



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

(21) **PI0620253-5 A2**

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



(51) *Int.Cl.:*

B01J 23/68
B01J 23/96
B01J 38/48
C22B 7/00
C07D 301/10
C07C 29/10
C07C 41/02
C07C 213/04

(54) **Título:** MÉTODO PARA A REUTILIZAÇÃO DE RÊNIO A PARTIR DE UM CATALISADOR DE EPOXIDAÇÃO GASTO DOADOR

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

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

(72) **Inventor(es):** Marek Matusz, Richard Anthony Fragnito

(74) **Procurador(es):** Nellie Anne Daniel-Shores

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006062398 de 20/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/076392 de 05/07/2007

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA A REUTILIZAÇÃO DE RÊNIO A PARTIR DE UM CATALISADOR DE EPOXIDAÇÃO GASTO DOADOR. Um método para reutilizar o rênio a partir de um catalisador de epoxidação gasto doador, o método compreendendo: proporcionar um doador compreendendo um catalisador de epoxidação gasto compreendendo rênio, o doador tendo uma produção cumulativa de óxido de alquileno de 0,16 kT/m³ do catalisador de epoxidação gasto ou mais; contatar o doador com um líquido aquoso para produzir doador reduzido de rênio e extrato aquoso compreendendo rênio extraído; separar o extrato aquoso e o doador reduzido de rênio; e, usar o rênio extraído como uma fonte de rênio em um processo subsequente.



“MÉTODO PARA A REUTILIZAÇÃO DE RÊNIO A PARTIR DE UM CATALISADOR DE EPOXIDAÇÃO GASTO DOADOR”

Campo da Invenção

O presente pedido refere-se a um método de reutilizar rênio a partir de um catalisador de epoxidação gasto doador.

Antecedentes da Invenção

O rênio é um metal precioso que é extremamente caro. O rênio tem uma ampla variedade de usos. Um uso para o rênio é como um promotor sobre um catalisador de epoxidação.

A Patente U.S. Nº 5.739.075 (a patente '075) descreve um processo para a preparação de catalisadores contendo prata, adequados para a preparação de óxido de etileno. O processo deposita diversos materiais, incluindo a prata e uma quantidade promotora de rênio, sobre um suporte refratário poroso. A patente '075 também descreve compostos de rênio que podem ser solubilizados para a deposição sobre um suporte. Ver a col. 13, ll. 1-32.

Infelizmente, os catalisadores de epoxidação estão sujeitos a um declínio do desempenho, o que representa em si por uma perda na atividade do catalisador de epoxidação e uma perda na 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 tal que a taxa de produção do óxido de olefina seja mantida. A operação de reatores comerciais está normalmente limitada com relação à temperatura de reação. Quando o limite de temperatura aplicável tiver sido atingido, a taxa de produção do

óxido de olefina é reduzida ou a produção do óxido de olefina é interrompida para trocar a carga existente de catalisador de epoxidação por uma carga nova. Uma carga nova de catalisador compreendendo rênio é muito cara.

5 Alguns esforços têm sido feitos para regenerar os catalisadores de epoxidação. Por exemplo, a Patente U.S. Nº 4.529.714 descreve um processo para regenerar catalisadores veículos contendo prata, usados na preparação de óxido de etileno, o qual compreende tratar um catalisador desativado
10 com uma solução compreendendo um componente de potássio, rubídio, ou césio e um agente redutor.

Existe uma necessidade por métodos que reduzam o custo de utilizar o rênio como um componente promotor sobre catalisadores de epoxidação.

15 Resumo da Invenção

A presente invenção proporciona um método para reutilizar o rênio a partir de um doador compreendendo o catalisador de epoxidação gasto.

20 A presente invenção também proporciona um método para preparar um catalisador de epoxidação compreendendo rênio recuperado de um doador compreendendo o catalisador de epoxidação gasto.

25 A presente invenção proporciona um método para reutilizar o rênio a partir de um catalisador de epoxidação gasto doador, o método compreendendo: proporcionar um doador compreendendo o catalisador de epoxidação gasto compreendendo o rênio, o doador tendo uma produção cumulativa de óxido de alquilenos de 0,16 quilotonelada ("kT")/m³ do catalisador

de epoxidação gasto ou mais; contatar o doador com um líquido aquoso para produzir doador reduzido de rênio e extrato aquoso compreendendo rênio extraído; separar o extrato aquoso e o doador reduzido de rênio; e, utilizar o rênio extraído como uma fonte de rênio em um processo subsequente.

A presente invenção também proporciona um processo para a epoxidação de uma ou mais olefinas, compreendendo reagir uma alimentação compreendendo uma ou mais olefinas, na presença de um catalisador de epoxidação preparado de acordo com a presente invenção.

A presente invenção também proporciona um processo para a produção de um 1,2-diol, um éter de 1,2-diol, um 1,2-carbonato, ou uma alcanol amina, o processo compreendendo converter um óxido de olefina no 1,2-diol, no éter de 1,2-diol, no 1,2-carbonato, ou na alcanol amina, onde o óxido de olefina tenha sido obtido por um processo para a epoxidação de uma ou mais olefinas, na presença de um catalisador de epoxidação preparado de acordo com a presente invenção.

Descrição Detalhada da Invenção

O presente pedido proporciona um processo para reduzir o custo de utilizar o rênio como um componente promotor sobre catalisadores de epoxidação.

Em uma modalidade, o processo recupera e reutiliza vantajosamente o rênio a partir de um catalisador de epoxidação gasto doador.

Em uma modalidade, a mistura de deposição compreendendo um extrato aquoso a partir do processo de recuperação do rênio é usada para depositar o rênio extraído sobre

um receptor. Nesta modalidade, o receptor pode ser material veículo novo ou catalisador de epoxidação gasto.

Em uma modalidade, o rênio extraído é separado do extrato aquoso produzido durante o método de recuperação do rênio. O rênio separado, referido como "rênio recuperado", pode ser usado para uma variedade de propósitos. Em uma modalidade, o rênio recuperado é um produto independente. Em uma modalidade, o rênio recuperado é usado para produzir uma mistura de deposição para depositar o rênio recuperado sobre um receptor. Em uma modalidade, o receptor pode ser material veículo novo ou catalisador de epoxidação gasto.

O processo tem a vantagem que ele pode reduzir a necessidade de descarte de um líquido aquoso usado para lavar o catalisador de epoxidação gasto, desse modo reduzindo os custos de descarte e ambientais.

O processo também tem a vantagem de reduzir o custo de obter rênio novo ou catalisador novo compreendendo rênio.

O Catalisador de Epoxidação Gasto

O método de recuperação do rênio do presente pedido pode ser usado para recuperar o rênio de uma variedade de catalisadores de epoxidação gastos compreendendo rênio. Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação gasto compreende um material veículo compreendendo uma quantidade de base de um ou mais metais do Grupo 11. Em uma modalidade vantajosa, o metal do Grupo 11 é a prata. Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação gasto compreende um ou mais de rênio, co-promotores de rênio, e/ou um ou mais elementos adicionais,

conforme descritos abaixo.

A palavra "dopantes" é algumas vezes usada coletivamente neste documento para referir-se ao rênio, a um ou mais metais do Grupo 11, a um ou mais co-promotores de rênio, e a quaisquer elementos adicionais que sejam depositados sobre um material veículo receptor ou sobre um catalisador de epoxidação gasto receptor.

Tipicamente, o catalisador de epoxidação é sólido sob as condições da reação de epoxidação. Após uma reação de epoxidação ter sido efetuada por um período prolongado de tempo, o catalisador de epoxidação torna-se gasto. Conforme usado neste documento, um catalisador de epoxidação "gasto" refere-se a um catalisador de epoxidação tendo uma produção cumulativa de óxido de alquileno de 0,16 quilotonelada ("kT")/m³ do catalisador de epoxidação gasto ou mais.

