



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

(11) PI 0922343-6 B1

(22) Data do Depósito: 13/11/2009

(45) Data de Concessão: 05/12/2017



(54) Título: CATALISADOR SUPORTADO, MISTURA DE CATALISADOR E PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE UM EPÓXIDO

(51) Int.Cl.: C07D 301/04; C07D 301/06; C07D 301/08; B01J 29/00

(30) Prioridade Unionista: 18/12/2008 US 12/317012

(73) Titular(es): LYONDELL CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.

(72) Inventor(es): ROGER A. GREY

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"CATALISADOR SUPORTADO, MISTURA DE CATALISADOR E PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE UM EPÓXIDO"**.

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se a um catalisador suportado, a uma mistura de catalisador e a seu uso na produção de epóxidos, a partir de hidrogênio, oxigênio e olefinas.

Antecedentes da Invenção

10 Diversos métodos diferentes para preparação de epóxidos já foram desenvolvidos. Geralmente, os epóxidos são formados através da reação de uma olefina com um agente oxidante, na presença de um catalisador. Óxido de etileno é comercialmente produzido através da reação de etileno com oxigênio, na presença de um catalisador de prata. O óxido de propileno é comercialmente produzido, através da reação de propileno com um agente oxidante de hidro-
15 peróxido orgânico, tal como, hidroperóxido de etilbenzeno ou hidroperóxido de terc-butila. Esse processo é realizado na presença de um catalisador de molibdênio solubilizado, por exemplo, conforme divulgado na Patente U.S. No. 3.351.635, ou na presença de óxido de titânio heterogêneo sobre um catalisador de sílica, conforme divulgado na Patente U.S. No. 4.367.342.

20 Além de oxigênio e hidroperóxidos de alquila, o peróxido de hidrogênio é também um satisfatório agente oxidante para a formação de epóxido. As Patentes U.S. Nos. 4.833.260, 4.859.785, e 4.937.216, por exemplo, divulgam um processo de epoxidação de olefina com peróxido de hidrogênio, na presença de um catalisador de silicato de titânio.

25 Uma pesquisa mais atual é conduzida mediante a epoxidação direta de olefinas com oxigênio e hidrogênio. Nesse processo, acredita-se que o oxigênio e o hidrogênio reagem na ocasião da reação para formar um agente oxidante. Diversos catalisadores diferentes foram propostos para uso no processo de epoxidação direta. Tipicamente, o catalisador compreende
30 um metal nobre e um titanossilicato. Assim, por exemplo, o documento de patente JP 4-352771 divulga a formação de óxido de propileno a partir de propileno, oxigênio e hidrogênio, usando um catalisador contendo um metal

do Grupo VIII, tal como, paládio, sobre um titanossilicato cristalino. Acredita-se que o metal do Grupo VIII promova a reação de oxigênio e hidrogênio, para formação de um, *in situ* agente oxidante de peróxido de hidrogênio *in situ*. A Patente U.S. No. 6.498.259 descreve uma mistura de catalisador de

5 um zeólito de titânio e um complexo de paládio suportado, onde o paládio é suportado em carbono, sílica, sílica-alumina, titânia, zircônia e nióbia. Outros exemplos de catalisadores de epoxidação direta incluem ouro suportado em titanossilicatos, conforme divulgado, por exemplo, no Pedido de Patente Internacional do PCT, WO 98/00413.

10 Uma desvantagem dos catalisadores de epoxidação direta descritos é que os mesmos são propensos a produzir subprodutos não seletivos, tais como, glicóis ou éteres de glicol formados pela abertura do anel do produto de epóxido, ou subproduto de alcano formado pela hidrogenação da olefina. A Patente U.S. No. 6.008.388 ensina que a seletividade para o processo de epoxidação direta de olefina é intensificada mediante a adição de

15 um composto de nitrogênio, tal como, hidróxido de amônio, à mistura reacional. A Patente U.S. No. 6.399.794 ensina o uso de modificadores à base de bicarbonato de amônio para diminuição da produção de subprodutos de anel aberto.

