



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

(21) **PI0617622-4 A2**

(22) Data de Depósito: 01/09/2006
(43) Data da Publicação: 02/08/2011
(RPI 2117)



(51) *Int.Cl.:*
C07D 301/06 2006.01

(54) Título: **PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO
COMPREENDENDO UM CATALISADOR DE METAL
NOBRE ENCAPSULADO POR POLÍMERO
COMPREENDENDO UMA RESINA DE TROCA IÔNICA**

(30) Prioridade Unionista: 25/10/2005 US 11/257,955

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

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

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006034393 de 01/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/050193 de 03/05/2007

(57) Resumo: PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO COMPREENDENDO UM CATALISADOR DE METAL NOBRE ENCAPSULADO POR POLÍMERO COMPREENDENDO UMA RESINA DE TROCA IÔNICA. Processo descrito para a epoxidação de uma olefina com hidrogênio e oxigênio na presença de um catalisador de oxidação que compreende um zeólito de metal de transição e um catalisador de metal nobre encapsulado por polímero. O catalisador de metal nobre compreende um metal nobre e uma resina de troca iônica. O processo que usa o catalisador de metal nobre encapsulado por polímero determina a produtividade de epóxido mais elevada do que um processo que usa um catalisador de metal nobre que não é encapsulado por um polímero.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO COMPREENDENDO UM CATALISADOR DE METAL NOBRE ENCAPSULADO POR POLÍMERO COMPREENDENDO UMA RESINA DE TROCA IÔNICA**".

5 CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a um processo para produzir um epóxido de hidrogênio, oxigênio e uma olefina.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Muitos métodos diferentes para a preparação de epóxidos foram desenvolvidos. Comercialmente, o óxido de propileno é produzido pelo processo de cloridrina ou hidroperoxidação (veja, por exemplo, as Patentes dos Estados Unidos N^{os} 3.351.635 e 4.367.342; EP 0 345 856). Infelizmente, ambos os processos têm desvantagens. O processo de cloridrina sofre da produção de uma corrente de sal diluído. O processo de hidroperoxidação, no qual o propileno é oxidado com um hidroperóxido orgânico tal como hidroperóxido de etilbenzeno ou hidroperóxido de terc-butila, produz coprodutos orgânicos tal como álcool de t-butila ou estireno, cujo valor deve ser capturado na local de comércio. O óxido de etileno é produzido comercialmente pela oxidação direta de etileno com oxigênio sobre um catalisador de prata. Infelizmente, esforços para epoxidar as olefinas mais elevadas (olefinas que contêm três ou mais carbonos) tal como propileno com oxigênio na presença de um catalisador de prata falharam ao produzir um processo comercial (veja, por exemplo, as Patentes dos Estados Unidos N^{os} 5.856.534, 5.780.657 e 4.994.589).

Recentes esforços focaram na epoxidação direta de olefinas mais elevadas com oxigênio e hidrogênio. Por exemplo, a reação pode ser realizada na presença de um catalisador que compreende ouro e um suporte contendo titânio (veja, por exemplo, as Patentes dos Estados Unidos N^{os} 5.623.090, 6.362.349 e 6.646.142), ou um catalisador que contém paládio em um zeólito de titânio (veja, por exemplo, JP 4-352771).

Os sistemas de catalisador misturados para epoxidação de olefina com hidrogênio e oxigênio também foram descritos. Por exemplo, E-

xemplo 13 de JP 4-352771 descreve o uso de uma mistura de titanossilicato e Pd em carbono para epoxidação de propileno. A Patente dos Estados Unidos Nº 6.008.388 descreve um catalisador que compreende um metal nobre e um titânio ou zeólito de vanádio, porém adicionalmente ensina que o Pd
5 pode ser incorporado em um suporte antes de misturar com o zeólito. Os suportes de catalisador descritos incluem sílica, alumínio e carbono ativado. A Patente dos Estados Unidos Nº 6.498.259 descreve a epoxidação de uma olefina com hidrogênio e oxigênio em um solvente contendo um tampão na presença de uma mistura de catalisador que contém um zeólito de titânio e
10 um catalisador de metal nobre. Também descreve que as resinas de polímero orgânico tal como poliestireno, copolímero de estireno-divinilbenzeno, polietilenoiminas reticuladas, e polibenzimidazol podem ser usados como suportes pelo catalisador de metal nobre.