A atividade e/ou a seletividade de um catalisador de epoxidação geralmente diminui com um aumento na produção cumulativa de óxido de alquileno. Em uma modalidade, a produção cumulativa de óxido de alquileno é 0,2 kT/m³ do catalisador de epoxidação gasto ou mais. Em uma modalidade, a produção cumulativa de óxido de alquileno é 0,3 kT/m³ do catalisador de epoxidação gasto ou mais. Em uma modalidade, a produção cumulativa de óxido de alquileno é 0,45 kT/m³ do catalisador de epoxidação gasto ou mais. Em uma modalidade, a produção cumulativa de óxido de alquileno é 0,7 kT/m³ do catalisador de epoxidação gasto ou mais. Em uma modalidade, a produção cumulativa de óxido de alquileno é 1 kT/m³ do catalisador de epoxidação gasto ou mais.

Em algumas modalidades, um catalisador de epoxidação gasto é um catalisador que, quando novo, exibe uma atividade inicial e uma seletividade inicial, sob condições iniciais, e o catalisador de epoxidação gasto exibe um ou mais declínios no desempenho selecionados a partir do grupo que consiste em (a) uma redução de 2% ou mais na seletividade comparada à seletividade inicial sob as condições iniciais, e (b) uma redução de 10°C ou mais na atividade comparada à atividade inicial sob as condições iniciais. Neste contexto, o uso prolongado não é a única razão pela qual o catalisador pode tornar-se "gasto". Por exemplo, um catalisador de epoxidação "gasto" pode ter sido envenenado ou de outro modo desativado. Em uma modalidade vantajosa, o catalisador de epoxidação "gasto" tem atividade e/ou seletividade reduzidas por causa de uma produção cumulativa de óxido de alquileno relativamente grande.

Nas modalidades particulares, o catalisador de epoxidação gasto exibe uma redução de 5% ou maior na seletividade, comparada à seletividade inicial sob as condições iniciais. Em uma outra modalidade, o catalisador de epoxidação gasto exibe uma redução de 8% ou maior na seletividade, comparada à seletividade inicial sob as condições iniciais. Em uma outra modalidade, o catalisador de epoxidação gasto exibe uma redução de 10% ou maior na seletividade, comparada à seletividade inicial sob as condições iniciais.

Assim que um catalisador de epoxidação torna-se gasto, o catalisador de epoxidação gasto pode ser submetido ao método de recuperação do rênio do presente pedido.

-O Método de Recuperação do Rênio

No presente pedido, a palavra "extrato", ou um derivado dela, é algumas vezes usada com referência ao método de recuperação do rênio. A palavra "extrato", ou o seu derivado, é usada por conveniência somente. A não ser que expressamente estabelecido, o uso da palavra "extrato" ou de seu derivado não deve ser interpretado como limitando o método pelo qual o rênio é recuperado.

O método de recuperação do rênio compreende proporcionar um catalisador de epoxidação gasto doador compreendendo uma quantidade de rênio, contatar o catalisador de epoxidação gasto doador com uma quantidade de líquido aquoso, em uma temperatura suficientemente alta e por um período de tempo suficiente para produzir um doador reduzido de rênio e um extrato aquoso compreendendo rênio extraído. O procedimento pode ser repetido, por exemplo, uma ou mais vezes adicionais.

Em uma modalidade, uma combinação de um ou mais extratos aquosos a partir do processo de recuperação do rênio compreende uma maior parte da quantidade de rênio inicialmente presente sobre o doador. Em uma modalidade, uma combinação de um ou mais extratos aquosos a partir do processo de recuperação do rênio compreende 75% em peso ou mais da quantidade de rênio inicialmente presente sobre o doador.

Em uma modalidade, uma combinação de um ou mais extratos aquosos a partir do processo de recuperação do rênio compreende 85% em peso ou mais da quantidade de rênio inicialmente presente sobre o doador.

O contato do doador com o líquido aquoso geralmente ocorre em uma temperatura elevada. A temperatura elevada geralmente é suficiente para facilitar a recuperação do rênio a partir do catalisador doador. Em uma modalidade, o líquido aquoso é simplesmente a água. Em uma modalidade, a temperatura elevada é 50 °C ou mais. Em uma modalidade, a temperatura elevada é 100 °C ou menos. A mistura é aquecida por um período de tempo efetivo para recuperar pelo menos uma parte do rênio a partir do doador e para produzir um extrato aquoso compreendendo rênio extraído.

A mistura aquecida é deixada esfriar. As temperaturas de esfriamento adequadas são suficientemente baixas para separar com segurança o extrato aquoso do doador reduzido de rênio. Em uma modalidade, a temperatura de esfriamento é 60 °C ou menos. Em uma modalidade, a temperatura de esfriamento é 55 °C ou menos. Em uma modalidade, a temperatura de esfriamento é 50 °C ou menos.

Assim que a mistura aquecida tiver esfriado suficientemente, o extrato aquoso é recuperado. Em uma modalidade, o extrato aquoso é simplesmente decantado do doador reduzido de rênio. Dependendo do volume de água e da % de recuperação desejada, o procedimento pode ser repetido.

Em uma modalidade, o peso do líquido aquoso usado para recuperar o rênio é substancialmente o mesmo que o peso do doador a partir do qual o rênio é recuperado. Nesta modalidade, pode ser desejável efetuar extrações múltiplas. Esta modalidade requer mais tempo e trabalho para efetuar a extração a 1:1 p/p. A modalidade tem a vantagem, entretanto,

que três extrações a 1:1 p/p tipicamente podem recuperar a maior parte do, se não substancialmente todo o, rênio inicialmente presente sobre o doador em um extrato aquoso relativamente concentrado.

5 Em uma modalidade, um excesso do líquido aquoso é usado. As quantidades adequadas podem variar. Por exemplo, o excesso pode ser 2:1 p/p ou mais de líquido aquoso para catalisador de epoxidação gasto doador. Nesta modalidade, menos extrações recuperam quantidades relativas maiores de rênio, porém é produzido um extrato mais diluído. Esta modalidade, portanto, é uma modalidade menos preferida, visto que ela requer mais equipamento e trabalho para manusear mais diluente.

15 Os líquidos aquosos adequados incluem simplesmente a água. Os líquidos aquosos adequados também podem compreender aditivos. Os aditivos adequados incluem, por exemplo, os sais, os ácidos, as bases, os peróxidos, os diluentes orgânicos, e similares.

20 Os sais adequados para a inclusão em uma solução aquosa incluem, por exemplo, os sais de amônio e os sais de halogeneto de metais alcalinos.

25 Os sais de amônio adequados incluem, por exemplo, os nitratos de amônio, os acetatos de amônio, os carboxilatos de amônio, os oxalatos de amônio, os citratos de amônio, os fluoretos de amônio, e as suas combinações. Os sais adequados também incluem outros tipos de nitratos, por exemplo, os nitratos de metais alcalinos, tais como o nitrato de lítio. Os sais de halogeneto de metais alcalinos incluem, por

exemplo, o cloreto de sódio, o brometo de sódio, o iodeto de sódio, o cloreto de potássio, o brometo de potássio, o iodeto de potássio, o cloreto de lítio, o brometo de lítio, o iodeto de lítio, o cloreto de céσιο, o brometo de céσιο, o iodeto de céσιο, o cloreto de rubídio, o brometo de rubídio, o iodeto de rubídio, e as suas combinações.

Os diluentes orgânicos adequados para a inclusão no líquido aquoso 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.