20 A Patente U.S. No. 6.005.123 ensina o uso de modificadores à base de fósforo, enxofre, selênio ou arsênio, tais como, trifenilfosfina ou benzotiofeno, para diminuir a produção de propano. A Patente U.S. No. 7.026.492 divulga que a presença de modificadores à base de monóxido de carbono, metilacetileno e/ou propanodieno reduziu de forma significativa a

25 formação de subproduto de alcano. A Publicação do Pedido de Patente U.S. No. 2008/0021230 divulga que o uso de zeólito de titânio ou vanádio contendo paládio modificado por chumbo reduz a formação de subproduto de alcano. Além disso, o Pedido de Patente U.S. No. de Série 11/977.360 ensina que o uso de um catalisador compreendendo um zeólito de titânio ou vaná-

30 dio, um metal nobre, chumbo e bismuto, também reduz a formação de subproduto de alcano.

Portanto, como em qualquer processo químico, é desejável obter

adicionais melhorias nos métodos de epoxidação e respectivos catalisadores. Os presentes inventores descobriram um novo catalisador e seu uso em processos de epoxidação de olefina.

Sumário da Invenção

5 A presente invenção contempla um catalisador suportado, compreendendo um metal nobre, chumbo e um veículo, o qual foi tratado através de contato com ácido nítrico. A invenção compreende também uma mistura de catalisadores, consistindo em um zeólito de titânio ou vanádio, e o catalisador suportado. A mistura de catalisadores é útil no processo de epoxidação de olefina. Portanto, a invenção também inclui um processo de epoxidação de olefina, o qual compreende reagir olefina, oxigênio e hidrogênio, na presença da mistura de catalisadores. O presente processo, de forma surpreendente, proporciona uma significativa redução do subproduto de alcano formado pela hidrogenação da olefina.

15 Descrição Detalhada da Invenção

O catalisador suportado da invenção compreende um metal nobre, chumbo e um veículo. O veículo, preferivelmente, é um material inorgânico poroso, em particular, formado de óxidos inorgânicos e argilas. O veículo, mais preferivelmente, é um óxido inorgânico. Óxidos inorgânicos preferidos incluem os óxidos dos Grupos 2, 3, 4, 5 ou 14 elementos. Veículos de óxido inorgânico particularmente preferidos incluem sílica, titânia, zircônia, óxidos de nióbio, óxidos de tântalo, óxidos de titânia-sílica amorfos, óxidos de zircônia-sílica amorfos, óxidos de nióbio-sílica amorfos, e similares. O veículo pode ser um zeólito, entretanto, os zeólitos de titânio ou vanádio são excluídos. Os óxidos inorgânicos particularmente preferidos incluem sílica, titânia, zircônia e nióbia. A titânia é a mais preferida.

Preferivelmente, o veículo apresenta uma área superficial na faixa de 1 a cerca de 1000 m²/g, mais preferivelmente, de cerca de 10 a 500 m²/g. Preferivelmente, o volume de poro do veículo se situa na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 4,0 mL/g, mais preferivelmente, de cerca de 0,5 a cerca de 3,5 mL/g, e mais ainda preferivelmente, de cerca de 0,8 a cerca de 3,0 mL/g. Preferivelmente, o tamanho médio de partículas do veículo situa-se na

faixa de cerca de 0,1 μm a cerca de 1,4 cm, mais preferivelmente, de cerca de 1 μm a cerca de 0,7 cm, e mais ainda preferivelmente, de cerca de 10 μm a cerca de 0,2 cm. O tamanho de partículas preferido é dependente do tipo de reator que é usado, por exemplo, tamanhos maiores de partículas são preferidos para uma reação de leito fixo. O diâmetro médio de poro, tipicamente, situa-se na faixa de cerca de 10 a cerca de 1000 Å, preferivelmente, cerca de 20 a cerca de 500 Å, e mais ainda preferivelmente, de cerca de 50 a cerca de 350 Å.

O catalisador suportado também contém um metal nobre e chumbo. Conquanto que quaisquer dos metais nobres possam ser utilizados (isto é, ouro, prata, platina, paládio, irídio, rutênio, ósmio) isoladamente ou em combinação, o paládio, platina, ouro, uma combinação de paládio/platina, ou uma combinação de paládio/ouro são particularmente desejáveis. O paládio é o mais preferido.

Tipicamente, a quantidade de metal nobre presente no catalisador suportado se situará na faixa de 0,01 a 20% em peso, preferivelmente, de 0,1 a 10% em peso. A maneira pela qual o metal nobre é incorporado no catalisador suportado não é considerada como sendo particularmente crítica. Assim, por exemplo, um composto de metal nobre (por exemplo, dinitrato de paládio) pode ser suportado sobre o veículo mediante impregnação, adsorção, troca de íons, precipitação ou similares.

