



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

(21) **PI0617721-2 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 DIRETA**

(30) Prioridade Unionista: 20/10/2005 US 11/254,829

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

(72) Inventor(es): Bi Le-Khac, Kun Qin, Mark P. Kaminsky, Roger A. Grey

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006034396 de 01/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/046960 de 26/04/2007

(57) Resumo: PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DIRETA
Processo descrito quanto à epoxidação de uma olefina com hidrogênio e oxigênio na presença de um catalisador de oxidação compreendendo um zeólito de metal de transição, e um catalisador de metal nobre compreendendo um metal nobre e uma resina de troca de íons. O processo é altamente produtivo e seletivo na produção de epóxidos. Um catalisador de metal nobre compreendendo uma resina permutada por cátion também melhora a produtividade e/ou a seletividade do processo.



PI0617721-2

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DIRETA**".

CAMPO DA INVENÇÃO

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

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Muitos métodos diferentes para a preparação de epóxidos foram desenvolvidos. Comercialmente, óxido de propileno é produzido pelo processo de cloridrina ou hidroperoxidação (veja, por exemplo, Patente dos Estados Unidos N^{os}. 3.351.635 e 4.367.342; EP 0 345 856). Infelizmente, ambos os processos possuem desvantagens. O processo de cloridrina sofre da produção de uma corrente de sal diluído. O processo de hidroperoxidação, no qual propileno é oxidado com um hidroperóxido orgânico tal como hidroperóxido de etilbenzeno ou hidroperóxido de terc-butila, produz co-

produtos orgânicos tais como álcool de t-butila ou estireno, cujos valores devem ser capturados no lugar de mercado. Óxido de etileno é comercialmente produzido pela oxidação direta de etileno com oxigênio sobre um catalisador de prata. Infelizmente, esforços para epoxidar olefinas elevadas (olefinas contendo três ou mais carbonos) tais como propileno com oxigênio na presença de um catalisador de prata falharam para produzir um processo comercial (veja, por exemplo, Patente dos Estados Unidos N^{os}. 5.856.534, 5.780.657 e 4.994.589).

Recentes esforços focalizaram na epoxidação direta de olefinas elevadas com oxigênio e hidrogênio. Por exemplo, a reação pode ser desempenhada na presença de um catalisador compreendendo um suporte contendo ouro e titânio (veja, por exemplo, Patente dos Estados Unidos N^{os}. 5.623.090, 6.362.349, e 6.646.142), ou um catalisador contendo um zeólito de paládio e titânio (veja, por exemplo, JP 4-352771).

Sistemas de catalisador mistos para epoxidação de olefina com hidrogênio e oxigênio foram também descritos. Por exemplo, o Exemplo 13 de JP 4-352771 descreve o uso de uma mistura de titanossilicato e Pd sobre carbono para epoxidação de propileno. Patente dos Estados Unidos N^o.

6.008.388 descreve um catalisador compreendendo um metal nobre e um zeólito de titânio ou vanádio, mas adicionalmente ensina que o Pd pode ser incorporado em um suporte antes de mistura com o zeólito. Os suportes catalisadores descritos incluem sílica, alumina e carbono ativado. Patente dos Estados Unidos N°. 6.498.259 descreve a epoxidação de uma olefina com hidrogênio e oxigênio em um solvente contendo um tampão na presença de uma mistura catalisadora contendo um zeólito de titânio e um catalisador de metal nobre. A Patente também descreve que resinas de polímero orgânicas tais como poliestireno, copolímero de estireno-divinilbenzeno, polietilenoiminas reticuladas e polibenzimidazol podem ser usadas como suportes para o catalisador de metal nobre.