Recentemente, uma técnica chamada "microencapsulação" foi
15 usada para preparar catalisadores com propriedades melhoradas (veja Chem. Commun. (2003) 449 e referências citadas aqui; Angew. Chem., Int. Ed. 40 (2001) 3469; J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 2985; Publicação do Pedido dos Estados Unidos Nºs 2005/0201925, 2005/0202957, e 2005/0203304). EP 0 498 166 A1 descreve um catalisador de Pd suportado
20 por alumina impregnado com 4-bromoestireno ou estireno que é subsequentemente polimerizado (veja Exemplo 7 e Exemplo Comparativo 8). O catalisador revestido por poli(4-bromoestireno) é ativo na geração de peróxido de hidrogênio de hidrogênio e oxigênio. Publicação do Pedido dos Estados Unidos Nº 2004/0184983 descreve um catalisador que consiste em: (a) um ou
25 mais metais do grupo de platina como componentes ativos; (b) uma ou mais poliolefinas; e (c) um veículo. A poliolefina é dissolvida em um solvente e a solução resultante é usada para impregnar o veículo ou o catalisador.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção é um processo de epoxidação compreendendo rea-
30 gir uma olefina, hidrogênio e oxigênio na presença de um catalisador de oxidação que compreende um zeólito de metal de transição e um catalisador de metal nobre encapsulado por polímero. O catalisador de metal nobre com-

preende um metal nobre e uma resina de troca iônica. O processo que usa o catalisador de metal nobre encapsulado por polímero determina a produtividade de epóxido mais elevada do que um processo que usa um catalisador de metal nobre que não é encapsulado por um polímero.

5 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O processo da invenção emprega um catalisador de oxidação que compreende um zeólito de metal de transição. Os zeólitos geralmente contêm um ou mais dentre Si, Ge, Al, B, P, ou similares, além de oxigênio. Um zeólito de metal de transição é um material cristalino tendo uma estrutura de peneira molecular porosa e contendo um metal de transição (por exemplo, zeólitos de titânio, zeólitos de vanádio). Um metal de transição é um elemento nos Grupos 3-12 da Tabela Periódica. A primeira fila destes elementos inclui elementos de Sc a Zn. Os metais de transição preferidos são Ti, V, Mn, Fe, Co, Cr, Zr, Nb, Mo e W. Particularmente preferidos são Ti, V, Mo e W. O mais preferido é Ti. O tipo de zeólito de metal de transição empregado depende de vários fatores, incluindo o tamanho e forma da olefina a ser epoxidada. Por exemplo, é preferido usar um zeólito de poro relativamente pequeno tal como um silicalito de metal de transição se a olefina for uma olefina alifática mais baixa tal como etileno, propileno, ou 1-buteno. Onde a olefina é propileno, o uso de um TS-1 (silicalito-1 de titânio, um silicalito de titânio que tem uma topologia de MFI análogo àquela do aluminossilicato de ZSM-5) é especialmente vantajoso. Para um olefina volumosa tal como cicloexeno, podem ser preferidos zeólitos de poro maior.

Os zeólitos de titânio preferidos usados no catalisador de oxidação incluem silicatos de titânio (titanossilicatos). Preferivelmente, eles contêm nenhum elemento diferente de titânio, silício e oxigênio na estrutura de treliça (veja, R. Szostak, "Non-aluminosilicate Molecular Sieves", em Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification (1989), Van Nostrand Reinhold, pp. 205-282). As quantidades pequenas de impureza, por exemplo, boro, ferro, alumínio, fósforo, cobre, e similares, e misturas dos mesmos, podem estar presentes na treliça. A quantidade de impurezas é preferivelmente menor do que 0,5 por cento em peso (% em peso), mais preferivel-

mente menos do que 0,1% em peso. Os silicatos de titânio preferidos geralmente terão uma composição que corresponde à fórmula seguinte empírica: $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ onde x está entre 0,0001 e 0,5000. Mais preferivelmente, o valor de x é de 0,01 a 0,125. A relação molar de Si:Ti na estrutura de treliça do zeólito é vantajosamente de 9,5:1 a 99:1 (mais preferivelmente de 9,5:1 a 60:1). O uso de zeólitos relativamente ricos em titânio também pode ser desejável. Os zeólitos de titânio particularmente preferidos incluem a classe de peneiras moleculares geralmente conhecida como silicalitos de titânio (veja, Catal. Ver. - Sci. Eng., 39(3) (1997) 209). Os exemplos destes incluem TS-1, TS-2 (tendo uma topologia de MEL análoga àquela do aluminossilicato de ZSM-11), e TS-3 (como descrito na Patente Belga Nº 1.001.038). Os zeólitos de titânio que têm estruturas isomorfas para zeólito beta, mordenita e ZSM-12 também são adequados para uso.

O catalisador de oxidação pode ser um pó ou pode ser formado em partículas de várias formas e tamanhos. Os catalisadores de oxidação adequados têm um tamanho de partícula na faixa de cerca de 0,0001 a cerca de 3 mm. Um catalisador de oxidação formado pode ser feito por pelotização, secagem por *spray*, extrusão, ou similares. Ele pode conter outros componentes tal como sílica, alumínio e titânio, e similares, e dos mesmos (por exemplo, como aglutinante).

O catalisador de oxidação pode ser encapsulado dentro de um polímero. Os polímeros adequados e os métodos de encapsulação descritos abaixo para a encapsulação do catalisador de metal nobre podem ser aplicados.

