

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

(21) **PI0620269-1 A2**

(22) Data de Depósito: 20/12/2006  
(43) Data da Publicação: 08/11/2011  
(RPI 2131)



(51) *Int.Cl.:*

B01J 23/96  
B01J 38/48  
B01J 23/66  
B01J 23/68  
C07D 301/10  
C07C 29/10  
C07C 41/02  
C07C 213/04

(54) **Título:** PROCESSO PARA PREPARAR UM CATALISADOR DE EPOXIDAÇÃO REJUVENESCIDO

(30) **Prioridade Unionista:** 22/12/2005 US 60/752,974

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

(72) **Inventor(es):** Marek Matusz, Wayne Errol Evans

(74) **Procurador(es):** NELLIE ANNE DANIEL SHORES

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006062391 de 20/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/076390de 05/07/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA PREPARAR UM CATALISADOR DE EPOXIDAÇÃO REJUVENESCIDO Processo para preparar um catalisador de epoxidação rejuvenescido para a epoxidação de uma ou mais olefinas usando o catalisador de epoxidação rejuvenescido para produzir óxido de olefina, e para a produção de um 1,2-diol, m 1,2-diol éter, ou uma alcanolamina, em que o processo compreende: proporcionar uma quantidade de catalisador de epoxidação gasto que tem uma produção de óxido de alquileno cumulativa de 0,16 kT/m do catalisador de oxidação gasto ou mais; e depositar prata adicional sobre o catalisador de epoxidação gasto em uma quantidade de 0,2% em peso ou mais, com base no peso do catalisador de epoxidação gasto.

"PROCESSO PARA PREPARAR UM CATALISADOR DE EPOXIDAÇÃO REJUVENESCIDO"

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo para preparar um catalisador de epoxidação rejuvenescido. Também se refere a um processo para a epoxidação de uma ou mais olefinas usando o catalisador de epoxidação rejuvenescido. A invenção refere-se também a um processo para usar óxido de olefina produzido pela epoxidação para produzir um 1,2-diol, um 1,2-diol éter, ou uma alcanol amina.

Antecedentes da Invenção

Óxido de etileno e outros óxidos de olefina são produtos químicos industriais importantes como uma solução de estoque na fabricação de tais produtos químicos tais como etileno glicol, propileno glicol, ésteres de etileno glicol, carbonato de etileno, etanol amins e detergentes. Um método para fabricar um óxido de olefina é por epoxidação de olefina, ou seja, a oxidação parcial catalisada da olefina com oxigênio que rende o óxido de olefina.

Na epoxidação de olefinas, uma alimentação que contém a olefina e oxigênio é passada sobre um leito catalítico contido dentro de uma zona de reação que é mantida sob certas condições reacionais. O catalisador de epoxidação contém em geral a espécie cataliticamente ativa, tipicamente um metal do Grupo 11 (em particular prata) e componentes de promotores, sobre um material de veículo conformado.

Durante a epoxidação, o catalisador está sujeito a um declínio do desempenho, que representa ele mesmo por uma

perda de atividade do catalisador e seletividade na formação do óxido de olefina desejado. Em resposta à perda de atividade, a temperatura da reação de epoxidação pode ser aumentada de modo que a taxa de produção do óxido de olefina seja mantida. A operação de reatores comerciais é normalmente limitada com respeito à temperatura de reação. Quando o limite de temperatura aplicável foi alcançado, ou a taxa de produção do óxido de olefina é reduzida ou a produção do óxido de olefina tem que ser interrompida para uma troca da carga existente de catalisador de epoxidação por uma carga nova.

A Patente US 4.529.714 (doravante patente 714) descreve um processo para regenerar catalisadores de veículo contendo prata usados na preparação de óxido de etileno. O processo compreende tratar um catalisador desativado com uma solução que compreende um composto de potássio, de rubídio ou de céσιο e um agente redutor. No Exemplo da patente 714, um catalisador de óxido de etileno foi regenerado depois de aproximadamente três anos de uso, durante os quais a "atividade catalítica" (i.e. seletividade) diminuiu de uma percentagem inicial de 81,5% (a 218°C) para 76,7% (a 247°C). Patente 714, coluna 4, ll. 16-18; vide também Tabela englobando das colunas 3 a 4. O aumento máximo em "% de S" refletida em que a Tabela em qualquer temperatura é somente 3,2% (um aumento de 76,7 a 79,9).

Em grande parte, a seletividade de um catalisador de epoxidação determina se um processo de epoxidação é economicamente atraente. Por exemplo, um aperfeiçoamento de um por cento na seletividade de um processo de epoxidação pode

produzir uma redução substancial do custo operacional anual de uma planta de óxido de etileno de larga escala.

Existe uma necessidade por processos para produzir catalisador de epoxidação rejuvenescido e/ou atividade maior.  
5 or.

#### Sumário da Invenção

A presente invenção proporciona um processo de rejuvenescimento de um catalisador de epoxidação gasto para produzir um catalisador de epoxidação rejuvenescido tendo  
10 seletividade maior e/ou atividade maior que o catalisador epoxidação gasto.

Em uma modalidade, a invenção proporciona um processo para preparar um catalisador de epoxidação rejuvenescido, em que o processo compreende: proporcionar uma quantidade do catalisador de epoxidação gasto que tem uma produção  
15 de óxido de alquileno cumulativa de 0,16 kT ("kT")/m<sup>3</sup> do catalisador de epoxidação gasto ou mais; e depositar prata adicional sobre o catalisador de epoxidação gasto em uma quantidade de 0,2% em peso ou mais, com base no peso do ca-  
20 talisador de epoxidação gasto.

Em uma modalidade, a invenção proporciona um processo para a epoxidação de uma ou mais olefinas que compreende reagir uma alimentação que compreende uma ou mais olefinas em presença de um catalisador de epoxidação rejuvenescido de acordo com essa invenção.  
25

Em uma outra modalidade, a invenção proporciona um processo para a produção de um 1,2-diol, um 1,2-diol éter, ou uma alcanol amina, em que o processo compreende converter

um óxido de olefina em o 1,2-diol, o 1,2-diol éter, ou a alcanol amina, em que o óxido de olefina foi obtido por um processo para a epoxidação de uma ou mais olefinas em presença de um catalisador de epoxidação rejuvenescido preparado de acordo com esta invenção.

#### Breve Descrição dos Desenhos

A Figura 1 é um gráfico de produção de óxido de etileno cumulativa (Mkg/m<sup>3</sup>; Mlb/pé cúbico) versus seletividade (%) por quatro operações do catalisador fresco e para o catalisador rejuvenescido no Exemplo 13. 1.602 Mkg/m<sup>3</sup> (100 Mlb/pé cúbico) do catalisador = 1,6 kT/m<sup>3</sup> do catalisador.

A Figura 2 é um gráfico de produção de óxido de etileno cumulativo (Mkg/m<sup>3</sup> (Mlb/ft<sup>3</sup>) do catalisador) versus a temperatura do catalisador (°C) por quatro corridas do catalisador fresco e para o catalisador rejuvenescido no Exemplo 13.

#### Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção proporciona um processo para rejuvenescer catalisador de epoxidação gasto para produzir o catalisador de epoxidação rejuvenescido que exhibe seletividade aumentada.

Em uma modalidade, a invenção proporciona um processo para rejuvenescer catalisador de epoxidação gasto para produzir catalisador de epoxidação rejuvenescido, que exhibe atividade aumentada.

Em uma modalidade, o processo de rejuvenescimento produz catalisador rejuvenescido que exhibe ambas a seletividade aumentada e a atividade aumentada.

O processo de rejuvenescimento pode vantajosamente reduzir a necessidade de descartar o material veículo usado e/ou dopante, reduzindo, assim, os custos de descarte e ambientais.

5 O processo de rejuvenescimento pode aumentar vantajosamente a rentabilidade de um processo de epoxidação por redução da necessidade por e o custo para obter material de veículo fresco.

Uma outra vantagem do processo de rejuvenescimento é que não é necessário que se incorra em custo para recuperar prata do catalisador de epoxidação gasto.

#### Rejuvenescimento de Catalisador de Epoxidação Gasto

15 Depois de uma reação de epoxidação ter sido conduzida por um período de tempo prolongado, o catalisador de epoxidação se torna gasto.

Como usado aqui, um catalisador de epoxidação "gasto" refere-se a uma catalisador de epoxidação tendo uma produção de óxido de alquileno cumulativa de  $0,16 \text{ kT/m}^3$  do catalisador ou mais.

20 A atividade e/ou seletividade de um catalisador de epoxidação geralmente aumenta com um aumento da produção de óxido de alquileno cumulativa. Em uma modalidade, um catalisador de epoxidação gasto tem uma produção de óxido de alquileno cumulativa de  $0,2 \text{ kT/m}^3$  de catalisador ou mais. Em uma modalidade, um catalisador de epoxidação gasto tem uma produção de óxido de alquileno cumulativa de  $0,3 \text{ kT/m}^3$  de catalisador ou mais. Em uma modalidade, o catalisador de e-

poxidação gasto tem uma produção de óxido de alquileno cumulativa de 0,45 kT/m<sup>3</sup> de catalisador ou mais. Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação gasto tem uma produção de óxido de alquileno cumulativa de 0,7 kT/m<sup>3</sup> de catalisador ou mais. Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação gasto tem um produção de óxido de alquileno cumulativa de 1 kT/m<sup>3</sup> de catalisador ou mais.

Em algumas modalidades, um catalisador de epoxidação gasto é um catalisador que, quando fresco, exibe uma atividade inicial e uma seletividade inicial sob condições iniciais, e o catalisador de epoxidação gasto exibe um ou mais declínios de desempenho selecionados do grupo que consiste em (a) uma redução de 2% ou mais de seletividade em comparação com a seletividade inicial sob as condições iniciais, e (b) uma redução de 10°C ou mais de atividade em comparação com a atividade inicial sob condições iniciais. Nesse contexto, o uso prolongado não é somente a única razão pela qual o catalisador se torna "gasto". Por exemplo, um catalisador "gasto" pode ter sido envenenado ou de outro modo desativado. Em uma modalidade vantajosa, o catalisador "gasto" tem atividade e/ou seletividade reduzidas devido a uma produção de óxido de alquileno cumulativa relativamente grande.

Em modalidades particulares, o catalisador gasto exibe uma redução de 5% ou mais de seletividade em comparação com a seletividade inicial sob as condições iniciais. Em uma outra modalidade, o catalisador gasto exibe uma redução de 8% ou mais de seletividade em comparação com seletividade

inicial sob as condições iniciais. Em uma outra modalidade, o catalisador gasto exibe uma redução de 10% ou mais de seletividade em comparação com a seletividade inicial sob as condições iniciais.

5                   Uma vez que o catalisador de epoxidação se torna gasto, o catalisador de epoxidação gasto pode ser submetido ao processo de rejuvenescimento da presente invenção. A composição do catalisador de epoxidação é discutida abaixo em mais detalhes.

10                   Em um nível básico, o processo de rejuvenescimento compreende proporcionar uma quantidade de catalisador de epoxidação gasto, e depositar uma quantidade de prata adicional sobre o catalisador de epoxidação gasto para produzir o catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade,  
15 o processo de rejuvenescimento compreende ainda depositar um ou mais promotores de rejuvenescimento sobre o catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, o processo de rejuvenescimento compreende ainda depositar um ou mais co-promotores de rejuvenescimento e/ou um ou mais outros ele-  
20 mentos rejuvenescedores sobre o catalisador de epoxidação gasto.

#### Lavagem Opcional

Embora não seja necessário, pode ser desejável lavar o catalisador de epoxidação gasto antes de depositar um  
25 ou mais "dopantes" sobre o catalisador de epoxidação gasto. Como usado aqui, o termo "dopante" refere-se ao metal do Grupo 11 adicional, e a quaisquer outros componentes de rejuvenescimento depositados sobre um dado substrato.

A lavagem do catalisador de epoxidação gasto ocorre geralmente sob condições eficazes para remover a maior parte dos materiais solúveis e/ou ionizáveis do catalisador de epoxidação gasto e para produzir o catalisador de epoxidação gasto lavado.

O reagente de lavagem pode ser, por exemplo, água, soluções aquosas que compreendem aditivos, tais como sais, ou um diluente orgânico aquoso. Sais adequados para inclusão em uma solução aquosa incluem, por exemplo, sais de amônio. Sais de amônio adequados incluem, por exemplo, nitratos de amônio, acetatos de amônio, carboxilatos de amônio, oxalatos de amônio, citratos de amônio, fluoretos de amônio, e combinações destes. Sais adequados incluem também outros tipos de nitratos, por exemplo, nitratos de metal alcalino, tal como nitrato de lítio. Diluentes orgânicos adequados para inclusão em solução aquosa incluem, por exemplo, um ou mais de metanol, etanol, propanol, isopropanol, tetraidrofurano, etileno glicol, éter dimetílico de etileno glicol, éter dimetílico de dietileno glicol, dimetilformamida, acetona, ou metil etil cetona. Em uma modalidade, o líquido aquoso é água. Em uma outra modalidade, o líquido aquoso é solução aquosa de nitrato de amônio.

Se o catalisador de epoxidação gasto é lavado, a lavagem pode ser realizada em qualquer temperatura adequada. Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação gasto é lavado em uma temperatura elevada, por exemplo, em uma temperatura de 30 a 100°C. Em uma modalidade, a temperatura elevada é de 35 a 95°C. A lavagem pode compreender contatar o cata-

lisador de epoxidação gasto com o líquido aquoso por um período de tempo. O tempo de contato não é essencial desde que o tempo de contato seja suficiente para remover dopantes solúveis e/ou materiais ionizáveis do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, o tempo de contato pode ser de 24 horas ou menos. Em uma modalidade, o tempo de contato pode ser de 10 horas ou menos. Em uma modalidade, o tempo de contato é de 5 horas ou menos. Em uma modalidade, o tempo de contato é de 1 hora ou menos. Em uma modalidade, o tempo de contato é de 0,25 hora ou mais. Em uma modalidade, o tempo de contato é de 0,05 hora ou mais.