Infelizmente, estes processos de epoxidação tipicamente produzem subprodutos indesejados. Por exemplo, epoxidação de olefina na presença de oxigênio e hidrogênio freqüentemente resulta em hidrogenação da olefina, tal como a formação de propano de propileno. Em outra reação indesejável, oxigênio e hidrogênio reagem para produzir água. Uma tal reação consome hidrogênio e oxigênio sem produção de epóxidos. Ainda outra reação indesejável é a formação de glicóis ou/e éteres de glicol da reação dos epóxidos produzidos com solvente (por exemplo, água, metanol). Para produzir o processo comercialmente viável, melhoramentos adicionais no catalisador e no processo são necessários.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Esta invenção é um processo de epoxidação compreendendo reação de uma olefina, hidrogênio e oxigênio na presença de um catalisador de oxidação compreendendo um zeólito de metal de transição, e um catalisador de metal nobre compreendendo um metal nobre e uma resina de troca de íons. O processo é altamente produtivo e seletivo na produção de epóxidos. Um catalisador de metal nobre compreendendo uma resina permutada por cátion também melhora a produtividade e/ou a seletividade do processo.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O processo da invenção emprega um catalisador de oxidação

compreendendo um zeólito de metal de transição. Zeólitos geralmente contêm um ou mais de Si, Ge, Al, B, P, ou similares, além de oxigênio. Um zeólito de metal de transição é um material cristalino possuindo uma estrutura de peneira molecular porosa e contendo um metal de transição. Um metal de transição é um elemento nos Grupos 3 a 12 da Tabela Periódica. A primeira fila destes elementos inclui elementos de Sc a Zn. Metais de transição preferidos são Ti, V, Mn, Fe, Co, Cr, Zr, Nb, Mo, e W. Particularmente preferidos são Ti, V, Mo, e W. Mais preferido é Ti. O tipo de zeólito de metal de transição empregado dependerá 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 uma silicalita de metal de transição se a olefina é uma olefina alifática inferior tal como etileno, propileno ou 1-buteno. Onde a olefina é propileno, o uso de uma TS-1 (silicalita-1 de titânio, uma silicalita de titânio possuindo uma topologia de MFI análoga àquela do aluminosilicato de ZSM-5) é especialmente vantajoso. Para uma olefina de carga tal como ciclohexeno, zeólitos de poro grande podem ser preferidos.

Zeólitos de titânio adequados incluem silicatos de titânio (titano-silicatos). De preferência, eles não contêm nenhum elemento diferente de titânio, silício e oxigênio na armação de treliça (veja R. Szostak, "Non-aluminosilicate Molecular Sieves," in Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification (1989), Van Nostrand Reinhold, pp. 205-282). Quantidades pequenas de impurezas, por exemplo, boro, ferro, alumínio, fósforo, cobre e similares, e misturas destas, podem estar presentes na treliça. A quantidade de impurezas é de preferência menor do que 0,5 por cento em peso (% em peso), mais preferivelmente menor do que 0,1 % em peso. Silicatos de titânio preferidos geralmente possuirão uma composição correspondente à seguinte fórmula empírica: $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$, onde x está entre 0,0001 e 0,5000. Mais preferivelmente, o valor de x é de 0,01 a 0,125. A relação molar de Si:Ti na armação 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 pode também ser desejável. Zeólitos de titânio particularmente preferidos incluem a classe de peneiras moleculares comumen-

te conhecida como silicalitas de titânio (veja Catal. Rev.-Sci. Eng. 39(3) (1997) 209). Exemplos destes incluem TS-1, TS-2 (possuindo uma topologia de MEL análoga àquela do aluminosilicato de ZSM-11) e TS-3 (tal como descrito na Patente Belga N°. 1.001.038). Zeólitos de titânio possuindo estruturas de armação isomorfas a zeólito beta, mordenita, e ZSM-12 são também adequados para uso.

O catalisador de oxidação pode ser usado como um pó ou ele pode ser formado em partículas de várias formas e tamanhos. Catalisadores de oxidação adequados possuem um tamanho de partícula na faixa de cerca de 0,0001 a cerca de 3 mm. O catalisador de oxidação formado pode ser produzido através de pelotização, secagem por *spray*, extrusão, e similares. Componentes adicionais tais como sílica, alumina, titânia, carbono, ou outros materiais podem ser adicionados ao catalisador de oxidação (por exemplo, como um aglutinante).

