



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

(21) PI 0721293-3 A2



* B R P I 0 7 2 1 2 9 3 A 2 *

(22) Data de Depósito: 20/11/2007

(43) Data da Publicação: 25/03/2014

(RPI 2255)

(51) Int.Cl.:

B01J 21/06

B01J 23/66

B01J 29/89

C07C 67/055

C07D 301/12

C04B 35/634

(54) Título: EXTRUDADOS DE ÓXIDO INORGÂNICO **(57) Resumo:**

(30) Prioridade Unionista: 19/12/2006 US 11/641,482

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

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

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2007024221 de 20/11/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/088452de 24/07/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"EXTRUDADOS DE ÓXIDO INORGÂNICO"**.

CAMPO DA INVENÇÃO

A invenção refere-se a um extrudado compreendendo um óxido inorgânico e um polímero de ramificação tipo favo de mel.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Extrudados de óxido inorgânico são catalisadores ou veículos de catalisador úteis (Stiles, A. B., "Supports outros do que Alumina," Catalyst Supports and suportado Catalysts (1987) Butterworths Publishers, pp. 57-85). Geralmente, um auxiliar de extrusão, tal como polióis de poliéter, ácidos poliacrílicos, celulose, ou amido é usado para facilitar extrusão e melhorar as propriedades físicas e/ou mecânicas de extrudados (veja, por exemplo, a Patente dos Estados Unidos n^{os} 4.039.474, 4.888.319, 4.119.474, e 6.706.658). Apesar de muitos esforços, há uma necessidade por novos processos para produzir extrudados com propriedades físicas e/ou mecânicas melhoradas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção é um extrudado compreendendo um óxido inorgânico e um polímero de ramificação tipo favo de mel. O extrudado calcinado é útil como um catalisador ou veículo de catalisador. A invenção também inclui um processo para preparo de acetato de vinila compreendendo reação de etileno, ácido acético, e oxigênio ou um gás contendo oxigênio na presença de um catalisador de paládio-ouro preparado com um extrudado de titânia calcinado. A invenção também inclui um processo de oxidação, o qual compreende reação de um composto orgânico com peróxido de hidrogênio na presença de um extrudado de zeólito de metal de transição calcinado. Surpreendentemente, incorporação de um polímero de ramificação tipo favo de mel melhora as propriedades mecânicas de extrudados de óxido inorgânico.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Em um aspecto, a presente invenção é um extrudado compreendendo um óxido inorgânico e um polímero de ramificação tipo favo de mel. Os óxidos inorgânicos são óxidos de metal, óxidos de não metal, óxidos mis-

tos, e similares, e misturas destes. Eles incluem, por exemplo, sílicas, aluminas, titânias, zircônias, magnésias, sílica- aluminas, sílica-titânias, sílica-magnésias, zeólitos, argilas, e similares, e misturas destes. Sílicas adequadas incluem, por exemplo, sílica-gel, sílica precipitada, e sílica fumada (veja

5 Walter H. Waddell, "Silica, Amorphous," Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, edição *on line*, 2006). Titânias adequadas podem ser ou rutila, anatase, ou uma mistura de ambas as fases. Titânia pode ser produzida pelo processo de cloreto, pelo processo de sulfato, pelo processo hidro-
término, ou pela hidrólise de chama de titânio tetracloreto (veja Egerton, T.

10 A., "Titanium Compounds, Inorganic" in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, edição *on line*, 2006).

Óxidos inorgânicos também incluem óxidos inorgânicos hidratados (ou hidróxidos). Por exemplo, quando um óxido inorgânico (por exemplo, óxido de silício) é formado de um precursor de óxido inorgânico (por exemplo,

15 um tetra-alcoxissilano), um óxido inorgânico hidratado (por exemplo, óxido de silício ou hidróxido de silício hidratado) é formado. Precursores de óxido inorgânico tais como hidróxidos de metal, alcoxissilanos, alcoxititanatos, alcoxialuminatos, ou alcoxizirconatos podem ser usados. Eles incluem, por exemplo, tetra-alcoxissilanos, tetra-alcoxititânios, tetra-alcoxizircônios,

20 trialcoxialumínios. Estes precursores são convertidos a óxidos inorgânicos ou óxidos inorgânicos hidratados (ou hidróxidos) durante a formação do extrudado.

Óxidos inorgânicos adequados incluem peneiras moleculares meso-porosas tais como MCM-41, MCM-48; veja Vartuli, J. C, e outros, "Potential Applications for M41S Type Mesoporous Molecular Sieves," in Studies in Surface Science and Catalysis: Mesoporous Molecular Sieves (1998) Elsevier Science B.V. pp. 13-22.

25

Argilas adequadas podem ser encontradas em "Chapter 2. Clay as Potential Catalysis Material," Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions (1992) Kodansha Ltd., Tokyo, pp. 49-98.

30

Zeólitos são sólidos cristalinos microporosos com estruturas bem definidas. Geralmente eles contêm um ou mais de Si, Ge, Al, B, P, ou simila-

res, além de oxigênio. Muitos zeólitos são encontrados naturalmente como minerais e são extensivamente minerados em muitas partes do mundo. Outros são sintéticos e são produzidos comercialmente para usos específicos. Zeólitos possuem a capacidade de agir como catalisadores para reações químicas que ocorrem na maioria das vezes dentro de suas cavidades internas. Catalisadores de zeólito ácido são usados em muitas reações orgânicas, incluindo craqueamento, isomerização, e alquilação; veja W. O. Haag, "Catalysis by Zeolites-Science and Technology," in Zeolites and Related Microporous Materials: State of Art 1994 (1994) Elsevier Science B.V., pp. 1375-94.

Zeólitos de metal de transição (zeólitos compreendendo metais de transição em suas estruturas) são catalisadores úteis para muitas transformações orgânicas, tais como reações de oxidação (veja New Developments in Selective Oxidation, pp. 33-38). Um metal de transição é um elemento do Grupo 3 a 12. A primeira fila deles é de Sc a Zn. Metais de transição preferidos são Ti, V, Mn, Fe, Co, Cr, Zr, Nb, Mo, e W. Quando o zeólito de metal de transição é usado para uma reação de oxidação, particularmente preferidos são Ti, V, Mo, e W. Mais preferido é o Ti. Zeólitos de titânio preferidos são silicatos de titânio (titanossilicatos). De preferência, eles não contêm nenhum elemento diferente de titânio, silício, e oxigênio na estrutura de treliça (veja R. Szostak, "Non- aluminosilicate Molecular Sieves," in Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification (1989) Van Nostrand Reinhold, pp. 205-82). Pequenas quantidades de impurezas, por exemplo, boro, ferro, alumínio, sódio, fósforo, cobre, e similares, e misturas destes, podem estar presentes na treliça. A quantidade de impurezas é de preferência menor do que 0,5% em peso, mais preferivelmente menor do que 0,1% em peso. Silicatos de titânio preferidos geralmente possuem uma composição correspondente à seguinte fórmula empírica: $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$, onde x é 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 até 99:1, mais preferivelmente de 9,5:1 até 60:1. Zeólitos de titânio particularmente preferidos são silicalitas de titânio (veja Catal. Rev.-Sci.