Os ácidos adequados incluem, por exemplo, o ácido nítrico, o ácido carbônico, os halogenetos ácidos, o ácido sulfúrico, os ácidos carboxílicos, o ácido cítrico, o ácido láctico, o ácido oxálico, o ácido acético, e as suas combinações. Os exemplos de bases adequadas incluem, por exemplo, os hidróxidos de metais alcalinos, o hidróxido de amônio, os hidróxidos de alquil amônio, e as suas combinações. Os hidróxidos de metais alcalinos adequados incluem, por exemplo, o hidróxido de céσιο, o hidróxido de potássio, o hidróxido de lítio, o hidróxido de sódio, e as suas combinações.

Em uma modalidade, o líquido aquoso é uma solução de nitrato de amônio aquosa. Em uma modalidade vantajosa, o líquido aquoso é simplesmente a água. Onde o líquido aquoso for simplesmente a água, a água vantajosamente pode ser a água deionizada.

O método de recuperar o rênio a partir do catali-

sador de epoxidação gasto doador pode ser um processo em batelada. Em uma modalidade, o método é um processo de extração contínua. Em uma modalidade, o método é efetuado usando extração em contracorrente. Uma pessoa versada na técnica
5 reconhecerá muitas variações adequadas de tais procedimentos.

Em uma modalidade, o rênio extraído presente no extrato aquoso é usado como uma fonte de rênio em um processo subsequente. Em uma modalidade, o rênio extraído é separado do extrato aquoso para produzir rênio recuperado, e o
10 rênio recuperado é usado como uma fonte de rênio em um processo subsequente.

-Separação do Rênio Extraído para Produzir Rênio Recuperado

Para produzir o rênio recuperado, o rênio extraído
15 pode ser separado do extrato aquoso usando qualquer método de separação adequado. Em uma modalidade, o rênio extraído é separado do extrato aquoso por contato do extrato aquoso com um leito de resina de troca iônica. Em uma outra modalidade, a parte aquosa do extrato aquoso pode ser removida,
20 por exemplo, através de um processo selecionado a partir do grupo que consiste em sublimação, destilação, concentração, e suas combinações. Para propósitos de ilustração somente, os métodos precedentes são descritos em mais detalhe abaixo.

-Contato do Extrato Aquoso com um Leito de Resina de Troca Iônica

25

Em uma modalidade, o extrato aquoso é passado através de um leito de resina de troca iônica e o rênio recuperado é separado por lavagem do leito de resina com reagen-

te apropriado. Os reagentes adequados incluem, por exemplo, as soluções ácidas aquosas. Os exemplos de ácidos adequados para uso nas soluções ácidas aquosas incluem, por exemplo, o ácido nítrico, o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico, e as suas misturas.

Se o extrato aquoso for ácido, ou se o ácido for adicionado para tornar o extrato aquoso ácido, então o extrato aquoso pode ser convenientemente neutralizado para obter rênio recuperado na forma de sais solúveis de rênio. Os sais solúveis de rênio incluem, por exemplo, o perrenato de amônio, o perrenato de lítio, o perrenato de césio, e as suas combinações.

-Sublimação e/ou destilação do extrato aquoso

Em uma modalidade, a parte aquosa do extrato é removida por sublimação e/ou destilação do extrato aquoso, para produzir o óxido de rênio. Ver, p.ex., Kirk-Othmer, *Concise Encyclopedia of Chemical Technology* (4^a Ed. 1999) págs. 1759-1760, incorporado neste documento por referência. O óxido de rênio obtido em tal processo é muito puro e pode ser usado em uma variedade de aplicações.

Em uma modalidade, o óxido de rênio obtido por sublimação e/ou evaporação é solubilizado com água para formar o ácido perrênico. Em uma modalidade, o óxido de rênio obtido por sublimação e/ou evaporação é solubilizado com base para formar os sais solúveis de perrenato.

-Concentração ou Evaporação do Extrato Aquoso

Em uma modalidade, a parte aquosa do extrato aquoso é removida por concentração. Por exemplo, a parte aquosa

do extrato aquoso pode ser removida por evaporação para produzir uma concentração desejada de rênio, ácido perrênico, ou sais solúveis de perrenato. Em uma modalidade, o extrato aquoso concentrado ou evaporado é analisado quanto ao rênio e outros componentes.

-Usos para o Extrato Aquoso e/ou o Rênio Recuperado

O rênio que é recuperado usando o método de recuperação do rênio pode ser usado em uma variedade de aplicações. Isto é verdade se o rênio for rênio extraído no extrato aquoso ou rênio recuperado. Conforme visto acima, o rênio recuperado pode tomar uma variedade de formas. Os exemplos incluem o óxido de rênio e/ou uma solução compreendendo rênio, o ácido perrênico, ou os sais solúveis de perrenato.

Em uma modalidade, o rênio recuperado é usado como um produto independente. Como um produto independente, o rênio recuperado e/ou uma solução compreendendo o rênio recuperado pode, por exemplo, ser vendida para um fornecedor de rênio para uso em uma ampla variedade de aplicações.

Em uma modalidade, o rênio recuperado e/ou uma solução compreendendo o rênio recuperado pode ser usada para preparar superligas e/ou revestimentos protetores para superligas. As superligas e/ou os revestimentos protetores para superligas são usados na construção de componentes sujeitos a altas temperaturas durante o uso. Um exemplo de tais componentes são os diversos tipos de turbinas. Ver, p.ex., a Patente U.S. Nº 7.005.015, intitulada "High-

temperature-resistant component", incorporada neste documento por referência.

-Preparação do Catalisador de Epoxidação

Em uma modalidade, o extrato aquoso, em si, é a
5 mistura de deposição ou é usado para preparar uma mistura de
deposição para a deposição de rênio sobre um suporte. Em
uma modalidade, o suporte é o catalisador de epoxidação gas-
to. Em uma outra modalidade, o suporte é o material veículo
para o catalisador de epoxidação novo. Nesta modalidade, o
10 rênio extraído é depositado sobre o receptor, e não é neces-
sário separar o rênio extraído do extrato aquoso. Esta mo-
dalidade tem a vantagem que não é necessário o processo ou o
descarte do diluente do extrato aquoso, porque o diluente é
usado como uma parte integral da mistura de deposição.

15 Em uma modalidade, a mistura de deposição compre-
ende um líquido aquoso compreendendo o rênio recuperado.

Em uma modalidade, além do rênio extraído e/ou re-
cuperado, é vantajoso para a mistura de deposição também
compreender um ou mais metais do Grupo 11. Em uma modalida-
20 de vantajosa, o metal do Grupo 11 é a prata.

Em uma modalidade, a mistura de deposição adicio-
nalmente compreende um ou mais componentes selecionados a
partir de rênio novo adicional, metal do Grupo 11, co-
promotores de rênio, elementos adicionais, e suas misturas.
25 Em uma modalidade, a mistura de deposição compreende o ex-
trato aquoso compreendendo o rênio extraído, a prata, um ou
mais co-promotores de rênio, e/ou um ou mais elementos adi-
cionais.

Onde o rênio extraído e/ou recuperado for usado para preparar o catalisador de epoxidação novo, a deposição dos dopantes produz um catalisador de epoxidação que é cataliticamente efetivo para catalisar a conversão de olefina e oxigênio para produzir o óxido de alquileno. Onde o rênio extraído e/ou recuperado for usado para rejuvenescer um catalisador de epoxidação gasto receptor, a deposição de dopantes produz um catalisador de epoxidação rejuvenescido que 5
exibe um ou mais aperfeiçoamentos que compreendem a seletividade aumentada e a atividade aumentada, comparado ao catalisador de epoxidação gasto doador. 10

As misturas de deposição e os métodos de deposição são descritos em mais detalhe abaixo.