Não existem restrições particulares com relação à escolha do composto ou complexo de metal nobre usado como fonte de metal nobre no catalisador suportado. Assim, por exemplo, os compostos adequados incluem os nitratos, sulfatos, halogenetos (por exemplo, cloretos, brometos), carboxilatos (por exemplo, acetatos), óxidos e complexos de amina do metal nobre.

De modo similar, o estado de oxidação do metal nobre não é considerado como crítico. Assim, por exemplo, no caso do paládio, o paládio pode se apresentar em um estado de oxidação variando de 0 a +4, ou em qualquer combinação desses estados de oxidação. Para obter o desejado estado de oxidação ou combinação de estados de oxidação, o composto de

metal nobre após ser introduzido no catalisador suportado, pode ser total ou parcialmente pré-reduzido. Entretanto, um satisfatório desempenho catalítico pode ser obtido sem que haja uma etapa de pré-redução.

O catalisador suportado da invenção também contém chumbo. A
5 quantidade típica de chumbo presente no catalisador suportado se situará na faixa de cerca de 0,01 a 10% em peso, preferivelmente, de 0,01 a 2% em peso. Compostos de chumbo adequados usados como fonte de chumbo no catalisador suportado incluem os nitratos de chumbo, carboxilatos (por exemplo, acetatos), halogenetos (por exemplo, cloretos, brometos e iodetos),
10 cianetos e sulfetos. Os nitratos e carboxilatos de chumbo são particularmente preferidos. Os nitratos de chumbo são os mais preferidos. O chumbo pode ser adicionado ao veículo, antes, durante ou após a adição do metal nobre. Qualquer método adequado pode ser usado para a incorporação do chumbo no catalisador suportado. Com relação à adição do metal nobre, o chumbo
15 pode ser suportado sobre o veículo por meio de impregnação (por exemplo, através de umidade incipiente, etc.), adsorção, troca de íons, deposição-precipitação ou outros métodos de incorporação.

O veículo é tratado mediante contato com ácido nítrico. O ácido nítrico, preferivelmente, é uma solução aquosa contendo de 1 a 70% em peso de ácido nítrico. O contato pode ser realizado em um modo de batelada
20 ou contínuo, preferivelmente, em um modo de batelada. A temperatura do contato não é um fator crítico, mas temperaturas de 15 a 60°C são preferidas. A quantidade de tempo exigida para o contato não é um fator crítico, podendo ser, tipicamente, de cerca de 0,1 a 24 horas.

O veículo pode ser contactado com ácido nítrico através de uma
25 variedade de maneiras, incluindo, mas sem que seja a isso limitado, as maneiras seguintes. O tratamento com ácido nítrico pode ser realizado: (1) antes da adição do metal nobre e dos compostos de chumbo; (2) simultaneamente com a adição do composto de metal nobre, antes ou depois da adição
30 do composto de chumbo; (3) simultaneamente com a adição do composto de chumbo, antes ou depois da adição do composto de metal nobre; (4) simultaneamente com a adição do composto de metal nobre e dos compostos de

chumbo; e (5) após a adição do metal nobre e dos compostos de chumbo.

Após o tratamento de ácido nítrico e incorporação do metal nobre e chumbo, o catalisador suportado é recuperado. Adequados métodos de recuperação de catalisadores incluem filtração e lavagem, evaporação rotativa e similares. O catalisador suportado é preferivelmente seco a uma temperatura maior que cerca de 50°C, antes do uso na epoxidação. A temperatura de secagem é preferivelmente de cerca de 50°C a cerca de 700°C, e mais preferivelmente, de cerca de 250°C a cerca de 450°C. O catalisador suportado, opcionalmente, pode ser tratado termicamente em um gás, tal como, nitrogênio, hélio, vácuo, hidrogênio, oxigênio, ar ou similares. A temperatura do tratamento térmico é tipicamente de cerca de 50°C a cerca de 700°C. É preferido tratar termicamente o catalisador suportado na presença de um gás contendo oxigênio, a uma temperatura de cerca de 400°C a cerca de 650°C, e, opcionalmente, reduzir o catalisador suportado na presença de um gás contendo hidrogênio, a uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 300°C.

O catalisador suportado, adicionalmente, pode compreender um aglutinante ou composto similar, e pode ser moldado, seco por pulverização, modelado ou extrudado em qualquer formato desejado, antes de ser usado no processo de epoxidação.