Eng., 39(3) (1997) 209). Exemplos destes incluem TS-1 (silicalita-1 de titânio, uma silicalita de titânio possuindo um análogo de topologia de MFI àquele do aluminosilicato de ZSM-5), TS-2 (possuindo um análogo de topologia de MEL àquele do aluminosilicato de ZSM-11), e TS-3 (tal como descrito na Patente Belga No. 1.001.038). Zeólitos de titânio possuindo estruturas de esqueleto isomorfas a zeólito beta, mordenita, e ZSM-12 são também adequados para uso. O mais preferido é TS-1.

Um zeólito é geralmente preparado na presença de um agente de modelagem orgânico (veja, por exemplo, Patente dos Estados Unidos nº 6.849.570). Agentes de modelagem adequados incluem alquil aminas, compostos de amônio quaternário, etc. Quando um zeólito é cristalizado, ele geralmente contém o agente de modelagem orgânico dentro de sua estrutura de cristal. Um zeólito contendo um agente de modelagem pode ser usado na presente invenção. De preferência, um zeólito livre de modelo é usado.

Quando o extrudado compreende uma mistura de dois ou mais óxidos inorgânicos, um ou mais óxidos podem servir como um aglutinante. Aglutinantes são bem conhecidos na técnica. Por exemplo, em um extrudado de zeólito-sílica, o zeólito pode agir como o componente ativo do catalisador e a sílica liga-se e fortalece o extrudado.

O extrudado compreende um polímero de ramificação tipo favo de mel. Um polímero de ramificação tipo favo de mel compreende uma estrutura de polímero, uma cadeia lateral carboxílica, e uma cadeia lateral de poliéter. A cadeia lateral carboxílica pode compreender um ácido carboxílico, um sal de carboxilato, ou misturas de ambos. A cadeia lateral carboxílica preferida é um grupo de ácido carboxílico (-COOH).

A cadeia lateral de poliéter é de preferência representada por

COPIAR A FÓRMULA DA PÁGINA 4,

em que n é de 3 a 500, mais preferivelmente de 10 a 250, e R é uma porção orgânica contendo um átomo de carbono ligado ao oxigênio por meio de uma ligação covalente única. O poliéter pode conter duas ou mais unidades de repetição diferentes contendo diferentes porções de R. R pode ser um grupo aromático ou um grupo alifático. Grupos alifáticos saturados são prefe-

ridos. Particularmente preferidos são grupos alquilenos tais como etileno, propileno, 1,4-butileno, isopropileno, ou isobutileno; mais preferidos são etileno e propileno. Os poliéteres preferidos são, por conseguinte polioxiálquilenos, por exemplo, polioxi-etileno, polioxi-propileno, e copolímeros de oxipropileno/oxietileno.

A cadeia lateral de poliéter pode ser ligada à estrutura do polímero com ramificação tipo favo de mel por qualquer ligação química adequada. A ligação pode ser uma funcionalidade de éster, amida, imida, éter, amina, ou tioéter, ou uma ligação de carbono-carbono. De preferência, as cadeias laterais de poliéter são ligadas à estrutura de polímero por meio de uma funcionalidade de éster, amida, ou imida, como no polímero com ramificação tipo favo de mel preparado por polimerização de ácido acrílico e um macromonômero de acrilato de poliéter (veja Patente dos Estados Unidos nº 6.034.208) e no polímero preparado por enxerto de uma amina de poliéter em um poli(ácido acrílico) (veja, por exemplo, Patente dos Estados Unidos nº 5.393.343).

A relação molar de cadeias laterais carboxílicas para cadeias laterais de poliéter no polímero de ramificação tipo favo de mel não é crítica. Tipicamente, a relação molar é na faixa de 1:1 até 200:1. De preferência, a relação é na faixa de 2:1 até 50:1.

Polímeros de ramificação tipo favo de mel preferidos compreendem unidades recorrentes de monômero carboxílico etilênico e um macromonômero de poliéter. Um monômero carboxílico etilênico compreende uma ligação dupla de carbono-carbono e um grupo carboxílico tal como um ácido carboxílico, um sal de carboxilato, ou um anidrido carboxílico. Monômero carboxílico etilênico adequado contém de 3 a 10 átomos de carbono. Exemplos incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido vinilacético, ácido 4-pentenóico, ácido maleico, anidrido maleico, ácido itacônico, ácido mesacônico, ácido fumárico, ácido citracônico, e misturas destes. De preferência, o monômero carboxílico etilênico é acrílico, por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anidrido maleico, ácido fumárico, e misturas destes. Mais preferivelmente, ele é ácido acrílico, ácido metacrílico,

ou uma mistura de ambos.

Macromônômeros de poliéter adequados possuem uma cadeia de poliéter e uma ligação dupla de carbono-carbono, que podem estar ou na extremidade de ou dentro da cadeia de poliéter. Exemplos incluem monoacrilatos de poliéter, monometacrilatos de poliéter, éteres de monoalila de poliéter, monomaleatos de poliéter, e monofumaratos de poliéter. A porção de poliéter do macromônômero pode ser um polímero de óxido de alquilenos possuindo um peso molecular de média de número (M_n) dentro da faixa de cerca de 500 a cerca de 10.000. Óxidos de alquilenos adequados incluem óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de 1,2-butileno, e similares, e misturas destes. Os macromônômeros de poliéter de preferência possuem de 0 a 5 grupos de hidróxi. O macromônômero de poliéter pode ser um polímero linear ou um ramificado, um homopolímero ou um copolímero, e um copolímero aleatório ou um de bloco.

Exemplos de macromônômeros de poliéter são acrilatos ou metacrilatos de poli(propileno glicol), acrilatos ou metacrilatos de poli(etileno glicol), acrilatos ou metacrilatos de poli(1,4-butileno glicol), acrilatos ou metacrilatos de éter de metila de poli(etileno glicol), acrilatos ou metacrilatos de um copolímero de bloco ou aleatório de oxietileno e oxipropileno, éteres de alila de poli(propileno glicol), éteres de alila de poli(etileno glicol), monomaleatos de poli(propileno glicol), e similares, e misturas destes. Macromônômeros de poliéter preferidos são acrilatos ou metacrilatos de poli(propileno glicol), acrilatos ou metacrilatos de poli(etileno glicol), e acrilatos ou metacrilatos de um copolímero de oxietileno e oxipropileno. Mais preferidos são acrilatos ou metacrilatos de um copolímero de oxietileno/oxipropileno.