Um catalisador de metal nobre encapsulado por polímero é empregado no processo. O catalisador de metal nobre da presente invenção compreende um metal nobre. Os metais nobres adequados incluem ouro, prata, platina, paládio, irídio, rutênio, ósmio e misturas dos mesmos. Os metais nobres preferidos são Pd, Pt, Au, Re, Ag e misturas dos mesmos. Ao mesmo tempo em que quaisquer dos metais nobres podem ser utilizados, ou sozinho ou em combinação, o paládio e ouro são particularmente desejáveis. Tipicamente, a quantidade de metal nobre presente no catalisador estará na

faixa de 0,01 a 20% em peso, preferivelmente 0,1 a 5% em peso. A maneira na qual o metal nobre é incorporado no catalisador não é crítica. Por exemplo, o metal nobre pode ser apoiado na resina de troca iônica por impregnação, troca iônica, adsorção, precipitação, ou similares.

- 5 Não há nenhuma restrição particular relativo à escolha do composto de metal nobre ou complexo usado como a fonte do metal nobre no catalisador. Os compostos adequados incluem nitratos, sulfatos, haletos (por exemplo, cloretos, brometos), carboxilatos (por exemplo, acetato), e amina ou complexos de fosfina de metais nobres (por exemplo, brometo de tetraamina de paládio(II), tetrakis(trifenil-fosfina) paládio(0)).
- 10

- Similarmente, o estado de oxidação do metal nobre não é crítico. Por exemplo, o paládio pode estar em qualquer lugar em um estado de oxidação de 0 a +4 ou qualquer combinação de tais estados de oxidação. Para alcançar o estado de oxidação desejado ou combinação de estados de oxidação, o composto de metal nobre após ser introduzido no catalisador pode ser completamente ou parcialmente pré-reduzido. O desempenho catalítico adequado, porém, pode ser alcançado sem qualquer pré-redução.
- 15

- O catalisador de metal nobre compreende uma resina de troca iônica como um apoio. As resinas de troca iônica são polímeros orgânicos sintéticos que têm propriedades de troca iônica. Os exemplos de resinas de troca iônica podem ser encontrados em Ion Exchange, Friedrich Helfferich, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1962), pp. 26-71. Preferivelmente a resina de troca iônica é reticulada. As resinas de troca iônica são categorizadas de acordo com a funcionalidade como ácidos ou bases fortes ou fracas. As resinas ácidas (resinas catiônicas) geralmente contêm grupos de ácido sulfônico ou ácido carboxílico. As resinas básicas (resinas aniônicas) geralmente contêm grupos amina, amina substituída, amônio ou amônio substituído. As resinas particularmente preferidas incluem os copolímeros de adição preparados de monômeros de vinila.
- 20
- 25

- 30 Embora resinas de troca iônica gelular possam ser usadas, as resinas de troca iônica macrorreticulares são preferidas (veja F. Helfferich, supra. pp. 59-60). As resinas macrorreticulares consistem em aglomerados

de microsferas gelulares muito pequenas. Elas têm microporos e macroporos. O diâmetro de poro médio da resina é preferivelmente maior do que 10 Angströms (Å), mais preferivelmente maior do que 20 Å. A área de superfície interna da resina é tipicamente na faixa de 1-1000 metros quadrados por grama (m^2/g), preferivelmente na faixa de 10-900 m^2/g , mais preferivelmente na faixa de 30-600 m^2/g (veja R. L. Albright, "Basic Principles of Catalysis by Functionalized Porous Organic Polymers", Catalyst Supports and Supported Catalysts (1987) A. B. Stiles, Ed., Butterworths Publishers, pp. 159-186).

Preferivelmente, uma resina ácida (resina catiônica) é usada. As resinas particularmente preferidas são resinas de poliestireno de ácido sulfônico, isto é, poliestireno reticulado que contém grupos funcionais de ácido sulfônico. Divinilbenzeno é geralmente usado como o agente de reticulação. Quando uma resina de troca iônica ácida for usada, seus prótons podem ser parcialmente ou completamente trocados por outros cátions. A extensão da permuta pode estar em qualquer lugar na faixa de 0-100% em mol. Preferivelmente pelo menos 1% em mol de prótons são trocados por outros cátions; a resina resultante é referida como uma resina "trocada por íon". Os cátions preferidos incluem metal de álcali, metal alcalino-terroso, metal de lantanídeo, zinco, cádmio, amônio, alquilamônio, íons de alquilfosfônio, e similares, e misturas dos mesmos. Os cátions preferidos incluem metal de álcali e íons de metal alcalino-terroso, e misturas dos mesmos. Os cátions particularmente preferidos incluem sódio, potássio, cálcio e íons de magnésio, e misturas dos mesmos.