-Métodos de Deposição

Os métodos de deposição adequados incluem, por exemplo, a impregnação, a troca iônica, e similar. Os métodos de impregnação adequados incluem, por exemplo, a impregnação a vácuo e a impregnação do volume de poro. Em uma modalidade, o método de deposição é a impregnação. Em uma modalidade, o método de deposição é a impregnação a vácuo. 15
20

O método de recuperação do rênio e/ou os métodos de deposição podem ser efetuados dentro ou fora de um reator de epoxidação. Em uma modalidade, o método de recuperação do rênio é efetuado usando extração em contracorrente.

-Lavagem Opcional do Catalisador de Epoxidação
Gasto Receptor 25

Onde o rênio extraído ou recuperado for para ser depositado sobre um catalisador de epoxidação gasto receptor,

não é necessário, porém pode ser desejável, lavar o catalisador de epoxidação gasto receptor antes da deposição. A lavagem do catalisador de epoxidação gasto receptor geralmente ocorre sob condições efetivas para remover a maior parte dos dopantes solúveis e/ou os materiais ionizáveis do catalisador de epoxidação gasto receptor e produzir um catalisador de epoxidação gasto receptor lavado.

Em uma modalidade, o extrato aquoso da lavagem de um catalisador de epoxidação gasto doador pode ser combinado com a prata ou uma mistura de deposição de prata, para produzir uma mistura de deposição combinada. Em uma modalidade, esta mistura de deposição combinada é usada para depositar o rênio extraído e a prata sobre o catalisador de epoxidação gasto doador, desse modo produzindo um catalisador de epoxidação rejuvenescido.

Com referência novamente ao procedimento de lavagem, o reagente de lavagem pode ser um líquido aquoso. Em uma modalidade, o líquido aquoso compreende um ou mais aditivos, tais como os sais. Os sais adequados para inclusão no líquido aquoso incluem, por exemplo, os sais de amônio. Os sais de amônio adequados incluem, por exemplo, os nitratos de amônio, os acetatos de amônio, os carboxilatos de amônio, os oxalatos de amônio, os citratos de amônio, os fluoretos de amônio, e as suas combinações. Os sais adequados também incluem outros tipos de nitratos, por exemplo, os nitratos de metais alcalinos, tais como o nitrato de lítio. Em uma modalidade, o líquido aquoso compreende um ou mais diluentes orgânicos. Os diluentes orgânicos adequados para

a inclusão no líquido aquoso 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, metil etil cetona, ou suas misturas.

Em uma modalidade, o líquido aquoso é simplesmente a água. Em uma outra modalidade, o líquido aquoso é a solução aquosa de nitrato de amônio.

Onde o receptor for lavado, a lavagem pode ocorrer em qualquer temperatura adequada. Em uma modalidade, o receptor 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 o contato do receptor 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 os dopantes solúveis e/ou os materiais ionizáveis do receptor. Em uma modalidade, o tempo de contato pode ser 24 horas ou menos. Em uma modalidade, o tempo de contato pode ser 10 horas ou menos. Em uma modalidade, o tempo de contato é 5 horas ou menos. Em uma modalidade, o tempo de contato é 1 hora ou mais. Em uma modalidade, o tempo de contato é 0,25 hora ou mais. Em uma modalidade, o tempo de contato é 0,05 hora ou mais.

Após o tempo de contato ter passado, o líquido compreendendo materiais que tenham sido lixiviados do receptor é removido. A lavagem pode ser repetida, por exemplo,

duas ou três vezes, até que não haja nenhuma troca na composição do efluente. O efluente pode ser tratado e/ou separado e/ou purificado, de modo tal que qualquer metal do Grupo 11 e o rênio presentes no efluente possam ser usados no processamento subsequente. Se o receptor for lavado, então o receptor lavado pode ser secado antes do tratamento adicional por aquecimento em uma temperatura e por um tempo suficientes para remover a solução de lavagem restante.

A secagem do receptor lavado não é necessária. Entretanto, a secagem tipicamente ocorre em uma temperatura de 100°C até 300°C, por um período de tempo. O período de tempo não é essencial. Em uma modalidade, o tempo de secagem é 10 horas ou menos. Em uma modalidade, o tempo de secagem é 5 horas ou menos. Em uma modalidade, o tempo de secagem é 0,25 hora ou mais. Em uma modalidade, o tempo de secagem é 0,05 hora ou mais. Em uma modalidade, o catalisador é secado a 250 °C, por 15 minutos, em um forno de catalisador, em ar de escoamento.

Em uma modalidade, uma quantidade de pelotas receptoras é adicionada a um excesso de solução de nitrato de amônio, para formar uma pasta. As 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. As soluções de nitrato de amônio adequadas têm uma concentração de nitrato de amônio de 85% em peso ou menos, na mesma base. Em uma modalidade vantajosa, a solução de nitrato de amônio tem uma concentração de nitrato de amônio de 0,03% em peso, na mesma base.

A pasta resultante é aquecida em uma temperatura elevada. As temperaturas elevadas incluem, por exemplo, 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, 1 hora ou mais. Em uma modalidade, as pelotas receptoras são secadas antes do processamento. Em uma modalidade, as pelotas receptoras são adicionadas a um excesso novo de solução de nitrato de amônio e aquecidas novamente em uma temperatura elevada de, por exemplo, 80°C a 90°C. A temperatura é novamente mantida por um período de tempo. Após isso, a solução de nitrato de amônio é decantada e as pelotas receptoras são embebidas em um outro excesso de solução de nitrato de amônio, na temperatura ambiente (tipicamente de 15 °C até 25°C). Em uma modalidade, o tratamento na temperatura ambiente é repetido.

Não é necessário secar o receptor antes da deposição de um ou mais dopantes. Em uma modalidade, o receptor lavado é secado, conforme descrito anteriormente.

Os um ou mais dopantes então podem ser depositados sobre um receptor, usando métodos conhecidos na técnica. Pode ser feita referência à US-A-5380697, US-A-5739075, EP-A-266015, e US-B-6368998, que são incorporadas neste documento por referência. Em uma modalidade, os métodos incluem impregnar o material veículo particulado com uma mistura líquida compreendendo o complexo de metal do Grupo 11 catiônico-amina e um agente redutor.

-Deposição do rênio extraído ou recuperado sobre o receptor

Em uma modalidade, o rênio recuperado é depositado sobre um receptor selecionado a partir do grupo que consiste em material veículo para um catalisador novo e catalisador de epoxidação gasto. Os receptores podem ou não compreender uma quantidade de base de rênio. Onde o receptor for o material veículo para um catalisador novo, o receptor não pode compreender uma quantidade de base de rênio. Onde o receptor for o catalisador de epoxidação gasto, o receptor pode compreender uma quantidade de base de rênio. O rênio extraído ou recuperado pode ser depositado sobre o receptor antes da, juntamente com a, ou subsequente à, deposição dos outros dopantes. Onde o rênio extraído ou recuperado e o metal do Grupo 11 forem ambos depositados, um catalisador de epoxidação geralmente é formado. Onde somente o rênio extraído ou recuperado for depositado, um precursor de catalisador para um catalisador de epoxidação geralmente é formado.

-Procedimentos gerais

Em uma modalidade, o receptor é contatado com uma mistura de deposição compreendendo o extrato aquoso produzido durante a recuperação de rênio a partir de um ou mais catalisadores de epoxidação gastos doadores ou a partir do catalisador de epoxidação receptor, propriamente dito. Em uma outra modalidade, o receptor é contatado com uma mistura de deposição de rênio recuperado, preparada usando rênio recuperado, o qual tenha sido separado do extrato aquoso recuperado durante o método de recuperação do rênio. Após a mistura de deposição ser contatada com o receptor por um período de tempo, o diluente ou componente líquido é removido,

deixando pelo menos uma parte do rênio extraído ou recuperado sobre o receptor.