O macromônômero de poliéter pode ser preparado pela oxialquilação de um substrato olefínico contendo um grupo hidróxi ou de ácido carboxílico com um ou mais óxidos de alquilenos na presença de um catalisador tal como descrito na Patente dos Estados Unidos No. 6.034.208. Em outro exemplo, éter de alila de poli(1,4-butileno glicol) é preparado por polimerização de tetraidrofurano na presença de álcool de alila e um catalisador de base tal como hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio. Um catalisador

de base sólido pode também ser usado (veja, por exemplo, Patente dos Estados Unidos n^{os} 6.680.406, 6.455.711, e 7.074.944).

A relação de monômero carboxílico etilênico para macromonômero de poliéter é geralmente dentro da faixa de 1:99 até 99:1 em peso. A
5 faixa preferida é de 5:95 até 75:25.

Muitos métodos podem ser usados para preparar o polímero de ramificação tipo favo de mel. Um método envolve a copolimerização de um monômero carboxílico etilênico e um macromonômero de poliéter (veja Pa-
tente dos Estados Unidos n^{os} 6.034.208 e 6.815.513). De preferência, o mo-
10 nômero é acrílico. Mais preferivelmente, o monômero é ácido acrílico, ácido metacrílico, ou uma mistura de ambos.

Quando um polímero de ramificação tipo favo de mel é preparado por copolimerização de um monômero carboxílico etilênico e um macromonômero de poliéter, outros comonômeros podem ser copolimerizados. Os
15 comonômeros incluem olefinas, aromáticos de vinila, haletos de vinila, éteres de vinila, ésteres de vinila, vinil pirrolidonas, dienos conjugados, ácidos sulfônicos insaturados, ácidos fosfônicos insaturados, e similares, e misturas destes. A quantidade de comonômero usada é geralmente < 50% em peso, de preferência < 20% em peso da quantidade total de monômeros. Métodos
20 para preparo de polímeros de ramificação tipo favo de mel são descritos na Patente dos Estados Unidos n^{os} 6.214.958 e 6.815.513.

Outro método adequado para preparo do polímero de ramificação tipo favo de mel é reagir um polímero carboxílico com uma amina de poliéter. Um polímero carboxílico é um polímero que compreende cadeias
25 laterais carboxílicas, incluindo ácidos carboxílicos, sais de carboxilato, e anidridos carboxílicos. Exemplos de polímeros carboxílicos são homo- ou copolímeros de monômeros carboxílicos etilênicos, por exemplo, monoésteres de ácidos acrílicos, metacrílicos, maleicos, fumáricos, citracônicos, itacônicos, ou de ácido dicarboxílico. Homo ou copolímeros de ácido acrílico ou ácido
30 metacrílico são preferidos. O polímero carboxílico pode conter unidades derivadas de outros monômeros etilênicos, tais como estireno, alfa-metilestireno, estireno sulfonado, ácido maleico, acrilonitrila, butadieno, e

similares. Tais outras unidades derivadas de monômero etilênico, quando presentes, podem ser até 20% em peso, de preferência, até 10% em peso do polímero total.

5 Aminas de poliéter são usadas para enxertar o polímero carboxílico para formar o polímero de ramificação tipo favo de mel desejado. Uma amina de poliéter compreende um grupo de amina dentro do esqueleto de polímero ou como um grupo de terminal. Os métodos de produção de polímeros de ramificação tipo favo de mel por enxerto de uma amina de poliéter a um polímero carboxílico são descritos na Patente dos Estados Unidos nº
10 5.393.343 e 6.139.623.

Para produzir um extrudado, o óxido inorgânico e o polímero de ramificação tipo favo de mel são tipicamente misturados usando qualquer método adequado, tal como moagem ou mistura. A operação é geralmente realizada em uma temperatura na faixa de 10 a 150 °C, de preferência em
15 temperatura ambiente. A moagem ou mistura pode ser desempenhada sob qualquer pressão, de preferência em pressão atmosférica de 0,1 a 10. Tipicamente, ela permanece durante 1 minuto a 10 horas.

A mistura é geralmente feita em uma massa dura para extrusão. Se necessário, um solvente pode ser adicionado à mistura. Solventes adequados incluem água, álcoois, éteres, ésteres, amidas, solventes aromáti-
20 cos, solventes halogenados, e similares, e misturas destes. Solventes preferidos são água e álcoois. Água é o mais preferido.

Os extrudados da invenção são produzidos por extrusão, um processo de manufatura no qual um material é empurrado por meio de um
25 cunho ou um orifício para criar longos objetos de um perfil fixo. Extrusão é comumente usada para processar plásticos ou alimento, e para formar adsorventes ou catalisadores. Qualquer extrusor convencional pode ser usado. O extrudado geralmente possui um diâmetro de 0,5 a 10 mm, em particular de 1 a 5 mm. Um extrusor tipo parafuso adequado é descrito em "Particle
30 Size Enlargement." Handbook of Powder Technology, vol. 1 (1980) pp. 112-22.

O polímero de ramificação tipo favo de mel serve como um auxi-

liar de extrusão. Um auxiliar de extrusão ajuda a operação de mistura, moagem, e extrusão, e pode melhorar as propriedades mecânicas e/ou físicas do extrudado tais como força de esmagamento, área de superfície, tamanho de poro, ou volume de poro. Por exemplo, um auxiliar de extrusão pode promover ligação de partículas inorgânicas durante a mistura, moldagem, secagem, e calcinação, e/ou assegurar a estabilidade mecânica do extrudado durante extrusão e calcinação. O auxiliar de extrusão pode também ajudar dispersar solvente mais homogeneamente ao longo da pasta. Auxiliares de extrusão são geralmente removidos durante calcinação. Quando um carboxilato de metal é usado como um auxiliar de extrusão, o metal (por exemplo, seu óxido) é geralmente incorporado no extrudado durante calcinação.