O catalisador de metal nobre compreende um metal nobre. Metais nobres adequados incluem ouro, prata, platina, paládio, irídio, rutênio, ósmio, e misturas dos mesmos. Metais nobres preferidos são Pd, Pt, Au, Re, Ag, e misturas dos mesmos. Embora quaisquer dos metais nobres possam ser utilizados, ou sozinhos ou em combinação, paládio e ouro são particularmente desejáveis. Tipicamente, a quantidade de metal nobre presente no catalisador de metal nobre estará na faixa de 0,01 a 20 % em peso, de preferência 0,1 a 5 % em peso. A maneira na qual o metal nobre é incorporado no catalisador de metal nobre não é crítica. Por exemplo, o metal nobre pode ser suportado na resina de troca de íons através de impregnação, troca de íon, absorção, precipitação, ou similares.

Não há nenhuma restrição particular com respeito à escolha do composto ou complexo de metal nobre usado como a fonte do metal nobre na preparação do catalisador de metal nobre. Compostos adequados incluem complexos de 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), tetracis(trifenilfosfina) paládio(0)).

Similarmente, o estado de oxidação do metal nobre não é crítico. Paládio, por exemplo, pode estar em um estado de oxidação em qualquer parte de 0 a +4 ou qualquer combinação de tais estados de oxidação. Para obter o estado de oxidação ou combinação de estados de oxidação desejados, o composto de metal nobre depois de ser introduzido no catalisador de metal nobre pode ser totalmente ou parcialmente pré-reduzido. Desempenho catalítico satisfatório pode, no entanto, ser atingido sem qualquer pré-redução.

O catalisador de metal nobre compreende uma resina de troca de íons como um suporte. Resinas de troca de íons são polímeros orgânicos sintéticos possuindo propriedades de troca de íon. Exemplos de resinas de troca de íons podem ser encontrados em Ion Exchange, Friedrich Helfferich, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1962), pp. 26-71. Resinas de troca de íons são categorizadas de acordo com a funcionalidade como ácidos ou bases ou fortes ou fracas. Resinas acídicas (resinas catiônicas) geralmente contêm grupos de ácido sulfônico ou ácido carboxílico. Resinas básicas (resinas aniônicas) geralmente contêm grupos de amina, amina substituída, amônio ou amônio substituídos. Resinas particularmente preferidas incluem os copolímeros de adição preparados de monômeros de vinila. De preferência, a resina de troca de íons é reticulada.

Ainda que resinas de troca de íons gelulares possam ser usadas, resinas de troca de íons macroreticulares são preferidas. Resinas macroreticulares consistem em aglomerados de microesferas gelulares muito pequenas. Elas possuem tanto microporos quanto macroporos. O diâmetro de poro médio da resina é de preferência maior do que 10 ângstrons (Å), mais preferivelmente maior do que 20 Å. A área de superfície interna da resina está tipicamente na faixa de 1 a 1000 metros quadrados por grama (m^2/g), de preferência na faixa de 10 a 900 m^2/g , mais preferivelmente na faixa de 30 a 600 m^2/g (veja R. L. Albright, "Basic Principles of Catalysis by Functionalized Porous Organic Polymers," in Catalyst Supports and Supported Catalysts (1987), A. B. Stiles, Ed., Butterworths Publishers, pp. 159-186).

De preferência, uma resina acídica (resina catiônica) é usada.