A mistura de catalisadores da invenção compreende o catalisador suportado e um zeólito de titânio ou vanádio. Os zeólitos de titânio ou vanádio compreendem a classe de substâncias zeolíticas, em que os átomos de titânio ou vanádio são substituídos por uma porção de átomos de silício, na estrutura de treliça de uma peneira molecular. Essas substâncias e a produção das mesmas são bem conhecidas na técnica, vide, por exemplo, as Patentes U.S. Nos. 4.410.501 e 4.466.692.

Adequados zeólitos de titânio ou vanádio são aqueles materiais cristalinos tendo uma estrutura de peneira molecular porosa, com átomos de titânio ou vanádio substituídos na estrutura. A escolha de zeólito de titânio ou vanádio empregada depende de um determinado número de fatores, incluindo o tamanho e o formato da olefina a ser epoxidada.

Zeólitos de titânio ou vanádio particularmente preferidos incluem a classe de peneiras moleculares comumente referida como silicalitos de titânio, particularmente, "TS-1" (tendo uma topologia de MFI análoga àquela dos zeólitos de aluminossilicato ZSM-5), "TS-2" (tendo uma topologia de MEL análoga àquela dos zeólitos de aluminossilicato ZSM-11), "TS-3" (conforme descrito na Patente Belga No. 1.001.038), e Ti-MWW (tendo uma topologia análoga àquela dos zeólitos de aluminossilicato MWW). As peneiras moleculares contendo titânio tendo estruturas isomorfas para o beta-zeólito, mordenita, ZSM-48, ZSM-12, SBA-15, TUD, HMS, e MCM-41 são também adequados para uso. As peneiras moleculares TS-1 e Ti-MWW são particularmente preferidas. Os zeólitos de titânio, preferivelmente, não contêm elementos diferentes de titânio, silício e oxigênio na estrutura de treliça, embora menores quantidades de boro, ferro, alumínio, sódio, potássio, cobre e outros possam estar presentes.

Os zeólitos de titânio preferidos, geralmente, apresentarão uma correspondente composição para a seguinte fórmula empírica $x\text{TiO}_2 (1-x)\text{SiO}_2$, onde x é entre 0,0001 e 0,5000. Mais preferivelmente, o valor de x é de 0,01 a 0,125. A proporção molar de Si:Ti na estrutura de treliça do zeólito, vantajosamente, é de 9.5:1 a 99:1 (mais preferivelmente, de 9.5:1 a 60:1). O uso de zeólitos relativamente ricos em titânio pode também ser desejável.

O processo de epoxidação da invenção compreende o contato de uma olefina, oxigênio e hidrogênio, na presença de uma mistura de catalisadores compreendendo um zeólito de titânio ou vanádio e um catalisador suportado, o qual compreende um metal nobre, chumbo e um veículo que foi tratado mediante contato com ácido nítrico. Adequadas olefinas incluem qualquer olefina tendo pelo menos uma dupla ligação carbono-carbono e, geralmente, de 2 a 60 átomos de carbono. Preferivelmente, a olefina é um alceno acíclico de 2 a 30 átomos de carbono; o processo da invenção é particularmente adequado para epoxidação de $\text{C}_2\text{-C}_6$ olefinas. Mais de uma dupla ligação pode estar presente, como, por exemplo, no caso dos dienos ou trienos. A olefina pode ser um hidrocarboneto (isto é, conter somente átomos de carbono e de hidrogênio) ou pode conter grupos funcionais, tais como,

grupos halogeneto, carboxila, hidroxila, éter, carbonila, ciano ou nitro, ou similares. O processo da invenção é especialmente útil para converter propileno em óxido de propileno.

5 O oxigênio e o hidrogênio são também requeridos para o processo de epoxidação. Embora quaisquer fontes de oxigênio e hidrogênio sejam adequadas, preferem-se o oxigênio molecular e o hidrogênio molecular.

A epoxidação de acordo com a invenção é realizada a uma temperatura efetiva, de modo a se obter a desejada epoxidação da olefina, preferivelmente, em temperaturas na faixa de 0 a 250°C, mais preferivelmente, na faixa de 20 a 100°C. A proporção molar de hidrogênio para oxigênio, preferivelmente, é na faixa de $H_2:O_2 = 1:10$ a 5:1, sendo especialmente favorável a proporção de 1:5 a 2:1. A proporção molar de oxigênio para olefina é, preferivelmente, de 2:1 a 1:20, mais preferivelmente, de 1:1 a 1:10. Um gás transportador pode também ser usado no processo de epoxidação. Como

10 gás transportador, qualquer desejado gás inerte pode ser usado. A proporção molar da olefina para o gás transportador é, então, preferivelmente, na faixa de 100:1 a 1:10, especialmente, de 20:1 a 1:10.