O extrudado pode compreender outros auxiliares de extrusão, incluindo, por exemplo, alquil aminas, ácidos carboxílicos, compostos de amônio de alquila, álcoois de amino, celulose, éteres de celulose, amido, poliacrilatos, polimetacrilatos, poli(vinil álcool)s, poli(vinilpirrolidona)s, poli(amino ácido)s, poliéteres, poli(tetraidrofurano)s, carboxilatos de metal, e similares, e misturas destes. Exemplos de éteres de celulose incluem carboximetilcelulose de sódio, hidroxietilcelulose, metilcelulose, e derivados destes. Poli(alquileno óxido)s preferidos são poli(óxido de etileno)s, poli(óxido de propileno)s, ou copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno (veja Patente dos Estados Unidos nº 6.706.658).

O extrudado produzido compreende pelo menos 10% em peso, de preferência pelo menos 20% em peso, mais preferivelmente pelo menos 30% em peso de óxido inorgânico, e pelo menos 0,1% em peso de polímero de ramificação tipo favo de mel.

O extrudado pode ser secado. A operação de secagem remove pelo menos uma porção de solventes (por exemplo, água, álcoois) do extrudado. A secagem pode ser desempenhada em 10 a 200 °C em pressão atmosférica ou sob vácuo. A secagem pode ocorrer no ar ou uma atmosfera inerte.

O extrudado pode ser calcinado para produzir um extrudado calcinado. De preferência, a calcinação é realizada em uma atmosfera conten-

do oxigênio para queimar os materiais orgânicos (por exemplo, solvente residual, auxiliares de extrusão, agente de modelagem) contidos no extrudado. A calcinação pode ser realizada em 400 a 1000°C, mais preferivelmente de 450 a 700°C. Algumas vezes, ela é benéfica para inicialmente calcinar o extrudado em uma atmosfera inerte (por exemplo, nitrogênio, hélio) para termicamente decompor os compostos orgânicos contidos no extrudado, e em seguida queimar os materiais orgânicos em uma atmosfera contendo oxigênio. Geralmente, um extrudado calcinado depois da calcinação contém < 0,5% em peso de carbono. De preferência, ele contém < 0,1% em peso de carbono.

A invenção inclui um processo para preparo de acetato de vinila. O processo compreende reação de etileno, ácido acético, e oxigênio ou um gás contendo oxigênio na presença de um catalisador de paládio-ouro compreendendo paládio-ouro suportado em um extrudado de titânia calcinado da invenção.

O catalisador de paládio-ouro é geralmente preparado por técnicas de impregnação. Tipicamente, um extrudado de titânia calcinado é simultaneamente ou, como é mais freqüentemente o caso, sucessivamente tratado com soluções aquosas de sais de paládio e ouro. As concentrações e as quantidades de soluções usadas dependem das concentrações desejadas de paládio e ouro no catalisador final. Água é em seguida removida deixando os sais de paládio e ouro depositados no extrudado. Sais de paládio e ouro representativos incluem cloreto de paládio, cloropaladita de sódio, nitrato de paládio, sulfato de paládio, cloreto áurico, ácido tetracloroáurico, tetracloroaurato de sódio, e similares. Soluções de ácido tetracloroáurico e cloreto de paládio ou cloropaladita de sódio são mais comumente usados em vista de sua alta solubilidade em água e pronta disponibilidade.

O catalisador de paládio-ouro pode compreender um metal de álcali. Um composto de metal de álcali pode ser adicionado nas soluções dos sais de paládio e/ou ouro. Alternativamente, a impregnação de extrudado de titânia com as soluções de paládio e ouro é realizada antes de tratamento com a solução aquosa do composto de metal de álcali. O metal prefe-

rido de álcali é potássio.

A calcinação do extrudado de titânia impregnado é realizada em uma temperatura na faixa de 100°C a 600°C em um gás inerte ou oxidante tal como hélio, nitrogênio, argônio, neônio, óxidos de nitrogênio, oxigênio, ar, dióxido de carbono, e similares. Misturas dos gases acima mencionados podem também ser usadas. Em uma modalidade altamente útil da invenção, a calcinação é realizada em nitrogênio, oxigênio ou ar, ou misturas destes. Tempos de calcinação podem variar, mas geralmente são entre 0,5 e 5 horas.

Seguinte à etapa de calcinação, o produto resultante é quimicamente reduzido para converter pelo menos uma porção dos sais de paládio e ouro aos metais correspondentes. Em geral, qualquer procedimento conhecido usando agentes de redução convencionais tais como amônia, monóxido de carbono, hidrogênio, hidrocarbonetos, olefinas, aldeídos, álcoois, hidrazina, aminas primárias, ácidos carboxílicos, sais de ácido carboxílico, e ésteres de ácido carboxílico podem ser usados. Hidrogênio, etileno, propileno, hidrazina alcalina, e formaldeído alcalino são agentes de redução altamente úteis; e etileno e hidrogênio são particularmente preferidos. Embora hidrogênio puro possa ser usado, é mais comum utilizar uma mistura de hidrogênio e um gás inerte tal como nitrogênio, hélio, argônio, ou similares. Estas misturas geralmente contêm até cerca de 50 por cento em volume (% em volume) de hidrogênio e, mais tipicamente, são compreendidas de cerca de 5 a 25% em volume de hidrogênio e 75 a 95% em volume de gás inerte. Os tempos de redução tipicamente variam de 1 a 5 horas. As temperaturas empregadas para a redução podem variar de 20 a 600°C.

O catalisador de paládio-ouro produzido pelo processo da invenção geralmente contém de 0,05 a 3% em peso de paládio e de 0,05 a 3% em peso de ouro. Mais preferivelmente, o catalisador contém de 0,5 a 1,5% em peso de paládio e de 0,25 a 0,75% em peso de ouro.

Os métodos de preparação de catalisadores de paládio-ouro suportados descritos nas Patentes dos Estados Unidos nºs 5.332.710, 5.347.046, 5.567.839, 6.022.823, 6.696.596, e 6.849.243, são aplicáveis pa-

ra os presentes catalisadores de paládio-ouro.

Tipicamente, o acetato de vinila é preparado por passagem de ácido acético, etileno, e oxigênio ou gases contendo oxigênio em temperaturas de 100 a 22°C, de preferência de 120 a 200°C, e pressões de 0,1 a 2,5 MPa₁ de preferência de 0,1 a 2 MPa, sobre o catalisador de paládio-ouro. Componentes não reagidos podem ser reciclados. Em alguns casos, diluição com gases inertes, tal como nitrogênio ou dióxido de carbono, é também vantajosa. Dióxido de carbono é particularmente adequado para diluição em um modo de circulação de operação porque ele é geralmente formado durante a reação.

A invenção também inclui um processo de oxidação compreendendo reação de um composto orgânico e peróxido de hidrogênio na presença de um extrudado de zeólito de metal de transição calcinado da invenção.

