



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

(11) PI 0912391-1 B1

(22) Data do Depósito: 05/05/2009

(45) Data de Concessão: 17/04/2018



(54) Título: PROCESSO PARA EPOXIDAÇÃO DE UMA OLEFINA

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

(52) CPC: C07D 301/10

(30) Prioridade Unionista: 07/05/2008 US 61/051,305

(73) Titular(es): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

(72) Inventor(es): MAREK MATUSZ

“PROCESSO PARA EPOXIDAÇÃO DE UMA OLEFINA”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001]A presente invenção refere-se a um processo destinado à produção de óxido de olefina, 1,2-diol, 1,2-diol éter, 1,2-carbonato, ou alcanolamina.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

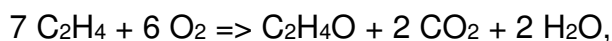
[002]Na epoxidação de olefina, uma carga de reator contendo uma olefina e oxigênio é colocada em contato com um catalisador sob condições de epoxidação. A olefina é reagida com oxigênio de modo a formar um óxido de olefina. Um produto mistura resultados que contêm óxido de olefina e, tipicamente, a carga de reator não-reagida e produtos de combustão.

[003]O dióxido de carbono consiste em um subproduto no processo de epoxidação, e pode estar presente na carga de reator. Sob a operação comercial de processos de epoxidação, a carga de reator de epoxidação é formada adicionando-se oxigênio puro e olefina a um fluxo de gás de reciclagem que compreende, além de oxigênio não-reagido e reciclado e olefina, quantidades de dióxido de carbono, água, e outros gases.

[004]O óxido de olefina pode ser reagido com água de modo a formar um 1,2-diol, com dióxido de carbono de modo a formar um 1,2-carbonato, com um álcool de modo a formar um 1,2-diol éter, ou com uma amina de modo a formar uma alcanolamina. Portanto, pode-se produzir 1,2-dióis, 1,2-carbonatos, 1,2-diol éteres, e alcanolaminas em um processo de múltiplas etapas que compreendem, inicialmente, epoxidação de olefina e, então, a conversão do óxido de olefina formado com água, dióxido de carbono, um álcool, ou uma amina.

[005]A epoxidação catalítica de olefinas utilizando-se um catalisador à base de prata é conhecida há muito tempo. Os catalisadores de epoxidação à

base de prata convencionais proporcionaram, notoriamente, os óxidos de olefina em uma seletividade baixa. Por exemplo, ao se utilizar os catalisadores convencionais na epoxidação de etileno, a seletividade em relação ao óxido de etileno, expressa como uma fração do etileno convertido, não atingiu valores acima de 6/7 ou limite de 85,7% mol. Portanto, este limite tem sido considerado como sendo a seletividade teoricamente máxima desta reação, com base na estequiometria da equação de reação



cf. Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª ed., vol. 9, 1980, p. 445.

[006]No entanto, os catalisadores à base de prata modernos são mais seletivos em relação à produção de óxido de olefina. Ao se utilizar catalisadores modernos na epoxidação de etileno, a seletividade em relação ao óxido de etileno pode alcançar valores acima de 6/7 ou limite de 85,7% mol referido. Esses catalisadores de epoxidação altamente seletivos são conhecidos a partir dos documentos US-4766105 e US-4761394. No entanto, os catalisadores de epoxidação altamente seletivos empregam temperaturas de reação maiores do que os catalisadores de epoxidação convencionais para um determinado rendimento de óxido de etileno, e exibem uma taxa maior de desativação de catalisador do que os catalisadores de epoxidação convencionais.

[007]A seletividade é a fração da olefina convertida que produz o óxido de olefina desejado. À medida que o catalisador envelhece, a fração da olefina normalmente convertida diminui com o tempo, e para manter um nível constante de produção de óxido de olefina, a temperatura da reação pode ser aumentada.

[008]A seletividade determina, em grande parte, a atratividade econômica de um processo de epoxidação. Por exemplo, um aperfeiçoamento

de um por cento na seletividade do processo de epoxidação pode reduzir substancialmente os custos operacionais anuais de uma usina de produção em larga escala de óxido de etileno. Além disso, quanto mais tempo a atividade e a seletividade puderem ser mantidas em valores aceitáveis, mais tempo a carga de catalisador poderá ser mantida no reator e mais produto será obtido. Aperfeiçoamentos bastante modestos na seletividade, atividade, e manutenção da seletividade e da atividade por longos períodos produzem dividendos substanciais em termos da eficiência de produção.

[009]O Pedido Internacional de Patente WO 2004/078737 discute o aperfeiçoamento no desempenho de catalisadores de epoxidação altamente seletivos durante a produção de óxido de etileno quando a carga de reator contiver menos de 2 %mol de dióxido de carbono, em relação à carga total do reator.

[010]Deseja-se descobrir uma forma de aperfeiçoar adicionalmente o processo de epoxidação, por exemplo, aperfeiçoando-se a seletividade de um catalisador de epoxidação altamente seletivo na fabricação de óxido de olefina, enquanto também se aperfeiçoa a estabilidade de tal catalisador.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[011]A presente invenção proporciona um processo destinado à epoxidação de uma olefina que compreende colocar uma carga de reator que compreende uma olefina, oxigênio, e dióxido de carbono, em contato com um catalisador que compreende um veículo e, depositados no veículo, prata, um promotor de rênio, e um promotor de potássio; sendo que:

o dióxido de carbono está presente na carga de reator em uma quantidade menor que 2 mol por cento com base na carga total do reator de epoxidação;

o promotor de potássio é depositado no veículo em uma quantidade menor que 0,5 mmol/kg, em relação ao peso do catalisador; e

o veículo contém potássio lixiviável em água em uma quantidade menor que 55 partes por milhão, em peso, em relação ao peso do veículo.

[012]A invenção proporciona, também, um processo destinado ao preparo de um 1,2-diol, um 1,2-diol éter, um 1,2-carbonato, ou uma alcanolamina que compreende a obtenção de um óxido de olefina através do processo para a epoxidação de uma olefina de acordo com a presente invenção, e a conversão de óxido de olefina em 1,2-diol, éter 1,2-diol, 1,2-carbonato, ou alcanolamina.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[013]Descobriu-se, de modo inesperado, que a deposição de um promotor de potássio em catalisadores contendo prata, um promotor de rênio, e um veículo tendo baixas quantidades de potássio lixiviável em água pode resultar em um aperfeiçoamento inesperado na seletividade, estabilidade e outros benefícios iniciais quando operados sob baixas condições de dióxido de carbono.

[014]Em geral, o catalisador de epoxidação consiste em um catalisador suportado. O veículo pode ser selecionado a partir de uma ampla gama de materiais. Esses materiais veículos podem ser materiais inorgânicos naturais ou artificiais e incluem carbetos de silício e carbonatos de metal alcalino terroso, tal como carbonato de cálcio. Preferem-se os materiais veículos refratários, tais como alumina, magnésia, zircônia, sílica, e misturas dos mesmos. O material veículo mais preferencial é α -alumina.

[015]Os veículos podem ser veículos mineralizados com flúor ou veículos mineralizados sem flúor. Os veículos mineralizados com flúor são obtidos combinando-se alfa-alumina ou precursor(es) de alfa-alumina com uma

espécie contendo flúor que seja capaz de liberar flúor quando a combinação for calcinada, e calcinando-se a combinação. A maneira pela qual se introduz a espécie contendo flúor no veículo não é limitada, e esses métodos conhecidos na técnica para incorporar uma espécie contendo flúor em um veículo (e aqueles veículos mineralizados com flúor obtidos a partir deste) podem ser usados para a presente invenção. Por exemplo, os documentos US-A-3.950.507 e US-A-4.379.134 descrevem métodos para fabricação de veículos mineralizados com flúor e se encontram aqui incorporados a título de referência.