- Resinas particularmente preferidas são resinas de poliestireno de ácido sulfônico, isto é, poliestireno reticulado contendo grupos funcionais de ácido sulfônico. Divinilbenzeno é comumente usado como o agente de reticulação. Quando uma resina de troca de íons acídica é usada, prótons na resina podem ser parcialmente ou completamente permutados por outros cátions. O nível de permuta pode estar em qualquer parte na faixa de 0 a 100 mols por cento (% em mol). De preferência, pelo menos 1% em mol de prótons é permutado por outros cátions; a resina resultante é referida como uma resina "permutada por cátion". Cátions adequados incluem íons de metal de álcali, metal alcalino-terroso, metal de lantanídeo, zinco, cádmio, amônio, alquilamônio, alquifosfônio e similares, e misturas dos mesmos. Cátions preferidos incluem íons de metal de álcali e metal alcalino-terroso, e misturas dos mesmos. Cátions particularmente preferidos incluem íons de sódio, potássio, cálcio e magnésio, e misturas dos mesmos.
- 15 A capacidade da resina de troca de íons não é crítica. A capacidade é uma medição da concentração dos grupos funcionais (por exemplo, ácido sulfônico ou ácido carboxílico, amina, amônio, amônio substituído) na resina. Resinas de troca de íons adequadas podem conter 0,01 a 20 equivalentes por quilograma (eq/kg) de grupos funcionais. Resinas preferidas contêm 0,1 a 15 eq/kg; resinas particularmente preferidas contêm 1 a 10 eq/kg. Por exemplo, Amberlyst 36 (uma resina acídica disponível de Rohm & Haas) contém 5,4 eq/kg de grupos de ácido sulfônico. O catalisador de metal nobre preparado de Amberlyst 36 no Exemplo 1 (abaixo) contém 4,0% em peso de Na, desta forma cerca de 32% em mol de prótons são permutados por íons de Na.
- 25 O catalisador de metal nobre pode conter outros componentes de suporte. Componentes de suporte adequados incluem carbono, titânia, zircônia, nióbia, sílica, alumina, sílica-alumina, titânia-sílica, zircônia-sílica, nióbia-sílica e similares, e misturas dos mesmos. Um composto de uma resina de troca de íons e qualquer dos componentes acima podem também ser usados como um suporte para o catalisador de metal nobre. Por exemplo, Patente dos Estados Unidos N°. 5.824.622 descreve microcompósitos porosos compreendendo um polímero de troca de íon perfluorado contendo
- 30

grupos de ácido sulfônico e/ou carboxílico pendentos capturados dentro de e altamente dispersos por toda uma rede de óxido de metal. Microcompósitos similares podem ser usados na presente invenção.

A relação de peso de catalisador de oxidação:catalisador de metal nobre não é particularmente crítica. No entanto, uma relação de catalisador de oxidação:catalisador de metal nobre de 0,01-100 (gramas de catalisador de oxidação por grama de catalisador de metal nobre) é preferida.

Uma olefina é requerida no processo. Olefinas adequadas incluem qualquer olefina possuindo pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono, e geralmente de 2 a 60 átomos de carbono. De preferência, a olefina é um alqueno acíclico de 2 a 30 átomos de carbono. O processo da invenção é particularmente adequado para epoxidação de C_2-C_6 olefinas. Mais do que uma dupla ligação pode estar presente na molécula de olefina, como em um dieno ou trieno. A olefina pode ser um hidrocarboneto ou ela pode conter grupos funcionais tais como grupos de haleto, carboxila, hidroxila, éter, carbonóila, ciano, nitro ou similares. O processo da invenção é especialmente útil para conversão de propileno a óxido de propileno.

Oxigênio e hidrogênio são requeridos. Ainda que quaisquer fontes de oxigênio e hidrogênio sejam adequadas, oxigênio molecular e hidrogênio molecular são preferidos. A relação molar de hidrogênio para oxigênio pode geralmente ser variado 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 é geralmente 1:1 a 1:20, e de preferência 1:1,5 a 1:10. Relações molares de oxigênio para olefina relativamente altas (por exemplo, 1:1 a 1:3) podem ser vantajosas para certas olefinas.