Extrudados de zeólito de metal de transição adequados e preferidos e seus métodos de preparação discutidos nas seções anteriores aplicam-se no presente processo.

Uma variedade de compostos orgânicos pode ser oxidada. Exemplos incluem olefinas, alcanos, arenos, álcoois, aldeídos, cetonas, tioéteres, e similares.

Em um processo de oxidação preferido, o composto orgânico é uma olefina, e o produto de oxidação é um epóxido. Olefinas adequadas incluem qualquer olefina possuindo pelo menos uma ligação dupla de carbono-carbono e geralmente de 2 a 60 átomos de carbono. De preferência, a olefina é um alqueno acíclico contendo 2 a 30 átomos de carbono. Em um processo particularmente preferido, a olefina é propileno e o epóxido é óxido de propileno.

Oxidação de alcano a álcoois, cetonas, ou outros produtos oxigenados é outro processo de oxidação preferido da invenção. O processo é valioso porque os produtos oxigenados são geralmente mais valiosos do que hidrocarbonetos não funcionalizados. Alcanos adequados incluem aqueles contendo halogênio, oxigênio, grupos arila, e similares, e misturas destes.

Exemplos incluem etano, propano, n-butano, isobutano, tolueno, etilbenzeno, e cumeno.

Outras reações de oxidação incluem, por exemplo, oxidações de arenos a fenóis, fenóis a catecóis, cetonas a ésteres ou lactonas, tioéteres a sulfóxido e/ou sulfonas, amoximação de aldeídos ou cetonas na presença de amônia ou uma amina para produzir oximas (por exemplo, a conversão de ciclohexanona a oxima de ciclohexanona).

A etapa de oxidação pode ser desempenhada usando um modo de fluxo contínuo, semi-batelada, ou batelada. De preferência, a oxidação é desempenhada em um leito fixo contínuo ou uma pluralidade de leitos fixos separados. Ela é vantajosa para trabalhar em uma pressão 100 a 20000 Kpa (1 a 200 bars) e em uma temperatura na faixa de 0 a 250°C, mais preferivelmente, 20 a 200°C.

O processo de oxidação pode usar 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 cloreto de clorobenzeno e metileno, nitrilas tais como acetoneitrila, dióxido de carbono, e água. Solventes oxigenados adequados incluem álcoois, éteres, ésteres, cetonas, dióxido de carbono, água, e similares, e misturas destes. Solventes oxigenados preferidos incluem água e C₁-C₄ álcoois alifáticos inferiores tais como metanol, etanol, isopropanol, e *terc*-butanol, e misturas destes. Álcoois fluorados podem ser usados.

Pode ser vantajoso usar um tampão na etapa de oxidação. O tampão pode tipicamente ser adicionado ao solvente para formar uma solução de tampão, ou à solução de peróxido de hidrogênio. O tampão pode também ser adicionado diretamente à mistura de reação de oxidação. O tampão é empregado na reação para melhorar a taxa de reação e/ou seletividades. Tampões úteis nesta invenção incluem quaisquer sais adequados de oxiácidos, a natureza e proporções dos quais na mistura são de modo que o pH de suas soluções possam de preferência variar de 3 a 10, mais preferivelmente de 4 a 9, e mais preferivelmente de 5 a 8. Sais de oxiácidos

adequados contêm um ânion e cátion. O ânion pode incluir fosfato, carbonato, bicarbonato, sulfato, carboxilatos (por exemplo, acetato), borato, hidróxido, silicato, aluminossilicato, e similares. O cátion pode incluir íons de amônio, alquilamônio (por exemplo, tetra-alquilamônios, piridínios, e similares),
5 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 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,
10 metal de álcali, e metal alcalino-terroso. Tampões podem de preferência conter uma combinação de mais de um sal adequado. Tipicamente, a concentração de tampão no solvente é de 0,0001 M a 1 M, de preferência de 0,0005 M a 0,3 M. O tampão útil nesta invenção pode incluir hidróxido de amônio que pode ser formado por adição de gás de amônia ao sistema de
15 reação. Por exemplo, um pode usar uma solução de pH = 12 a 14 de hidróxido de amônio para equilibrar o pH do sistema de reação. Tampões mais preferidos incluem fosfato de metal de álcali, fosfato de amônio, e hidróxido de amônio.

Os seguintes exemplos meramente ilustram a invenção. Aqueles
20 versados na técnica reconhecerão muitas variações que se incluem no espírito da invenção e escopo das reivindicações.

EXEMPLO 1: POLÍMERO A de ramificação tipo favo de mel

A reação é realizada em uma caldeira de reação de 1 L equipada com um agitador, um controlador de temperatura, um dispositivo de aquecimento, um dispositivo de purga de nitrogênio e uma saída de produto.
25 O tubo de saída é fixado a fim de que o reator mantenha cerca de 320 mL de material. Há três bombas de adição de entrada, uma para a mistura de monômeros em água, uma para o iniciador, e uma para o agente de transferência de cadeia. O tubo de saída de produto conduz a um segundo reator que
30 é equipado com um agitador, um controlador de temperatura, um dispositivo de aquecimento e um dispositivo de purga de nitrogênio. O segundo reator é feito sob medida para coletar todo produto produzido depois que a reação

alcançou estado estável. O primeiro reator é carregado com 50 mL de água para cobrir o agitador e o reator é em seguida purgado com nitrogênio durante cerca de 20 min. Uma mistura de um metacrilato de um copolímero aleatório de oxietileno/oxipropileno possuindo uma relação de oxietileno/oxipropileno de 70:30 em peso e Mn de cerca de 5.000 (2.070 g, 0,414 mol), ácido metacrílico (99,9 g, 1,16 mol) e água (1719 g) são carregados ao tanque de alimentação de monômero. Uma solução de persulfato de amônio aquosa (1,25% em peso) é carregada ao reservatório de alimentação de iniciador e uma solução de ácido 3-mercaptopropiônico aquosa (2,2% em peso) é carregada ao reservatório de alimentação de agente de transferência de cadeia. O reator é aquecido a 65°C e em seguida as bombas de alimentação são ligadas com uma taxa de alimentação de 262 g/hora para a alimentação de monômero, 29 mL/hora para a alimentação de iniciador, e 19 mL/hora para a alimentação de agente de transferência de cadeia. A temperatura de reação é mantida em 65°C e o reator está sob purga de nitrogênio contínua. O efluente do reator é desviado até que a reação alcançasse um estado estável e em seguida o produto é coletado no segundo reator durante cerca de 40 minutos. Depois disso, o segundo reator é aquecido durante 3 horas em 65°C para concluir a reação. O produto coletado é designado como Polímero A.