[016]Os veículos podem ser veículos do tipo lamelar ou plaqueta ou veículos do tipo não-lamelar ou não-plaqueta. Os veículos do tipo lamelar ou plaqueta contêm uma matriz de particulado tendo uma morfologia caracterizável como tipo lamelar ou plaqueta, sendo que tais termos são usados de modo intercambiável. Os veículos do tipo lamelar ou plaqueta contêm partículas que têm em pelo menos uma direção um tamanho maior do que 0,1 micrômetro e têm pelo menos uma superfície principal substancialmente plana. Essas partículas podem ter duas ou mais superfícies principais planas.

[017]A área superficial do veículo pode ser pelo menos 0,1 m²/g, de preferência, pelo menos 0,3 m²/g, com mais preferência, pelo menos 0,5 m²/g, e, em particular, pelo menos 0,6 m²/g, em relação ao peso do veículo; e a área superficial pode adequadamente ser no máximo 20 m²/g, de preferência, no máximo 10 m²/g, com mais preferência, no máximo 6 m²/g, e, em particular, no máximo 4 m²/g, em relação ao peso do veículo. Conforme o uso em questão, compreende-se que o termo “área superficial” se refere à área superficial conforme determinado pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett and Teller), conforme descrito em Journal of the American Chemical Society 60 (1938) pp. 309-316. Os veículos com grandes áreas superficiais, em particular, quando

forem veículos alfa-alumina compreendendo opcionalmente além de sílica, componentes de metal alcalino e/ou metal alcalino terroso, proporcionam desempenho e estabilidade aperfeiçoados de operação.

[018]A absorção de água do veículo pode ser adequadamente pelo menos igual a 0,2 g/g, de preferência, pelo menos 0,25 g/g, com mais preferência, pelo menos 0,3 g/g, com a máxima preferência, pelo menos 0,35 g/g; e a absorção de água pode ser adequadamente no máximo 0,85 g/g, de preferência, no máximo 0,7 g/g, com mais preferência, no máximo 0,65 g/g, com a máxima preferência, no máximo 0,6 g/g. A absorção de água do veículo pode estar na faixa de 0,2 a 0,85 g/g, de preferência, na faixa de 0,25 a 0,7 g/g, com mais preferência, de 0,3 a 0,65 g/g, com a máxima preferência, de 0,3 a 0,6 g/g. Uma absorção de água maior pode ser favorecida tendo em vista uma deposição mais eficiente do metal e dos promotores no veículo através de impregnação. No entanto, em uma absorção de água maior, o veículo, ou o catalisador constituído a partir deste, pode ter uma resistência à deformação menor. Conforme o uso em questão, considera-se que a absorção de água tenha sido medida de acordo com ASTM C20, e a absorção de água seja expressa como o peso da água que pode ser absorvida nos poros do veículo, em relação ao peso do veículo.

[019]O veículo tem uma quantidade de potássio lixiviável em água menor que 55 partes por milhão em peso (ppmp), em relação ao peso do veículo. De preferência, o veículo tem uma quantidade de potássio lixiviável em água de no máximo 50 ppmp, com mais preferência, no máximo 45 ppmp, com a máxima preferência, menor que 39 ppmp, em particular, no máximo 35 ppmp, na mesma base. Considera-se que a quantidade de potássio lixiviável em água no veículo seja a quantidade até o ponto em que possa ser extraída do veículo. A extração envolve extrair uma amostra de 2 gramas do veículo três vezes aquecendo-a em

porções de 25 gramas de água deionizada durante 5 minutos em 100°C e determinar nos extratos combinados a quantidade de metal alcalino utilizando-se um método conhecido, por exemplo, espectroscopia de absorção atômica.

[020]Um veículo pode ser lavado, de modo a remover resíduos solúveis, antes da deposição dos ingredientes de catalisador no veículo. Adicionalmente, os materiais usados para formar o veículo, incluindo os materiais de queima, podem ser lavados de modo a remover os resíduos solúveis. Esses veículos são descritos nos documentos US-B-6368998 e W0-A2-2007/095453, que estão aqui incorporados a título de referência. Por outro lado, também podem ser usados, com êxito, veículos não-lavados tendo tais quantidades baixas de potássio lixiviável em água. A lavagem do veículo ocorre, em geral, sob condições eficazes para remover a maior parte dos materiais solúveis e/ou ionizáveis do veículo.

[021]O líquido de lavagem pode, por exemplo, ser água, soluções aquosas que compreendem um ou mais sais, ou diluentes orgânicos aquosos. Os sais adequados para inclusão em uma solução aquosa podem incluir, por exemplo, sais de amônio. Os sais de amônio adequados podem incluir, por exemplo, nitrato de amônio, oxalato de amônio, fluoreto de amônio, e carboxilatos de amônio, tais como acetato de amônio, citrato de amônio, hidrogencitrato de amônio, formato de amônio, lactato de amônio, e tartrato de amônio. Os sais adequados também podem incluir outros tipos de nitratos, como nitratos de metal alcalino, por exemplo, nitrato de lítio, nitrato de potássio e nitrato de céσιο. As quantidades adequadas de sal total presente na solução aquosa podem ser pelo menos 0,001%, em peso, em particular, pelo menos 0,005%, em peso, mais particularmente, pelo menos 0,01%, em peso, e no máximo 10%, em peso, em particular, no máximo 1%, em peso, por exemplo, 0,03%, em peso. Os

diluentes orgânicos adequados que podem estar ou não incluídos são, por exemplo, um ou mais entre metanol, etanol, propanol, isopropanol, tetraidrofurano, etileno glicol, etileno glicol dimetil éter, dietileno glicol dimetil éter, dimetil formamida, acetona, ou metil etil cetona.

[022]A preparação do catalisador de prata é conhecida na técnica e os métodos conhecidos são aplicáveis à preparação do catalisador que pode ser usado na prática da presente invenção. Os métodos de depositar prata no veículo incluem impregnar o veículo ou corpos veículos com um composto de prata contendo prata catiônica e/ou prata complexada e realizar uma redução de modo a formar partículas de prata metálica. Para uma descrição adicional desses métodos, pode-se fazer referência aos documentos US-A-5380697, US-A-5739075, US-A-4766105, e US-B-6368998, que estão aqui incorporados a título de referência. De modo adequado, as dispersões de prata, por exemplo, soluções de prata, podem ser usadas para depositar prata no veículo.

[023]A redução de prata catiônica em prata metálica pode ser realizada durante uma etapa na qual o catalisador é submetido à secagem, de tal modo que essa redução não exija uma etapa processual separada. Este pode ser o caso se a solução de impregnação contendo prata compreender um agente redutor, por exemplo, um oxalato, um lactato ou formaldeído.

[024]A atividade catalítica notável é obtida empregando-se um teor de prata do catalisador de pelo menos 10 g/kg, em relação ao peso do catalisador. De preferência, o catalisador compreende prata em uma quantidade de 10 a 500 g/kg, com mais preferência, de 50 a 450 g/kg, por exemplo, 105 g/kg, ou 120 g/kg, ou 190 g/kg, ou 250 g/kg, ou 350 g/kg. Conforme o uso em questão, exceto onde especificado em contrário, considera-se que o peso do catalisador seja o peso total do catalisador incluindo o peso dos componentes veículo e catalíticos.