Depois do tempo de contato, o líquido compreendendo materiais que foram lixiviados do catalisador de epoxidação gasto é removido. A lavagem pode ser repetida, por exemplo, duas ou três vezes, até que não haja mais alteração da composição do efluente. Se o catalisador de epoxidação gasto é lavado, então o catalisador de epoxidação gasto lavado pode ser secado antes de subsequente tratamento por aquecimento a uma temperatura e por tempo suficientes para remover a solução de lavagem remanescente.

Secagem do catalisador de epoxidação gasto lavado não é necessária. Contudo, a secagem ocorre tipicamente a uma temperatura de 100°C a 300°C por um período de tempo. O período de tempo não é essencial. Em uma modalidade, o tempo de secagem é de 10 horas ou menos. Em uma modalidade, o tempo de secagem é de 5 horas ou menos. Em uma modalidade, o tempo de secagem é de 0,05 h ou mais. Em uma modalidade, o tempo de secagem é de 0,25 h ou mais. Em uma modalidade, o

catalisador é secado a 250°C por 15 minutos em um forno de catalisador com ar circulante.

Em uma modalidade, uma quantidade de pelotas de catalisador de epoxidação gasto é adicionada a um excesso de solução de nitrato de amônio para formar uma lama. Soluções de nitrato de amônio adequadas têm uma concentração de nitrato de amônio de 0,001% em peso ou mais, com base no peso total da solução de nitrato de amônio. Soluções de nitrato de amônio adequadas têm uma concentração de nitrato de amônio de 85% em peso ou menos. Em uma modalidade vantajosa, a solução de nitrato de amônio tem uma concentração de nitrato de amônio de 0,03% em peso.

A lama resultante é aquecida a uma temperatura elevada de 80°C a 90°C. Em uma modalidade, a temperatura elevada é mantida por um período de tempo. Um período de tempo adequado é, por exemplo, de 1 hora ou mais. Em uma modalidade, as pelotas são secas antes de prosseguir. Em uma modalidade, as pelotas são adicionadas a um excesso fresco de solução de nitrato de amônio e aquecidas novamente a uma temperatura de 80°C a 90°C. A temperatura é novamente mantida por um período de tempo. Depois disso, a solução de nitrato de amônio é decantada e as pelotas de catalisador são impregnadas em um outro excesso de solução de nitrato de amônio, à temperatura ambiente (tipicamente de 15°C a 25°C). Em uma modalidade, o tratamento à temperatura ambiente é repetido.

Não é necessário secar o catalisador antes de realizar o processo de rejuvenescimento. Em uma modalidade, o

catalisador é secado, conforme descrito anteriormente.

#### Processo de Rejuvenescimento

O catalisador de epoxidação gasto tipicamente já compreenderá uma quantidade base de um ou mais metais do Grupo 11. Durante o processo de rejuvenescimento, um ou mais metais adicionais do Grupo 11 são depositados sobre o catalisador de epoxidação gasto, produzindo uma quantidade total de um ou mais metais do Grupo 11 sobre o catalisador de epoxidação rejuvenescido.

O processo de rejuvenescimento pode ser realizado dentro ou fora de um reator de epoxidação. O processo de rejuvenescimento compreende contatar o catalisador de epoxidação gasto com uma ou mais misturas de deposição para depositar um ou mais dopantes sob condições de deposição eficazes para depositar o um ou mais dopantes sobre o catalisador de epoxidação gasto. Métodos de deposição adequados incluem, por exemplo, impregnação, troca iônica, e similar. Métodos de impregnação adequados incluem, por exemplo, impregnação a vácuo e impregnação de volume de poro. Em uma modalidade, o método de deposição é impregnação. Em uma modalidade, o método de deposição é impregnação a vácuo.

O processo de rejuvenescimento pode ser um processo em batelada ou contínuo.

#### Deposição de Metal Adicional do Grupo 11

O processo de rejuvenescimento compreende depositar um ou mais metais adicionais do Grupo 11 ou um ou mais componentes adicionais de metais catiônicos do Grupo 11 sobre o catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade

vantajosa, o processo de rejuvenescimento compreende ainda depositar um ou mais componentes de promotores de rejuvenescimento sobre o catalisador de epoxidação gasto juntamente com ou subseqüentemente à deposição do(s) metal(ais) do Grupo 11 adicional(ais) ou do(s) componente(s) de metal(ais) do Grupo 11 catiônico(s) adicional(ais), e, se o componente de metal do Grupo 11 adicional é depositado, reduzir pelo menos uma porção do(s) componente(s) de metal(ais) do Grupo 11 catiônico(s) adicional(ais).

10 O metal do Grupo 11 adicional pode ser depositado sobre o catalisador de epoxidação gasto por contato do catalisador de epoxidação gasto com uma mistura de deposição de metais do Grupo 11 adicionais que compreende um líquido contendo metal do Grupo 11 disperso, pó exemplo, um sol de metal do Grupo 11, e remoção do líquido, por exemplo, por evaporação, enquanto o metal do Grupo 11 adicional é deixado sobre o catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade vantajosa, a mistura de deposição é uma solução de compostos ou complexos compreendendo o um ou mais metais do Grupo 11  
15 adicionais.

20 Em uma modalidade vantajosa, o metal do Grupo 11 adicional é prata, e a mistura de deposição é uma mistura de deposição de prata. Nessa modalidade, a mistura de deposição de prata é geralmente uma solução que compreende um ou mais  
25 compostos de prata ou complexos de prata.

Tal deposição pode ser efetuada mais que uma vez, por exemplo, duas vezes ou três vezes, para obter a deposição de uma quantidade desejada do metal adicional do Grupo

11. A mistura de deposição de metal do Grupo 11 adicional pode compreender aditivos, tais como dispersantes e estabilizantes. Tais aditivos podem ser removidos depois da remoção do líquido, por aquecimento, por exemplo, a uma temperatura de 100 a 300°C, em particular, de 150 a 250°C, em uma atmosfera inerte, por exemplo, em nitrogênio ou argônio, ou em uma atmosfera que contém oxigênio, por exemplo, ar ou uma mistura que compreende oxigênio e argônio.

Um ou mais componentes de metais do Grupo 11 catiônicos adicionais podem ser depositados sobre o catalisador de epoxidação gasto usando os procedimentos descritos acima para o um ou mais metais do Grupo 11 adicionais. Um agente redutor pode ser aplicado antes, junto ou depois da mistura de deposição do Grupo 11 catiônico adicional.

15 Tipicamente, a mistura de deposição do Grupo 11 catiônica adicional pode compreender o componente de metal do Grupo 11 catiônico adicional e um agente redutor, em cujo caso a remoção e a realização de redução de pelo menos uma porção do componente de metal do Grupo 11 catiônico adicional podem ser obtidas simultaneamente. Tal deposição pode ser efetuada mais que uma vez, por exemplo, duas vezes ou três vezes, para realizar a deposição de uma quantidade desejada de metal do Grupo 11 catiônico adicional. O componente de metal do Grupo 11 catiônico adicional inclui, por exemplo, um sal de metal do Grupo 11 não complexado ou complexado, em particular, um complexo de metal do Grupo 11 catiônico-amina.

Depois de o componente líquido ter sido removido,

o catalisador de epoxidação gasto impregnado pode ser aquecido a uma temperatura de 100 a 900°C, em particular de 150 a 300°C, em uma atmosfera inerte, por exemplo, em nitrogênio ou argônio, ou em uma atmosfera contendo oxigênio, por exemplo, ar ou uma mistura compreendendo oxigênio e argônio. O aquecimento, em geral, efetuará a redução de pelo menos uma porção do complexo de metal do Grupo 11 catiônico adicional-amina. Exemplos de complexos de metal do Grupo 11 catiônico adicional-amina são metais do Grupo 11 catiônicos complexados com uma monoamina ou uma diamina, em particular, uma 1,2-alquileno diamina. Exemplos de aminas adequadas são etileno diamina, 1,2-propileno diamina, 2,3-butileno diamina, e etanol amina. Aminas superiores podem ser usadas tais como, por exemplo, triaminas, tetraaminas, e pentaaminas. Exemplos de agentes redutores são oxalatos, lactatos e formaldeído.

Para mais detalhes sobre misturas de deposição de Grupo 11 catiônica compreendendo complexo de metal do Grupo 11 catiônico e um agente redutor, referência pode ser feita a US-A-5.380.697, US-A-5.739.075, EP-A-266015, e US-B-6.368.998, que são aqui incorporados a título de referência.

Uma mistura de deposição de prata adicional particularmente vantajosa inclui, por exemplo, uma solução que compreende complexo de metal de prata catiônica-amina adicional. A preparação de uma solução de complexo de metal de prata catiônica-amina, vantajosa, está descrita no Exemplo 2.

A mistura de deposição de prata adicional é contactada com o catalisador de epoxidação gasto. O tempo de con-

tato pode variar. Tempos de contato adequados incluem, por exemplo, 1 minuto ou mais. Em uma modalidade, o tempo de contato é de 24 horas ou menos. A temperatura e pressão podem variar.

5           Em uma modalidade, que pode ocorrer no reator de epoxidação ou fora do reator de epoxidação, o catalisador de epoxidação gasto é evacuado por um período de tempo antes de contatar o catalisador de epoxidação gasto com uma ou mais misturas de deposição descritas.

10           Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação gasto é evacuado a menos que 101,324 kPa (760 mmHg). Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação gasto é evacuado a 33,33 kPa (250 mmHg) ou menos. Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação gasto é evacuado a 26,66 kPa (200 mmHg)  
15           ou menos. Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação gasto é evacuado a 133,322 Pa (1 mmHg) ou mais. Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação gasto é evacuado a 666,61 Pa (5 mmHg) ou mais. Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação gasto é evacuado a 1.333 kPa (10 mmHg) ou  
20           mais. Vantajosamente, o catalisador de epoxidação gasto é evacuado a 2,666 kPa (20 mmHg) ou mais.

          Nessa modalidade, a mistura de deposição é contatada com o material de veículo depois que o catalisador de epoxidação gasto é evacuado. O vácuo pode ser liberado antes  
25           do contato do catalisador de epoxidação gasto com a mistura de deposição. Em uma modalidade, o vácuo é mantido enquanto o catalisador de epoxidação gasto é contatado com a mistura de deposição. Nessa modalidade, depois do contato do catali-

sador de epoxidação gasto com a mistura de deposição, o vácuo é liberado.

O catalisador de epoxidação gasto pode ser mantido em contato com a mistura de deposição por um período de contato suficiente para impregnar os poros no catalisador de epoxidação gasto com a mistura de deposição, produzindo um catalisador de epoxidação gasto intermediário. O período de contato específico geralmente não é essencial para a impregnação. Um período de contato típico é de 30 segundos ou mais. Como aspecto prático, o período de contato é geralmente de um minuto ou mais. Em uma modalidade, o período de contato é de 3 minutos ou mais.

O catalisador de epoxidação gasto intermediário pode ser separado da solução de deposição em excesso usando qualquer método conhecido. Por exemplo, a mistura de deposição em excesso pode ser simplesmente decantada ou drenada do catalisador de epoxidação gasto intermediário. Para separação mais rápida, a mistura de deposição em excesso pode ser removida por meios mecânicos. Meios mecânicos adequados incluem agitação, centrifugação e similar. O catalisador de epoxidação gasto intermediário pode ser deixado secar ou pode ser exposto às condições de secagem.

Como alternativa, ou adicionalmente, o metal do Grupo 11 adicional pode ser depositado sobre o catalisador de epoxidação gasto por técnicas de deposição conhecidas da técnica.

Se o metal de Grupo 11 adicional depositado durante o processo de rejuvenescimento é prata, a quantidade de

prata adicional depositada sobre o catalisador de epoxidação gasto é geralmente de 0,2% em peso ou mais, com base no peso total do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, a quantidade de prata adicional pode ser de 0,5% em peso ou mais, com base no peso do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, a quantidade da prata adicional pode ser 1% em peso ou mais, com base no peso do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, a quantidade de prata adicional pode ser de 5% em peso ou mais, com base no peso do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, a quantidade de prata adicional pode ser 8% ou mais, com base no peso do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, a quantidade de prata adicional pode ser de 10% em peso ou mais, com base no peso do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, a quantidade de prata adicional pode ser de 12% ou mais, com base no peso do catalisador de epoxidação gasto.

#### Deposição de rênio rejuvenescedor

O processo de rejuvenescimento pode compreender também deposição de rênio. Quando o rênio é depositado durante o processo de rejuvenescimento, a quantidade de rênio adicional depositado é aqui referida como o "rênio rejuvenescedor".

A deposição de rênio rejuvenescedor pode ser efetuada antes, junto ou subsequente à deposição do metal do Grupo 11 adicional ou do componente de metal do Grupo 11 catiônico. O rênio rejuvenescedor pode ser depositado usando os procedimentos descritos acima para depositar um ou mais

metais do Grupo 11.

Em modalidades particulares, a mistura de deposição de rênio rejuvenescedor pode ser mantida em contato com o catalisador de epoxidação gasto por um período de tempo  
5 antes de remover o diluente. A duração do período de contato não é importante. Em uma modalidade, o período de contato é de 24 horas ou menos. Em uma modalidade, o período de contato é de 5 horas ou menos. Em uma modalidade, o período de contato é 0,05 hora ou mais. Em uma modalidade, o período de  
10 contato é de 0,25 h ou mais.

Em uma modalidade vantajosa, o catalisador de epoxidação gasto é evacuado conforme previamente descrito e depois disso contatado com a mistura de rênio rejuvenescedor. Nessa modalidade, o tempo de contato por ser encurtado. A  
15 temperatura pode ser de até 95°C, em particular na faixa de 10 a 80°C.