Além da olefina, oxigênio e hidrogênio, um gás carreador inerte pode ser de preferência usado. Como o gás carreador, qualquer gás inerte desejado pode ser usado. Gases inertes adequados incluem nitrogênio, hélio, argônio e dióxido de carbono. Hidrocarbonetos saturados com 1 a 8, especialmente 1 a 6, e de preferência 1 a 4 átomos de carbono, por exemplo, metano, etano, propano e n-butano, são também adequados. Nitrogênio e C_1-C_4 hidrocarbonetos saturados são gases carreadores inertes preferidos.

Misturas dos gases carreadores inertes listados podem também ser usadas. A relação molar de olefina para gás carreador está geralmente na faixa de 100:1 a 1:10 e especialmente 20:1 a 1:10.

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

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

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

20 O processo de preferência usa um solvente. Solventes adequados são líquidos sob as condições de reação. Eles incluem, por exemplo, hidrocarbonetos contendo oxigênio tais como álcoois, solventes aromáticos e alifáticos tais como tolueno e hexano, solventes aromáticos e alifáticos clorados tais como clorobenzeno e cloreto de metileno, nitrilos tais como acetonitrilo, dióxido de carbono e água. Solventes oxigenados adequados incluem álcoois, éteres, ésteres, cetonas, dióxido de carbono, água e similares, e misturas dos mesmos. Solventes oxigenados preferidos incluem água

25 e C₁-C₄ álcoois alifáticos inferiores tais como metanol, etanol, isopropanol e *tert*-butanol, e misturas dos mesmos. Álcoois fluorados podem ser usados.

30

Pode ser vantajoso usar um tampão. O tampão é tipicamente

adicionado ao solvente para formar uma solução de tampão ou o solvente e tampão são adicionados separadamente. A solução de tampão é empregada na reação para inibir a formação de glicóis ou éteres de glicol durante epoxidação e ela pode melhorar a taxa de reação e seletividades. Tampões

5 úteis incluem quaisquer sais adequados de oxiácidos, a natureza e proporções dos quais na mistura são de modo que o pH de suas soluções de preferência varie de 3 a 12, mais preferivelmente de 4 a 10, e mais preferivelmente de 5 a 9. Sais adequados de oxiácidos contêm um ânion e um cátion. O ânion pode incluir fosfato, carbonato, bicarbonato, sulfato, carboxilatos

10 (por exemplo, acetato), borato, hidróxido, silicato, aluminosilicato, ou similares. O cátion pode incluir íons de amônio, alquilamônio (por exemplo, tetraalquil-amônios, piridínios e similares), alquifosfônio, metal de álcali e metal alcalino-terroso, ou similares. Exemplos incluem cátions de NH_4 , NBu_4 , NMe_4 , Li, Na, K, Cs, Mg, e Ca. O tampão preferido compreende um ânion

15 selecionado do grupo consistindo em fosfato, carbonato, bicarbonato, sulfato, hidróxido e acetato; e um cátion selecionado do grupo consistindo em íons de amônio, alquilamônio, alquifosfônio, metal de álcali e metal alcalino-terroso. Tampões podem de preferência conter uma combinação de mais do que um sal adequado. Tipicamente, a concentração do tampão no solvente

20 é de 0,0001 M a 1 M, de preferência de 0,0005 M a 0,3 M. O tampão pode incluir hidróxido de amônio que pode ser formado através de adição de gás amônia ao sistema de reação. Por exemplo, pode um uso de uma solução de pH = 12 a 14 de hidróxido de amônio equilibrar o pH do sistema de reação. Tampões mais preferidos incluem fosfatos de metal de álcali, fosfato de

25 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 1: Pd/Na/A36 (CATALISADOR A)

30 Resina Amberlyst 36 (A36, uma resina acídica obtida de Rohm & Haas) (600 mL) é lavada com água DIUF (desionizada e ultrafiltrada, obtida de Fisher) (5 x 600 mL). A resina é filtrada e em seguida seco a 110°C

durante 4 h, 50°C durante 3,5 h, 60°C durante 7 h, 67°C durante 8 h sob vácuo, e finalmente a 54°C durante 64 h. O peso final da resina é 120 g.