[025]O catalisador para uso na presente invenção compreende, ainda, um componente de promotor de rênio. A forma na qual o promotor de rênio pode ser depositado no veículo não é essencial à invenção. Por exemplo, o promotor de rênio pode adequadamente ser proporcionado como um óxido ou como um oxianion, por exemplo, como um renato ou perrenato, sob a forma de sal ou ácido.

[026]O promotor de rênio pode estar presente em uma quantidade de pelo menos 0,01 mmol/kg, de preferência, pelo menos 0,1 mmol/kg, com mais preferência, pelo menos 0,5 mmol/kg, com a máxima preferência, pelo menos 1 mmol/kg, em particular, pelo menos 1,25 mmol/kg, mais particularmente, pelo menos 1,5 mmol/kg, calculados como a quantidade total do elemento em relação ao peso do catalisador. O promotor de rênio pode estar presente em uma quantidade de no máximo 500 mmoles/kg, de preferência, no máximo 50 mmoles/kg, com mais preferência, no máximo 10 mmoles/kg, calculados como a quantidade total do elemento em relação ao peso do catalisador.

[027]O catalisador compreende, ainda, um promotor de potássio depositado no veículo. O promotor de potássio pode ser depositado em uma quantidade de pelo menos 0,5 mmol/kg, de preferência, pelo menos 1 mmol/kg, com mais preferência, pelo menos 1,5 mmol/kg, com a máxima preferência, pelo menos 1,75 mmol/kg, calculados como a quantidade total do potássio depositado em relação ao peso do catalisador. O promotor de potássio pode ser depositado em uma quantidade de no máximo 20 mmoles/kg, de preferência, no máximo 15 mmoles/kg, com mais preferência, no máximo 10 mmoles/kg, com a máxima preferência, no máximo 5 mmoles/kg, na mesma base. O promotor de potássio pode ser depositado em uma quantidade na faixa de 0,5 a 20 mmoles/kg, de preferência, de 1 a 15 mmoles/kg, com mais preferência, de 1,5 a 7,5 mmoles/kg,

com a máxima preferência, de 1,75 a 5 mmoles/kg, na mesma base. Um catalisador preparado de acordo com a presente invenção pode exibir um aperfeiçoamento em seletividade, atividade, e/ou estabilidade do catalisador especialmente quando operado sob condições onde a carga de reação contém baixos níveis de dióxido de carbono.

[028]Em uma modalidade, o catalisador pode conter, de preferência, uma quantidade de potássio de tal modo que a quantidade de potássio extraível com água do catalisador possa ser pelo menos 1,25 mmol/kg, em relação ao peso do catalisador, adequadamente, pelo menos 1,5 mmol/kg, mais adequadamente, pelo menos 1,75 mmol/kg, na mesma base. De modo adequado, o catalisador pode conter potássio extraível com água em uma quantidade de no máximo 10 mmoles/kg, mais adequadamente, no máximo 7,5 mmoles/kg, mais adequadamente ainda, no máximo 5 mmoles/kg, na mesma base. De modo adequado, o catalisador pode conter potássio extraível com água em uma quantidade na faixa de 1,25 a 10 mmoles/kg, mais adequadamente, de 1,5 a 7,5 mmoles/kg, mais adequadamente ainda, de 1,75 a 5 mmoles/kg, na mesma base. A fonte de potássio extraível com água pode se originar a partir dos veículos e/ou dos componentes catalíticos. Considera-se que a quantidade de potássio extraível com água no catalisador seja a quantidade até o ponto em que possa ser extraída do catalisador. A extração envolve extrair uma amostra de 2 gramas do catalisador três vezes aquecendo-a em porções de 25 gramas de água deionizada durante 5 minutos a 100°C e determinar nos extratos combinados a quantidade de potássio utilizando-se um método conhecido, por exemplo, espectroscopia de absorção atômica.

[029]O catalisador para uso na presente invenção pode compreender, ainda, um co-promotor de rênio. O co-promotor de rênio pode ser selecionado a

partir de tungstênio, molibdênio, cromo, enxofre, fósforo, boro, e misturas dos mesmos.

[030]O co-promotor de rênio pode estar presente em uma quantidade total de pelo menos 0,1 mmol/kg, mais, tipicamente, pelo menos 0,25 mmol/kg, e, de preferência, pelo menos 0,5 mmol/kg, calculado como o elemento (isto é, o total de tungstênio, cromo, molibdênio, enxofre, fósforo e/ou boro), em relação ao peso do catalisador. O co-promotor de rênio pode estar presente em uma quantidade total de no máximo 40 mmoles/kg, de preferência, no máximo 10 mmoles/kg, com mais preferência, no máximo 5 mmoles/kg, na mesma base. A forma na qual o co-promotor de rênio pode ser depositado no veículo não é essencial à invenção. Por exemplo, este pode adequadamente ser proporcionado como um óxido ou como um oxiânion, por exemplo, como um sulfato, borato ou molibdato, sob a forma de sal ou ácido.

[031]Em uma modalidade, o catalisador compreende o promotor de rênio e, adicionalmente, um primeiro componente co-promotor e um segundo componente co-promotor. O primeiro co-promotor pode ser selecionado a partir de enxofre, fósforo, boro, e misturas dos mesmos. Prefere-se, particularmente, que o primeiro co-promotor compreenda, como um elemento, enxofre. O segundo componente co-promotor pode ser selecionado a partir de tungstênio, molibdênio, cromo, e misturas dos mesmos. Prefere-se, particularmente, que o segundo componente co-promotor compreenda, como um elemento, tungstênio e/ou molibdênio, em particular, tungstênio. A forma na qual o primeiro componente co-promotor e o segundo componente co-promotor podem ser depósitos no veículo não é essencial à invenção. Por exemplo, o primeiro componente co-promotor e o segundo componente co-promotor podem ser adequadamente proporcionados como um óxido ou como um oxiânion, por

exemplo, como um tungstato, molibdato, ou sulfato, sob a forma de sal ou ácido.

[032] Nesta modalidade, o primeiro co-promotor pode estar presente em uma quantidade total de pelo menos 0,2 mmol/kg, de preferência, pelo menos 0,3 mmol/kg, com mais preferência, pelo menos 0,5 mmol/kg, com a máxima preferência, pelo menos 1 mmol/kg, em particular, pelo menos 1,5 mmol/kg, mais particularmente, pelo menos 2 mmoles/kg, calculados como a quantidade total do elemento (ou seja, o total de enxofre, fósforo, e/ou boro) em relação ao peso do catalisador. O primeiro co-promotor pode estar presente em uma quantidade total de no máximo 50 mmoles/kg, de preferência, no máximo 40 mmoles/kg, com mais preferência, no máximo 30 mmoles/kg, com a máxima preferência, no máximo 20 mmoles/kg, em particular, no máximo 10 mmoles/kg, mais particularmente ainda, no máximo 6 mmoles/kg, calculados como a quantidade total do elemento em relação ao peso do catalisador.

[033] Nesta modalidade, o segundo componente co-promotor pode estar presente em uma quantidade total de pelo menos 0,1 mmol/kg, de preferência, pelo menos 0,15 mmol/kg, com mais preferência, pelo menos 0,2 mmol/kg, com a máxima preferência, pelo menos 0,25 mmol/kg, em particular, pelo menos 0,3 mmol/kg, mais particularmente, pelo menos 0,4 mmol/kg, calculados como a quantidade total do elemento (ou seja, o total de tungstênio, molibdênio, e/ou cromo) em relação ao peso do catalisador. O segundo co-promotor pode estar presente em uma quantidade total de no máximo 40 mmoles/kg, de preferência, no máximo 20 mmoles/kg, com mais preferência, no máximo 10 mmoles/kg, com a máxima preferência, no máximo 5 mmoles/kg, calculados como a quantidade total do elemento em relação ao peso do catalisador.