Misturas de rênio rejuvenescedor adequadas compreendem tipicamente o rênio rejuvenescedor dissolvido ou dispersado em um líquido aquoso. Líquidos aquosos adequados  
20 incluem, por exemplo, água ou um diluente orgânico aquoso. Diluentes orgânicos aquosos adequados incluem, por exemplo, uma mistura de água e um ou mais de metanol, etanol, propanol, isopropanol, acetona, ou metil etil cetona. A forma, na qual o rênio rejuvenescedor pode ser depositado, não é  
25 essencial para a invenção. Por exemplo, o rênio rejuvenescedor pode ser adequadamente proporcionado como um óxido ou como um oxiânion, por exemplo, como um renato ou um perrenato, na forma de sal ou de ácido. Uma solução vantajosa para deposi-

tar rênio rejuvenescedor é uma solução de perrenato de amônio.

O catalisador de epoxidação gasto pode ou não compreender uma quantidade base de rênio. A quantidade de rênio rejuvenescedor opcionalmente depositado é geralmente de 0,1 mol/kg ou mais do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, a quantidade de rênio rejuvenescedor é de 2 mmols/kg ou mais do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, a quantidade de rênio rejuvenescedor é de 50 mmols/kg ou menos do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, a quantidade de rênio rejuvenescedor é de 20 mmols/kg ou menos do catalisador de epoxidação rejuvenescido. As quantidades são expressas aqui como mmol/kg e  $\mu\text{mol/g}$ . Já que  $1 \text{ mmol/kg} = 1 \mu\text{mol/g}$ , o números serão os mesmos independentemente se o teor é expresso em termos de  $\mu\text{mol/g}$  ou mmol/kg.

A deposição pode ser efetuada mais que uma vez, por exemplo, duas vezes ou três vezes, para obter a deposição de uma quantidade desejada de rênio rejuvenescedor.

#### 20 Deposição de Um ou Mais Co-promotores Rejuvenescedores

O catalisador de epoxidação gasto pode ou não compreender uma quantidade base de um ou mais co-promotores. Quando rênio já está presente sobre o catalisador de epoxidação gasto e/ou quando o rênio rejuvenescedor está depositado sobre o catalisador de epoxidação gasto, o processo de rejuvenescimento pode compreender também depositar uma quantidade adicional de um ou mais co-promotores de rênio reju-

venescedor sobre o catalisador de epoxidação gasto.

Em particular, quando o catalisador de epoxidação gasto compreende rênio, o catalisador pode também vantajosamente compreender um co-promotor de rênio rejuvenescedor.

5 Co-promotores de rênio rejuvenescedor adequados podem ser selecionados de componentes que compreendem um elemento selecionado do tungstênio, cromo, molibdênio, enxofre, fósforo, boro, e misturas destes. Preferivelmente, o co-promotor de rênio rejuvenescedor é selecionado de componentes que  
10 compreende tungstênio, cromo, molibdênio, enxofre e misturas destes. Vantajosamente, o co-promotor de rênio rejuvenescedor compreende tungstênio.

A deposição de componentes de co-promotores rejuvenescedores pode ser efetuada antes, junto ou subsequente-  
15 mente à deposição de um ou mais metais do Grupo 11 adicionais ou componentes de metal do Grupo catiônico adicionais usando os procedimentos de deposição e líquidos descritos acima com respeito ao rênio.

A forma na qual o componente de co-promotor rejuvenescedor pode ser depositada não é essencial para a invenção. Por exemplo, o componente de co-promotor rejuvenescedor pode ser adequadamente provido como um óxido ou como um oxianion, na forma de sal ou de ácido. Por exemplo, o componente de co-promotor rejuvenescedor pode ser provido como um  
20 tungstato, um cromato, um molibdato, um sulfato, ou uma combinação destes. Uma mistura de deposição de co-promotores rejuvenescedores vantajosa para depositar tungstênio compreende uma solução de tungstato de amônio.

Quando depositada, uma quantidade adequada do co-promotor rejuvenescedor é de 0,01 mmol/kg ou mais, com base no peso do catalisador rejuvenescido, calculado com base na impregnação de poros do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, a quantidade de cada co-promotor rejuvenescedor é de 0,1 mmol/kg ou mais na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade de cada co-promotor rejuvenescedor é de 40 mmols/kg ou menos na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade de cada co-promotor rejuvenescedor é de 20 mmols/kg ou menos na mesma base.

#### Deposição de Um ou Mais de Outros Elementos Rejuvenescedores

O processo de rejuvenescimento pode compreender também depositar um ou mais componentes compreendendo um ou mais de outros elementos rejuvenescedores sobre o catalisador de epoxidação gasto. O catalisador de epoxidação gasto pode ou não compreender uma quantidade base do um ou mais de outros elementos.

Outros elementos rejuvenescedores elegíveis podem ser selecionados do grupo de nitrogênio, flúor, metais alcalinos, metais alcalino terrosos, titânio, háfnio, zircônio, vanádio, tálio, tório, tântalo, nióbio, gálio, germânio e misturas destes. Metais alcalinos rejuvenescedores preferidos são selecionados de sódio, lítio, potássio, rubídio, céscio e misturas destes. Metais alcalinos rejuvenescedores mais preferidos são selecionados de lítio, potássio, céscio, e misturas destes. Os metais alcalino terrosos rejuvenescedores preferidos são selecionados de cálcio, magnésio, bá-

rio, e misturas destes.

Os outros elementos rejuvenescedores podem ser opcionalmente depositados em qualquer forma. Por exemplo, sais de metais alcalinos rejuvenescedores e/ou de metais alcalino terrosos são adequados. Misturas de deposição de outros elementos rejuvenescedores líquidos adequados compreendem o(s) componente(s) compreendendo um ou mais de outros elementos rejuvenescedores dissolvidos ou dispersos em um líquido aquoso, por exemplo, água ou um diluente orgânico aquoso, tal como, por exemplo, uma mistura de água e um ou mais de metanol, etanol, propanol, isopropanol, tetraidrofurano, etileno glicol, éter dimetílico de etileno glicol, éter dimetílico de dietileno glicol, dimetilformamida, acetona ou metil etil cetona. A deposição pode ser efetuada mais que uma vez, por exemplo, duas vezes ou três vezes, para efetuar a deposição de uma quantidade desejada de o(s) componente(s) compreendendo os outros elementos rejuvenescedores. Alternativamente, componentes diferentes que compreendem um ou mais outros elementos rejuvenescedores podem ser depositados em diferentes etapas de deposição.

Em uma modalidade vantajosa, a mistura de deposição de outros elementos rejuvenescedores para depositar metais alcalinos rejuvenescedores e/ou metais alcalino terrosos rejuvenescedores são soluções de hidróxido de metal.

A deposição de componentes compreendendo outros elementos rejuvenescedores pode ser efetuada antes, junto ou subsequentemente à deposição de metal do Grupo 11 adicional ou componente de metal do Grupo 11 catiônico adicional; an-

tes, junto ou subseqüentemente com a deposição opcional do rênio rejuvenescedor; e antes, junto ou subseqüentemente à deposição opcional dos componentes co-promotores rejuvenescedores. Os procedimentos descritos acima se aplicam também  
5 à deposição do um ou mais de outros elementos rejuvenescedores.

As quantidades de vários outros elementos rejuvenescedores que podem ser depositados sobre o catalisador de epoxidação são descritas abaixo. Como usada aqui, a menos  
10 que de outro modo especificada, a quantidade de metal alcalino presente em um catalisador de epoxidação é considerada como sendo a quantidade até onde ele pode ser extraído do catalisador de epoxidação. A extração envolve geralmente submeter a microondas 0,5 g do catalisador em 25 g de 0,1%  
15 em peso de solução de cloreto de sódio e determinar, no extrato, os metais relevantes pelo uso de um método conhecido, por exemplo, espectroscopia de absorção atômica.

Como usada aqui, a menos que de outro modo especificada, a quantidade de metal alcalino terroso presente em  
20 um catalisador de epoxidação é considerada como sendo a quantidade até onde ele pode ser extraído do catalisador de epoxidação 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 por ebulição da mesma com  
25 uma porção de 100 mL de 10% em peso de ácido nítrico por 30 minutos (101,3 kPa, i.e. 1 atm) e determinar no extratos combinados os metais relevantes pelo uso de um método conhecido, por exemplo, espectroscopia de absorção atômica. Exem-

plos de tais métodos podem ser encontrados em US-A-5.801.258, que é aqui incorporada a título de referência.

Com exceção de lítio, a quantidade de outros elementos rejuvenescedores podem ser 0,1 mmol/kg ou mais do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, a quantidade de outros elementos rejuvenescedores é de 50 mmols/kg ou menos do catalisador de epoxidação rejuvenescido.

Quando o outro elemento rejuvenescedor compreende um ou mais metais alcalinos, a quantidade total de metal alcalino rejuvenescedor com exceção de lítio é geralmente de 0,1 mmol/kg ou mais do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, a quantidade total de metal alcalino rejuvenescedor diferente de lítio sobre o catalisador de epoxidação rejuvenescido é de 0,2 mmol/kg ou mais do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, a quantidade total de metal alcalino rejuvenescedor diferente de lítio sobre o catalisador de epoxidação rejuvenescido é de 50 mmols/kg ou menos do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, a quantidade total de metal alcalino rejuvenescedor diferente de lítio sobre o catalisador de epoxidação rejuvenescido é de 30 mmols/kg ou menos do catalisador de epoxidação rejuvenescido.

Se o lítio é usado como um metal alcalino rejuvenescedor, a quantidade total de lítio rejuvenescedor é 1 mmol/kg ou mais do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, a quantidade total de lítio rejuvenescedor é 100 mmols/kg ou menos do catalisador de epoxidação re-

juvenescido.

Onde o céσιο rejuvenescedor é depositado, a quantidade de céσιο rejuvenescedor é de 0,1 mol/kg ou mais do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, 5 a quantidade de céσιο rejuvenescedor é de 0,2 mmol/kg ou mais do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, a quantidade de céσιο rejuvenescedor é de 1 mmol/kg ou mais do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, a quantidade de céσιο rejuvenescido é de 10 50 mmols/kg ou menos do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, a quantidade de céσιο rejuvenescedor é de 30 mmols/kg do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, a quantidade de céσιο rejuvenescedor é de 10 mmols/kg ou menos do catalisador de epoxidação 15 rejuvenescido.

Onde o metal alcalino terroso rejuvenescedor é adicionado, uma quantidade vantajosa de metal alcalino terroso rejuvenescedor é de 1 mmol/kg ou mais do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, a quantidade de 20 metal alcalino terroso rejuvenescedor é de 100 mmols/kg ou menos do catalisador de epoxidação rejuvenescido.

Métodos para depositar metal do grupo 11, rênio, componentes de co-promotores, e um ou mais componentes que compreendem um outro elemento sobre um material de veículo 25 são conhecidos da técnica e tais métodos podem ser aplicados na prática do processo de rejuvenescimento. Para exemplos de tais métodos, referência é feita aos documentos US-A-5.380.697, US-A-5.738.075, EP-A-266015, e US-B-6.368.998,

que são aqui incorporados a título de referência. Adequadamente, tais métodos incluem impregnar os materiais de veículo particulares com uma mistura líquida que compreende complexo de metal do Grupo 11 catiônico-amina e um agente redutor.

Em uma modalidade, a prata adicional, lítio rejuvenescedor, e céσιο rejuvenescedor são depositados sobre catalisador de epoxidação gasto. Nessa modalidade, a quantidade de prata adicional é vantajosamente 12% em peso ou mais do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Nessa modalidade, a quantidade de céσιο rejuvenescedor produz 300 ppmp em peso (ppmp) ou mais de céσιο extraído. Em uma modalidade, a quantidade de céσιο rejuvenescedor produz 370 ppmp ou mais de céσιο extraído. Em uma modalidade, a quantidade de céσιο rejuvenescedor produz 600 ppmp ou menos de céσιο extraído. Em uma modalidade, a quantidade de céσιο rejuvenescedor produz 520 ppmp ou menos de céσιο extraído. Nessa modalidade, a quantidade de lítio rejuvenescedor é de 40  $\mu\text{mols/g}$  do catalisador de epoxidação rejuvenescido.

Em uma outra modalidade vantajosa, o processo de rejuvenescimento deposita prata adicional sobre o catalisador de epoxidação gasto juntamente com uma combinação de componentes compreendendo rênio, tungstênio, céσιο, e lítio. Em uma modalidade, um ou mais dopantes são depositados sobre o catalisador de epoxidação gasto por contato do catalisador de epoxidação gasto sob condições de deposição com uma solução de complexo de metal de prata catiônica-amina e misturas de deposição selecionadas do grupo que consiste em soluções

de perrenato de amônio, soluções de tungstato de amônio, soluções de hidróxido de lítio, soluções de hidróxido de céσιο, e combinações destes.

Em uma modalidade, uma quantidade vantajosa de  
5 prata adicional é de 8% em peso ou mais, com base no peso do catalisador de epoxidação gasto. Uma quantidade vantajosa de céσιο rejuvenescedor produz de 300 ppm a 1.000 ppm de céσιο extraído. Uma quantidade vantajosa de rênio rejuvenescedor é de 1 mmol/kg a 5 mmols/kg do catalisador de epoxidação reju-  
10 venescido, calculado por impregnação de volume de poro do catalisador de epoxidação gasto. Uma quantidade vantajosa do tungstênio rejuvenescedor é de 0,5 mmol/kg a 5 mmols/kg do catalisador de epoxidação rejuvenescido, calculado por im-  
pregnação de volume de poro do catalisador de epoxidação  
15 gasto. Uma quantidade vantajosa do lítio rejuvenescedor é de 10 mmols/kg a 40 mmols/kg do catalisador de epoxidação reju-  
venescido, calculada por impregnação de volume de poro do catalisador de epoxidação gasto.