As misturas de deposição adequadas para o rênio recuperado tipicamente compreendem o rênio recuperado, dissolvido ou disperso em um líquido. Os líquidos adequados podem incluir, por exemplo, o extrato aquoso a partir do catalisador de epoxidação gasto doador ou receptor. Os líquidos adequados podem também incluir, por exemplo, a água ou um diluente orgânico aquoso. Os diluentes orgânicos aquosos adequados são descritos acima com relação ao procedimento de lavagem. A forma na qual o rênio recuperado pode ser depositado não é essencial para a invenção. Por exemplo, o rênio recuperado pode adequadamente ser proporcionado como um óxido ou como um oxiânion, por exemplo, como um renato ou perrenato, na forma de sal ou de ácido. Uma solução vantajosa para depositar o rênio recuperado é uma solução de perrenato de amônio.

Nas modalidades particulares, a mistura de deposição de rênio recuperado pode ser mantida em contato com o receptor por um tempo de contato, antes de remover um componente líquido. A duração do tempo de contato não é essencial. Os tempos de contato adequados são descritos acima em relação ao procedimento de lavagem.

Em uma modalidade, o receptor é evacuado por um período de tempo antes do contato com uma ou mais misturas de deposição descritas neste documento. Em uma modalidade, o receptor é evacuado até menos do que 101,325 kPa [760 mm de Hg (pressão atmosférica)]. Em uma modalidade, o receptor

é evacuado até 33,331 kPa (250 mm de Hg) ou menos. Em uma modalidade, o receptor é evacuado até 26,664 kPa (200 mm de Hg) ou menos. Em uma modalidade, o receptor é evacuado até 0,133 kPa (1 mm de Hg) ou mais. Em uma modalidade, o receptor é evacuado até 0,667 kPa (5 mm de Hg) ou mais. Em uma modalidade, o receptor é evacuado até 1,333 kPa (10 mm de Hg) ou mais. Vantajosamente, o receptor é evacuado até 2,667 kPa (20 mm de Hg) ou mais.

Em uma modalidade, a mistura de deposição é contatada com o receptor após o receptor ser evacuado. Em uma modalidade, o vácuo é mantido enquanto o receptor é contatado com a mistura de deposição. Nesta modalidade, após contatar o receptor com a mistura de deposição, o vácuo é liberado.

15 -Deposição do Rênio Extraído ou Recuperado sobre um Material Veículo para um Catalisador de Epoxidação Novo

Onde o receptor for um material veículo para preparar o catalisador de epoxidação novo, a quantidade de rênio extraído ou recuperado depositado sobre o material veículo geralmente produz uma quantidade total de rênio de 250 mmols/kg do catalisador de epoxidação novo ou menos. Em uma modalidade, a quantidade total de rênio é 50 mmols/kg do catalisador de epoxidação novo ou menos. Em uma modalidade, a quantidade total de rênio é 25 mmols/kg do catalisador de epoxidação novo ou menos. Em uma modalidade, a quantidade total de rênio é 15 mmols/kg do catalisador de epoxidação novo ou menos. Em uma modalidade, a quantidade total de rênio é 10 mmols/kg do catalisador de epoxidação novo ou menos.

◊

-Deposição do Rênio Extraído ou Recuperado sobre o Catalisador de Epoxidação Gasto Receptor

Onde o receptor for o catalisador de epoxidação gasto, os componentes depositados para rejuvenescer o catalisador de epoxidação gasto geralmente são referidos como componentes "adicionais" ou como componentes "rejuvenescedores". Esta designação distingue o componente adicional ou rejuvenescedor de qualquer quantidade de base do mesmo componente que estava inicialmente presente sobre o catalisador de epoxidação gasto.

Onde o receptor for o catalisador de epoxidação gasto, o receptor pode ou não compreender uma quantidade de base de rênio. Para depositar o rênio extraído ou recuperado rejuvenescedor, o receptor pode ser mantido em contato com a mistura de deposição por um período de contato suficiente para impregnar os poros do catalisador de epoxidação gasto receptor com a mistura de deposição, produzindo um receptor intermediário. O período de contato específico geralmente não é essencial para a impregnação. Um período de contato adequado é 0,1 minuto ou mais. Um período de contato típico é 30 segundos ou mais. Como uma questão prática, o período de contato geralmente é um minuto ou mais. Em uma modalidade, o período de contato é 3 minutos ou mais.

Após a expiração do período de contato, o receptor intermediário pode ser separado de um componente líquido usando qualquer método conhecido. Por exemplo, o componente líquido simplesmente pode ser decantado ou drenado do receptor intermediário. Para uma separação mais rápida, o compo-

nente líquido pode ser removido por meios mecânicos. Os meios mecânicos adequados incluem a agitação, a centrifugação, e similar. O receptor intermediário pode ser deixado secar ou pode ser exposto a condições de secagem.

5 O rênio depositado sobre um catalisador de epoxidação gasto, a partir de qualquer fonte, é algumas vezes referido como "rênio rejuvenescedor". A quantidade de rênio rejuvenescedor geralmente é 0,1 mmol/kg ou mais, com base no peso do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma mo-
10 dalidade, a quantidade de rênio rejuvenescedor é 2 mmols/kg ou mais na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade de rênio rejuvenescedor é 50 mmols/kg ou menos na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade de rênio rejuvenescedor é 20 mmols/kg ou menos na mesma base.

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

-Deposição do Metal do Grupo 11

20 O receptor pode ou não compreender uma quantidade de base de um ou mais metais do Grupo 11. Onde o receptor for material veículo para produzir catalisador de epoxidação novo, o receptor tipicamente não compreende uma quantidade de base de um ou mais metais do Grupo 11. Onde o receptor for o catalisador de epoxidação gasto, o receptor tipicamen-
25 te de fato compreende uma quantidade de base de um ou mais metais do Grupo 11.

Os um ou mais metais do Grupo 11 podem ser selecionados a partir do grupo que consiste em prata, ouro, e

suas combinações. Em uma modalidade, o metal do Grupo 11 compreende a prata.

-Deposição do Metal do Grupo 11 sobre o Catalisador de Epoxidação Novo

5 O catalisador de epoxidação novo exibe atividade catalítica apreciável quando o teor de metal do Grupo 11 for 10 g/kg ou mais, com base no peso do catalisador de epoxidação novo, conforme medido por digestão com ácido nítrico e titulação da prata. Em uma modalidade, o teor de metal do
10 Grupo 11 é 50 g/kg ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, o teor de metal do Grupo 11 é 100 g/kg ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, o teor de metal do Grupo 11 é 500 g/kg ou menos, na mesma base. Em uma modalidade, o teor de metal do Grupo 11 é 400 g/kg ou menos, na mesma base.

15 -Deposição do Metal do Grupo 11 sobre o Catalisador de Epoxidação Gasto

Onde o receptor for o catalisador de epoxidação gasto, e o metal do Grupo 11 for a prata, a quantidade de prata adicional depositada sobre o receptor geralmente é
20 0,2% em peso ou mais, com base no peso do catalisador de epoxidação gasto. Em uma modalidade, a prata adicional depositada é 0,5% em peso ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, a prata adicional depositada é 1% em peso ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, a prata adicional depositada é 5% em peso ou mais, na mesma base. Em uma modalidade,
25 a prata adicional depositada é 8% em peso ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, a prata adicional depositada é 10% em peso ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, a prata

adicional depositada é 12% em peso ou mais, na mesma base.

-Procedimentos Gerais de Deposição do Grupo 11

Em uma modalidade, o rênio é depositado sobre o receptor com a, ou subsequente à, deposição dos um ou mais metais do Grupo 11 ou do(s) componente(s) de metal do Grupo 11. Se o(s) componente(s) de metal do Grupo 11 catiônico(s) for(em) depositados, pelo menos uma parte do(s) componente(s) de metal do Grupo 11 é reduzida.