[034] Em uma modalidade, a razão molar entre o primeiro co-promotor e o segundo co-promotor pode ser maior que 1. Nesta modalidade, a razão molar

entre o primeiro co-promotor e o segundo co-promotor pode, de preferência, ser igual a pelo menos 1,25, com mais preferência, pelo menos 1,5, com a máxima preferência, pelo menos 2, em particular, pelo menos 2,5. A razão molar entre o primeiro co-promotor e o segundo co-promotor pode ser no máximo igual a 20, de preferência, no máximo 15, com mais preferência, no máximo 10.

[035]Em uma modalidade, a razão molar entre o promotor de rênio e o segundo co-promotor pode ser maior que 1. Nesta modalidade, a razão molar entre o promotor de rênio e o segundo co-promotor pode, de preferência, ser igual a pelo menos 1,25, com mais preferência, pelo menos 1,5. A razão molar entre o promotor de rênio e o segundo co-promotor pode ser no máximo igual a 20, de preferência, no máximo 15, com mais preferência, no máximo 10.

[036]Em uma modalidade, o catalisador compreende o promotor de rênio em uma quantidade maior que 1 mmol/kg, em relação ao peso do catalisador, e a quantidade total do primeiro co-promotor e o segundo co-promotor depositado no veículo pode ser no máximo igual a 3,8 mmoles/kg, calculada como a quantidade total dos elementos (ou seja, o total de enxofre, fósforo, boro, tungstênio, molibdênio e/ou cromo) em relação ao peso do catalisador. Nesta modalidade, a quantidade total do primeiro co-promotor e do segundo co-promotor pode, de preferência, ser no máximo igual a 3,5 mmoles/kg, com mais preferência, no máximo, 3 mmoles/kg de catalisador. Nesta modalidade, a quantidade total do primeiro co-promotor e do segundo co-promotor pode, de preferência, ser igual a pelo menos 0,1 mmol/kg, com mais preferência, pelo menos 0,5 mmol/kg, com a máxima preferência, pelo menos, 1 mmol/kg do catalisador.

[037]O catalisador pode, de preferência, compreender, ainda, um elemento adicional depositado no veículo. Os elementos adicionais válidos

podem ser um ou mais entre nitrogênio, flúor, metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, titânio, háfnio, zircônio, vanádio, tálio, tório, tântalo, nióbio, gálio e germânio, e misturas dos mesmos. De preferência, os metais alcalinos são selecionados a partir de lítio, sódio e/ou célio. De preferência, os metais alcalinos terrosos são selecionados a partir de cálcio, magnésio e bário. De preferência, o elemento adicional pode estar presente no catalisador em uma quantidade total de 0,01 a 500 mmoles/kg, com mais preferência, de 0,5 a 100 mmoles/kg, calculados como a quantidade total do elemento em relação ao peso do catalisador. O elemento adicional pode ser proporcionado sob qualquer forma. Por exemplo, os sais ou hidróxidos de metal alcalino ou metal alcalino terroso são adequados. Por exemplo, os compostos de lítio podem ser hidróxido de lítio ou nitrato de lítio.

[038]Conforme o uso em questão, exceto onde especificado em contrário, considera-se que a quantidade de metal alcalino presente no catalisador ou veículo seja a quantidade até o ponto em que a mesma possa ser extraída do catalisador ou veículo. A extração envolve extrair uma amostra de 2 gramas do catalisador ou veículo três vezes aquecendo-a em porções de 25 gramas de água deionizada durante 5 minutos a 100°C e determinar nos extratos combinados a quantidade de potássio utilizando-se um método conhecido, por exemplo, espectroscopia de absorção atômica.

[039]Conforme o uso em questão, exceto onde especificado em contrário, considera-se que a quantidade de metal alcalino terroso presente no catalisador e a quantidade de componentes lixiviáveis em ácido presentes no veículo sejam a quantidade até o ponto em que a mesma possa ser extraída do catalisador ou veículo com 10%, em peso, de ácido nítrico em água deionizada a 100°C. O método de extração envolve extrair uma amostra de 10 gramas do

catalisador ou veículo fervendo-a com uma porção de 100 de 10%, em peso, de ácido nítrico durante 30 minutos (1 atm, ou seja, 101,3 kPa) e determinar nos extratos combinados os metais relevantes utilizando-se um método conhecido, por exemplo, espectroscopia de absorção atômica. Faz-se referência ao documento US-A-5801259, que se encontra aqui incorporado a título de referência.

[040]Muito embora o presente processo de epoxidação possa ser realizado de muitas formas, é preferível realizá-lo como um processo de fase gasosa, ou seja, um processo no qual a carga de reator é colocada em contato na fase gasosa com o catalisador que está presente como um material sólido, tipicamente, em um leito fixo. Em geral, o processo é realizado como um processo contínuo.

[041]A carga de reator do processo inventivo compreende uma olefina, oxigênio e uma quantidade de dióxido de carbono. A olefina para uso no presente processo de epoxidação pode ser qualquer olefina, tal como uma olefina aromática, por exemplo, estireno, ou uma di-olefina, seja conjugada ou não, por exemplo, 1,9-decadieno ou 1,3-butadieno. Tipicamente, a olefina é uma mono-olefina, por exemplo, 2-buteno ou isobuteno. De preferência, a olefina é uma mono- α -olefina, por exemplo, 1-buteno ou propileno. A olefina mais preferencial é o etileno. De modo adequado, podem-se utilizar misturas de olefinas.

[042]A quantidade de olefina presente na carga de reator pode ser selecionada em uma ampla faixa. Tipicamente, a quantidade de olefina presente na carga de reator será no máximo 80 mol por cento, em relação à carga total do reator. De preferência, estará na faixa de 0,5 a 70 mol por cento, em particular, de 1 a 60 mol por cento, na mesma base. Conforme o uso em questão, considera-se que a carga de reator seja a composição que se encontra em

contato com o catalisador.

[043]O presente processo de epoxidação pode ser à base de ar ou à base de oxigênio, consulte “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, 3ª edição, Volume 9, 1980, pp. 445-447. No processo à base de ar, emprega-se ar ou ar enriquecido com oxigênio como a fonte do agente de oxidação, enquanto nos processo à base de oxigênio, emprega-se oxigênio com alta pureza (pelo menos 95 mol por cento) ou com pureza bastante alta (pelo menos 99,5 mol por cento) como a fonte do agente de oxidação. Pode-se fazer referência ao documento US-6040467, incorporado a título de referência, para uma descrição adicional dos processos à base de oxigênio. Atualmente, a maioria das usinas de epoxidação são baseadas em oxigênio e estas consistem em uma modalidade preferencial da presente invenção.

[044]A quantidade de oxigênio presente na carga de reator pode ser selecionada em uma ampla faixa. No entanto, na prática, o oxigênio é genericamente aplicado em uma quantidade que evita um regime inflamável. Tipicamente, a quantidade de oxigênio aplicada estará na faixa de 1 a 15 mol por cento, mais tipicamente, de 2 a 12 mol por cento da carga total do reator.