Em uma modalidade vantajos: a quantidade adicional  
20 de prata é de 8% em peso ou mais, com base no peso do cata-  
lisador de epoxidação gasto; a quantidade de céσιο rejuve-  
nescedor produz de 600 ppm a 650 ppm de céσιο extraído; e a  
quantidade dos seguintes materiais é conforme indicada, com  
base no peso do catalisador de epoxidação rejuvenescido,  
25 calculada por impregnação de volume de poro do catalisador  
de epoxidação gasto: rênio rejuvenescedor, 2 mmols/kg ou  
mais; tungstênio rejuvenescedor, 0,6 mmol/kg ou mais; lítio  
rejuvenescedor, 15 mmols/g.

As condições de deposição podem ser geradas dentro ou fora do reator de epoxidação. Em uma modalidade, as condições de deposição são geradas no reator de epoxidação.

O catalisador de epoxidação rejuvenescido exibe seletividade aumentada, atividade aumentada, ou uma combinação de ambas

O processo de rejuvenescimento produz catalisador de epoxidação rejuvenescido que exibe seletividade aumentada, atividade aumentada, ou uma combinação destas. Como usada aqui, a seletividade é a quantidade de óxido de olefina formada, relativa à quantidade de olefina convertida, expressa em % molar.

Vantajosamente, o catalisador de epoxidação rejuvenescido exibe um aumento de seletividade de 1% molar ou mais, em comparação com a seletividade do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação rejuvenescido exibe um aumento de seletividade de 5% molar ou mais, em comparação com a seletividade do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação rejuvenescido exibe um aumento de seletividade de 7% molar ou mais, em comparação com a seletividade do catalisador de epoxidação gasto. Mais vantajosamente, o catalisador de epoxidação rejuvenescido exibe um aumento de seletividade de 10% molar ou mais, em comparação com a seletividade do catalisador de epoxidação gasto. Ainda mais vantajosamente, o catalisador de epoxidação rejuvenescido exibe um aumento de seletividade de 12% molar ou mais, em comparação com a seletividade do catalisador de epoxidação gasto.

Em uma modalidade, a presente invenção proporciona um processo para rejuvenescer o catalisador de epoxidação gasto, que aumenta a atividade do catalisador de epoxidação gasto. Atividade aumentada do catalisador de epoxidação re-  
5 juvenescido é evidenciada por uma redução da temperatura re-  
querida para produzir uma dada quantidade de óxido de alqui-  
leno (a "temperatura de produção"), em comparação com a tem-  
peratura de produção do catalisador de epoxidação gasto. Uma  
redução de 5°C na temperatura de produção é o mesmo que um  
10 aumento de 5°C de atividade.

Em uma modalidade, a temperatura de produção do catalisador de epoxidação rejuvenescido é reduzida de 2°C ou mais em comparação com a temperatura de produção do catali-  
sador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, a temperatura  
15 de produção do catalisador de epoxidação rejuvenescido é re-  
duzida de 3°C ou mais em comparação com a temperatura de  
produção do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modali-  
dade, a temperatura de produção do catalisador de epoxidação  
rejuvenescido é reduzida de 4°C ou mais em comparação com a  
20 temperatura de produção do catalisador de epoxidação gasto.  
Em uma modalidade, a temperatura de produção do catalisador  
de epoxidação rejuvenescido é reduzida de 5°C ou mais em  
comparação com a temperatura de produção do catalisador de  
epoxidação gasto. Em uma modalidade, a temperatura de produ-  
25 ção é reduzida de 8°C ou mais em comparação com a temperatu-  
ra de produção do catalisador de epoxidação gasto. Em uma  
modalidade, a temperatura de produção é reduzida de 9°C ou  
mais em comparação com a temperatura de produção do catali-

sador de epoxidação gasto.

Em uma modalidade, a temperatura de produção do catalisador de epoxidação rejuvenescido é reduzida de 40°C ou menos em comparação com a temperatura de produção do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, a temperatura de produção do catalisador de epoxidação rejuvenescido é reduzida de 20°C ou menos em comparação com a temperatura de produção do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, a temperatura de produção do catalisador de epoxidação rejuvenescido é reduzida de 15°C ou menos em comparação com a temperatura de produção do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, a temperatura de produção do catalisador de epoxidação rejuvenescido é reduzida de 12°C ou menos em comparação com a temperatura de produção do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, a temperatura de produção do catalisador de epoxidação rejuvenescido é reduzida de 10°C ou menos em comparação com a temperatura de produção do catalisador de epoxidação gasto.

O processo de rejuvenescimento pode ser realizado tempos sucessivos depois de o catalisador de epoxidação ter sido usado novamente seguinte um rejuvenescimento mais cedo. Depois de completar o processo de rejuvenescimento, uma alimentação que compreende a olefina e oxigênio pode ser reagida em presença do catalisador de epoxidação rejuvenescido usando qualquer método adequado.

#### O catalisador de epoxidação gasto

O processo de rejuvenescimento pode ser usado para rejuvenescer uma variedade de catalisadores de epoxidação

gastos. Tipicamente, o catalisador de epoxidação é sólido sob as condições da reação de epoxidação. Em uma modalidade, os catalisadores podem formar um leito acondicionado no reator de epoxidação.

5           Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação compreende um ou mais metais do Grupo 11. Em uma modalidade, os metais do Grupo 11 podem ser selecionados do grupo que consiste em prata e ouro. Preferivelmente, o metal do Grupo 11 compreende prata. Em particular, o metal do Grupo 11 com-  
10           preende prata em uma quantidade de pelo menos 90% em peso, mais particularmente pelo menos 95% em peso, por exemplo, pelo menos 99% em peso, ou pelo menos 99,5% em peso, calculada como o peso do metal de prata em relação ao peso total do metal do Grupo 11, como metal. O catalisador de epoxida-  
15           ção exibe apreciável atividade catalítica quando o teor de metal do Grupo 11 é pelo menos 10 g/kg, com relação ao peso do catalisador, conforme medido por digestão com ácido ní-  
            trico e titulação da prata. Preferivelmente, o catalisador compreende o metal do Grupo 11 em uma quantidade de 50 a 500  
20           g/kg, mais preferivelmente de 100 a 400 g/kg, com base no peso total do catalisador de epoxidação. Conforme discutido acima, em uma modalidade vantajosa, o metal do Grupo 11 é prata.

            O catalisador de epoxidação pode compreender op-  
25           cionalmente rênio. Em algumas modalidades, o catalisador de epoxidação pode compreender um material de veículo sobre o qual o metal do Grupo 11, rênio opcional, e quaisquer componentes opcionais compreendendo um ou mais co-promotores e/ou

um ou mais de outros elementos podem ser depositados. Rênio, componentes de co-promotores adequados, e componentes adequados compreendendo um ou mais de outros elementos estão descritos acima. Materiais de veículos adequados são descritos abaixo.

Onde o catalisador de epoxidação compreende rênio, a quantidade de rênio presente sobre o catalisador de epoxidação varia tipicamente de 0,1 mmol a 10 mmols por quilograma de catalisador total. Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação compreende de 0,2 mmol a 5 mmols por quilograma de catalisador total. Dito de uma outra forma, o catalisador de epoxidação pode compreender de 19 a 1.860 partes em peso de rênio por milhão de partes em peso do catalisador total ("ppmp"). Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação pode compreender de 37 a 930 ppmp.

Outros elementos elegíveis estão descritos acima. Com exceção de lítio, a quantidade de outros elementos presentes sobre o catalisador de epoxidação gasto podem ser de cerca de 1 mmol/kg ou mais, com base no peso total do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, a quantidade de outros elementos é de cerca de 50 mmols/kg ou menos na mesma base. Onde lítio está presente sobre o catalisador de epoxidação gasto, a quantidade total de lítio é geralmente de cerca de 1 mmol/kg ou mais na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade total de lítio é de cerca de 100 mmols/kg ou menos sobre a mesma base. Os outros elementos podem ser providos em qualquer forma. Por exemplo, sais de metal alcalino, ou de metal alcalino terroso, são adequados.

Os dopantes podem ser depositados sobre um material de veículo usando os métodos conhecidos da técnica. Vide, por exemplo, US-A-5.380.697, US-A-5.739.075, EP-A-266015, e US-B-6.368.998, que são aqui incorporados a título de referência. Adequadamente, os métodos incluem impregnar os materiais de veículo particulados com uma mistura líquida que compreende um complexo de metal do Grupo 11 catiônico-amina e um agente redutor.

#### Material de Veículo

O catalisador de epoxidação compreende um material de veículo. O material de veículo pode ser natural ou material inorgânico artificial, e pode incluir materiais refratários, carbureto de silício, argilas, zeólitas, carvão e carbonatos de metal alcalino terroso, por exemplo, carbonatos de cálcio. Em uma modalidade vantajosa, o material de veículo compreende um ou mais materiais refratários. Exemplos de materiais refratários adequados incluem, por exemplo, alumina, magnésia, zircônia e sílica. Em uma modalidade vantajosa, o material de veículo é  $\alpha$ -alumina. Nessa modalidade, o material de veículo compreende tipicamente pelo menos 85% em peso, mais tipicamente pelo menos 90% em peso, em particular pelo menos 95% em peso de  $\alpha$ -alumina, com relação ao peso do veículo. Outros componentes da  $\alpha$ -alumina podem compreender, por exemplo, sílica, componentes de metal alcalino, por exemplo, componentes de sódio e/ou de potássio, e/ou componentes de metal alcalino terroso, por exemplo, componentes de cálcio e/ou magnésio.

A área de superfície do material de veículo pode

ser adequadamente pelo menos 0,1 m<sup>2</sup>/g, preferivelmente pelo menos 0,3 m<sup>2</sup>/g, mais preferivelmente pelo menos de 0,5 m<sup>2</sup>/g, e em particular pelo menos 0,6 m<sup>2</sup>/g, com relação ao peso do veículo; e a área de superfície pode ser adequadamente no máximo 10 m<sup>2</sup>/g, preferivelmente no máximo 5 m<sup>2</sup>/g, e em particular no máximo 3 m<sup>2</sup>/g, com relação ao peso do veículo. A "área de superfície", como usada aqui, é entendida como estando relacionada à área de superfície conforme determinada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) conforme descrito no Journal of the American Chemical Society 60 (1938) pp. 309-316. Os materiais de veículo de alta área de superfície, em particular quando eles são uma  $\alpha$ -alumina compreendendo, opcionalmente, além de sílica componentes de metal alcalino e/ou de metal alcalino terroso, proporcionam desempenho e estabilidade de operação aperfeiçoados.

A absorção de água do material de veículo está tipicamente na faixa de 0,2 a 0,8 g/g, preferivelmente na faixa de 0,3 a 0,7 g/g. Uma absorção de água pode favorecer uma deposição mais eficaz de um ou mais dopantes. Como usada aqui, a absorção de água é como medida de acordo com ASTM C20, sendo a absorção de água expressa como o peso da água que pode ser absorvido nos poros do veículo, com relação ao peso do veículo.

O material de veículo particulado pode ter uma distribuição de tamanho de poro de modo que poros com diâmetros na faixa de 0,2 a 10  $\mu$ m representam pelo menos 70% do volume de poro total. Tal distribuição de tamanho de poro relativamente estreita pode contribuir para uma ou mais de a

atividade, seletividade e longevidade do catalisador. A longevidade pode ser em respeito a manter a atividade do catalisador e/ou manter a seletividade. Como usada aqui, a distribuição de tamanho de poro e os volumes de poro são medidos por intrusão de mercúrio a uma pressão de  $3,0 \times 10^8$  Pa usando um Micrometrics Autopore modelo 9200 (130° de ângulo de contato, mercúrio com uma tensão superficial de 0,473 N/m e correção para compressão de mercúrio aplicada).

Em uma modalidade vantajosa, a distribuição de tamanho de poro é tal que os poros com diâmetros na faixa de 0,2 a 10  $\mu\text{M}$  representam mais que 75%, em particular mais que 80%, mais preferivelmente maior que 85%, de maior preferência maior que 90% do volume de poro total. Frequentemente, a distribuição de tamanho de poro é tal que os poros com diâmetros na faixa de 0,2 a 10  $\mu\text{m}$  representam menos que 99,9%, mais frequentemente menos que 99% do volume de poro total.

Em uma modalidade vantajosa, a distribuição de tamanho de poro é tal que os poros com diâmetros na faixa de 0,3 a 10  $\mu\text{m}$  representam mais que 75%, em particular mais que 80%, mais preferivelmente mais que 85%, mais preferivelmente mais que 90%, em particular até 100%, do volume de poro contido nos poros com diâmetros na faixa de 0,2 a 10  $\mu\text{m}$ .

Tipicamente, a distribuição de tamanho de poro é tal que poros com diâmetros de menos que 0,2  $\mu\text{m}$  representam menos que 10%, em particular menos que 5%, do volume de poro total. Frequentemente, os poros com diâmetros menores que 0,2  $\mu\text{m}$  representam mais que 0,1% , mais frequentemente mais que 0,5% do volume de poro total.

Tipicamente, a distribuição de tamanho de poro é tal que poros com diâmetros maiores que 10  $\mu\text{m}$  representam menos que 20%, em particular menos que 10%, mais em particular menos que 5% do volume de poro total. Frequentemente, os  
5 poros com diâmetros maiores que 10  $\mu\text{m}$  representam mais que 0,1%, em particular mais que 0,5% do volume de poro total.

Tipicamente, os poros com diâmetros na faixa de 0,2 a 10  $\mu$  proporcionam um volume de poro de pelo menos 0,25 mL/g, em particular pelo menos 0,3 mL/g, mais em particular  
10 pelo menos 0,35 mL/g. Tipicamente, os poros com diâmetros na faixa de 0,2 a 10  $\mu\text{m}$  proporcionam um volume de poro de no máximo 0,8 mL/g, mais tipicamente no máximo 0,7 mL/g, em particular no máximo 0,6 mL/g.