A capacidade da resina de troca iônica não é crítica. A capacidade é uma medida da concentração dos grupos funcionais (por exemplo, ácido sulfônico ou ácido carboxílico, amina, amônio, amônio substituído) na resina. As resinas de troca iônica adequadas podem conter 0,01-20 equivalentes por quilograma (eq/kg) de grupos funcionais. As resinas preferidas contêm 0,1-15 eq/kg ; as resinas particularmente preferidas contêm 1-10 eq/kg . Por exemplo, Amberlyst 36 (uma resina ácida disponibilizada por Rohm & Haas) contém 5,4 eq/kg de grupos de ácido sulfônico.

O catalisador de metal nobre pode conter outros componentes,

por exemplo, titânio, zircônio, nióbio, sílica, alumínio, sílica-alumínio, titânia-sílica, zircônia-sílica, nióbio-sílica, e similares, e misturas dos mesmos. Um compósito de uma resina de troca iônica e qualquer dos compostos acima também podem ser usados como um apoio pelo catalisador. Por exemplo, a

5 Patente dos Estados Unidos Nº 5.824.622 descreve microcompósitos porosos que compreendem um polímero de troca iônica perfluorinado que contém grupos de ácido sulfônico e/ou carboxílico pendentos apanhados em e altamente dispersos em toda uma rede de óxido de metal. Microcompósitos similares podem ser usados na presente invenção.

10 Um catalisador de metal nobre encapsulado por polímero é usado na presente invenção. Por "encapsulado", significa que o catalisador está contido dentro e ao redor de uma camada de polímero. Porque as resinas de troca iônica são tipicamente fornecidas como contas de vários tamanhos (por exemplo, de cerca de 10 µm a cerca de 2 mm), o catalisador de metal

15 nobre que compreende um metal de transição e uma resina de troca iônica tem tipicamente tamanhos de partícula similares como a resina de troca iônica usada. Desse modo, a encapsulação de polímero envolve apanhar o catalisador de metal nobre dentro de um revestimento polimérico.

Os polímeros adequados para uso na fabricação dos catalisadores

20 res de metal nobre encapsulados por polímero incluem polímeros orgânicos naturais ou sintéticos (contendo átomos de carbono) feitos por polimerizações de adição ou condensação. Geralmente, os polímeros são homopolímeros ou copolímeros de bloco ou aleatórios produzidos por polimerização de radical livre, iônica, coordenação, ou condensação de um ou mais mo-

25 nômeros polimerizáveis. Os exemplos incluem poliestirênicos, poliolefinas, poliéteres, poliuréias, poliacrílicos, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, polissiloxanos, polissacarídeos, polipeptídeos, polinucleotídeos, e similares, e misturas dos mesmos. Preferidos são poliestirênicos, poliolefinas e misturas dos mesmos. Particularmente preferido é poliestireno. Os polímeros podem

30 ser gerados por polimerizações de volume, solução, suspensão ou emulsão. Os polímeros podem ser hidrocarbonetos, ou eles podem incorporar grupos funcionais tal como halogênios, hidroxila, amina, fosfina, óxido de fosfina,

arsina, enxofre, óxidos de enxofre, alcóxi, silano, silóxi, carbóxi, ou similares.

A ordem na qual a adição de metal nobre à resina de troca iônica e a encapsulação por polímero é realizada não é crítica, contanto que tanto a resina de troca iônica quanto o metal nobre sejam essencialmente envolvidos em uma camada fina de polímero. Em um exemplo preferido, um metal nobre é adicionado a uma resina de troca iônica para formar um catalisador de metal nobre antes de sua encapsulação. Em outro exemplo, uma resina de troca iônica é encapsulada dentro de um polímero para produzir uma resina de troca iônica encapsulada por polímero, e um metal de transição é adicionado à resina de troca iônica encapsulada por polímero posteriormente. Os compostos de metal nobre (por exemplo, haletos de paládio, acetato de paládio) ou complexos (por exemplo, brometo de tetraammina de paládio(II), paládio(0) de tetracis(trifenilfosfina)) se difundem pela camada de polímero e se depositam na resina de troca iônica, desse modo tanto a resina de troca iônica quanto o metal de transição são encapsulados. Preferivelmente, pelo menos uma porção do metal nobre no catalisador resultante é pré-reduzida para o estado elementar (por exemplo, Pd(0)) antes de seu uso no processo. Em ainda outro exemplo, o metal nobre e a resina de troca iônica são encapsulados dentro de um polímero em uma única etapa.

Há muitos modos adequados para encapsular um catalisador de metal nobre dentro de um polímero. Por exemplo, as técnicas adequadas incluem secagem por *spray*, esfriamento por *spray*, revestimento por *spray*, separação de fase e coacervação, revestimento de tratamento por injeção, revestimento de leito fluidizado, revestimento seco em seco, extrusão por fusão, deposição de vapor, polimerização *in situ*, incluindo polimerização interfacial *in situ*, e similares. Estas e outras técnicas de microencapsulação são descritas no capítulo introdutório de Microcapsules e Nanoparticles in Medicine and Pharmacy, M. Donbrow, Ed., pp. 1-14, e referências citadas aqui, e em G. Beestman, "Microencapsulation of Solid Particle", em Controlled-Release Delivery Systems for Pesticides (1999), H. Scher, Ed., pp. 31-54. Também veja, a Patente dos Estados Unidos Nº 6.156.245.