[045]Com a finalidade de permanecer fora de um regime inflamável, a quantidade de oxigênio presente na carga de reator pode ser reduzida à medida que a quantidade de olefina é aumentada. As faixas operacionais de segurança reais também dependem, junto à composição da carga de reator, das condições de reação, tal como a temperatura de reação e a pressão.

[046]Uma vantagem da presente invenção é que, quando o processo de epoxidação for conduzido na presença de um catalisador contendo prata, um promotor de rênio, e um promotor de potássio sob as condições de processo de tal modo que a carga de reator contenha baixos níveis de dióxido de carbono,

pode-se observar um aperfeiçoamento inesperado no desempenho do catalisador, em particular, seletividade, estabilidade e outros benefícios iniciais. Em um processo de óxido de olefina, uma carga de reator de epoxidação típica compreende, em geral, uma quantidade de dióxido de carbono que excede 4 mol por cento, em relação à carga total do reator. O processo da presente invenção é conduzido sob condições onde a quantidade de dióxido de carbono na carga de reator é menor que 2 mol por cento, de preferência, menor que 1,5 mol por cento, com mais preferência, menor que 1,2 mol por cento, com a máxima preferência, menor que 1 mol por cento, em particular, no máximo 0,75 mol por cento, em relação à carga total do reator. Na prática normal da presente invenção, a quantidade de dióxido de carbono presente na carga de reator é pelo menos igual a 0,1 mol por cento, ou pelo menos 0,2 mol por cento, ou pelo menos 0,3 mol por cento, em relação à carga total do reator.

[047]Um modificador de reação pode estar presente na carga de reator para aumentar a seletividade, suprimindo a oxidação indesejável de olefina ou óxido de olefina em dióxido de carbono e água, em relação à formação desejada de óxido de olefina. Muitos compostos orgânicos, especialmente haletos orgânicos e compostos de nitrogênio orgânico, podem ser empregados como os modificadores de reação. Os óxidos de nitrogênio, compostos nitro orgânicos, tais como nitrometano, nitroetano, e nitropropano, hidrazina, hidroxilamina ou amônia também podem ser empregados. Considera-s, frequentemente, que sob as condições operacionais de epoxidação de olefina, os modificadores de reação contendo nitrogênio são precursores de nitratos ou nitritos, ou seja, estes consistem, supostamente, em compostos de formação de nitrato ou nitrito. Pode-se fazer referência aos documentos EP-A-3642 e US-A-4822900, que estão aqui incorporados a título de referência, para uma descrição adicional dos

modificadores de reação contendo nitrogênio.

[048]Os haletos orgânicos são os modificadores de reação preferenciais, em particular, brometos orgânicos, e, mais particularmente, cloretos orgânicos. Os haletos orgânicos preferenciais são cloridrocarbonetos ou bromidrocarbonetos. Com mais preferência, estes são selecionados a partir do grupo que consiste em cloreto de metila, cloreto de etila, dicloreto de etileno, dibrometo de etileno, cloreto de vinila ou uma mistura destes. Com a máxima preferência, os modificadores de reação são cloreto de etila, cloreto de vinila e dicloreto de etileno.

[049]Os óxidos de nitrogênio adequados são aqueles de fórmula geral NO_x onde x está na faixa de 1 a 2,5, e inclui, por exemplo, NO , N_2O_3 , N_2O_4 , e N_2O_5 . Os compostos de nitrogênio orgânico adequados são compostos nitro, compostos nitrosos, aminas, nitratos e nitritos, por exemplo, nitrometano, 1-nitropropano ou 2-nitropropano. Nas modalidades preferenciais, os compostos de formação de nitrato ou nitrito, por exemplo, óxidos de nitrogênio e/ou compostos de nitrogênio orgânico, são usados junto a um haleto orgânico, em particular, um cloreto orgânico.

[050]Os modificadores de reação são genericamente eficazes quando usados em pequenas quantidades na carga de reator, por exemplo, até 0,1 mol por cento, em relação à carga total do reator, por exemplo, de $0,01 \times 10^{-4}$ a 0,01 mol por cento. Em particular, quando a olefina for etileno, prefere-se que o modificador de reação esteja presente na carga de reator em uma quantidade de $0,1 \times 10^{-4}$ a 500×10^{-4} mol por cento, em particular, de $0,2 \times 10^{-4}$ a 200×10^{-4} mol por cento, em relação à carga total do reator.

[051]Além da olefina e do oxigênio, a carga de reator pode conter um ou mais componentes adicionais, como gases inertes e hidrocarbonetos saturados.

Os gases inertes, por exemplo, nitrogênio ou argônio, pode estar presente na carga de reator em uma quantidade de 30 a 90 mol por cento, tipicamente, de 40 a 80 mol por cento. Os hidrocarbonetos saturados adequados são metano e etano. Se hidrocarbonetos saturados estiverem presentes, estes podem estar presentes em uma quantidade de até 80 mol por cento, em relação à carga total do reator, em particular, até 75 mol por cento. Frequentemente, estes estão presentes em uma quantidade de pelo menos 30 mol por cento, mais frequentemente, pelo menos 40 mol por cento. Pode-se adicionar hidrocarbonetos saturados à carga de reator com a finalidade de aumentar o limite de inflamabilidade do oxigênio.

[052]O processo de epoxidação pode ser realizado utilizando-se temperaturas de reação selecionadas a partir de uma ampla faixa. De preferência, a temperatura de reação encontra-se na faixa de 150 a 325°C, com mais preferência, na faixa de 180 a 300°C.

[053]De preferência, o processo de epoxidação é realizado em uma pressão de entrada de reator na faixa de 1000 a 3500 kPa. “GHSV” ou Velocidade Espacial Horária do Gás é a unidade de volume de gás em temperatura e pressão normais (0°C, 1 atm, ou seja, 101,3 kPa) passando por uma unidade de volume de catalisador fixo por hora. De preferência, quando o processo de epoxidação for um processo de fase gasosa que envolve um leito fixo de catalisador, o GHSV encontra-se na faixa de 1500 a 10000 NI/(1.h). De preferência, o processo é realizado em uma faixa de trabalho na faixa de 0,5 a 10 kmole de óxido de olefina produzidos por m de catalisador por hora, em particular, 0,7 a 8 kmole de óxido de olefina produzidos por m³ de catalisador por hora, por exemplo, 5 kmole de óxido de olefina produzidos por m³ de catalisador por hora. Conforme o uso em questão, a taxa de trabalho é a quantidade de

óxido de olefina produzida por unidade de volume de catalisador por hora e a seletividade é a quantidade molar de óxido de olefina formada em relação à quantidade molar de olefina convertida. Conforme o uso em questão, a atividade é uma medição da temperatura necessária para alcançar um nível de produção particular de óxido de etileno. Quanto menor for a temperatura, melhor será a atividade. De modo adequado, o processo é conduzido sob condições onde a pressão parcial de óxido de olefina na mistura de produto se encontra na faixa de 5 a 200 kPa, por exemplo, 11 kPa, 27 kPa, 56 kPa, 77 kPa, 136 kPa, e 160 kPa. Conforme o uso em questão, compreende-se que o termo “mistura de produto” se refira ao produto recuperado a partir da saída de um reator de epoxidação.

[054]O óxido de olefina produzido pode ser recuperado a partir da mistura de produto utilizando-se métodos conhecidos na técnica, por exemplo, absorvendo-se o óxido de olefina a partir de um fluxo de saída do reator em água e, opcionalmente, recuperando-se, o óxido de olefina a partir da solução aquosa por destilação. Pelo menos uma porção da solução aquosa contendo o óxido de olefina pode ser aplicada em um processo subsequente para converter o óxido de olefina em um 1,2-diol, um 1,2-diol éter, um 1,2-carbonato, ou uma alcanolamina.