EXEMPLO 2: POLÍMERO B de ramificação tipo favo de mel

A reação é realizada tal como descrito no Exemplo 1. Uma mistura de um metacrilato de um copolímero aleatório de oxietileno/oxipropileno possuindo uma relação de oxietileno/oxipropileno de 70:30 em peso e um peso molecular de média de número de cerca de 3.000 (900 g, 0,3 mol), ácido acrílico (136 g, 1,83 mol), e água (610 g) é carregada no tanque de alimentação de monômero. O reator é aquecido a 65°C sob uma purga de nitrogênio contínua. As bombas de alimentação são ligadas com uma taxa de alimentação de 150 g/hora para a alimentação de monômero, 28,5 mL/hora para a alimentação de iniciador, e 30,5 mL/hora para a alimentação de agente de transferência de cadeia. O efluente do reator é desviado até que a reação alcançasse um estado estável e em seguida o produto é coletado no

segundo reator durante cerca de 1 hora. No fim do período o segundo reator é aquecido durante outras 3 h para concluir a reação. O produto é designado como Polímero B (MW 45.000).

5 Uma amostra de Polímero B é titulada com uma solução de hidróxido de amônio aquosa para obter uma amostra designada como Polímero B-1 com pH = 2,8. Polímero B-1 contém 43% em peso de sólido.

EXEMPLO 3: POLÍMERO C de ramificação tipo favo de mel

A reação é realizada tal como descrito no Exemplo 1. Uma mistura de um metacrilato de um copolímero aleatório de oxietileno/oxipropileno
10 possuindo uma relação de oxietileno/oxipropileno de 70:30 em peso e um peso molecular de média de número de cerca de 3.000 (1.800 g, 0,6 mol), ácido metacrílico (146 g, 1,7 mol), e água (1.495 g) é carregado ao tanque de alimentação de monômero. Água (50 ml.) é carregada ao reator. O reator é aquecido a 65°C e em seguida as bombas de alimentação são ligadas
15 com uma taxa de alimentação de 370 g/hora para a alimentação de monômero, 41,8 mL/hora para a alimentação de iniciador, e 36 mL/hora para a alimentação de agente de transferência de cadeia. A temperatura de reação é mantida em 65°C e o reator está sob purga de nitrogênio contínua. O efluente do reator é desviado até que a reação alcançasse um estado estável e
20 em seguida o produto é coletado no segundo reator durante cerca de 12 horas. No fim deste período, ele é aquecido durante outras 3 h no segundo reator para concluir a reação. O produto coletado é tratado com solução cáustica diluída para produzir 40% em peso de sólidos e um pH-4. O produto final é designado Polímero C.

25 EXEMPLO 4: EXTRUDADOS DE TITÂNIA PREPARADOS COM POLÍMERO A

Pó de titânia (DT51, Millennium Chemicals, 400 g), carboximetilcelulose (8,2 g), Polímero A preparado no Exemplo 1 (5,5 g de sólidos), água (217 g), e hidróxido de amônio concentrado (14,8 M, 16 g) são combinados. A mistura solta é transferida a um misturador Thermo Haake Rheo-
30 mix 3000 (volume interno de 625 mL) e misturada usando lâminas moldadas de sigma durante 30 minutos. As lâminas são giradas de um modo giratório

contrário em 50 rotação por minuto (rpm) por uma unidade de motor de Thermo Haake Rheocord 300p. A unidade de motor mede o torque necessário para manter rpm de lâmina, e este valor é integrado como uma função de tempo para determinar a energia total consumida durante 30 minutos.

5 A pasta é removida da tigela de mistura e envelhecida em um saco plástico selado durante 24 horas. A pasta é em seguida extrudada em cilindros de 1/8" usando um Thermo Haake Rheomex 202p motorizado com uma unidade de motor de Rheocord 300p. Os extrudados são secados no ar em temperatura ambiente durante 24 horas, em seguida em 105°C durante
10 16 horas. Em seguida, os extrudados são calcinados no ar. A temperatura de calcinador é elevada da temperatura ambiente até 500°C em uma taxa ascendente de 1°C/minuto, mantida em 500°C durante 1 hora, em seguida elevada de 500°C até 700°C em taxa de 10°C/minuto, e finalmente mantida em 700°C durante 6 horas antes de resfriamento.

15 Algumas propriedades físicas dos extrudados de titânia calcinados são listadas na Tabela 1. A força de esmagamento do extrudados de titânia calcinados é medida com um analisador de força de esmagamento de Chatillon (Modelo DPP 50). A força necessária para fracasso em 25 medições é calculada para produzir o valor relatado. Densidade de carga é medi-
20 da por colocação de 40 g de extrudados em um cilindro graduado de 100 mL (diâmetro externo nominal de 1"). O cilindro graduado é drenado até que o volume aparente já não mude, e em seguida este valor é dividido na massa para calcular volume de carga. *Voidage* é determinada por adição dos péletes a 50 mL de água em um segundo cilindro graduado e em seguida drena-
25 gem até que todos os vazios sejam preenchidos. O nível de água resultante é subtraído do volume total da água e os péletes colocados separadamente para determinar o volume de vazio ocupado por água. Volume de poro total é determinado por derramamento da mistura por meio de uma cesta de pe-
neira, agitação para remover água em excesso e em seguida pesagem dos
30 extrudados úmidos. O aumento em massa durante os 40 g iniciais de extrudados dividido pela densidade de água é colocado como a medição do volume de poro.

EXEMPLO 5: EXTRUDADOS DE TITÂNIA PREPARADOS COM POLÍMERO B

O procedimento do Exemplo 4 é repetido, exceto que Polímero B preparado no Exemplo 2 (5,5 g de sólidos) é usado ao invés de Polímero A.

5 EXEMPLO 6: EXTRUDADOS DE TITÂNIA PREPARADOS COM POLÍMERO C

O procedimento do Exemplo 4 é repetido, exceto que Polímero C preparado no Exemplo 3 (5,5 g de sólidos) é usado ao invés de Polímero A

10 EXEMPLO COMPARATIVO 7: EXTRUDADOS DE TITÂNIA PREPARADOS COM POLI(ÓXIDO DE ETILENO)

O procedimento do Exemplo 4 é repetido, exceto que poli(óxido de etileno) (Alpha Aesar, M.W. = 100.000, 5,5 g) é usado ao invés de Polímero A.