Em um frasco de fundo redondo de 1 L, cerca de 500 mL de água DIUF e 0,457 g de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ são carregados. O sal de Pd dissolve na água depois que ele é misturado durante 15 min. Resina A-36 seca preparada acima (33 g) é adicionado à solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ durante 5 min. A pasta fluida é colocada em um evaporador giratório e misturada durante 3 h sob purga de nitrogênio enquanto o frasco é girado em 30 rpm. O sólido é filtrado, em seguida moderadamente enxaguado com água DIUF. O filtrado contém 20 ppm de Pd. A resina de Pd/A36 é seca sob vácuo em 60°C durante 6 h. Cerca de 31,6 g de catalisador são recuperados. Ele é colocado em um forno de calcinação e a temperatura de forno é elevada em uma taxa de 2°C/min de 22°C a 150°C, mantido em 150°C durante 8 h enquanto a fornalha é levemente purgada com gás de nitrogênio seco contendo 4 % em mol de oxigênio. O peso líquido de Pd/A36 catalisador obtido é 31,0 g.

Em um frasco de fundo redondo de 1 L, cerca de 500 mL de água DIUF e 6,0 g de pó de dihidrogeno fosfato de sódio são carregados. O frasco é turbilhonado até que o sólido se dissolva. O Pd/A36 produzido acima (31,0 g) é adicionado à solução e o frasco é colocado em um evaporador giratório e girado em 30 rpm durante 3 h em 40°C sob purga de nitrogênio. A resina é em seguida filtrada e lavada com água DIUF (4x150 mL). O filtrado contém 115 ppm de Na, 0,32 % em peso de P, e 0,0006 % em peso de Pd. A resina é em seguida seca em um forno de 60°C sob purga de nitrogênio durante 5,5 h. A resina secada é em seguida colocada em um forno e a temperatura de forno é elevada de 22°C a 110°C em uma taxa de 10°C/min, em seguida mantida durante 2 h em 110°C antes de elevar-se a 150°C em uma taxa de aquecimento de 2°C/min, e finalmente mantida durante 48 h em 150°C. O catalisador seco é em seguida reduzido em um reator de tubo em 50°C durante 8 h sob fluxo de gás de nitrogênio contendo 5 % em mol de H_2 . O produto (Catalisador A) contém 0,44 % em peso de Pd, 4,0 % em peso de Na, e 0,004 % em peso de P.

EXEMPLO 2: $\text{Pd}/\text{NH}_4^+/\text{A36}$ (CATALISADOR B)

O procedimento do Exemplo 1 é repetido exceto que 5,58 g de dihidrogeno fosfato de amônio é usado ao invés de dihidrogeno fosfato de sódio com 30,3 g de Pd/A36 catalisador. O produto (Catalisador B) contém 0,44 % em peso de Pd e 2,3 % em peso de N.

5 EXEMPLO 3: Pd/Na/A36 (CATALISADOR C)

O procedimento do Exemplo 1 é repetido exceto que 10,45 g de dihidrogeno fosfato de sódio é usado com 28,9 g de Pd/A36 catalisador. O produto (Catalisador C) contém 0,35 % em peso de Pd e 6,0 % em peso de Na.

EXEMPLO 4: Pd/K/A36 (CATALISADOR D)

10 O procedimento do Exemplo 1 é repetido exceto que 4,46 g de dihidrogeno fosfato de potássio é usado com 29,4 g de Pd/A36 catalisador. O produto (Catalisador D) contém 0,29 % em peso de Pd e 3,9 % em peso de K.

EXEMPLO 5: Pd/K/A36 (CATALISADOR E)

15 O procedimento do Exemplo 1 é repetido exceto que 8,9 g de dihidrogeno fosfato de potássio é usado com 29,3 g de Pd/A36 catalisador. O produto (Catalisador E) contém 0,31 % em peso de Pd e 8,0 % em peso de K.