[055]O óxido de olefina produzido no processo de epoxidação pode ser convertido em um 1,2-diol, um 1,2-diol éter, um 1,2-carbonato, ou uma alcanolamina. Já que a presente invenção leva a um processo mais atrativo para produção do óxido de olefina, esta leva, ao mesmo tempo, a um processo mais atrativo que compreende produzir o óxido de olefina de acordo com a invenção e o uso subsequente do óxido de olefina obtido na fabricação do 1,2-diol, 1,2-diol éter, 1,2-carbonato, e/ou alcanolamina.

[056]A conversão em 1,2-diol ou em 1,2-diol éter pode compreender, por exemplo, reagir o óxido de olefina com água, utilizando-se, adequadamente, um catalisador ácido ou um catalisador básico. Por exemplo, para produzir predominantemente o 1,2-diol e menos 1,2-diol éter, o óxido de olefina pode ser reagido com um excesso molar dez vezes maior de água, em uma reação de fase líquida na presença de um catalisador ácido, por exemplo, 0,5 a 1,0%, em peso, de ácido sulfúrico, com base na mistura total de reação, a 50-70°C em 1 bar absoluto, ou em uma reação de fase gasosa a 130-240°C e 20-40 bar absoluto, de preferência, na ausência de um catalisador. A presença dessa grande quantidade de água pode favorecer a formação seletiva de 1,2-diol e pode funcionar como um dissipador para a reação exotérmica, ajudando a controlar a temperatura de reação. Se a proporção de água for reduzida, aumenta-se a proporção de 1,2-diol éteres na mistura de reação. Portanto, os 1,2-diol éteres produzidos podem ser um di-éter, tri-éter, tetra-éter ou um éter subsequente. Os 1,2-diol éteres alternativos podem ser preparados convertendo-se o óxido de olefina em um álcool, em particular, um álcool primário, como metanol ou etanol, substituindo-se pelo menos uma porção de água pelo álcool.

[057]O óxido de olefina pode ser convertido em um 1,2-carbonato correspondente reagindo-se o óxido de olefina com dióxido de carbono. Se desejado, um 1,2-diol pode ser preparado reagindo-se subsequentemente o 1,2-carbonato com água ou um álcool de modo a formar o 1,2-diol. Para métodos aplicáveis, faz-se referência ao documento US-6080897, que se encontra aqui incorporado a título de referência.

[058]A conversão em alcanolamina pode compreender, por exemplo, reagir o óxido de olefina com amônia. A amônia anidra é tipicamente usada para

favorecer a produção de monoalcanolamina. Para métodos aplicáveis na conversão do óxido de olefina em alcanolamina, faz-se referência, por exemplo, ao documento US-A-4845296, que se encontra aqui incorporado a título de referência.

[059]O 1,2-diol e o 1,2-diol éter podem ser usados em uma grande variedade de aplicações industriais, por exemplo, nos campos de alimentos, bebidas, tabagistas, cosméticos, polímeros termoplásticos, sistemas de resina curável, detergente, sistemas de transferência de calor, etc. Os 1,2-carbonatos podem ser usados como um diluente, em particular, como um solvente. A alcanolamina pode ser usada, por exemplo, no tratamento (“adoçamento”) de gás natural.

[060]Exceto onde especificado em contrário, os compostos orgânicos com baixo peso molecular mencionados no presente documento, por exemplo, as olefinas, 1,2-dióis, 1,2-diol éteres, 1,2-carbonatos, alcanolaminas, e modificadores de reação, têm, tipicamente, no máximo 40 átomos de carbono, mais tipicamente, no máximo 20 átomos de carbono, em particular, no máximo 10 átomos de carbono, mais particularmente, no máximo 6 átomos de carbono. Conforme definido no presente documento, as faixas para números de átomos de carbono (ou seja, número de carbono) incluem os números especificados para os limites das faixas.

[061]Tendo descrito genericamente a invenção, pode-se obter uma compreensão adicional a título de referência aos exemplos a seguir, que são proporcionados apenas por propósitos de ilustração e não se pretende que sejam limitadores, exceto onde especificado em contrário.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1 – Preparação de solução-mãe de prata:

[062]Este exemplo descreve a preparação de uma solução-mãe de impregnação de prata usada na preparação do Catalisador A no Exemplo 2. Uma solução-mãe de prata-amina-oxalato foi preparada através do procedimento a seguir:

[063]Em um béquer de aço inoxidável de 5 litros, dissolveram-se 415 g de hidróxido de sódio de grau reagente em 2340 ml de água deionizada, e a temperatura foi ajustada para 50°C.

[064]Em um béquer de aço inoxidável de 4 litros, dissolveram-se 1699 g de nitrato de prata "Spectropure" altamente puro em 2100 ml de água deionizada, e a temperatura foi ajustada para 50°C.

[065]A solução de hidróxido de sódio foi adicionada à solução de nitrato de prata, com agitação, enquanto se mantém uma temperatura de solução igual a 50°C. Esta mistura foi agitada durante 15 minutos. O pH da solução foi mantido acima de 10 através da adição da solução de hidróxido de sódio, conforme a necessidade.

[066]Removeu-se a água do precipitado criado na etapa de mistura e mediu-se a condutividade da água, que continha íons de sódio e nitrato. Uma quantidade de água deionizada pura igual à quantidade removida foi adicionada de volta à solução de prata. A solução foi agitada durante 15 minutos a 40°C. O processo foi repetido até que a condutividade da água removida fosse menor que 90 $\mu\text{mho/cm}$. Então, adicionaram-se 1500 ml de água deionizada pura. Adicionaram-se 630 g de diidrato de ácido oxálico com alta pureza em incrementos de aproximadamente 100 g. A temperatura foi mantida em 40°C (+- 5°C) e o pH da solução foi monitorado durante a adição dos últimos 130 gramas de diidrato de ácido oxálico de modo a garantir que o pH não caísse abaixo de 7,8 durante um período de tempo estendido. Removeu-se a água desta mistura

de modo a deixar uma pasta semifluida contendo prata altamente concentrada. A pasta semifluida de oxalato de prata foi resfriada até 30°C.

[067]Adicionaram-se 699 g de 92 por cento, em peso, de etilenodiamina (8% de água deionizada) enquanto se mantém uma temperatura não acima de 30°C. A solução final foi usada como uma solução-mãe de impregnação de prata para preparação do Catalisador A.

EXEMPLO 2 - Preparação dos catalisadores:

Catalisador A:

[068]O catalisador A foi preparado através do procedimento a seguir: A 204 gramas de solução-mãe de prata de gravidade específica 1,558 g/ml adicionou-se 0,1779 g de perrenato de amônio em 2 g de 1:1 etilenodiamina/água; 0,0491 g de metatungstato de amônio dissolvido em 2 g de 1:1 amônia/água; 0,1273 g de monodrato de sulfato de lítio dissolvido em 2 g de água; e 0,2087 g de monodrato de hidróxido de lítio dissolvido em 2 g de água, 0,067 g de nitrato de potássio dissolvido em 2 g de água. Adicionou-se mais água para ajustar a gravidade específica da solução para 1,504 g/ml. Misturaram-se 50 g da solução resultante com 0,1071 g de 50%, em peso, da solução de hidróxido de cézio, produzindo a solução de impregnação final. Um recipiente contendo 30 gramas de cilindros vazados do Veículo A, consulte a Tabela I abaixo, foi evacuado para 20 mm Hg durante 1 minuto e a solução de impregnação final foi adicionada ao Veículo A enquanto estiver sob vácuo, então, o vácuo foi liberado e o veículo permitido entrar em contato com o líquido durante 3 minutos. O Veículo A impregnado foi, então, centrifugado em 500 rpm durante 2 minutos de modo a remover o líquido em excesso. O Veículo A impregnado foi colocado em um agitador vibratório e submetido à secagem em ar fluente em uma taxa de 16,2 NI/h a 250°C durante 7 minutos produzindo o Catalisador A.