Como gás transportador, gases nobres, como, por exemplo, hélio, neônio, e argônio são adequados, além de nitrogênio e dióxido de carbono. Os hidrocarbonetos saturados com 1 a 8, especialmente, 1 a 6, e preferivelmente, 1 a 4 átomos de carbono, por exemplo, metano, etano, propano e n-butano são também adequados. O nitrogênio e os hidrocarbonetos C_1-C_4 saturados são os gases transportadores inertes preferidos. As misturas dos gases transportadores relacionados podem também ser usadas.

25 Especificamente, na epoxidação do propileno, pode ser suprido propano ou metano, de modo que na presença de um apropriado excesso de gás transportador, os limites explosivos das misturas de propileno, propano (metano), hidrogênio e oxigênio sejam seguramente evitados e, desse modo, nenhuma mistura explosiva possa se formar no reator ou nas linhas

30 de alimentação e descarga.

Dependendo da olefina a ser reagida, a epoxidação de acordo com a invenção pode ser realizada na fase líquida, na fase gasosa ou na

fase supercrítica. Quando é usado um meio de reação líquido, a mistura de catalisadores se apresenta, preferivelmente, na forma de uma suspensão ou de leito fixo. O processo pode ser realizado usando um modo de operação em fluxo contínuo, em semibatelada ou em batelada.

5 Se a epoxidação for realizada na fase líquida (ou supercrítica ou subcrítica), é vantajoso trabalhar a uma pressão de 0,1 a 10 MPa (1 a 100 bars), e na presença de um ou mais solventes. Solventes adequados incluem qualquer produto químico que seja líquido sob condições reacionais, incluindo, sem que seja a isso limitado, hidrocarbonetos oxigenados, tais como, alcoóis, éteres, ésteres e cetonas, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, tais como, tolueno e hexano, nitrilas, como, por exemplo, acetonitrila, CO₂ líquido (na fase supercrítica ou subcrítica) e água. Os solventes preferidos incluem CO₂ líquido, nitrilas, alcoóis, cetonas e misturas dos mesmos e misturas desses solventes com água. As nitrilas preferidas incluem acetoni-

10 trila e outras nitrilas com acentuada solubilidade em água. Os alcoóis preferidos incluem os alcoóis C₁-C₄ alifáticos inferiores, tais como, metanol, etanol, isopropanol e terc-butanol ou misturas dos mesmos. Os alcoóis fluorados podem também ser usados. É particularmente preferível o uso de misturas dos referidos alcoóis com água.

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

20 técnica.

25 Os tampões úteis na presente invenção incluem quaisquer sais de oxiácidos adequados, cuja natureza e proporção dos mesmos na mistura são tais que o pH de suas soluções possa variar de 3 a 10, preferivelmente, de 4 a 9 e, mais preferivelmente, de 5 a 7. Adequados sais de oxiácidos contêm um ânion e um cátion. A porção de ânion do sal pode incluir ânions, tais como, fosfato, mono-hidrogeno fosfato, di-hidrogenado fosfato, sulfato, carbonato, bicarbonato, carboxilatos (por exemplo, acetato, ftalato, e similares),

30

citrato, borato, hidróxidos, silicato, aluminossilicato, ou similares. A porção de cátion do sal pode incluir cátions, tais como, amônio, alquilamônio (por exemplo, tetra-alquilamônio, piridínio, e similares), metais alcalinos, metais alcalinoterrosos, ou similares. Exemplos incluem cátions de NH_4 , NBu_4 , NMe_4 , Li, Na, K, Cs, Mg, e Ca. Tampões mais preferidos incluem fosfato de metal alcalino e tampões de fosfato de amônio. Os tampões podem, preferivelmente, conter uma combinação de mais de um sal adequado. Tipicamente, a concentração do tampão no solvente é de cerca de 0,0001 M a cerca de 1 M, preferivelmente, de cerca de 0,001 M a cerca de 0,3 M. O tampão de utilidade para a presente invenção pode também incluir a adição de gás de amônia ao sistema reacional.