EXEMPLO 6: Pd/Mg/A36 (CATALISADOR F)

20 O procedimento do Exemplo 1 é repetido exceto que 8,47 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é usado com 20,0 g de Pd/A36 catalisador. O produto (Catalisador F) contém 0,40 % em peso de Pd e 3,1 % em peso de Mg.

EXEMPLO 7: Pd/A36 (CATALISADOR G)

O procedimento do Exemplo 1 é repetido exceto que a etapa de troca de cátion é omitida. O produto (Catalisador G) contém 0,45 % em peso de Pd.

25 EXEMPLO 8: Pd/A36 (CATALISADOR H)

O procedimento do Exemplo 1 é repetido exceto que a etapa de troca de cátion é omitida. O produto (Catalisador H) contém 0,40 % em peso de Pd.

EXEMPLOS 9 a 17: EPOXIDAÇÃO DE PROPILENO NA PRESENÇA DE TAMPÃO

30

Uma solução de tampão de fosfato de amônio (0,1 M, pH 6) é preparada como segue. Dihidrogeno fosfato de amônio (11,5 g) é dissolvido

em 900 g de água desionizada. Hidróxido de amônio aquoso (30 % em peso de NH_4OH) é adicionado à solução até que o pH avise 6 por meio de um medidor de pH. O volume da solução é em seguida aumentado a exatamente 1000 mL com água desionizada adicional.

- 5 Amostras de silicalita-1 de titânio (TS-1) são preparadas por seguintes 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 0,20 g de catalisador (veja Tabela 1 para catalisador usado), 0,50 g de pó de TS-1
10 (% Ti em peso de amostras de TS-1 é listado na Tabela 1), 13 g de solução de tampão tal como preparado acima, e 100 g de metanol. O reator é em seguida carregado a 2,07 MPa (300 psig) com um gás de alimentação consistindo 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 equilíbrio. A pressão no reator é mantida em 300 psig
15 por meio de um regulador de pressão novamente com os gases de alimentação passando continuamente através do reator em 1600 mL/min (medidos em 23°C e 1 de pressão de atmosfera). A fim de manter um nível de solvente constante no reator durante o ciclo , os suprimentos de oxigênio, nitrogênio e propileno são passados através de um vaso de aço inoxidável de
20 2 L (saturador) precedendo o reator contendo 1,5 L de metanol. A mistura de reação é aquecida a 60°C enquanto ela é agitada em 1500 rpm. O efluente gasoso é analisado através de um cromatógrafo de gás (GC) online toda hora e o líquido analisado através de GC offline no término do ciclo de
25 18 h. 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 que é subsequentemente reagido para formar derivados de PO) por grama de catalisadores (TS-1 e Pd/A36 catalisador) por hora. POE (mole) = moles de PO +
30 moles de unidades de PO nos derivados de PO. PO/POE = (moles de

PO)/(moles de POE) x 100. Propileno para seletividade de POE = (moles de POE)/(moles de propano formado + moles de POE) x 100.

- Resultados mostram que reação de propileno, hidrogênio e oxigênio na presença de TS-1 e um Pd/A36 catalisador é eficaz na produção de óxido de propileno. Um catalisador compreendendo uma resina permutada por cátion também melhora a produtividade e/ou a seletividade do processo.

EXEMPLO 18: EPOXIDAÇÃO DE PROPILENO NA AUSÊNCIA DE TAMPÃO

- O procedimento dos Exemplos 9 a 17 é repetido exceto que 13 g de água desionizada são usados ao invés de solução de tampão. Os resultados aparecem na Tabela 1.

Comparação entre Exemplos 17 e 18 mostra a vantagem de uso de um tampão no presente processo de epoxidação.