15 Tabela 1. Preparação e Propriedades de Extrudados de Titânia

Exemplo	4	5	6	Comp. 7
Auxiliar de extrusão	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D
Energia de mistura total (KJ)	42,6	42,7	44,3	48,4
Força de esmagamento (lbs)	31,88	32,98	36,96	36,88
Densidade de carga (g/ml)	1,03	0,88	0,96	1,1
Voidage (%)	67,9	71,4	70	67,9
Volume de poro (mL/g)	30,1	32,5	19,9	26,8

EXEMPLO 8: Au/Pd-ON-TITÂNIA (CATALISADOR D)

NaAuCl₄ (0,987 g), Na₂PdCl₄ (2,645 g), e NaHCO₃ (2,760 g) são dissolvidos em água (24 mL). A solução é aplicada aos extrudados de titânia preparados no Exemplo 4 (100 g) usando uma pipeta descartável, enquanto os extrudados são turbilhonados em um prato giratório até que a totalidade do volume de poro do extrudado disponível seja enchida. Os extrudados im-

pregnados são deixados turbilhonar durante mais 30 minutos, e em seguida secados em 80 a 85°C durante 1 hora usando uma pistola de ar quente. Os extrudados são também secados em um forno no ar em 105°C durante 16 horas, em seguida exaustivamente lavados com água desionizada aquecida usando um extrator de Soxhlet para remover cloreto.

Os extrudados acima são aquecidos em um reator de tubo O.D. nominal de 1,5" em 210°C em ar circulante (taxa de fluxo, 200 mL/minuto) em 482 kpa (70 psig) durante 3 horas. Depois que o reator é purgado com nitrogênio, uma mistura de gás (20% em volume de hidrogênio em nitrogênio) é introduzida no reator (500 mL/min) em 482 Kpa (70 psig). A temperatura é elevada a 500°C em uma taxa de 10°C/minuto, e mantida em 500°C durante 3 horas. O reator é purgado com nitrogênio e o catalisador resultante é resfriado a temperatura ambiente sob fluxo de nitrogênio.

Os extrudados (25 g) são contatados com uma solução aquosa contendo 5% em peso de potássio acetato e 0,5% em peso de hidróxido de potássio (50 mL) em temperatura ambiente durante 10 minutos. A mistura é decantada, e o catalisador tratado é secado em 105°C em um forno no ar durante 4 horas. Catalisador D é obtido.

EXEMPLOS 9 a 11: Au/Pd-ON-TITÂNIA (CATALISADORES E, F, G)

O procedimento do Exemplo 8 é repetido, exceto que os extrudados preparados nos Exemplos 5, 6, 7 são usados.

EXEMPLOS 12 a 14: TESTE DE CATALISADOR

Catalisadores D, E, e F são avaliados quanto a produção de acetato de vinila em um reator de leito fixo (aço inoxidável, O.D. De 1 polegada nominal). O volume de leito é de 30 mL, e o catalisador é misturado com péletes cilíndricas de alfa alumina inertes (1/8" de diâmetro, 4 m²/g de área de superfície, 0,25 mL/g de volume de poro) em uma relação de peso de 2,5:1 de alumina para catalisador. A alimentação contém 84,7% em peso de etileno, 9,9% em peso de ácido acético, 3,8% em peso de oxigênio, e 1,6% em peso de nitrogênio. A pressão do reator é (551 kpa) (80 psig) e a velocidade espacial relativa ao leito de catalisador é 3.800/hora em temperatura e pressão padrões. O reator é resfriado usando um banho de areia flui-

dificado, a temperatura do qual é fixado em 130°C. A corrente de produto é analisada por cromatografia de gás (GC). Conversão de oxigênio, seletividade, e rendimento para acetato de vinila depois de 100 horas em corrente são calculados dos resultados de GC e listados na Tabela 2. Conversão de oxigênio é calculada por divisão da quantidade de oxigênio consumida pela quantidade total de oxigênio alimentado ao reator. Seletividade de oxigênio é a quantidade de oxigênio consumida em produção de acetato de vinila dividida pelo oxigênio total consumido. Rendimento de oxigênio é o produto de conversão de oxigênio multiplicada por seletividade de oxigênio.

Os resultados na Tabela 2 mostram o efeito do auxiliar de extrusão em desempenho de catalisador.

Tabela 2. Desempenho de Catalisador em Formação de Acetato de Vinila

Exemplo	12	13	14
Catalisador	D	E	F
Auxiliar de extrusão	Polímero A	Polímero B	Polímero C
Conversão de oxigênio (%)	44,5	33,4	39,5
Seletividade de oxigênio (%)	77,4	76,6	74,6
Rendimento de oxigênio (%)	34,4	25,6	29,5

EXEMPLOS 15 a 17: EXTRUDADOS DE TITÂNIA E CATALISADORES

Extrudados são preparados usando três diferentes concentrações de Polímero A (preparado no Exemplo 1) de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 4 exceto que carboximetilcelulose de sódio e álcool de benzila são usados ao invés de carboximetilcelulose como auxiliares de extrusão (Tabela 3). Catalisadores G, H, e I são preparados com os extrudados calcinados de acordo com o procedimento do Exemplo 8. Catalisadores G, H, e I são avaliados de acordo com o procedimento de Exemplos 12 a 14. Resultados de teste são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Preparação de Extrudado e Desempenho de Catalisador

Exemplo	15	16	17
Preparação de extrudado			
Titânia (% em peso)	61,8	61,1	60,4
Água (% em peso)	33,1	32,7	32,4
Polímero A (% em peso)	0,8	2,0	3,0
Sal de carboximetilcelulose de sódio (% em peso)	1,3	1,3	1,2
Álcool de benzila (% em peso)	0,5	0,5	0,5
Hidróxido de amônio (% em peso)	1,9	1,8	1,8
Desempenho de catalisador			
Catalisador (% em peso)	G	H	I
Conversão de oxigênio (%)	32,0	46,2	20,9
Seletividade de oxigênio (%)	80,0	75,4	73,8
Rendimento de oxigênio (%)	25,7	34,8	15,4

EXEMPLO 18: TESTE DE CATALISADOR

Catalisador D é testado através do seguinte procedimento descrito nos Exemplos 12 a 14, exceto que a temperatura de banho de areia é fixada em 135°C ao invés de 130°C. Resultados de teste são mostrados na Tabela 4.

EXEMPLO COMPARATIVO 19: TESTE DE CATALISADOR

O catalisador G é testado através do seguinte procedimento descrito no Exemplo 18. Resultados de teste são mostrados na Tabela 4.

Comparação dos Exemplos 18 e 19 indica que Catalisador D (preparado de extrudados produzidos com Polímero A como um auxiliar de extrusão) produz melhor desempenho do que o Catalisador G (produzido com poli(óxido de etileno) como um auxiliar de extrusão).