A polimerização *in situ* é uma técnica preferida. O catalisador de

metal nobre é suspenso em um meio de reação que contém monômero(s), um iniciador e outros componentes (por exemplo, um reagente de reticulação), e a polimerização prossegue para produzir o catalisador de metal nobre encapsulado por polímero. Os monômeros podem ser hidrofílicos (por exemplo, N,N-dimetilacril-amida), hidrofóbicos (por exemplo, estireno) ou uma combinação destes. As técnicas adequadas incluem polimerizações de volume, emulsão, suspensão e interfacial. O catalisador encapsulado por polímero pode ser preparado de uma tal maneira. Como um exemplo, estireno ou uma mistura de estireno e outro(s) monômero(s) etilênico(s) pode ser polimerizada em uma suspensão aquosa de um catalisador de metal nobre.

A encapsulação de polímero por separação/coacervação de fase é outra técnica preferida. Uma abordagem adequada com poliestireno como o encapsulante por polímero é ilustrada por Kobayashi e outros (veja Chem. Commun. (2003) 449 e referências citadas aqui; Angew. Chem., Int. Ed. 40 (2001) 3469; J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 2985). Em uma abordagem de coacervação particularmente conveniente ensinada por Kobayashi para encapsular um composto de paládio, o poliestireno é dissolvido em cicloexano quente. Tetrakis(trifenil-fosfina)paládio(0) é dissolvido na mistura. Ao esfriar lentamente a 0°C, a separação de fase e formação de cápsula ocorrem. O hexano é adicionado para endurecer as microcápsulas, que são então isoladas, lavadas e secadas. Similarmente, um catalisador de metal nobre é misturado com uma solução de um polímero (por exemplo, poliestireno, poliisobutileno) em um solvente. Ao esfriar a uma temperatura mais baixa ou/e a adição de outro solvente para reduzir a solubilidade do polímero na mistura de solvente, a separação de fase ocorre e um catalisador de metal nobre encapsulado por polímero é obtido.

Um método interfacial é ilustrado por Ley e outros (veja Chem. Commun. (2002) 1132 e 1134; e Chem. Commun. (2003) 678) na preparação de metais de transição encapsulados por poliuréia. No exemplo de Ley, uma fase orgânica que contém monômeros polimerizáveis e a fonte de metal de transição é dispersa dentro de uma fase aquosa que contém estabilizadores e/ou emulsificantes. A polimerização acontece na interface para formar

paredes de microcápsula. Um catalisador de metal nobre encapsulado por poliuréia é analogamente preparado substituindo um catalisador de metal nobre pela fonte de metal de transição. Para outro exemplo de polimerização *in situ* para gerar microcápsulas, veja, Adv. Powder Technol. 13 (2002) 265.

5 O catalisador de oxidação e o catalisador de metal nobre podem ser encapsulados dentro do mesmo polímero. Por exemplo, uma suspensão de um catalisador de oxidação em uma fusão de polímero ou uma solução de um polímero em um solvente pode ser usada para encapsular o catalisador de metal nobre por quaisquer dos métodos descritos acima. O produto
10 resultante obtido de um tal modo compreende um catalisador de metal nobre e um catalisador de oxidação, onde o catalisador de oxidação é encapsulado pelo polímero e é distribuído principalmente dentro do corpo de polímero que cerca uma partícula de catalisador de metal nobre.

 A encapsulação por polímero do catalisador de metal nobre e do
15 catalisador de oxidação pode melhorar o desempenho (por exemplo, taxa, seletividade, vida de catalisador) e filtração e também deveria reduzir a lixiviação do metal nobre em misturas de reação.

 O catalisador de metal nobre encapsulado por polímero pode ser também tratado por técnicas tal como tratamento térmico, oxidação, redução, e similares antes do uso no processo de epoxidação. Por exemplo, o
20 catalisador pode ser reduzido sob uma atmosfera que contém hidrogênio. O polímero encapsulante e o metal nobre podem sofrer mudanças físicas ou químicas como um resultado de tal tratamento. Por exemplo, um polímero não saturado (por exemplo, polibutadieno) pode ser hidrogenado através de
25 tratamento de hidrogênio ao mesmo tempo em que o metal nobre pode ser reduzido pelo mesmo tratamento.

 A relação de peso de catalisador de oxidação: catalisador de metal nobre encapsulado por polímero não é particularmente crítica. Porém, uma relação de 0,01-100 (gramas de catalisador de oxidação por grama de
30 catalisador de metal nobre encapsulado por polímero) é preferida.