Tabela 1. Epoxidação de Propileno

Exemplo	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18**
Catalisador de Pd	G	B	H	A	B	C	D	E	F	F
Pd, % em peso	0,45	0,44	0,40	0,44	0,44	0,35	0,29	0,31	0,40	0,40
Cátion Permutado	nenhum	NH ₄ ⁺	nenhum	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺
Cátion, % em peso		2,3*		4,0	2,3*	6,0	3,9	8,0	3,1	3,1
Quantidade de Catalisador de Pd, g	0,20	0,20	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
TS-1, Ti % em peso	2,0	2,0	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Produtividade de Catalisador, g de POE/g de cat/h	0,46	0,49	0,29	0,36	0,36	0,28	0,38	0,29	0,27	0,20
PO/POE, % (mol/mol)	75	84	86	90	90	91	90	91	90	37
Propileno para Seletividade de POE, % (mol/mol)	68	77	68	77	77	70	70	81	77	16

- 15 % em peso de N. ** Nenhum tampão é usado

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de epoxidação compreendendo reação de uma olefina, hidrogênio e oxigênio na presença de um solvente, um tampão, e um catalisador de oxidação compreendendo um zeólito de metal de transição e um catalisador de metal nobre compreendendo um metal nobre e uma resina de troca de íons.
5
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o zeólito de metal de transição é um zeólito de titânio.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o zeólito de metal de transição é TS-1.
10
4. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o metal nobre é selecionado do grupo consistindo em paládio, platina, ouro, rênio, prata, e misturas dos mesmos.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de troca de íons possui uma capacidade de 0,1 a 20 eq/kg.
15
6. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de troca de íons possui uma capacidade de 1 a 10 eq/kg.
7. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de troca de íons é uma resina de troca de íons acídica.
8. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que a resina de troca de íons é uma resina de poliestireno de ácido sulfônico.
20
9. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que a resina de troca de íons compreende um cátion selecionado do grupo consistindo em íons de metal de álcali, metal alcalino-terroso, metal de lantanídeo, zinco, cádmio, amônio, alquilamônio e alquifosfônio, e misturas dos mesmos.
25
10. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que a resina de troca de íons compreende um cátion selecionado do grupo consistindo em íons de metal de álcali e metal alcalino-terroso, e misturas dos mesmos.
11. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que a resina de troca de íons compreende um cátion selecionado do grupo consistindo em íons de sódio, potássio, cálcio, e magnésio, e misturas dos mesmos.
30
12. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o catali-

sador de metal nobre também compreende um componente de suporte selecionado do grupo consistindo em carbono, titânia, zircônia, nióbia, sílica, alumina, sílica-alumina, titânia-sílica, zircônia-sílica, nióbia-sílica, e misturas dos mesmos.

5 13. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o solvente é selecionado do grupo consistindo em álcoois, éteres, ésteres, cetonas, dióxido de carbono, água, e misturas dos mesmos.

10 14. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o tampão compreende um ânion selecionado do grupo consistindo em fosfato, carbonato, sulfato, hidróxido, acetato, e misturas dos mesmos; e um cátion selecionado do grupo consistindo em íons de amônio, alquilamônio, alquilfosfônio, metal de álcali e metal alcalino-terroso, e misturas dos mesmos.

15 15. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a olefina é uma ou mais C_2-C_6 olefinas.

15 16. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a olefina é propileno.

20 17. Processo de epoxidação compreendendo reação de propileno, hidrogênio e oxigênio em um solvente na presença de um tampão, um catalisador de oxidação compreendendo um zeólito de titânio, e um catalisador de metal nobre compreendendo um metal nobre e uma resina de poliestireno de ácido sulfônico.

25 18. Processo de acordo com a reivindicação 17, em que a resina de poliestireno de ácido sulfônico compreende um cátion selecionado do grupo consistindo em íons de metal de álcali e metal alcalino-terroso, e misturas dos mesmos.

RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DIRETA**".

5 Processo descrito quanto à epoxidação de uma olefina com hidrogênio e oxigênio na presença de um catalisador de oxidação compreendendo um zeólito de metal de transição, e um catalisador de metal nobre compreendendo um metal nobre e uma resina de troca de íons. O processo é altamente produtivo e seletivo na produção de epóxidos. Um catalisador de metal nobre compreendendo uma resina permutada por cátion também melhora a produtividade e/ou a seletividade do processo.