Os um ou mais metais do Grupo 11 podem ser depositados sobre o receptor por contato do receptor com uma mistura de deposição de metal do Grupo 11. As misturas de deposição do Grupo 11 adequadas compreendem um líquido contendo o metal do Grupo 11 disperso, por exemplo, um sol de metal do Grupo 11. O método compreende remover o líquido, por exemplo, através de evaporação, ao mesmo tempo deixando os um ou mais metais do Grupo 11 sobre o receptor. Em uma modalidade vantajosa, a mistura de deposição é uma solução de compostos ou complexos compreendendo os um ou mais metais do Grupo 11.

Em uma modalidade vantajosa, o metal do Grupo 11 é a prata, e a mistura de deposição é uma mistura de deposição de prata. Nesta modalidade, a mistura de deposição de prata geralmente é uma solução compreendendo um ou mais compostos de prata ou complexos de prata.

A deposição pode ser realizada mais do que uma vez, por exemplo, duas vezes ou três vezes, para efetuar a deposição de uma quantidade desejada dos um ou mais metais do Grupo 11. A mistura de deposição de metal do Grupo 11 pode

compreender aditivos, tais como dispersantes e estabilizantes. Tais aditivos podem ser removidos após a remoção do líquido, através de aquecimento, por exemplo, em uma temperatura de 100 a 300 °C, em particular de 150 a 250 °C, em
5 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.

Um ou mais componentes de metais do Grupo 11 catiônicos podem ser depositados sobre o receptor, por contato
10 do receptor com uma mistura de deposição do Grupo 11 catiônica compreendendo um líquido e o componente de metal do Grupo 11 catiônico. Um componente líquido da mistura de deposição do Grupo 11 catiônica é removido. Um agente redutor pode ser aplicado antes da, juntamente com a, ou após a,
15 mistura de deposição do Grupo 11 catiônica.

Tipicamente, a mistura de deposição do Grupo 11 catiônica pode compreender o componente de metal do Grupo 11 catiônico e um agente redutor, em cujo caso a remoção do líquido e a realização da redução de pelo menos uma parte do
20 componente de metal do Grupo 11 catiônico podem ser efetuadas simultaneamente. Tal deposição pode ser realizada mais do que uma vez, por exemplo, duas vezes ou três vezes, para efetuar a deposição de uma quantidade desejada de metal do Grupo 11 catiônico. O componente de metal do Grupo 11 catiônico
25 inclui, por exemplo, um sal de metal do Grupo 11 que não está na forma de complexo ou que está na forma de complexo, em particular, um complexo de metal do Grupo 11 catiônico-amina.

Após o componente líquido ter sido removido, o receptor impregnado pode ser aquecido em 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 parte do complexo de metal do Grupo 11 catiônico-amina. Os exemplos de complexos de metal do Grupo 11 catiônico-amina são o metal do Grupo 11 catiônico formando complexo com uma monoamina ou uma diamina, em particular uma 1,2-alquileno diamina. Os exemplos de aminas adequadas são a etileno diamina, a 1,2-propileno diamina, a 2,3-butileno diamina, a etanol amina, e o hidróxido de amônio. Podem ser usadas aminas superiores, tais como, por exemplo, as triaminas, a tetraaminas, e as pentaaminas. Os exemplos de agentes redutores são os oxalatos, os lactatos e o formaldeído.

Quanto a pormenores de misturas de deposição do Grupo 11 catiônicas compreendendo complexo de metal do Grupo 11 catiônico-amina e um agente redutor, pode ser feita referência à US-A-5380697, US-A-5739075, EP-A-266015, e à US-B-6368998, que são incorporadas neste documento por referência.

Uma mistura de deposição de prata particularmente vantajosa inclui, por exemplo, uma solução compreendendo o complexo de metal de prata catiônico-amina adicional. A preparação de uma solução de complexo de metal de prata catiônico-amina vantajosa é descrita no Exemplo 2.

A mistura de deposição de prata é contatada com o

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

5 Em uma modalidade vantajosa, o receptor é evacuado conforme anteriormente descrito e, após isso, contatado com a mistura de deposição do Grupo 11. Nesta modalidade, o tempo de contato pode ser encurtado. A temperatura pode ser até 95 °C. Em uma modalidade, a temperatura está na faixa
10 de 10 a 80 °C.

Como uma alternativa, ou além disso, os um ou mais metais do Grupo 11 podem ser depositados sobre o receptor por práticas de deposição a vapor, conhecidas na técnica.

-Deposição de Um ou Mais Co-promotores de Rênio

15 O receptor pode ou não compreender uma quantidade de base de um ou mais co-promotores de rênio.

-Deposição de um ou mais Co-promotores de Rênio sobre Material Veículo para Catalisador de Epoxidação Novo

20 Em uma modalidade, um ou mais co-promotores de rênio são depositados sobre o material veículo para um catalisador de epoxidação novo.

25 A quantidade de co-promotor de rênio depositado sobre o material veículo para um catalisador de epoxidação novo tipicamente produz uma quantidade total de co-promotor de rênio de 0,01 mmol/kg ou mais, com base no peso total do catalisador de epoxidação novo. Em uma modalidade, a quantidade de co-promotor de rênio depositado sobre o material veículo tipicamente produz uma quantidade total de co-

promotor de rênio de 0,1 mmol/kg ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade de co-promotor de rênio depositado sobre o material veículo produz uma quantidade total de co-promotor de rênio de 0,2 mmol/kg ou mais, na mesma base.

5 Em uma modalidade, a quantidade de co-promotor de rênio depositado sobre o material veículo produz uma quantidade total de co-promotor de rênio de 200 mmols/kg ou menos, na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade de co-promotor de rênio depositado sobre o material veículo produz
10 uma quantidade total de co-promotor de rênio de 50 mmols/kg ou menos, na mesma base. Em uma modalidade vantajosa, a quantidade de co-promotor de rênio depositado sobre o material veículo produz uma quantidade total de co-promotor de rênio de 25 mmols/kg ou menos, na mesma base.

15 -Deposição de Um ou Mais Co-promotores de Rênio Rejuvenescedores sobre o Catalisador de Epoxidação Gasto

Onde o receptor for um catalisador de epoxidação gasto, o receptor é rejuvenescido. Nesta modalidade, o catalisador de epoxidação gasto receptor pode compreender uma
20 quantidade de base de co-promotor de rênio. Nesta modalidade, o processo de rejuvenescimento pode depositar uma quantidade adicional de um ou mais co-promotores de rênio rejuvenescedores sobre o receptor.

Os co-promotores de rênio rejuvenescedores adequados podem ser selecionados a partir de componentes compreendendo um elemento selecionado a partir de tungstênio, cromo, molibdênio, enxofre, fósforo, boro, e suas misturas. De preferência, o co-promotor de rênio rejuvenescedor é sele-

cionado a partir de componentes compreendendo o tungstênio, o cromo, o molibdênio, o enxofre, e as suas misturas. Vantajosamente, o co-promotor de rênio rejuvenescedor compreende o tungstênio. Uma mistura de deposição de co-promotor
5 vantajosa para a deposição de tungstênio compreende uma solução de tungstato de amônio.

Onde o receptor for o catalisador de epoxidação gasto, a quantidade de cada co-promotor de rênio rejuvenescedor depositado sobre o catalisador de epoxidação gasto receptor
10 geralmente é 0,01 mmol/kg ou mais, com base no peso total do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, a quantidade de cada co-promotor de rênio rejuvenescedor depositado é 0,1 mmol/kg ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade de cada co-promotor de rênio
15 rejuvenescedor depositado é 40 mmols/kg ou menos, na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade de cada co-promotor de rênio rejuvenescedor depositado é 20 mmols/kg ou menos, na mesma base. Quando o co-promotor de rênio rejuvenescedor for o molibdênio, a quantidade de molibdênio rejuvenescedor
20 depositado pode ser 10 mmols/kg ou menos, na mesma base.