 Uma olefina é requerida no processo. As olefinas adequadas incluem qualquer olefina que tem uma ligação dupla de carbono-carbono, e

geralmente de 2 a 60 átomos de carbono. Preferivelmente, a olefina é um alceno acíclico de 2 a 30 átomos de carbono. O processo da invenção é particularmente adequado para epoxidar olefinas de C_2 - C_6 . Mais do que uma ligação dupla pode estar presente na molécula de olefina, como em um dieno ou trieno. A olefina pode ser um hidrocarboneto, ou pode conter grupos funcionais tal como haleto, carboxila, hidroxila, éter, carbonila, ciano, grupo nitrato, ou similares. O processo da invenção é especialmente útil para converter propileno em óxido de propileno.

Oxigênio e hidrogênio são requeridos. Embora qualquer fonte de oxigênio e hidrogênio seja adequada, o oxigênio molecular e hidrogênio molecular são preferidos. A relação molar de hidrogênio para oxigênio pode normalmente ser variada na faixa de $H_2:O_2 = 1:100$ a 5:1 e é especialmente favorável em 1:5 a 2:1. A relação molar de oxigênio para olefina normalmente é 1:1 a 1:20, e preferivelmente 1:1,5 a 1:10. As relações molares de oxigênio para olefina relativamente elevadas (por exemplo, 1:1 a 1:3) podem ser vantajosas para certas olefinas.

Além da olefina, oxigênio, e hidrogênio, um gás veículo inerte pode ser usado. Como o gás veículo, qualquer gás inerte desejado pode ser usado. Os gases inertes adequados incluem hélio, argônio, nitrogênio e gás carbônico, e misturas dos mesmos. Os hidrocarbonetos saturados com 1-8, especialmente 1-6, e preferivelmente 1-4 átomos de carbono, por exemplo, metano, etano, propano e n-butano, também são adequados. O nitrogênio e hidrocarbonetos C_1 - C_4 saturados são gases veículos inertes preferidos. As misturas dos gases veículos inertes listados também podem ser usadas. A relação molar de olefina para gás veículo normalmente é na faixa de 100:1 a 1:10 e especialmente 20:1 a 1:10.

A quantidade do catalisador de oxidação usada pode ser determinada com base na relação molar do metal de transição contido no catalisador de oxidação para olefina que é fornecida por tempo de unidade. Tipicamente, o catalisador de oxidação suficiente está presente para fornecer um metal de transição/olefina por relação de alimento molar por hora de 0,0001 a 0,1.

A mistura de reação (excluindo o catalisador de oxidação e o catalisador de metal nobre encapsulado por polímero) pode ser um gás, líquido, fluido supercrítico ou uma mistura de gás/líquido sob as condições de reação. Preferivelmente, pelo menos uma porção da mistura de reação é um líquido sob as condições de reação.

O catalisador de oxidação e o catalisador de metal nobre encapsulado por polímero estão preferivelmente na forma de uma suspensão ou leito fixo. O processo pode ser realizado de um modo de fluxo contínuo, semi-batelada ou batelada. É vantajoso trabalhar a uma pressão de 0,1 a 20 Mpa (1-200 bar). A epoxidação de acordo com a invenção é realizada a uma temperatura eficaz para obter a epoxidação de olefina desejada, preferivelmente a temperaturas na faixa de 0-200°C, mais preferivelmente, 20-150°C.

O processo preferivelmente usa um solvente. Os solventes adequados são líquidos sob as condições de reação. Eles incluem, por exemplo, hidrocarbonetos contendo oxigênio, tal como álcoois, solventes aromáticos e alifáticos tal como tolueno e hexano, solventes clorados aromáticos e alifáticos tal como cloreto de metileno e clorobenzeno, nitrilas tal como acetonitrila, gás carbônico e água, e misturas dos mesmos. Os solventes oxigenados adequados incluem álcoois, éteres, ésteres, cetonas, gás carbônico, água, e similares, e misturas dos mesmos. Os solventes oxigenados preferidos incluem água e álcoois C₁-C₄ alifáticos inferiores tal como metanol, etanol, isopropanol e terc-butanol, e misturas dos mesmos. Os álcoois fluorados podem ser usados.

Pode ser vantajoso usar um tampão. O tampão é empregado na reação para inibir a formação de glicóis ou éteres glicóis durante a epoxidação, e pode melhorar a taxa de reação e seletividades. O tampão é tipicamente adicionado ao solvente para formar uma solução de tampão, ou o solvente e o tampão são adicionados separadamente. Os tampões úteis incluem qualquer sal adequado de oxiácido, a natureza e proporções do qual na mistura é tal que o pH das suas soluções preferivelmente varie de 3 a 12, mais preferivelmente de 4 a 10, e mais preferivelmente de 5 a 9. Os 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 similares. O cátion pode incluir amônio, alquilamônio (por exemplo, tetraalquil-amônios, piridínios), alquilfosfônio, metal de álcali, e íons de metal alcalino-terroso, ou similares. Os exemplos incluem cátions de NH_4 , NBu_4 , NMe_4 , Li, Na, K, Cs, Mg e Ca. O tampão preferido inclui um ânion selecionado do grupo que consiste em fosfato, carbonato, bicarbonato, sulfato, hidróxido e acetato; e um cátion selecionado do grupo que consiste em amônio, alquilamônio, alquilfosfônio, metal de álcali e íons de metal alcalino-terroso. Os tampões podem preferivelmente conter uma combinação de mais do que um sal adequado. Tipicamente, a concentração do tampão no solvente é de 0,0001 M a 1 M, preferivelmente de 0,0005 M a 0,3 M. O tampão pode incluir hidróxido de amônio que pode ser formado adicionando-se gás de amônio ao sistema de reação. Por exemplo, pode-se usar uma solução de pH = 12-14 de hidróxido de amônio para equilibrar o pH do sistema de reação. Os tampões mais preferidos incluem fosfatos de metal de álcali, fosfato de amônio e hidróxido de amônio.