#### O processo de epoxidação

15 O catalisador de epoxidação rejuvenescido pode ser usado para catalisar um processo de epoxidação. O processo de epoxidação pode ser efetuado de muitas maneiras. Em uma modalidade, o processo de epoxidação é um processo em fase gasosa, i.e. um processo no qual a alimentação é contatada  
20 na fase gasosa com o catalisador de epoxidação que está presente como um material sólido, tipicamente em um leito acondicionado. Geralmente, o processo de epoxidação é um processo contínuo.

A olefina para uso no processo de epoxidação pode  
25 ser qualquer olefina. Olefinas adequadas incluem olefinas aromáticas, por exemplo, estireno, ou diolefinas, se conjugadas ou não, por exemplo, 1,9-decadieno ou 1,3-butadieno. Tipicamente, a olefina é uma monoolefina, por exemplo, 2-

buteno ou isobuteno. Em uma modalidade, a olefina é uma mono- $\alpha$ -olefina, por exemplo, 1-buteno ou propileno. Em uma modalidade vantajosa, a olefina é etileno.

A concentração de olefina na alimentação para o processo de epoxidação pode ser selecionada de uma ampla faixa. Tipicamente, a concentração de olefina na alimentação será de 80% molar ou menos, com relação à alimentação total. Em uma modalidade, a concentração de olefina estará na faixa de 0,5 a 70% molar, com relação à alimentação total. Em uma modalidade, a concentração de olefina será de 1 a 60% molar, com relação à alimentação total. Como usada aqui, a alimentação é considerada como sendo a composição que é contatada com o catalisador de epoxidação.

O processo de epoxidação pode ser com base em ar ou com base em oxigênio, vide "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3ª Edição, Volume 9, 1980, pp. 445-447. Em um processo com base em ar, ar ou ar enriquecido com oxigênio é empregado como a fonte do agente oxidante enquanto em um processo com base em oxigênio, oxigênio de alta pureza (95% molar ou mais) é empregado como a fonte do agente oxidante.

A concentração de oxigênio na alimentação pode ser selecionada dentro de uma ampla faixa. Contudo, na prática, oxigênio é geralmente aplicado em uma concentração que evita o regime inflamável. Tipicamente, a concentração de oxigênio aplicado será de 1 a 15% molar, mais tipicamente de 2 a 12% molar da alimentação total.

De modo a permanecer fora do regime inflamável, a

concentração de oxigênio na alimentação pode ser diminuída na medida em que a concentração da olefina é aumentada. As faixas operacionais de segurança reais dependem da composição de alimentação, e também das condições reacionais tais como a temperatura de reação e a pressão de reação.

Um modificador de reação pode estar presente na alimentação para aumentar a seletividade, suprimindo a oxidação indesejável da olefina ou da olefina para dióxido de carbono e água, com relação à formação desejada de óxido de olefina. Muitos compostos orgânicos, especialmente halogenetos orgânicos e compostos de nitrogênio orgânicos, podem ser empregados como o modificador de reação. Óxidos de nitrogênio, nitratos orgânicos, hidrazina, hidroxilamina, amônia, ou combinações destes podem ser empregados. Sem limitar a invenção à teoria, é freqüentemente considerado que sob as condições operacionais da epoxidação de olefina, os modificadores de reação contendo nitrogênio são precursores de nitratos ou nitritos, i.e., eles são os assim chamados compostos formadores de nitrato ou de nitrito (vide, por exemplo, EP-A-3642 e US-A-4.822.900, que são aqui incorporados a título de referência).

Em uma modalidade vantajosa, os modificadores de reação são halogenetos orgânicos. Halogenetos orgânicos adequados incluem, por exemplo, brometos orgânicos e cloretos orgânicos. Em uma modalidade vantajosa, os halogenetos orgânicos são cloridrocarbonetos ou bromidrocarbonets. Em uma modalidade particularmente vantajosa, os modificadores de reação são selecionados do grupo de cloreto de metila, clo-

reto de etila, dicloreto de etileno, dibrometo de etileno, cloreto de vinila, e misturas destes. Em uma modalidade particularmente vantajosa, os modificadores de reação são cloreto de etila e dicloreto de etileno.

5                    Óxidos de nitrogênio adequados são da fórmula geral  $\text{NO}_x$ , em que  $x$  está na faixa de 1 a 2, e incluem, por exemplo,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Compostos de nitrogênio orgânicos adequados são compostos nitro, compostos nitrosos, aminas, nitratos, e nitritos. Exemplos incluem nitrometano, 1-  
10 nitropropano ou 2-nitropropano. Em uma modalidade vantajosa, os compostos formadores de nitrato ou de nitrito, por exemplo, óxidos de nitrogênio e/ou compostos de nitrogênio orgânicos, são usados juntos com um halogeneto orgânico, em particular um cloreto orgânico.

15                    Os modificadores de reação são geralmente eficazes quando usados em uma concentração na alimentação de, por exemplo, até 0,1% molar, com relação à alimentação total, por exemplo, de  $0,01 \times 10^{-4}$  a 0,01% molar. Em uma modalidade vantajosa, onde a olefina é etileno, o modificador de reação  
20 está presente na alimentação em uma concentração de  $0,1 \times 10^{-4}$  a  $50 \times 10^{-4}$  % molar. Em uma outra modalidade vantajosa, o modificador de reação está presente na alimentação em uma concentração de  $0,3 \times 10^{-4}$  a  $30 \times 10^{-4}$  % molar, com relação à alimentação total.

25                    Além da olefina, oxigênio, e o modificador de reação, a alimentação pode conter um ou mais componentes opcionais, tais como um ou mais de dióxido de carbono, gases inertes, e hidrocarbonetos saturados. Dióxido de carbono é um

subproduto no processo de epoxidação. Contudo, o dióxido de carbono tem em geral um efeito adverso sobre a atividade do catalisador. Tipicamente, uma concentração de dióxido de carbono na alimentação em excesso de 25% molar, com relação à alimentação total, é evitada. Em uma modalidade vantajosa, uma concentração de dióxido de carbono na alimentação em excesso de 10% molar, com relação à alimentação total, é evitada. Uma concentração de dióxido de carbono tão baixa quanto 1% molar ou inferior, com relação à alimentação total, pode ser empregada.

Gases inertes, por exemplo, nitrogênio ou argônio, podem estar presentes na alimentação em uma concentração de 30 a 90% molar, tipicamente de 40 a 80% molar.

Hidrocarbonetos saturados adequados, que podem estar presentes na alimentação, incluem, por exemplo, metano e etano. Se hidrocarbonetos saturados estão presentes, eles podem estar presentes em uma quantidade de 80% molar ou menos, com relação à alimentação total. Em uma modalidade vantajosa, os hidrocarbonetos saturados estão presentes em uma quantidade de 75% molar ou menos, com relação à alimentação total. Frequentemente, os hidrocarbonetos saturados estão presentes em uma quantidade de 30% molar ou mais, mais frequentemente 40% molar ou mais, com relação à alimentação total. Hidrocarbonetos saturados podem ser adicionados à alimentação de modo a aumentar o limite de inflamabilidade de oxigênio.

O processo de epoxidação pode ser efetuado usando temperaturas de reação selecionadas de uma ampla faixa. Tem-

peraturas de reação vantajosas estão na faixa de 150 a 325°C. Em uma modalidade particularmente vantajosa, as temperaturas de reação estão na faixa de 180 a 300°C.

Vantajosamente, o processo de epoxidação é efetuado em uma pressão de entrada de reator na faixa de 1.000 a 3.500 kPa. "GHSV" ou Velocidade Espacial Horária de Gás é o volume de unidade de gás em temperatura e pressão normais (0°C, 1 atm, i.e. 101,3 kPa) passando sobre um volume unitário de catalisador acondicionado por hora. Vantajosamente, quando o processo de epoxidação é como um processo em fase gasosa envolvendo um leito de catalisador acondicionado, a GHSV está na faixa 1.500 a 10.000 Nl/(l.h). Vantajosamente, o processo é efetuado em uma taxa de trabalho de 0,5 a 10 kmols de óxido de olefina produzidos por m<sup>3</sup> de catalisador por hora. Em uma modalidade, o processo é efetuado em uma taxa de trabalho de 0,7 a 8 kmols de óxido de olefina produzidos por m<sup>3</sup> de catalisador por hora. Em uma modalidade, o processo é efetuado em uma taxa de trabalho de, por exemplo, 5 kmols de óxido de olefina produzidos por m<sup>3</sup> de catalisador por hora. Como usado aqui, a taxa de trabalho é a quantidade do óxido de olefina produzida por volume unitário de catalisador por hora e a seletividade é a quantidade molar do óxido de olefina formado com relação à quantidade da olefina convertida.

O óxido de olefina produzido pode ser recuperado da mistura reacional por métodos conhecidos da técnica, por exemplo, por absorção do óxido de olefina de uma corrente de saída do reator em água e recuperando, opcionalmente, o óxi-

do de olefina 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 ou um 1,2-diol éter.

5                    Conversão de Óxido de Olefina em um 1,2-Diol, um 1,2-Diol Éter, ou uma Alcanolamina

10                    O óxido de olefina produzido no processo de epoxidação pode ser convertido por métodos convencionais em um 1,2-diol, um 1,2-diol éter, um 1,2-carbonato ou uma alcanolamina.

15                    A conversão em o 1,2-diol ou o 1,2-diol éter pode compreender, por exemplo, reagir o óxido de etileno com água, em um processo térmico ou pelo uso de um catalisador, que pode ser um catalisador ácido ou um catalisador básico.

20                    Por exemplo, para fazer predominantemente o 1,2-diol e menos 1,2-diol éter, o óxido de olefina pode ser reagido com um excesso molar de dez vezes de água, em uma reação em fase líquida em presença de um catalisador de ácido, por exemplo, 0,5-1,0% em peso de ácido sulfúrico, com base na mistura reacional total, a 50-70°C, em uma 100 kPa absolutos, ou em uma reação em fase gasosa a 130-240°C e 2.000-4.000 kPa absolutos, preferivelmente em ausência de um catalisador. A presença de tal grande quantidade de água pode favorecer a formação de 1,2-diol e pode funcionar como um escoadouro para a reação exotérmica, auxiliando no controle da temperatura reacional. Se a proporção de água é reduzida, a proporção de 1,2-diol éteres na mistura reacional é aumentada. Os 1,2-diol éteres assim produzidos podem ser um diéter, tri-éter,

25

tetra-éter ou um éter subsequente. 1,2-Diol éteres alternativos podem ser preparados por conversão do óxido de olefina com um álcool, em particular um álcool primário, tal como metanol ou etanol, por reposição de pelo menos uma porção da  
5 água pelo álcool.

O óxido de olefina pode ser convertido no 1,2-carbonato correspondente por reação deste com dióxido de carbono. Se desejado, um 1,2-diol pode ser preparado por reação subsequente do 1,2-carbonato com água ou com um álcool  
10 para formar o 1,2-diol. Para métodos aplicáveis, referência é feita a US-A-6.080.897, que é aqui incorporada a título de referência.

Os 1,2-dióis e 1,2-diol éteres, por exemplo, etileno glicol, 1,2-propileno glicol e éteres de etileno glicol  
15 podem ser usados em uma grande variedade de aplicações industriais, por exemplo, nos campos de alimento, bebidas, tabaco, cosméticos, polímeros termoplásticos, sistemas de resinas curáveis, detergentes, sistemas de transferência de calor, etc. Os 1,2-carbonatos, por exemplo, carbonato de e-  
20 tileno, podem ser usados como um diluente, em particular, como um solvente. Etanol aminas podem ser usadas, por exemplo, no tratamento ("dessulfurização") de gás natural.

A conversão na alcanolamina pode compreender, por exemplo, reagir o óxido de olefina com amônia. Amônia anidra  
25 ou aquosa pode ser usada, embora amônia anidra seja tipicamente usada para favorecer a produção de monolalcanolamina. Para métodos aplicáveis na conversão do óxido de olefina na alcanolamina, referência pode ser feita, por exemplo, a US-

A-4.845.246, que é aqui incorporada a título de referência.

A menos que de outro modo especificado, os compostos orgânicos mencionados aqui, por exemplo, as olefinas, álcoois, 1,2-dióis, 1,2-diol éteres, 1,2-carbonatos, alcanolaminas e halogenetos orgânicos, 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 ainda no máximo 6 átomos de carbono. Conforme definidas aqui, faixas para os números de átomos de carbono (i.e. números de carbonos) ou para outros componentes incluem os números especificados para os limites das faixas.

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 alimento, bebidas, tabaco, cosméticos, polímeros termoplásticos, sistemas de resina curáveis, detergentes, sistemas de transferência de calor, etc. A alcanolamina pode ser usada, por exemplo, no tratamento ("dessulfurização") de gás natural.

#### Reatores Adequados

O processo de rejuvenescimento de um catalisador de epoxidação pode ser aplicável com o catalisador de epoxidação presente em qualquer reator adequado para a epoxidação de uma olefina. Reatores adequados incluem, por exemplo, um ou mais reatores de microcanais, reatores de trocador de calor de casco e tubo, reatores de tanques agitados, colunas de bolhas ou aparelho de condensação. A presente invenção engloba o uso de tais reatores ou aparelho de condensação, ou o uso de uma pluralidade de reatores ou aparelho de con-

densação nesses processos.