Os exemplos seguintes, simplesmente, ilustram a invenção. Os especialistas versados na técnica reconhecerão diversas variações que se enquadram dentro do espírito da invenção e do escopo das reivindicações.

15 Exemplo 1: Preparação de Catalisadores de Pd-Pb/TiO₂

Catalisador 1A: Ácido Nítrico Adicionado com Pd e PB a TiO₂

Nitrato de chumbo (0,35 g) é adicionado a uma solução de ácido nítrico (5 mL de HNO_3 2,56 M, 16,6% de HNO_3 em volume), posteriormente diluído com 10 g de água destilada, perfazendo uma solução total de ácido de 15 g. A essa solução foi adicionada sob mistura, uma solução aquosa de dinitrato de paládio (1,07 g, 20,64% em peso de Pd). A solução de ácido nítrico Pd-Pb é então adicionada por meio de umidade incipiente a uma pulverização de óxido de titânio (20 g, tamanho de partícula de 30 microns, 40 m^2/g , calcinado ao ar, sob temperatura de 700°C). Os sólidos são calcinados na presença de ar, em um forno de mufla (muffle furnace), mediante aquecimento à temperatura de 110°C durante 4 horas (após avanços a 10°C/min) e depois, à temperatura de 300°C por 4 horas (após avanços a 2°C/min). Os sólidos são calcinados novamente em um forno de mufla, mediante aquecimento a 110°C durante 4 horas (após avanços a 10°C/min) e depois, aquecimento a 600°C por 4 horas (após avanços a 2°C/min). Os sólidos são, em seguida, transferidos para um tubo de quartzo e reduzidos com 4% em volume de hidrogênio em corrente de nitrogênio, a 100°C durante 1 hora (100

cm³/h), seguido de nitrogênio durante 30 minutos, enquanto resfriamento de 100°C para 30°C, para produzir o Catalisador 1A. O Catalisador 1A contém 0,93% em peso de Pd, 0,9% em peso de Pb e 57% em peso de Ti.

Catalisador 1B: Ácido Nítrico adicionado a TiO₂, antes da adição de Pd e PB

5 Uma solução aquosa de ácido nítrico (60 mL de uma solução aquosa de HNO₃ a 2,56 M, 16,6% de HNO₃ em volume) é adicionada a uma pulverização de titânia seca (75 g, tamanho de 30 microns, 40 m²/g, calcinado em ar a 700°C) por meio de umidade incipiente. A titânia tratada com ácido nítrico é calcinada em um forno de mufla, mediante aquecimento a 110°C
10 durante 4 horas (após avanços a 10°C/min) e depois à temperatura de 300°C por 4 horas (após avanços a 2°C/min). Em seguida, nitrato de chumbo (0,17 g) é adicionado à água deionizada (8 g), formando uma solução de nitrato de chumbo, e uma solução aquosa de dinitrato de paládio (0,53 g, 20,64% em peso de Pd) é adicionada à solução de nitrato de chumbo sob
15 mistura. A solução de Pd-Pb é então adicionada, mediante umidade incipiente, à titânia (10 g) pulverizada tratada com ácido nítrico. Os sólidos são, em seguida, calcinados e reduzidos, de acordo com o procedimento usado para o Catalisador 1A, para produzir o Catalisador 1B. O Catalisador 1B contém 0,95% em peso de Pd, 0,9% em peso de Pb e 57% em peso de Ti.

20 Catalisador 1C Comparativo: Nenhuma Adição de Ácido Nítrico

Nitrato de chumbo (0,35 g) é adicionado a 14,5 mL de água deionizada (14,5 mL), para formar uma solução de nitrato de chumbo e uma solução aquosa de dinitrato de paládio (1,07 g, 20,64% em peso de Pd) é adicionada sob mistura. A solução de Pd-Pb é então adicionada, mediante umidade incipiente, à titânia seca pulverizada (20 g, tamanho de 30 microns, 40 m²/g, calcinada em ar a 700°C). Os sólidos são então calcinados e reduzidos, de acordo com o procedimento usado para o Catalisador 1A, para produzir o Catalisador Comparativo 1C. O Catalisador 1C contém 0,9% em peso de Pd, 0,9% em peso de Pb e 58% em peso de Ti.