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

EXEMPLO COMPARATIVO 1: CATALISADOR Pd/A36

A resina Amberlyst 36 (A36, uma resina ácida obtida de Rohm & Haas) (50,5 g) é lavado com metanol (100 g) em um béquer sob agitação suave. O metanol é então decantado. A etapa de lavagem do metanol é repetida seis vezes. A uma suspensão que contém o A-36 lavado acima e 100 g de metanol, uma solução feita de 1,71 g de acetato de paládio e 70 g de acetona é adicionada com agitação em temperatura ambiente. Após 30 minutos, o sólido é filtrado e lavado com 100 g de metanol, então secos em um forno a vácuo a 60°C para peso constante. O sólido seco (Catalisador A) (46,5 g) contém 1,9% em peso de Pd.

EXEMPLO 2: CATALISADOR Pd/A36 ENCAPSULADO POR POLIESTIRENO

Em uma garrafa com tampa de coroa de 59,15 ml (2-om) que contém uma solução de 13 g de estireno e 0,15 g de 2,2'-azobis (isobutironitrila) (AIBN), uma solução de 0,15% de álcool de poli(vinila) em água (120 g), e 30 g de Catalisador A do Exemplo 1 é carregada. Após a garrafa ser purgada com nitrogênio para eliminar oxigênio, a garrafa é tampada e a polimerização de suspensão efetuada por agitação de extremidade a extremidade da garrafa em um banho de óleo aquecido a 70°C durante 3 h, seguido por outras 3 h a 90°C. Após ser esfriado em temperatura ambiente, o catalisador encapsulado por polímero é filtrado, lavado duas vezes com água deionizada e seco em um forno a vácuo a 60°C para peso constante. O produto (Pd/A36/PS, Catalisador B) contém 1,0% em peso de Pd.

EXEMPLO COMPARATIVO 3: EPOXIDAÇÃO DE PROPILENO COM CATALISADOR Pd/A36

Uma solução de tampão de fosfato de amônio (0,1 M, pH 6) é preparada como segue. Dihidrogênio fosfato de diidrogênio de amônio (11,5 g) é dissolvido em 900 g de água deionizada. Hidróxido de amônio aquoso (30% em peso de NH_4OH) é adicionado à solução até que o pH alcançasse 6 por um medidor de pH. O volume da solução é então aumentado para exatamente 1000 mL com água deionizada adicional.

As amostras de silicalito de titânio-1 (TS-1) são preparadas seguindo-se os procedimentos descritos nas Patentes dos Estados Unidos N^{os} 4.410.501 e 4.833.260.

Um reator de aço inoxidável de 300-mL é carregado com 0,10 g de Catalisador A, 0,60 g de pó de TS-1 (1,9% em peso de Ti, calcinado a 550°C em ar), 13 g de solução de tampão como preparado acima, e 100 g de metanol. O reator é então carregado a 2068,42 kPa (300 Psig) com um gás de alimento que consiste em 2 por cento em volume (% em volume) de hidrogênio, 4% em volume de oxigênio, 5% em volume de propileno, 0,5% em volume de metano e o nitrogênio de equilíbrio. A pressão no reator é mantida a 2068,42 kPa (300 Psig) por um regulador de contrapressão com os gases de alimento passados continuamente pelo reator a 1600 mL/min (medido a 23°C e 1 pressão de atmosfera). Para manter um nível de solven-

te constante no reator durante a execução, o oxigênio, nitrogênio e alimentos de propileno são passados por um recipiente de aço inoxidável de 2-L (saturador) precedendo o reator que contém 1,5 L de metanol. O reator é agitado a 1500 rpm. A mistura de reação é aquecida a 60°C e o efluente gasoso é analisado por uma cromatografia de gás *online* (GC) a cada hora e o líquido analisado por GC *offline* ao término da execução de 18 horas. Os produtos formados incluem óxido de propileno (PO), propano e derivados de óxido de propileno, tais como propileno glicol, éteres de monometila de propileno glicol, dipropileno glicol e éteres de metila de dipropileno glicol. Os resultados são mostrados na Tabela 1. A produtividade do catalisador é definida como os gramas de PO formado (incluindo PO subsequente reagido para formar derivados de PO) por grama de catalisadores (catalisador TS-1 e Pd/A36) por hora. $POE \text{ (mol)} = \text{moles de PO} + \text{moles de unidades de PO nos derivados de PO}$. $PO/POE = (\text{moles de PO})/(\text{moles de POE}) \times 100$. Propileno para seletividade de $POE = (\text{moles de POE})/(\text{moles de propano formados} + \text{moles de POE}) \times 100$.