Tabela 4. Desempenho de Catalisador em Formação de Acetato de Vinila

Exemplo	18	Comp. 19
Catalisador	D	G
Auxiliar de extrusão	Polímero A	Poli(óxido de etileno)
Conversão de oxigênio (%)	51,8	50,6
Seletividade de oxigênio (%)	74,2	70,8
Rendimento de oxigênio (%)	38,4	35,8

EXEMPLO 20: EXTRUDADO DE TS-1 (CATALISADOR J)

Amostras de silicalita-1 de titânio (TS-1) são preparadas pelos seguintes procedimentos descritos na Patente dos Estados Unidos Nos. 4.410.501 e 4.833.260. As amostras são calcinadas no ar em 550°C.

TS-1 (60 g), sal de carboximetilcelulose de sódio (Sigma-Aldrich, 2,72 g), e pó (0,88 g) de óxido de polietileno (PEO) são misturados em um béquer de plástico. Esta mistura é adicionada a uma moleta de Brabender Prep-Mixer (450 mL) com lâminas Sigma em uma configuração rotacional de 3:2. A moleta é motorizada por uma unidade de motor de CW. Brabender Prep-Center Motor (Modelo DT-51 com um motor de 5 HP). Depois que a mistura é moída em 20 a 30 rpm durante 10 minutos, Polímero B-1 (17,1 g) é adicionado e misturado durante 5 minutos. Uma solução de sílica de Ludox (AS-40, Aldrich, 40,18 g) é adicionada à pasta em 30 rpm. Em seguida, água (11,1 g) desionizada (DIUF) destilada é adicionada em velocidade de mistura de 40 rpm. Ela é moída durante outros 5 minutos. A pasta é transferida a um saco plástico para ser envelhecida durante a noite.

A pasta envelhecida é extrudada usando um extrusor de 10:1 de 3/4" de parafuso único de Brabender ajustado com um cunho único de 1/16". A pasta é adicionada ao depósito alimentador de alimentação e empurrada para dentro do parafuso com um bastão de Teflon. A extrusão é operada em 10 rpm em 23°C. A pressão na cabeça do extrusor é em cerca de 345 a 1034 kpa (50 a 150 psig). Os extrudados são coletados em uma bandeja de vidro. Depois de ser secado no ar durante 18 horas, os extrudados são calcinados no ar em uma fornalha de abafamento em 550°C durante 8 horas

(taxa ascendente de temperatura 2 a 5°C/minuto). O catalisador de extrudado (Catalisador J) contém 1,5% em peso de Ti, 0,17% em peso de Na, e <100 ppm de Al. A área de superfície de BET de nitrogênio é 340 m²/g. A força de esmagamento de pelota é (2,36 lbs). A força de esmagamento é medida por uso de Calibre de Força Digital de Chatillon-Antek DFS, ajustado com rolos impressores planos em uma plataforma de teste de MT usando uma média de 10 extrudados que varia em comprimento de 5 a 8 mm. O calibre de DFS é fixado no modo "Detectar Quebra" que guarda a força máxima (em lbs) exercida antes que o extrudado quebre-se. A força exercida para esmagamento de extrudado total é registrada tal como descrito em ASTM D 4179-01.

EXEMPLO 21: EPOXIDAÇÃO DE PROPILENO

Extrudado de TS-1 (Catalisador J) preparado no Exemplo 20 pode ser testado pelo seguinte procedimento. Catalisador J (10 g) é acondicionado em um reator de tubo de SS (1/2" ID). Uma solução contendo 15% em peso de peróxido de hidrogênio em um solvente de metanol/água (relação de peso de 3/1) contendo 100 ppm de hidróxido de amônio é continuamente circulados por meio do leito de catalisador em um velocidade espacial horária ponderada de 0,54/hora (gramas de peróxido de hidrogênio por grama de catalisador por hora). Em uma pressão de reator de cerca de 300 **psig**, propileno é alimentado com a solução de peróxido de hidrogênio ao reator de modo que o propileno na fase líquida seja cerca de 30% em peso. Temperatura do reator é mantida em 60 a 65°C. Seletividade de óxido de propileno espera-se ser 85 a 90% em conversão de peróxido de hidrogênio de 95 a 99%. Seletividade de óxido de propileno é os moles de óxido de propileno formados como uma porcentagem dos moles de peróxido de hidrogênio consumidos. Pequenas quantidades de éteres de metila de propileno glicol e propileno glicol espera-se formar-se como subprodutos.

RESUMO

Patente de Invenção: **"EXTRUDADOS DE ÓXIDO INORGÂNICO"**.

É descrito um extrudado compreendendo um óxido inorgânico e um polímero de ramificação tipo favo de mel. Os extrudados calcinados são catalisadores úteis ou suportes de catalisador. Um catalisador de paládio-ouro preparado com um extrudado de titânia calcinado da invenção é útil em produção de acetato de vinila de etileno, ácido acético, e oxigênio ou gás contendo oxigênio. Um extrudado de zeólito de metal de transição calcinado da invenção é usado como um catalisador em compostos orgânicos oxidantes com peróxido de hidrogênio. A incorporação de um polímero de ramificação tipo favo de mel melhora as propriedades mecânicas de extrudados de óxido inorgânico.

REIVINDICAÇÕES

1. Extrudado compreendendo titânia e um polímero de ramificação tipo favo de mel, em que a titânia constitui pelo menos 10 por cento em peso, e o polímero de ramificação tipo favo de mel constitui pelo menos 1 por cento em peso do extrudado.
5
2. Extrudado de acordo com a reivindicação 1, em que o polímero de ramificação tipo favo de mel compreende unidades recorrentes de monômero carboxílico etilênico e um macromonômero de poliéter.
3. Extrudado de acordo com a reivindicação 2, em que o monômero carboxílico etilênico é um monômero acrílico.
10
4. Extrudado de acordo com a reivindicação 2, em que o monômero carboxílico etilênico é selecionado do grupo consistindo em ácido acrílico, ácido metacrílico, e misturas destes.
5. Extrudado calcinado de acordo com a reivindicação 1.
15
6. Extrudado calcinado de acordo com a reivindicação 5, em que a calcinação é desempenhada na presença de um gás contendo oxigênio.
7. Extrudado calcinado de acordo com a reivindicação 6, em que a calcinação é desempenhada em uma temperatura de 450 a 700°C.
20
8. Processo de preparação de acetato de vinila compreendendo reação de etileno, ácido acético, e oxigênio na presença de um catalisador de paládio-ouro preparado com um extrudado calcinado como definido na reivindicação 5.
9. Processo de acordo com a reivindicação 8, em que o catalisador de paládio-ouro compreende um metal de álcali.
25