-Deposição de Um ou Mais Elementos Adicionais

Um ou mais elementos adicionais também podem ser depositados sobre o receptor. O receptor pode ou não compreender uma quantidade de base dos um ou mais elementos
25 adicionais.

Os elementos adicionais adequados podem ser selecionados a partir do grupo de nitrogênio, flúor, metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, titânio, háfnio, zircônio,

vanádio, tálio, tório, tântalo, nióbio, gálio, germânio, e suas misturas. De preferência, os metais alcalinos são selecionados a partir de sódio, lítio, potássio, rubídio, cé-
sio, e suas misturas. Mais preferivelmente, os metais alca-
5 linos são selecionados a partir de lítio, potássio, cé-
sio, e suas misturas. De preferência, os metais alcalino-terrosos são selecionados a partir de cálcio, bário, magnésio, e suas misturas.

Os elementos adicionais podem ser depositados em
10 qualquer forma. Por exemplo, os sais de metais alcalinos e/ou metais alcalino-terrosos são adequados. As misturas de deposição de elementos adicionais líquidas adequadas compreendem o(s) componente(s) compreendendo um ou mais elementos adicionais dissolvidos ou dispersos em um líquido. Os lí-
15 quidos aquosos adequados e os procedimentos de deposição são descritos acima com relação ao rênio. Em uma modalidade vantajosa, a mistura de deposição de elemento adicional para a deposição de um ou mais metais alcalinos e/ou um ou mais metais alcalino-terrosos são soluções de hidróxido de metal.

20 A deposição de componentes compreendendo os elementos adicionais pode ser efetuada antes da, juntamente com a, ou subsequente à, deposição dos outros dopantes. As quantidades dos diversos elementos adicionais que podem ser depositados sobre o receptor são descritas abaixo. Conforme
25 usada aqui, a não ser que de outro modo especificada, a quantidade de metal alcalino presente no catalisador de epoxidação é considerada ser a quantidade na medida em que ele possa ser recuperado do catalisador de epoxidação com água

deionizada, a 100 °C. O método de extração envolve extrair uma amostra de 10 gramas do catalisador de epoxidação três vezes, aquecendo-a em porções de 20 ml de água deionizada, por 5 minutos, a 100 °C, e determinar, nos extratos combina-
5 dos, os metais relevantes por utilização de um método conhecido, por exemplo, a espectroscopia de absorção atômica.

Conforme usada neste documento, a não ser que de outro modo especificada, a quantidade de metal alcalino-terroso presente em um catalisador de epoxidação é conside-
10 rada ser a quantidade, na medida em que ele possa ser extraído do catalisador de epoxidação com ácido nítrico a 10% em peso, em água deionizada, a 100 °C. O método de extração envolve extrair uma amostra de 10 gramas do catalisador, fervendo-o com uma porção de 100 ml de ácido nítrico a 10%
15 em peso, por 30 minutos (1 atm., i.e., 101,3 kPa), e determinar, nos extratos combinados, os metais relevantes usando um método conhecido, por exemplo, a espectroscopia de absorção atômica. Os procedimentos adequados de extração e medição são descritos, por exemplo, na US-A-5801259, que é in-
20 corporada neste documento por referência.

-Deposição de Um ou Mais Elementos Adicionais sobre o Catalisador de Epoxidação Novo

Onde o receptor for um material veículo para preparar o catalisador de epoxidação novo, os um ou mais elementos adicionais tipicamente são depositados para produzir
25 uma quantidade total de 0,25 mmol/kg ou mais, com base no peso do catalisador de epoxidação novo. Em uma modalidade, os um ou mais elementos adicionais são depositados para pro-

duzir uma quantidade total de 100 mmols/kg ou menos, na mesma base. Os elementos adicionais podem ser proporcionados em qualquer forma.

5 -Deposição dos Um ou Mais Elementos Adicionais Rejuvenescedores sobre o Catalisador de Epoxidação Gasto

Onde o receptor for o catalisador de epoxidação gasto, com a exceção do lítio, a quantidade de elementos adicionais rejuvenescedores pode ser 1 mmol/kg ou mais do catalisador de epoxidação rejuvenescido. Em uma modalidade, a
10 quantidade de elementos adicionais rejuvenescedores é 50 mmols/kg ou menos, na mesma base.

Quando o elemento adicional rejuvenescedor compreender um ou mais metais alcalinos, a quantidade total de metal alcalino rejuvenescedor, com a exceção do lítio, geralmente é 0,1 mmol/kg ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade total de metal alcalino rejuvenescedor diferente do lítio é 0,2 mmol/kg ou mais, na mesma base. Em
15 uma modalidade, a quantidade total de metal alcalino rejuvenescedor diferente do lítio é 50 mmols/kg ou menos, na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade total de metal alcalino rejuvenescedor diferente do lítio é 30 mmols/kg ou menos, na mesma base.

Onde o lítio for usado como um metal alcalino rejuvenescedor, a quantidade total de lítio rejuvenescedor é 1
25 mmol/kg, na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade total de lítio rejuvenescedor é 100 mmols/kg ou menos, na mesma base.

Onde o céσιο rejuvenescedor for depositado, a

quantidade de céσιο rejuvenescedor é 0,1 mmol/kg ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade de céσιο rejuvenescedor é 0,2 mmol/kg ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade de céσιο rejuvenescedor é 1 mmol/kg ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade de céσιο rejuvenescedor é 50 mmols/kg ou menos, na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade de céσιο rejuvenescedor é 30 mmols/kg ou menos, na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade de céσιο rejuvenescedor é 10 mmols/kg ou menos, na mesma base.

Onde o metal alcalino-terroso rejuvenescedor for adicionado, uma quantidade vantajosa de metal alcalino-terroso rejuvenescedor é 1 mmol/kg ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, a quantidade de metal alcalino-terroso rejuvenescedor é 100 mmols/kg ou menos, na mesma base.

Os métodos para a deposição dos dopantes sobre um material veículo são conhecidos na técnica e tais métodos podem ser aplicados na prática do presente processo. Pode ser feita referência à US-A-5380697, US-A-5739075, EP-A-266015, e à US-B-6368998, que são incorporadas neste documento por referência. De modo adequado, tais métodos incluem impregnar os materiais veículos particulados com uma mistura líquida compreendendo o complexo de metal do Grupo 11 catiônico-amina e um agente redutor.

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

Onde o receptor for um catalisador de epoxidação

gasto, o processo de rejuvenescimento produz um catalisador de epoxidação rejuvenescido, o qual exibe seletividade aumentada, atividade aumentada, ou uma combinação delas. Conforme usada aqui, a seletividade é a quantidade de óxido de olefina formado, em relação à quantidade de olefina convertida, expressa em mol %.

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

Em uma modalidade, o catalisador de epoxidação rejuvenescido exibe um aumento na atividade, em comparação com o catalisador de epoxidação gasto receptor. A atividade aumentada do catalisador de epoxidação rejuvenescido é evidenciada por uma redução na temperatura requerida para produzir uma dada quantidade de óxido de alquilenos (a "temperatura de produção"), em comparação com a temperatura de produção do catalisador de epoxidação gasto receptor. Uma redução de 5 °C na temperatura de produção é o mesmo que um aumento de 5

°C na atividade.

Em uma modalidade, a temperatura de produção do catalisador de epoxidação rejuvenescido é reduzida em 2°C ou mais, em comparação com a temperatura de produção do catalisador de epoxidação gasto receptor. Em uma modalidade, a temperatura de produção do catalisador de epoxidação rejuvenescido é reduzida em 3°C ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, a temperatura de produção do catalisador de epoxidação rejuvenescido é reduzida em 4°C ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, a temperatura de produção do catalisador de epoxidação rejuvenescido é reduzida em 5°C ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, a temperatura de produção é reduzida em 8°C ou mais, na mesma base. Em uma modalidade, a temperatura de produção é reduzida em 9°C ou mais, na mesma base.