[069]A composição final do Catalisador A compreende: calculados com base na impregnação de volume de poro: 17,2%, em peso, de prata; 2 mmoles de Re/kg; 0,6 mmol de W/kg; 3 mmoles de S/kg; 21 mmoles de Li/kg; 2 mmoles de K/kg; e 4,4 mmoles de Cs/kg. Esses valores são relacionados ao peso do catalisador. A quantidade de potássio extraível com água presente no catalisador foi medida aquecendo-a em porções de 25 gramas de água deionizada durante 5 minutos a 100°C e determinar nos extratos combinados a quantidade de potássio utilizando-se espectroscopia de absorção atômica. O Catalisador A continha potássio extraível com água em uma quantidade de 97 ppmp, em relação ao peso do catalisador (ou seja, 2,5 mmoles/kg).

Catalisador B:

[070]O Catalisador B foi preparado de maneira similar ao Catalisador A tendo uma composição final que compreende: calculados com base na impregnação de volume de poro: 17,2%, em peso, de prata; 2 mmoles de Re/kg; 0,6 mmol de W/kg; 3 mmoles de S/kg; 21 mmoles de Li/kg; e 6 mmoles de Cs/kg. Esses valores são relacionados ao peso do catalisador. A quantidade de potássio extraível com água presente no Catalisador B também foi medida através do método discutido anteriormente. O Catalisador B continha potássio extraível com água em uma quantidade de 35 ppmp, em relação ao peso do catalisador (ou seja, <1 mmol/kg).

TABELA I

Propriedades do Veículo A	
Área superficial (m ² /g)	0,77
Absorção de água (%)	49,4
Densidade de empacotamento (kg/m ³)	697,6
Teor de alfa-alumina (%)	98,4
Ácido nítrico lixiviável, ppmp:	
Na	111

K	52
Ca	603
Al	635
Mg	85
SiO ₂	1483
K lixiviável em água, ppmp	37

EXEMPLO 3 – Teste dos catalisadores:

[071]Os Catalisadores A e B foram usados para produzir óxido de etileno a partir de etileno e oxigênio. Para realizar isto, carregaram-se 3 a 5 g de amostras trituradas do catalisador em tubos separados em formato de U de aço inoxidável. Cada tubo foi imerso em um banho de metal fundido (meio térmico) e as extremidades foram conectadas a um sistema de vazão de gás. O peso do catalisador usado e a taxa de fluxo de gás foram ajustadas de modo a proporcionar uma velocidade espacial horária do gás igual a 3300 NI/(1.h), conforme calculado para o catalisador não-triturado. A pressão do gás de entrada era de 1550 kPa (absolutos).

[072]Antes do início, o catalisador foi pré-tratado durante 3 horas com uma mistura gasosa de 11,4 % mol de oxigênio, 7 % mol de dióxido de carbono e 81,6 % mol de nitrogênio a 280°C. O reator foi, então, resfriado até 240°C e uma mistura gasosa de teste foi introduzida. A mistura gasosa inicial foi passada através do leito de catalisador em uma operação de “passagem única”. A mistura gasosa consistia em 30 volumes percentuais de etileno, 8 volumes percentuais de oxigênio, 5 volumes percentuais de dióxido de carbono, 57 volumes percentuais de nitrogênio e 1,0 a 5,0 partes por milhão em volume (ppmv) de cloreto de etila. Para o Catalisador A, a mistura gasosa inicial foi usada durante os primeiros 8 dias de teste e o desempenho do catalisador foi medido. Para o Catalisador B, a mistura gasosa inicial foi usada durante os primeiros 6 dias de teste e o desempenho do catalisador foi medido. Após esse período inicial de

testes, a temperatura foi alterada para 250°C durante 12 horas e a mistura gasosa foi alterada de modo a compreender 30 volumes percentuais de etileno, 8 volumes percentuais de oxigênio, 1 volume percentual de dióxido de carbono, 61 volumes percentuais de nitrogênio e nenhum cloreto de etila. O cloreto de etila foi, então, introduzido na mistura gasosa e variou de 1,0 a 5,0 ppmv de modo a obter uma máxima seletividade.

[073]Durante o teste dos catalisadores, a temperatura foi ajustada com a finalidade de se obter um teor constante de óxido de etileno de 3,09 volumes percentuais no fluxo de saída de gás. A quantidade de cloreto de etila variou de modo a se obter uma máxima seletividade. Os dados de desempenho no nível de 1 % mol de dióxido de carbono foram medidos entre 2 a 3 semanas de operação, uma vez que o processo foi equilibrado após a quantidade de dióxido de carbono na mistura gasosa ter sido reduzida para 1 % mol, em relação à mistura gasosa total. Os valores adicionais de seletividade e temperatura também podem ser medidos ao longo do tempo com a finalidade de se obter dados de estabilidade do catalisador. As quantidades de cério dos catalisadores acima são as quantidades otimizadas de cério em relação ao desempenho inicial de seletividade dos catalisadores.

[074]Conforme mostrado na Tabela II, descobriu-se que mediante um depósito adicional de um promotor de potássio em um catalisador altamente seletivo utilizando-se um veículo tendo um baixo nível de potássio lixiviável em água, observa-se um aperfeiçoamento inesperado no desempenho quando o catalisador for operado sob condições baixas de dióxido de carbono durante o processo de epoxidação, conforme comparado ao mesmo catalisador sem o promotor de potássio adicional.

TABELA II

Catalisador	Seletividade (% mol) em 5 % mol de CO ₂	Temperatura (°C) em 5 % mol de CO ₂	Seletividade (%mol) em 1 % mol de CO ₂	Temperatura (°C) em 1 % mol de CO ₂
A	89,5	265	91,5	250
B	89,9	264	90,3	252

EXEMPLO 4:

[075]O Catalisador C foi preparado utilizando-se o Veículo A e tendo uma composição final que compreende: calculados com base na impregnação de volume de poro: 17,5%, em peso, de prata; 2 mmoles de Re/kg; 0,6 mmol de W/kg; 15 mmoles de Li/kg; 2 mmoles de K/kg; e 3,2 mmoles de Cs/kg. Esses valores são relacionados ao peso do catalisador. Utilizaram-se perrenato de amônio, metatungstato de amônio, hidróxido de lítio, nitrato de potássio e hidróxido de céσιο para preparar o Catalisador C. O Catalisador D foi preparado utilizando-se o Veículo A e tendo uma composição final que compreende: calculados com base na impregnação de volume de poro: 17,5%, em peso, de prata; 2 mmoles de Re/kg; 0,6 mmol de W/kg; 15 mmoles de Li/kg; 1 mmol de K/kg; e 3,6 mmoles de Cs/kg. Esses valores são relacionados ao peso do catalisador. Utilizaram-se perrenato de amônio, metatungstato de amônio, hidróxido de lítio, nitrato de potássio e hidróxido de céσιο para preparar o Catalisador D.