Reatores vantajosos incluem, por exemplo, reatores na forma de trocadores de calor de casco e tubo e reatores de microcanais. É um aspecto vantajoso da invenção que durante o processo de rejuvenescimento, o catalisador de epoxidação pode estar presente no reator de epoxidação. Em uma modalidade vantajosa, o processo de rejuvenescimento é realizado nos tubos de um reator de trocador de calor de casco e tubo. Esse aspecto elimina a necessidade de remover o catalisador de epoxidação do reator de epoxidação, e o catalisador por ficar no lugar depois do rejuvenescimento para uso durante um posterior período de produção do óxido de olefina da olefina e oxigênio.

Os seguintes exemplos são destinados a ilustrar as vantagens da presente invenção e não têm o objetivo de limitar indevidamente o escopo da invenção.

#### Exemplo 1

##### Lavagem do Catalisador Gasto

Nos seguintes exemplos, o procedimento a seguir foi usado para lavar os catalisadores gastos para produzir o catalisador gasto lavado, que foi usado nas várias tentativas de rejuvenescer o respectivo catalisador gasto.

Cento e quarenta gramas foram adicionados a 202 gramas de solução de 0,03% em peso de nitrato de amônio. A temperatura foi levada para 85°C e mantida em 85±5°C, para 1 hora. As pelotas foram decantadas e secadas a 250°C em ar circulante por 15 minutos. As pelotas de catalisador foram adicionadas a uma porção fresca de 200 gramas de nitrato de

amônio a 0,03% e aquecidas por 1 hora a 87,5°C ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ). A solução de nitrato de amônio foi decantada e as pelotas de catalisador foram impregnadas em 200 g de solução a 0,03% em peso de nitrato de amônio, à temperatura ambiente. O tratamento à temperatura ambiente foi repetido uma vez mais. Finalmente, o catalisador gasto foi secado por 15 minutos a 250°C. Esse procedimento removeu a maior parte dos dopantes solúveis do respectivo catalisador gasto e produziu um catalisador gasto lavado.

10

### Exemplo 2

#### Preparação de Solução de Estoque de Prata

Esse exemplo descreve a preparação de uma solução de impregnação de prata de estoque usada para impregnar vários materiais de suporte conforme descrição nos Exemplos.

15

Em um béquer de aço inoxidável de 5 litros, 415 gramas de hidróxido de sódio grau reagente foram dissolvidos em 2.340 mL de água deionizada. A temperatura da solução foi ajustada para 50°C. Em um béquer de aço inoxidável de 4 litros, 1.699 gramas de nitrato de prata foram dissolvidos em 2.100 mL de água deionizada. A temperatura da solução foi ajustada para 50°C. A solução de hidróxido de sódio foi lentamente adicionada à solução de nitrato de prata com agitação enquanto a temperatura era mantida a 50°C. A lama resultante foi agitada por 15 minutos. O pH da solução foi mantido acima de 10 pela adição de solução de NaOH conforme requerido. Um procedimento de remoção de líquido foi usado, o qual incluiu remover o líquido pelo uso de um bastão de filtro seguido pela reposição do líquido removido com um volume

25

equivalente de água deionizada. Esse procedimento de remoção de líquido foi repetido até que a condutividade do filtrado caísse para menos que 90 micro-ohm/cm. Depois de completado o último ciclo de remoção de líquido, 1.500 mL de água deionizada foram adicionados e seguido pela adição de 630 gramas de diidrato de ácido oxálico (4,997 mols) em incrementos de 100 gramas, enquanto a solução era agitada e mantida a 40°C ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ). O pH da solução foi monitorado durante a adição dos últimos 130 gramas de diidrato de ácido oxálico para assegurar que o pH não caísse para menos que 7,8 por um prolongado período de tempo. Água foi removida da solução com um bastão de filtro e a lama foi resfriada para menos que 30°C. Lentamente adicionados à solução foram 732 g de etilenodiamina (EDA) a 92% em peso. A temperatura foi mantida abaixo de 30°C durante essa adição. Foi usada uma espátula para misturar manualmente a mistura até que líquido o bastante estivesse presente para agitar mecanicamente a mistura.

### Exemplo 3

#### EXEMPLO COMPARATIVO

Neste exemplo comparativo, foi feita uma tentativa para rejuvenescer um catalisador de epoxidação gasto (o "catalisador comparativo") compreendendo um veículo de  $\alpha$ -alumina dopada com prata, rênio, césio, e tungstênio. O catalisador de epoxidação gasto tinha uma produção de óxido de alquilenos cumulativa de 2,4 kT/m<sup>3</sup> de catalisador. O teor de prata do catalisador comparativo gasto era de 23% em peso, como base no peso total do catalisador comparativo gasto. O teor de prata foi determinado por digestão de ácido nítrico

e titulação de prata.

Pelotas do catalisador comparativo gasto foram lavadas usando o procedimento descrito no Exemplo 1 para produzir catalisador comparativo gasto lavado. Um catalisador comparativo gasto aditivado foi preparado por deposição dos seguintes sobre o catalisador comparativo gasto lavado: rênio; tungstênio; lítio; e césio. A solução de deposição para preparar o catalisador comparativo aditivado não continha prata.

A solução de deposição foi preparada por dissolução de: 0,1731 g de  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  em 2 g de 1:1 de EDA/ $\text{H}_2\text{O}$ ; 0,0483 g de metatungstato de amônio e, 2 g de 1:1 de amônia/água; e 0,2030 g de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  em água. Água adicional foi adicionada a uma mistura das soluções acima para ajustar o peso da solução para gramas. A solução resultante foi misturada com 0,4639 g de solução a 50% em peso de  $\text{CsOH}$ . Essa mistura de deposição combinada foi usada para preparar o catalisador comparativo aditivado.

Trinta gramas das pelotas de catalisador comparativo lavadas foram evacuados a 2.666,4 Pa (20 mmHg) por 1 minuto e a mistura de deposição combinada foi adicionada às pelotas de catalisador comparativo lavadas enquanto sob vácuo. O vácuo foi liberado e as pelotas de catalisador comparativo evacuadas foram deixadas contatar o mistura de deposição combinada por 3 minutos, produzindo pelotas de catalisador comparativo intermediárias. As pelotas de catalisador comparativo intermediárias foram centrifugadas a 500 rpm por 2 minutos para remover excesso de líquido, produzindo pelo-

tas de catalisador comparativo intermediário, centrifugadas. As pelotas de catalisador comparativo intermediário, centrifugadas, foram colocadas em um agitador com vibração e secadas em ar circulante a 250°C por 5 ½ minutos, produzindo pelotas de catalisador comparativo aditivado.

O teor de prata era de 23% de Ag e o teor de rênio era de 650 ppm de Cs/g, com base no total das pelotas de catalisador comparativo aditivado. O teor de prata e o césio extraído das pelotas de catalisador comparativo aditivado foram determinados conforme descrito acima. As pelotas de catalisador comparativo aditivado também compreendiam os seguintes, calculados com base na impregnação de volume de poro: 2,0  $\mu\text{mols}$  de Re/g de catalisador comparativo aditivado; 0,60  $\mu\text{mol}$  de W/g de catalisador comparativo aditivado; e 15  $\mu\text{mols}$  de LiOH de catalisador comparativo aditivado.

#### Preparação de Catalisadores Rejuvenescidos

##### Exemplo 4

Nos Exemplos 4 e 5, as pelotas de dois catalisadores de epoxidação gastos foram submetidas a um processo de rejuvenescimento que incluíram a deposição de prata adicional. Um dos catalisadores (Catalisador A) compreendia  $\alpha$ -alumina dopada com prata, lítio, e césio. O outro catalisador (Catalisador B) compreendia  $\alpha$ -alumina dopada com prata, rênio, tungstênio, césio, e lítio. Os catalisadores de epoxidação gastos tinham uma produção de óxido de alquilenos cumulativa de 0,16  $\text{kT/m}^3$  de catalisador ou mais.

O teor de prata dos catalisadores gastos A e B foi determinado. O teor de césio dos catalisadores gastos A e B

foi determinado tanto antes como depois da lavagem usando os procedimentos descritos no Exemplo 1. Os resultados são dados na seguinte Tabela:

	Dopantes presentes no catalisador gasto	% p de prata	Cs, ppm antes da lavagem	Cs, ppm depois da lavagem
Catalisador Gasto A	Ag, Cs, Li	14,5	326	72
Catalisador Gasto B	Ag, Cs, Li, Re, W	13,65	394	45

Uma solução de deposição combinada para preparar o catalisador rejuvenescido A foi feito misturando-se: 153 gramas de solução de estoque de prata de peso específico de 1.533 g/cm<sup>3</sup>; uma solução de 0,1978 g de NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> em 2 g de 1:1 de EDA/H<sub>2</sub>O; 0,0552 g de metatungstato de amônio dissolvido em 2 g de 1:1 de amônia/água; e 0,231 g de LiOHxH<sub>2</sub>O dissolvido em água. Água adicional foi adicionada para ajustar o peso específico da solução para 1,454 g/cm<sup>3</sup>. Cinquenta gramas da solução resultante foram misturados com 0,1616 g de solução a 50% em peso de CsOH, produzindo a mistura de deposição combinada. A mistura de deposição combinada foi usada para preparar o catalisador A rejuvenescido.

Trinta gramas de pelotas de catalisador A gasto lavado foram evacuados a 2.666,44 Pa (20 mmHg) por 1 minuto e a mistura de deposição combinada foi adicionada às pelotas de catalisador gasto A, e ao mesmo tempo sob vácuo. O vácuo foi então liberado e as pelotas evacuadas resultantes do ca-

talisador gasto A foram deixadas contatarem a mistura de deposição combinada por 3 minutos, produzindo um catalisador intermediário A. As pelotas do catalisador intermediário A foram então centrifugadas a 500 rpm por 2 minutos para remover o excesso de líquido. As pelotas centrifugadas resultantes do catalisador intermediário A foram colocadas em um agitador com vibração e secadas em ar circulante a 250°C, por 5 ½ minutos, produzindo um catalisador rejuvenescido A.

A composição final das pelotas de catalisador rejuvenescido A foi determinada. As pelotas de catalisador rejuvenescido A compreendiam 23,5% em peso de Ag, com base no peso total do catalisador rejuvenescido A e 639 ppm de Cs/g extraído do catalisador rejuvenescido. A prata e o teor de césio extraído das pelotas de catalisador rejuvenescido A foram determinadas conforme descrição acima. As pelotas de catalisador A rejuvenescido compreendiam também os seguintes, calculados com base na impregnação de tamanho de poro: 2,0  $\mu\text{mol}$  de Re/g de catalisador rejuvenescido A; 0,60  $\mu\text{mol}$  de W/g de catalisador rejuvenescido A; e 15  $\mu\text{mols}$  de LiOH/g de catalisador rejuvenescido A.

#### Exemplo 5

A mistura de deposição para preparar catalisador rejuvenescido B foi feita misturando-se: 153 gramas de solução de estoque de prata de peso específico de 1,533 g/cm<sup>3</sup>; uma solução de 0,2037 g de NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> em 2 g de 1:1 de EDA/H<sub>2</sub>O; 0,0568 g de metatungstato de amônio dissolvido em 2 g de 1:1 de amônia/água; e 0,2390 g de LiOHxH<sub>2</sub>O em água. Água adicional foi adicionada para ajustar o peso específico da solução

para  $1,451 \text{ g/cm}^3$ . Cinquenta gramas de tal solução foi misturada com  $0,1803 \text{ g}$  de solução a 50% em peso de  $\text{CsOH}$ , produzindo a mistura de deposição combinada. Essa mistura de deposição combinada foi usada para preparar o catalisador rejuvenescido B.

Trinta gramas de pelotas de catalisador gasto lavado B foram evacuadas a  $2.666,44 \text{ Pa}$  ( $20 \text{ mmHg}$ ) por 1 minuto e a mistura de deposição combinada foi adicionada às pelotas de catalisador gasto lavado B, e ao mesmo tempo sob vácuo. O vácuo foi liberado e as pelotas evacuadas resultantes do catalisador gasto B foram deixadas contatarem a mistura de deposição combinada por 3 minutos. As pelotas resultantes do Catalisador intermediário B foram então centrifugadas a  $500 \text{ rpm}$ , por 2 minutos, para remover excesso de líquido. As pelotas do catalisador intermediário B centrifugadas foram colocadas em um agitador com vibração e secadas em ar circulante a  $250^\circ\text{C}$  por  $5 \frac{1}{2}$  minutos.

A composição final do catalisador rejuvenescido B foi determinada. As pelotas de catalisador rejuvenescido B compreendiam 21,9% em peso de  $\text{Ag}$ , com base no peso total do catalisador rejuvenescido B e  $674 \text{ ppm}$  de  $\text{Cs}$  extraído/g de catalisador rejuvenescido. O teor de prata e o de césio extraído das pelotas de catalisador rejuvenescido B foram determinados conforme descrição acima. As pelotas de catalisador rejuvenescido B também compreendiam os seguintes, calculados com base na impregnação de volume de poro do catalisador gasto B:  $2,0 \text{ } \mu\text{mols}$  de  $\text{Re/g}$  de catalisador rejuvenescido B;  $0,60 \text{ } \mu\text{mol}$  de  $\text{W/g}$  de catalisador rejuvenescido B; e 15

$\mu\text{mols}$  de  $\text{LiOH}$  extraído/g de catalisador B rejuvenescido.

Os resultados são dados na Tabela a seguir, juntamente com a composição de Catalisador Comparativo Aditivado do Exemplo 3:

	% p de Ag	Re, $\mu\text{mol/g}$	W, $\mu\text{mol/g}$	Li, $\mu\text{mol/g}$	Ca, ppm
Catalisador Comparativo Aditivado	23,0	2,0	0,6	15	650
Catalisador Rejuvenescido A	23,5	2,0	0,6	15	639
Catalisador Rejuvenescido B	21,86	2,0	0,6	15	674

5                    Como visto do acima, o teor de prata e césio dos Catalisadores A e B aumentou substancialmente em consequência do processo de rejuvenescimento. Referente à Tabela no Exemplo 4 para o catalisador de epoxidação gasto, o teor de prata do Catalisador Rejuvenescido A aumentou de 9% em peso,  
10 e o teor de prata do Catalisador Rejuvenescido B aumentou de 8,2% em peso. O césio extraído do Catalisador Rejuvenescido A aumentou de 567 ppm e o césio extraído do Catalisador Rejuvenescido B aumentou de 629 ppm, ambos com base na extração do Catalisador gasto A depois da lavagem. Com base no  
15 teor de césio dos respectivos catalisadores gastos antes da lavagem, o césio extraído do Catalisador Rejuvenescido A aumentou de 313 ppm e o césio extraído do Catalisador Rejuve-

nescido B aumentou de 280 ppm.