30 Exemplo 2: Preparação de Catalisadores de Pd/TiO₂

Catalisador Comparativo 2: Ácido Nítrico adicionado com Pd a TiO₂

Uma solução aquosa de dinitrato de paládio (2,13 g, 20,64% em

peso de Pd) é adicionada a uma solução aquosa de ácido nítrico (10 mL de uma solução de HNO₃ a 2,5M, posteriormente diluída com 19 mL de água destilada), sob mistura. A solução de ácido nítrico, Pd, é depois adicionada por meio de umidade incipiente à pulverização de titânia seca (40 g, tamanho de 30 microns, 40 m²/g, calcinada em ar à temperatura de 700°C). Os sólidos são em seguida, calcinados e reduzidos de acordo com o procedimento do Catalisador 1A, de modo a produzir o Catalisador Comparativo 2. O Catalisador Comparativo 2 contém 0,9% em peso de Pd e 57% em peso de Ti.

10 Exemplo 3: Reações de Epoxidação

Um reator de aço inoxidável de 300 cm³ é carregado com o catalisador suportado de metal nobre (0,07 g de 1A, 1B, 1C, ou 2), pó de TS-1 (0,63 g), metanol (~ 100 g), e uma solução de tampão (13 g de fosfato aquoso de amônio, 0,1 M, pH = 6). O reator é depois carregado para uma pressão de 2,07 MPa nanométrico(300 psig), com uma alimentação consistindo em 4% de hidrogênio, 4% de oxigênio, 5% de propileno, 0,5% de metano e o restante de nitrogênio (% em volume). A pressão no reator é mantida a 2,07 MPa nanométrico (300 psig) através de um regulador de pressão de retorno, com os gases de alimentação passando continuamente através do reator, a uma vazão de 1600 cm³/min (medida a 23°C e 1 atm de pressão). A fim de manter um nível de solvente constante no reator durante o processamento, as alimentações de oxigênio, nitrogênio e propileno são passadas por um vaso de aço inoxidável de 2 L (saturador) anterior ao reator, contendo 1,5 L de metanol. O reator é agitado a uma velocidade de 1500 rpm. A mistura reacional é aquecida à temperatura de 60°C e o efluente gasoso é analisado por um cromatógrafo a gás (GC), de modo *on line*, a cada hora, o líquido sendo analisado também por GC, de modo *offline*, ao final do processamento de 18 horas. O óxido de propileno e equivalentes ("POE"), que inclui o óxido de propileno ("PO"), propilenoglicol ("PG"), e éteres de metilpropilenoglicol ("PMs"), são produzidos durante a reação, além do propano formado pela hidrogenação do propileno.

Os resultados da epoxidação (ver a tabela 1) mostram que um

catalisador misturado de TS-1 e Pd-Pb/TiO₂, proporciona uma produção de propano significativamente reduzida (isto é, maior seletividade de propileno), quando o TiO₂ foi tratado com ácido nítrico, comparado com as misturas de TS-1 com Pd-Pb/TiO₂ não tratadas com HNO₃. Além disso, Pd/TiO₂ (sem chumbo) tratado com HNO₃ produziu uma quantidade de propano extremamente alta.

Tabela 1: Resultados da Epoxidação

Catalisador	Produtividade do Catalisador ¹	Produção de Propano (%) ²
1A	0,65	6
1B	0,59	4
1C *	0,7	12
2 *	0,7	26

¹ Produtividade = gramas de POE produzidas/grama de catalisador por hora.

10 ² Produção de Propano = moles de propano/(moles de POE + moles de propano) x 100.

* Exemplo Comparativo

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador suportado, caracterizado pelo fato de que compreende paládio, chumbo e titânia que foi tratada mediante contato com ácido nítrico antes da introdução do paládio e do chumbo.

5 2. Mistura de catalisador, caracterizada pelo fato de que compreende um zeólito de titânio ou vanádio e um catalisador suportado como definido na reivindicação 1.

3. Mistura de catalisador, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o zeólito de titânio é um silicalito de titânio.

10 4. Mistura de catalisador, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o silicalito de titânio é TS-1 ou Ti-MWW.

15 5. Processo para produção de um epóxido, caracterizado pelo fato de que compreende reagir uma olefina, hidrogênio e oxigênio na presença de uma mistura de catalisador como definida em qualquer uma das reivindicações 2 a 4.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a olefina é uma C₂-C₆ olefina.

20 7. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a reação é realizada na presença de um solvente, selecionado do grupo que consiste em álcoois, cetonas, nitrilas, água, CO₂ líquido e mistura dos mesmos.