10 4. Processo de acordo com a reivindicação 1 em que a olefina é uma olefina C₂-C₆.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1 em que a olefina é o propileno.
6. Processo de acordo com a reivindicação 1 em que a reação é
15 realizada na presença de um solvente selecionado do grupo composto de álcoois, éteres, ésteres, cetonas, água, CO₂ líquido, e misturas dos mesmos.
7. Processo de acordo com a reivindicação 1 em que o catalisador compreende o paládio e o chumbo suportados no zeolito de titânio ou de vanádio.
- 20 8. Processo de acordo com a reivindicação 7 em que o catalisador compreende o paládio, o chumbo, e um metal nobre adicional suportado no zeolito de titânio ou de vanádio.
9. Processo de acordo com a reivindicação 8 em que o metal nobre é ouro.
- 25 10. Processo de acordo com a reivindicação 1 em que o paládio e o chumbo são suportados em um veículo.
11. Processo de acordo com a reivindicação 10 em que o veículo é selecionado de um grupo composto de carbono, titânios, zircônio, nióbio, sílica, alumina, sílica-aluminas, óxido de tântalo, óxido de molibdênio, óxido
30 de tungstênio, titânio-sílica, zircônio-sílica, nióbio-sílica, e misturas dos mesmos.
12. Processo para a produção o óxido de propileno compreen-

dendo reagir o propileno, o hidrogênio e o oxigênio na presença de um zeólito de titânio ou de vanádio e um catalisador suportado compreendendo paládio, chumbo, e um veículo.

5 13. Processo de acordo com a reivindicação 12 em que o titânio ou o vanádio zeólito são um silicato de titânio.

14. Processo de acordo com a reivindicação 12 em que o catalisador suportado compreende de 0,01 a 10 por cento em peso de paládio e de 0,001 a 2 por cento em peso de chumbo.

10 15. Processo de acordo com a reivindicação 12 em que o veículo é selecionado do grupo composto de carbono, titânio, zircônio, nióbio, sílica, alumina, sílica-aluminas, óxido de tântalo, óxido de molibdênio, óxido de tungstênio, titânio-sílica, zircônio-sílica, nióbio-sílica, e misturas dos mesmos.

15 16. Processo de acordo com a reivindicação 12 em que o catalisador suportado compreende o paládio, o chumbo, um metal nobre adicional, e um veículo.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16 em que o metal nobre é o ouro.

20 18. Processo de acordo com a reivindicação 12 em que a reação é realizada na presença de um solvente selecionado do grupo composto de álcoois, éteres, ésteres, cetonas, água, CO₂ líquido, e misturas dos mesmos.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18 em que a reação é realizada na presença de um tampão.

RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DIRETA USANDO COMPOSIÇÃO CATALÍTICA MELHORADA**".

5 Um processo para a produção de um epóxido compreendendo reação de uma olefina, hidrogênio e oxigênio na presença de um catalisador compreendendo um zeolito de titânio ou de vanádio, paládio e chumbo. O processo resulta no subproduto alceno significativamente reduzido formado pela hidrogenação da olefina.