### Teste de Desempenho

#### Procedimento de Teste

Os vários catalisadores foram testados para deter-  
5 minar suas propriedades catalíticas, tais como, seletividade  
e atividade.

O seguinte procedimento de teste foi usado nos se-  
guintes Exemplos. O catalisador foi triturado para um tama-  
nho de malha de 14 a 20. Três a cinco gramas do catalisador  
10 triturado foram carregados em um tubo em forma de U de aço  
inoxidável de 0,635 cm (1/4 polegada). O tubo foi imerso em  
um banho de metal em fusão (aquecimento médio) e as extremi-  
dades foram conectadas a um sistema de fluxo de gás. O peso  
do catalisador usado e a vazão de gás de entrada foram ajus-  
15 tados para dar a velocidade espacial horária de gás especi-  
ficada em litro normal/litro/hora (Nl/l/h), como calculada  
para o catalisador não triturado. Na medida em que a densi-  
dade de acondicionamento do catalisador e a carga de prata  
se alteraram, a quantidade de catalisador carregado no rea-  
20 tor de teste mudou.

#### Exemplo 6

O catalisador comparativo gasto (controle) foi  
testado quanto a sua capacidade de produzir óxido de etileno  
de uma alimentação contendo etileno e oxigênio.

25 A velocidade espacial horária de gás era de 3.300  
Nl/l/h. A carga de catalisador era de 4,90 gramas. A vazão  
de gás era 16,9 Nl/l/h. A pressão de gás de entrada era  
1.550 kPa. Os resultados estão dados no sumário da Tabela do

Exemplo 11.

Exemplo 7

Teste do Catalisador Gasto A

Neste Exemplo, a mistura de gás de teste passada  
5 através do leito catalítico consistia em 30% em volume de  
etileno, 8% em volume de oxigênio, 5% em volume de dióxido  
de carbono, 57% em volume de nitrogênio e 2,5 partes por mi-  
lhão em volume (ppmv) de cloreto de etila. A temperatura foi  
mantida constante em 245°C por 4 horas e então ajustada para  
10 o catalisador para estabilizar e obter 3,09% em volume de  
produção de óxido de etileno (EO), com base no volume total  
do gás de teste. A carga de catalisador era de 3,93 gramas.  
A vazão de gás era de 16,9 Nl/l/l. A pressão de gás de en-  
trada era de 1.550 kPa. Os resultados são dados no sumário  
15 da Tabela do Exemplo 11.

Exemplo 8

Teste do Catalisador Gasto B

Antes de iniciar, o catalisador foi pré-tratado  
por 3 horas com nitrogênio a 260°C. Então a mistura de gás  
20 de teste foi introduzida. A mistura de gás de teste passada  
através do leito catalítico consistia em 30% em volume de  
etileno, 8% em volume de oxigênio, 5% em volume de dióxido  
de carbono, 57% em volume de nitrogênio e 2,5 a 7,0 partes  
por milhão em volume (ppmv) de cloreto de etila. A tempera-  
25 tura foi mantida constante a 260°C, por 4 horas, e então a-  
justada para o catalisador se estabilizar e obter uma produ-  
ção de EO de 3,09% em volume. A concentração de cloreto de  
etila variou para obtenção do máximo de seletividade. A car-

ga de catalisador era de 4,20 g. A vazão de gás era de 16,9 Nl/l/h. A pressão de gás de entrada era de 1.550 kPa. Os resultados são dados no sumário da Tabela do Exemplo 11.

#### Exemplo 9

##### 5 Teste de Catalisador Comparativo Aditivado

A mistura de gás de teste que foi passada através do leito catalítico consistiu em 30% em volume de etileno, 8% em volume de oxigênio, 5% em volume de dióxido de carbono, 57% em volume de nitrogênio e 2,5 a 7 partes por milhão em volume (ppmv) de cloreto de etila. A temperatura foi mantida constante a 245°C por 1 hora, 255°C por 1 hora, e 255°C por 1 hora, e então ajustada para o catalisador estabilizar e obter 3,09% em volume de produção de EO. A concentração de cloreto de etila foi variada para obter o máximo de seletividade. A carga de catalisador era de 4,90 gramas. A vazão de gás era de 16,9 Nl/l/h. A pressão de gás de entrada era de 1.550 kPa. Os resultados são dados no sumário da Tabela do Exemplo 11.

#### Exemplo 10

##### 20 Teste de Catalisador Rejuvenescido A

Antes de iniciar, o catalisador rejuvenescido A foi pré-tratado por 3 horas com uma mistura de gás de 11,4% de oxigênio, 7% de dióxido de carbono e 81,6% de nitrogênio a 280°C. O reator foi então resfriado para 240°C e a mistura de gás de teste foi introduzida. A mistura de gás de teste passou através do leito catalítico que consistiu em 30% em volume de etileno, 8% em volume de oxigênio, 5% em volume de dióxido de carbono, 57% em volume de nitrogênio, e 2,5 a 7,0

partes por milhão em volume (ppmv) de cloreto de etila. A temperatura foi ajustada para o catalisador se estabilizar e obter 3,09% em volume de produção de EO. Concentração de cloreto de etila foi variada para obter seletividade máxima.

5 A carga de catalisador foi de 4,48 g. A vazão de gás foi de 16,9 Nl/l/h. A pressão de gás de entrada foi de 1.550 kPa. Os resultados são dados no sumário de Tabela do Exemplo 11.

### Exemplo 11

#### Teste do Catalisador Rejuvenescido B

10 Antes de iniciar, o catalisador foi pré-tratado por 3 horas com uma mistura de gás de 11,4% de oxigênio, 7% de dióxido de carbono e 81,6% de nitrogênio a 280°C. O reator foi então resfriado para 240°C e a mistura de gás de teste foi introduzida. A mistura de gás de teste passada a-  
15 través do leito catalítico consistia em 30% em volume de etileno, 8% em volume de oxigênio, 5% em volume de dióxido de carbono, 57% em volume de nitrogênio e 2,5 a 7,0 partes por milhão em volume (ppmv) de cloreto de etila. A temperatura foi ajustada para o catalisador se estabilizar e obter 3,09%  
20 em volume de produção de EO. A concentração de cloreto de etila foi variada para obtenção de seletividade máxima. A carga de catalisador era de 4,80 g. A vazão de gás era de 16,9 Nl/l/h. A pressão do gás de entrada era de 1.550 kPa.

Os resultados para os Exemplos 6 - 11 são dados na  
25 seguinte Tabela:

	% Sel.	Ativ. °C
Catalisador Comparativo Gasto	71,9	298
Catalisador Gasto A	75,0	254

Catalisador Gasto B	77,0	291
Catalisador Comparativo Aditivado	48,2	290*
Catalisador Rejuvenescido A	87,9	255
Catalisador Rejuvenescido B	87,9	261

\*Concentração de EO de 1,91% foi obtido antes do descontrole do catalisador.

Os resultados acima indicam que a deposição de uma combinação de componentes que compreende rênio, tungstênio, lítio, e céσιο sobre um catalisador comparativo gasto não foi eficaz para rejuvenescer o catalisador comparativo. Contudo, depósito de prata adicional juntamente com rênio, tungstênio, lítio, e céσιο foi bastante eficaz no rejuvenescimento de ambos o catalisador A e o catalisador B.

10

#### Exemplo 12

Foi realizado um experimento para avaliar o impacto do processo de rejuvenescimento sobre a atividade de um catalisador gasto extensivamente envelhecido compreendendo  $\alpha$ -alumina dopada com prata, lítio e céσιο. O catalisador gasto tinha uma produção cumulativa de óxido de alquileno de 0,16 kT/m<sup>3</sup> de catalisador ou mais. Um compósito de quatro seções de tubo de topo médio compreendendo de 190 a 195 g de material foi combinado e rolado em tambor por 25 minutos para misturar totalmente os cortes. Quatrocentos e cinquenta gramas do compósito foram lavados em uma vazão de 0,8 L/min

20

de 95°C de água por 5 horas para remover os componentes solúveis em água. O compósito lavado foi então secado a 120°C por 2 horas.

As amostras do compósito seco forma impregnadas com 4,0% em peso, 8,0% em peso, ou 12% em peso de prata, com base no peso do compósito lavado. As amostras foram impregnadas usando a solução de estoque de prata do Exemplo 2 e o procedimento descrito no Exemplo 4. Cada uma das soluções impregnadoras também compreendiam césio em quantidades variáveis e lítio em uma quantidade de 40  $\mu\text{mols/g}$ , ambas com base no peso do catalisador rejuvenescido, calculado com base na impregnação de volume de poro do catalisador de epoxidação gasto. Os níveis de césio variáveis estão indicados na Tabela abaixo.

Os catalisadores de epoxidação rejuvenescidos e o catalisador de epoxidação gasto (como recebido do cliente) foram submetidos a um procedimento de teste. A mistura de gás de teste consistiu em 30% em volume de etileno, 8% em volume de oxigênio, 5% em volume de dióxido de carbono, 57% em volume de nitrogênio, e 2,5 partes por milhão em volume (ppmv) de cloreto de etila. A velocidade espacial horária de gás (GHSV) era de  $3.300 \text{ h}^{-1}$ . A taxa de trabalho era de 200  $\text{kg/m}^3/\text{h}$  (12,5 lb/pé cúbico/h). A unidade " $\text{kg/m}^3/\text{h}$ " refere-se a quilogramas de óxido de etileno produzidos por metro cúbico de catalisador de epoxidação por hora, conforme calculada para catalisador não triturado. A pressão foi mantida sob 1.449 kPa manométricos (210 psig). A vazão de gás total foi de 281  $\text{cm}^3/\text{min}$ . A temperatura foi ajustada para o catalisa-

dor se estabilizar e obter 3,1% em volume de produção de EO.

Os resultados são dados na Tabela a seguir:

	Seletividade (%)	Temperatura (°C)
Catalisador Fresco	80,8	223
Catalisador Gasto	75,7	261
8% de prata adicionada:		
C: 420 ppmp de Cs	79,0	>230
D: 470 ppmp de Cs	79,0	230
E: 520 ppmp de Cs	79,5	>240
F: 570 ppmp de Cs	78,0	>240
G: 320 ppmp de Cs	78,3	229
H: 370 ppmp de Cs	78,9	229
12% em peso de prata adicionada:		
I: 370 ppmp de Cs	80,6	224
J: 420 ppmp de Cs	80,6	227
K: 470 ppmp de Cs	80,6	230
L: 520 ppmp de Cs	80,0	234
4% em peso de prata adicionada:		
M: 370 ppmp de Cs	79,7	230
N: 420 ppmp de Cs	79,7	231
O: 470 ppmp de Cs	79,9	231
P: 520 ppmp de Cs	78,6	237

A seletividade e temperatura mostradas para o "catalisador fresco" são médias para a produção de catalisador fresco. Os catalisadores de epoxidação rejuvenescidos com-

preendendo 12% em peso de prata adicional e contendo 370 ppmp a 520 ppmp de Cs rejuvenecedor tiveram um desempenho tão bom quanto o do catalisador fresco.

### Exemplo 13

5 Catalisador rejuvenescido compreendendo 12% em peso de Ag adicional e 370 ppmp de Cs rejuvenecedor (Catalisador "I" no Exemplo 12) foi submetido a um teste em microrreator de alta severidade (HSM) para além de 1.602 Mkg/m<sup>3</sup> (Mlbs/pé cúbico) de produção cumulativa de catalisador. A  
10 mistura de gás de teste passada através do reator consistia em 30% em volume de etileno, 8% em volume de oxigênio, 5% em volume de dióxido de carbono, 57% em volume de nitrogênio, e 5,6 partes por milhão em volume (ppmv) de cloreto de etila. A velocidade espacial de horária de gás (GHSV) era de  
15 25.000h<sup>-1</sup>. A conversão de oxigênio era de 25%, que é equivalente à produção de óxido de etileno de aproximadamente 800 kg/m<sup>3</sup>/h (50 lb/pé cúbico/h), como base na densidade da carga das pelotas de catalisador totais em um tubo de reator comercial. A pressão foi mantida em 1.449 kPa manométricos  
20 (210 psig).

A Figura 1 é um gráfico de produção de óxido de etileno cumulativa (Mkg/m<sup>3</sup> (Mlb/pé cúbico) de catalisador) versus seletividade (%) para quatro corridas do catalisador fresco e para o catalisador de alta atividade rejuvenescido.  
25 A Figura 2 é um gráfico da produção de óxido de etileno cumulativa (Mkg/m<sup>3</sup> (Mlb/pé cúbico) de catalisador) versus temperatura do catalisador (°C) para quatro corridas "idênticas" do catalisador fresco, para proporcionar uma indicação

da variabilidade estatística inerente do procedimento de teste, e para o catalisador de alta atividade rejuvenescido.

Com respeito a ambas as taxas de declínio de seletividade e declínio de atividade, o catalisador de alta atividade rejuvenescido teve o mesmo desempenho que o catalisador fresco de alta atividade dentro da dispersão experimental dos dados.