[076]O Catalisador E foi preparado utilizando-se o Veículo A e tendo uma composição final que compreende: calculados com base na impregnação de volume de poro: 17,5%, em peso, de prata; 2 mmoles de Re/kg; 0,6 mmoles de

W/kg; 15 mmoles de Li/kg; e 4 mmoles de Cs/kg. Esses valores são relacionados ao peso do catalisador. Utilizaram-se perrenato de amônio, metatungstato de amônio, hidróxido de lítio, e hidróxido de cézio para preparar o Catalisador E.

[077]Os Catalisadores C, D e E foram usados para produzir óxido de etileno a partir de etileno e oxigênio. Para realizar isto, carregaram-se 3 a 5 g de amostras trituradas do catalisador em tubos separados em formato de U de aço inoxidável. Cada tubo foi imerso em um banho de metal fundido (meio térmico) e as extremidades foram conectadas a um sistema de vazão de gás. O peso do catalisador usado e a taxa de fluxo de gás foram ajustadas de modo a proporcionar uma velocidade espacial horária do gás igual a 3300 NI/(1.h), conforme calculado para o catalisador não-triturado. A pressão do gás de entrada era de 1550 kPa (absolutos).

[078]Antes do início, o catalisador foi pré-tratado durante 3 horas com uma mistura gasosa de 11,4 % mol de oxigênio, 7 % mol de dióxido de carbono e 81,6 % mol de nitrogênio a 280°C. O reator foi, então, resfriado até 240°C e uma mistura gasosa de teste foi introduzida. A mistura gasosa inicial foi passada através do leito de catalisador em uma operação de “passagem única”. A mistura gasosa consistia em 30 volumes percentuais de etileno, 8 volumes percentuais de oxigênio, 5 volumes percentuais de dióxido de carbono, 57 volumes percentuais de nitrogênio e 1,0 a 5,0 partes por milhão em volume (ppmv) de cloreto de etila que foi variado de modo a obter uma máxima seletividade. Para o Catalisador C, a mistura gasosa inicial foi usada durante os primeiros 9 dias de teste e o desempenho do catalisador foi medido. Para o Catalisador D, a mistura gasosa inicial foi usada durante os primeiros 7 dias de teste e o desempenho do catalisador foi medido. Após esse período inicial de testes, a temperatura foi alterada para 250°C durante 12 horas e a mistura gasosa foi alterada de modo a

compreender 30 volumes percentuais de etileno, 8 volumes percentuais de oxigênio, 1 volume percentual de dióxido de carbono, 61 volumes percentuais de nitrogênio e de 1,0 a 5,0 ppmv de cloreto de etila que variaram de modo a obter uma máxima seletividade.

[079]Durante o teste dos catalisadores, a temperatura foi ajustada com a finalidade de se obter um teor constante de óxido de etileno de 3,09 volumes percentuais no fluxo de saída de gás. A quantidade de cloreto de etila variou de modo a se obter uma máxima seletividade. Os dados de desempenho no nível de 1 % mol de dióxido de carbono foram medidos entre 2 a 10 dias de operação, uma vez que o processo foi equilibrado após a quantidade de dióxido de carbono na mistura gasosa ter sido reduzida para 1 % mol, em relação à mistura gasosa total. Os valores adicionais de seletividade e temperatura também podem ser medidos ao longo do tempo com a finalidade de se obter dados de estabilidade do catalisador. As quantidades de césio dos catalisadores acima são as quantidades otimizadas de césio em relação ao desempenho inicial de seletividade dos catalisadores.

[080]Conforme mostrado na Tabela III, descobriu-se que mediante um depósito adicional de um promotor de potássio em um catalisador altamente seletivo utilizando-se um veículo tendo um baixo nível de potássio lixiviável em água, observa-se um aperfeiçoamento inesperado no desempenho quando o catalisador for operado sob condições baixas de dióxido de carbono durante o processo de epoxidação, conforme comparado ao mesmo catalisador sem o promotor de potássio adicional

TABELA III

Catalisador	Seletividade (%mol) em 5 % mol de CO ₂	Temperatura (°C) em 5 % mol de CO ₂	Seletividade (%mol) em 1 % mol de CO ₂	Temperatura (°C) em 1 % mol de CO ₂
C	88	269	90,5	255

D	88,8	263	90	249
E	88,1	265	88,8	252

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para epoxidação de uma olefina, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende colocar uma carga de reator compreendendo uma olefina, oxigênio, e dióxido de carbono, em contato com um catalisador compreendendo um veículo e, depositados no veículo, prata, um promotor de rênio, e um promotor de potássio; sendo que o dióxido de carbono está presente na carga de reator em uma quantidade de no máximo 3 por cento em mol com base na carga total do reator de epoxidação;

o promotor de potássio é depositado no veículo em uma quantidade de pelo menos 0,5 mmol/kg, em relação ao peso do catalisador; e

o veículo contém potássio lixiviável em água em uma quantidade menor que 55 partes por milhão em peso, em relação ao peso do veículo.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de dióxido de carbono é menor que 2 por cento em mol com base na carga total do reator de epoxidação, em particular, menor que 1,2 por cento em mol, mais particularmente, no máximo 0,75 por cento em mol com base na carga total do reator de epoxidação.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de dióxido de carbono encontra-se na faixa de 0,1 a menos de 1,5 por cento em mol com base na carga total do reator de epoxidação, em particular, de 0,2 a menos de 1 por cento em mol com base na carga total do reator de epoxidação.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a olefina compreende etileno.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de potássio lixiviável em água

no veículo é no máximo de 50 partes por milhão em peso, em relação ao peso do veículo, em particular, menor que 39 partes por milhão em peso, em relação ao peso do veículo.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o veículo é um veículo mineralizado com flúor.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade do promotor de potássio depositado no veículo é pelo menos 1 mmol/kg, em relação ao peso do catalisador, em particular, pelo menos 1,5 mmol/kg, mais particularmente, pelo menos 1,75 mmol/kg, em relação ao peso do catalisador.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade do promotor de potássio depositado no veículo encontra-se na faixa de 1 a 15 mmoles/kg, em relação ao peso do catalisador, em particular, de 1,5 a 7,5 mmoles/kg, mais particularmente, de 1,75 a 5 mmoles/kg, em relação ao peso do catalisador.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador compreende, ainda, um elemento adicional selecionado a partir de nitrogênio, flúor, metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, titânio, háfnio, zircônio, vanádio, tálio, tório, tântalo, nióbio, gálio, germânio, e misturas dos mesmos.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador tem uma quantidade de potássio extraível em água na faixa de 1,25 a 10 mmoles/kg, em relação ao peso do catalisador, em particular, de 1,5 a 7,5 mmoles/kg, em relação ao peso do catalisador.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o promotor de rênio está presente em uma quantidade na faixa de 0,1 a 50 mmoles/kg, em relação ao peso do catalisador.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador compreende, ainda, depositado no veículo um co-promotor de rênio selecionado a partir do grupo que consiste em tungstênio, molibdênio, cromo, enxofre, fósforo, boro, e misturas dos mesmos.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador compreende, ainda, um primeiro co-promotor selecionado a partir de enxofre, fósforo, boro, e misturas dos mesmos; e um segundo co-promotor selecionado a partir de tungstênio, molibdênio, cromo, e misturas dos mesmos.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a razão molar entre o promotor de rênio e o segundo co-promotor é maior que 1, em particular, pelo menos 1,5.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o processo compreende uma etapa adicional de converter o óxido de etileno em etileno glicol, éter de etileno glicol, carbonato de etileno ou etanolamina.