EXEMPLO 4: EPOXIDAÇÃO DE PROPILENO COM CATALISADOR Pd/A36 ENCAPSULADO POR POLIESTIRENO

O procedimento do Exemplo 3 é repetido exceto 0,20 g de Catalisador B é usado em vez de 0,10 g de Catalisador A. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

As misturas de reação no Exemplo Comparativo 3 e Exemplo 4 contêm aproximadamente as mesmas quantidades de Pd e TS-1. Como a Tabela 1 mostra, produtividade de epóxido mais elevada é obtida com o catalisador Pd/A-36 encapsulado por poliestireno.

TABELA 1. EPOXIDAÇÃO DE PROPILENO

Exemplo	C3	4
Catalisador de Pd	Catalisador A	Catalisador B
% em peso de Pd	1,9	1,0
Pd, wt. %	0,10	0,20
Produtividade de Catalisador, g de POE/g cat/h	0,28	0,37

Exemplo	C3	4
PO/POE, % (mol/mol)	91	84
Propileno para Seletividade de POE, % (mol/mol)	91	86

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de epoxidação, caracterizado pelo fato de que compreende reagir uma olefina, hidrogênio e oxigênio na presença de um catalisador de oxidação compreendendo um zeólito de metal de transição, e
5 um catalisador de metal nobre encapsulado por polímero compreendendo um metal nobre e uma resina de troca iônica.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o zeólito de metal de transição é um zeólito de titânio.
3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pe-
10 lo fato de que o zeólito de metal de transição é TS-1.
4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal nobre é selecionado do grupo que consiste em paládio, platina, ouro, rênio, prata e misturas dos mesmos.
5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pe-
15 lo fato de que a resina de troca iônica tem uma capacidade de 1 a 10 eq/kg.
6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a resina de troca iônica é uma resina de troca iônica ácida.
7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a resina de troca iônica é uma resina de poliestireno de ácido
20 sulfônico.
8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero é selecionado do grupo que consiste em poliestirênicos, poliolefinas e misturas dos mesmos.
9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pe-
25 lo fato de que o polímero é poliestireno.
10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador de oxidação é encapsulado dentro de um polímero.
11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
30 pelo fato de que o catalisador de oxidação é encapsulado dentro do mesmo polímero.
12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que a resina de troca iônica compreende um cátion selecionado do grupo que consiste em metal de álcali e íons de metal alcalino-terroso, e misturas dos mesmos.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
5 pelo fato de que o catalisador de metal nobre compreende um componente selecionado do grupo que consiste em titânio, zircônio, nióbio, sílica, alumina, sílica-alumina, titânio-sílica, zircônio-sílica, nióbio-sílica, e misturas dos mesmos.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
10 pelo fato de que a reação é realizada na presença de um solvente.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o solvente é selecionado do grupo que consiste em álcoois, éteres, ésteres, cetonas, gás carbônico, água, e misturas dos mesmos.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado
15 pelo fato de que a reação é realizada na presença de um tampão.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o tampão compreende um ânion selecionado do grupo que consiste em fosfato, carbonato, sulfato, hidróxido, acetato e as misturas dos mesmos; e um cátion selecionado do grupo que consiste em amônio, alquilamônio, alquifosfônio, metal alcalino, e íons de metal alcalino-terroso e as
20 misturas dos mesmos.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a olefina é uma ou mais olefinas de C_2 - C_6 .

19. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
25 pelo fato de que a olefina é propileno.

20. Processo de epoxidação, caracterizado pelo fato de que compreende reagir propileno, hidrogênio e oxigênio em um solvente na presença de um tampão, um catalisador de oxidação que compreende um zeólito de titânio, e um catalisador de metal nobre encapsulado por polímero que
30 compreende um metal nobre e uma resina de poliestireno de ácido sulfônico.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO COMPREENDENDO UM CATALISADOR DE METAL NOBRE ENCAPSULADO POR POLÍMERO COMPREENDENDO UMA RESINA DE TROCA IÔNICA".**

- 5 Processo descrito para a epoxidação de uma olefina com hidrogênio e oxigênio na presença de um catalisador de oxidação que compreende um zeólito de metal de transição e um catalisador de metal nobre encapsulado por polímero. O catalisador de metal nobre compreende um metal nobre e uma resina de troca iônica. O processo que usa o catalisador de
- 10 metal nobre encapsulado por polímero determina a produtividade de epóxido mais elevada do que um processo que usa um catalisador de metal nobre que não é encapsulado por um polímero.