Aqueles com conhecimento ordinário da técnica reconhecerão que muitas modificações podem ser feitas nas modalidades descritas aqui. As modalidades descritas aqui têm apenas o objetivo de serem ilustrativas e não devem ser consideradas como limitativas da invenção, que será definida nas reivindicações.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um catalisador de epoxidação rejuvenescido, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

5                   proporcionar uma quantidade de catalisador gasto que tem uma produção de óxido de alquileno cumulativa de 0,16 kT/m<sup>3</sup> do catalisador de epoxidação gasto ou mais; e,

                  depositar prata adicional sobre o catalisador de epoxidação gasto em uma quantidade de 0,2% em peso ou mais,  
10 com base no peso do catalisador de epoxidação gasto

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda depositar prata adicional em uma quantidade de 0,5% em peso ou mais, em particular 1% em peso ou mais, 5% em peso ou mais, 10% ou  
15 mais, ou 12% em peso ou mais, com base no peso do catalisador de epoxidação gasto.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a prata adicional é prata catiônica adicional e o processo compreende ainda reduzir a  
20 prata catiônica adicional.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda depositar uma quantidade de rênio rejuvenescedor sobre o catalisador de epoxidação gasto.

25                   5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, 3 ou 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda depositar sobre o catalisador de epoxidação gasto uma quantidade de um ou mais componentes co-promotores rejuvenescedores, que com-

preendem um elemento selecionado do grupo que consiste em tungstênio, cromo, molibdênio, enxofre, fósforo, boro, e misturas destes.

6. Processo, de acordo com as reivindicações 1, 4  
5 ou 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda depositar sobre o catalisador de epoxidação gasto uma quantidade de um ou mais de outros elementos rejuvenescedores selecionados do grupo que consiste em nitrogênio, flúor, metais alcalinos, metais alcalino terrosos, titânio, háfnio, zircônio,  
10 nio, vanádio, tálio, tório, tântalo, nióbio, gálio, germânio, e misturas destes.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o outro elemento rejuvenescedor compreende um ou mais metais alcalinos rejuvenescedores selecionados de lítio, potássio, céσιο, e misturas destes.  
15

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende depositar o céσιο rejuvenescedor em uma quantidade de 0,1 a 50 mmols/kg do catalisador de epoxidação rejuvenescido.

20 9. Processo, de acordo com as reivindicações 1, 7 ou 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda lavar o catalisador de epoxidação gasto antes de depositar a prata adicional sobre o catalisador de epoxidação gasto.

25 10. Processo, de acordo com as reivindicações 4, 8 ou 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende depositar o rênio rejuvenescedor em uma quantidade de 0,1 a 20 mmols/kg do catalisador de epoxidação rejuvenescido.

11. Processo, de acordo com as reivindicações 5, 9 ou 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende depositar o co-promotor em uma quantidade de 0,1 a 20 mmols/kg do catalisador de epoxidação rejuvenescido.

5 12. Processo, de acordo com as reivindicações 7, 10 ou 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende depositar lítio rejuvenescedor em uma quantidade de 1 a 100 mmols/kg do catalisador de epoxidação rejuvenescido.

10 13. Processo, de acordo com as reivindicações 1, 11 ou 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de epoxidação gasto tem uma produção de óxido de alquileno cumulativa de 0,2 kT/m<sup>3</sup> do catalisador de epoxidação gasto ou mais, em particular 0,3 kT/m<sup>3</sup> ou mais, 0,45 kT/m<sup>3</sup> ou mais, 0,7 kT/m<sup>3</sup> ou mais, ou 1 kT/m<sup>3</sup> ou mais.

15 14. Processo para a epoxidação de uma ou mais olefinas, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende reagir uma alimentação que compreende uma ou mais olefinas em presença de um catalisador de epoxidação rejuvenescido preparado conforme qualquer uma das reivindicações 1-12 ou 13.

20 15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a uma ou mais olefinas compreendem etileno.

25 16. Processo, de acordo com a reivindicação 14 ou 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda reagir o óxido de olefina com água, um álcool, dióxido de carbono, ou uma amina para formar 1,2-diol, 1,2-diol éter, 1,2-carbonato ou alcanol amina.

17. Processo para a epoxidação de uma ou mais olefinas em presença de um catalisador de epoxidação rejuvenescido, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

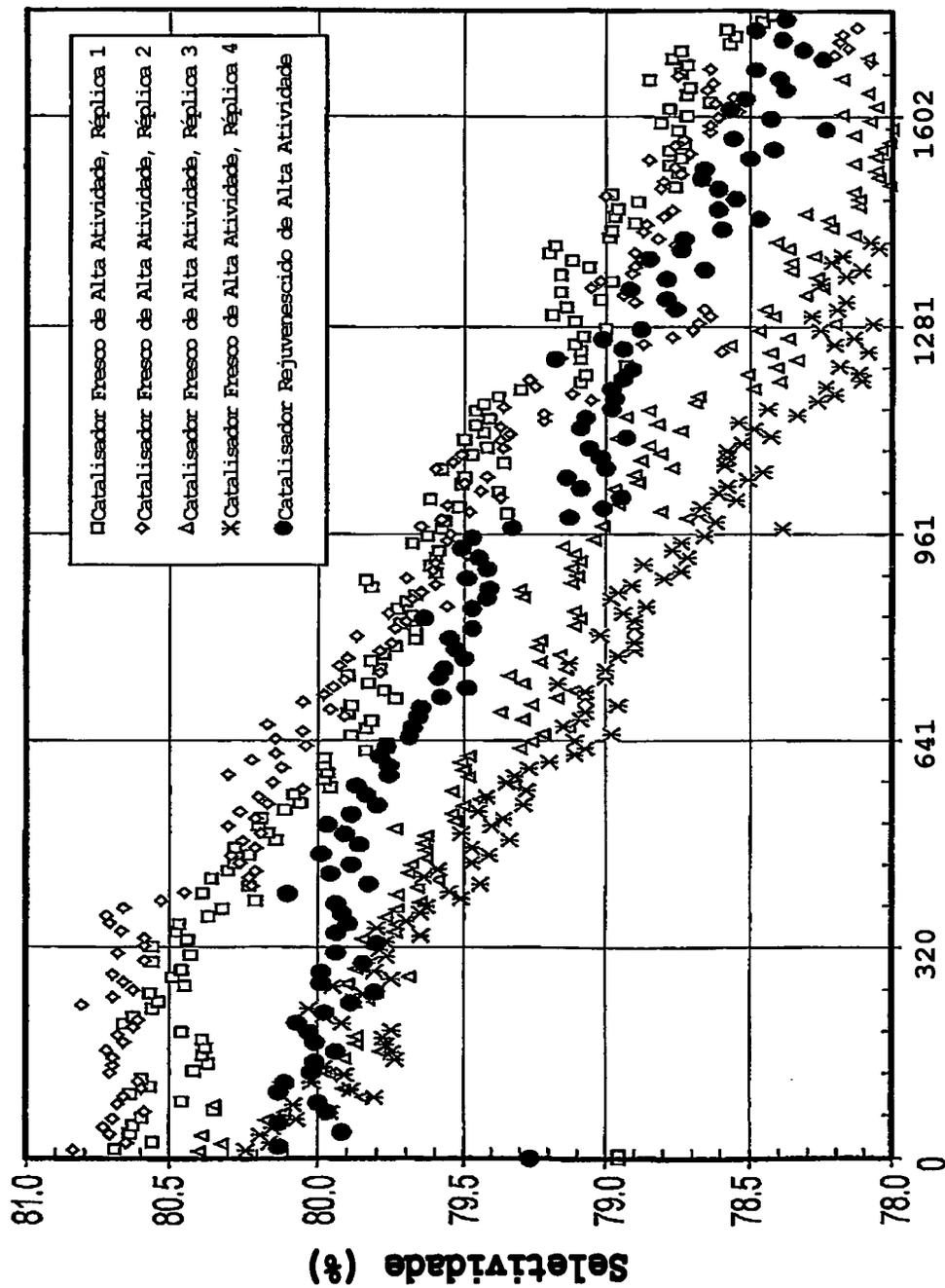
5 proporcionar uma quantidade de catalisador de epoxidação gasto que tem uma produção de óxido de alquileno cumulativa de 0,16 kT/m<sup>3</sup> do catalisador de epoxidação gasto ou mais;

10 depositar prata adicional sobre o catalisador de epoxidação gasto em uma quantidade de 0,2% em peso ou mais, com base no peso do catalisador de epoxidação gasto; e

reagir a alimentação que compreende a uma ou mais olefinas e oxigênio em presença do catalisador de epoxidação rejuvenescido obtido pelo processo conforme definido nas reivindicações 1-12 ou 13 para produzir óxido de olefina.

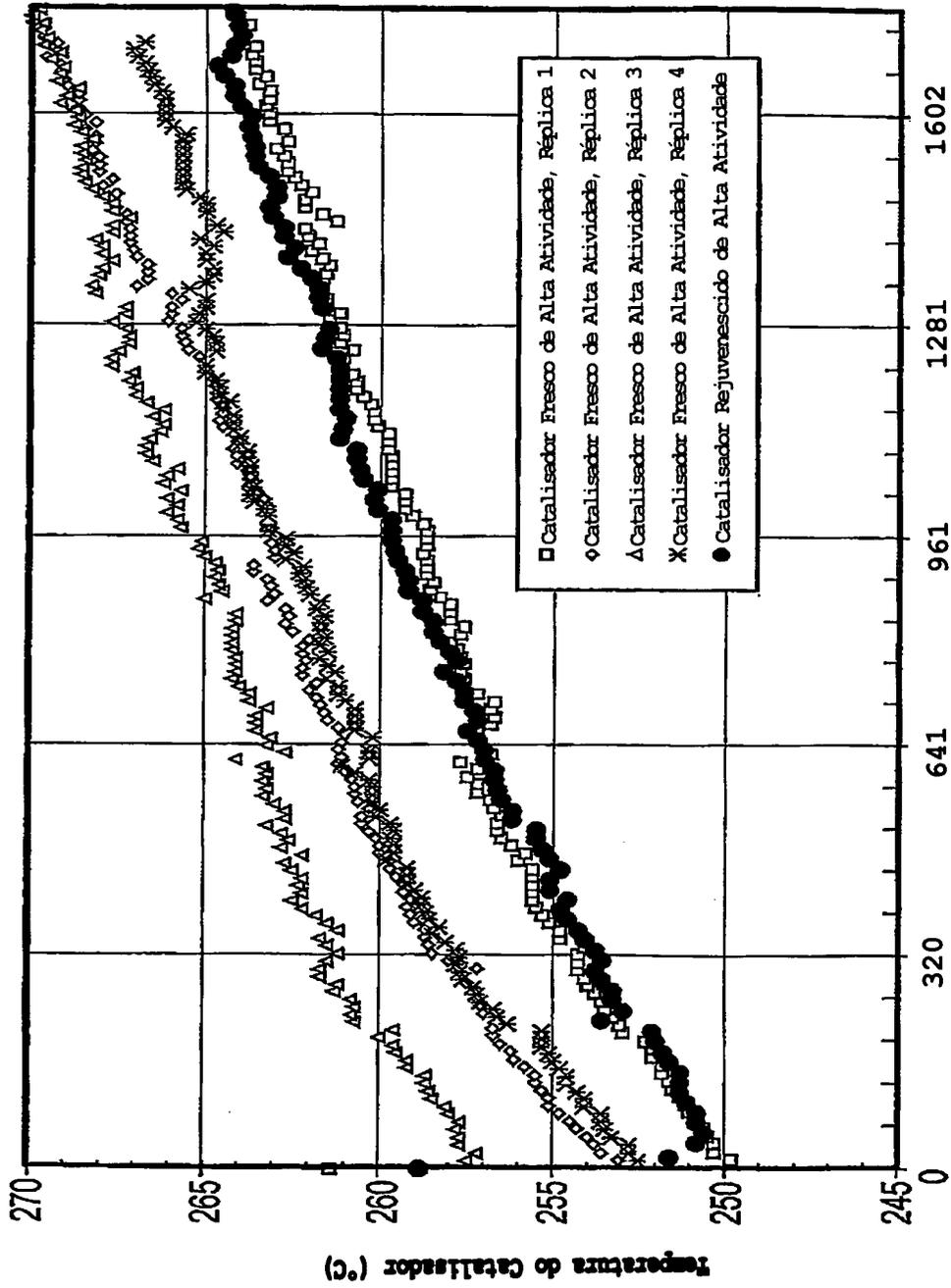
15 18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a uma ou mais olefinas compreende etileno.

20 19. Processo para a produção de um 1,2-diol, 1,2-diol éter, ou uma alcanolamina, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende converter um óxido de olefina em 1,2-diol, em 1,2-diol éter, ou em alcanolamina, em que o óxido de olefina foi obtido por um processo para a epoxidação de uma ou mais olefinas em presença de um catalisador de epoxidação rejuvenescido conforme definido na reivindicação 14 ou 15.



Produção de EO Cumulativa (Mkg/m<sup>2</sup>)

FIG. 1



Produção de EO Cumulativa (Mkg/m<sup>3</sup>)

FIG. 2

RESUMO

"PROCESSO PARA PREPARAR UM CATALISADOR DE EPOXIDAÇÃO REJUVENESCIDO"

5            Processo para preparar um catalisador de epoxida-  
ção rejuvenescido para a epoxidação de uma ou mais olefinas  
usando o catalisador de epoxidação rejuvenescido para produ-  
zir óxido de olefina, e para a produção de um 1,2-diol, um  
1,2-diol éter, ou uma alcanolamina, em que o processo com-  
preende: proporcionar uma quantidade de catalisador de epo-  
10   xidação gasto que tem uma produção de óxido de alquileno cu-  
mulativa de 0,16 kT/m<sup>3</sup> do catalisador de oxidação gasto ou  
mais; e depositar prata adicional sobre o catalisador de e-  
poxidação gasto em uma quantidade de 0,2% em peso ou mais,  
com base no peso do catalisador de epoxidação gasto.