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

Um catalisador de epoxidação gasto pode ser reju-

venescido sucessivas vezes após o catalisador de epoxidação ter sido usado novamente, depois de um rejuvenescimento anterior. Após o término de um processo de rejuvenescimento, uma alimentação compreendendo a olefina e o oxigênio pode ser reagida na presença do catalisador de epoxidação rejuvenescido, usando qualquer método adequado.

-O Material Veículo

Quer seja o receptor um material veículo novo, quer seja um catalisador de epoxidação gasto, o catalisador de epoxidação compreende um material veículo. O material veículo pode ser um material inorgânico natural ou artificial, e pode incluir os materiais refratários, os carburetos de silício, as argilas, os zeólitos, o carvão vegetal e os carbonatos de metais alcalino-terrosos, por exemplo, o carbonato de cálcio. Em uma modalidade vantajosa, o material veículo compreende um ou mais materiais refratários. Os exemplos de materiais refratários adequados incluem, por exemplo, a alumina, a magnésia, a zircônia e a sílica. Em uma modalidade vantajosa, o material veículo é a α -alumina. Nesta modalidade, o material veículo tipicamente compreende pelo menos 85% em peso, mais tipicamente pelo menos 90% em peso, em particular pelo menos 95% em peso de α -alumina, frequentemente até 99,9% em peso de α -alumina, em relação ao peso do veículo. Os outros componentes da α -alumina podem compreender, por exemplo, a sílica, os componentes de metais alcalinos, por exemplo, os componentes de sódio e/ou potássio, e/ou os componentes de metais alcalino-terrosos, por exemplo, os componentes de cálcio e/ou magnésio.

A área de superfície do material veículo pode adequadamente ser pelo menos 0,1 m²/g, preferivelmente pelo menos 0,3 m²/g, mais preferivelmente pelo menos 0,5 m²/g, e em particular pelo menos 0,6 m²/g, em relação ao peso do veículo; e a área de superfície pode adequadamente ser no máximo 10 m²/g, preferivelmente no máximo 5 m²/g, e em particular no máximo 3 m²/g, em relação ao peso do veículo. A "área de superfície", como usada neste documento, é entendida relacionar-se à área de superfície como determinada pelo método de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), conforme descrito no Journal of the Americal Chemical Society 60 (1938) págs. 309-316. Os materiais veículos com altas áreas de superfície, em particular quando eles forem uma α -alumina opcionalmente compreendendo, além disso, sílica, componentes de metais alcalinos e/ou metais alcalino-terrosos, proporcionam um desempenho e uma estabilidade de operação melhorados.

A absorção de água do material 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 mais elevada pode ser preferida em vista de uma deposição mais eficiente de um ou mais dopantes. Conforme usada aqui, a absorção de água é conforme medida de acordo com ASTM C20, e a absorção de água é expressa como o peso da água que pode ser absorvida nos poroso do veículo, em relação ao peso do veículo.

O material veículo particulado pode ter uma distribuição de tamanho de poro tal que os poros com diâmetros na faixa de 0,2 a 10 μ m representem pelo menos 70 % do volume de poro total. Tal distribuição de tamanho de poro rela-

tivamente estreita pode contribuir para uma ou mais da atividade, seletividade e longevidade do catalisador. A longevidade pode ser em relação a manter a atividade do catalisador e/ou manter a seletividade. Conforme usada aqui, a distribuição de tamanho de poro e os volumes de poro são conforme medidos por intrusão de mercúrio até uma pressão de $3,0 \times 10^8$ Pa, usando um modelo Micrometrics Autopore 9200 (ângulo de contato de 130° , 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 $10 \mu\text{m}$ representem mais do que 75% , em particular mais do que 80% , mais preferivelmente mais do que 85% , mais preferivelmente ainda mais do 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 $10 \mu\text{m}$ representem menos do que $99,9\%$, mais frequentemente menos do 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 $10 \mu\text{m}$ representem mais do que 75% , em particular mais do que 80% , mais preferivelmente mais do que 85% , mais preferivelmente ainda mais do 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 os poros com diâmetros de menos do que $0,2 \mu\text{m}$ repre-

sentem menos do que 10 %, em particular menos do que 5 %, do volume de poro total. Frequentemente, os poros com diâmetros menores do que 0,2 μm representam mais do que 0,1 %, mais frequentemente mais do que 0,5 % do volume de poro total.

Tipicamente, a distribuição de tamanho de poro é tal que os poros com diâmetros maiores do que 10 μm representam menos do que 20 %, em particular menos do que 10 %, mais em particular menos do que 5 %, do volume de poro total. Frequentemente, os poros com diâmetros maiores do que 10 μm representam mais do que 0,1 %, em particular mais do que 0,5 % do volume de poro total.

Tipicamente, os poros com diâmetros na faixa de 0,2 a 10 μm proporcionam um volume de poro de pelo menos 0,25 ml/g, em particular pelo menos 0,3 ml/g, mais em particular pelo menos 0,35 ml/g. Tipicamente, os poros com diâmetros na faixa de 0,2 a 10 μm 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.

20 -O processo de epoxidação

O catalisador de epoxidação novo ou rejuvenescido pode ser usado para catalisar um processo de epoxidação. O processo de epoxidação pode ser realizado em muitos modos. Em uma modalidade, o processo de epoxidação é um processo de fase de gás, i.e., um processo no qual a alimentação é contactada na fase de gás com o catalisador de epoxidação, o qual está presente como um material sólido, tipicamente em um leito recheado. Geralmente, o processo de epoxidação é

um processo contínuo.

A olefina para uso no processo de epoxidação pode ser qualquer olefina. As olefinas adequadas incluem as olefinas aromáticas, por exemplo, o estireno, ou as di-olefinas, conjugadas ou não, por exemplo, o 1,9-decadieno ou o 1,3-butadieno. Tipicamente, a olefina é uma monoolefina, por exemplo, o 2-buteno ou o isobuteno. Em uma modalidade, a olefina é uma mono- α -olefina, por exemplo, o 1-buteno ou o propileno. Em uma modalidade vantajosa, a olefina é o etileno.

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

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

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

Para permanecer fora do regime inflamável, a concentração de oxigênio na alimentação pode ser diminuída à medida que a concentração da olefina é aumentada. As faixas reais de operação segura dependem da composição da alimentação, e também das condições de reação, tais como a temperatura de reação e a pressão de reação.

Um modificador de reação pode estar presente na alimentação para aumentar a seletividade, suprimir a oxidação indesejável da olefina ou do óxido de olefina para dióxido de carbono e água, em relação à formação desejada de óxido de olefina. Muitos compostos orgânicos, especialmente os halogenetos orgânicos e os compostos de nitrogênio orgânicos, podem ser empregados como o modificador de reação. Os óxidos de nitrogênio, a hidrazina, a hidroxilamina, a amônia, ou as suas combinações podem ser empregados também. Sem limitar a aplicação a uma teoria, é frequentemente considerado que, sob as condições de operação de epoxidação da 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 nitrito (comparar, p.ex., com a EP-A-3642 e a US-A-4822900, que são incorporadas neste documento por referência).

Em uma modalidade vantajosa, os modificadores de reação são os halogenetos orgânicos. Os halogenetos orgânicos adequados incluem, por exemplo, os brometos orgânicos e os cloretos orgânicos. Em uma modalidade vantajosa, os halogenetos orgânicos são os cloroidrocarbonetos ou os bromoidrocarbonetos. Em uma modalidade particularmente vantajosa, os modificadores de reação são selecionados a partir de cloreto de metila, cloreto de etila, dicloreto de etileno, dibrometo de etileno, clóreto de vinila, e suas misturas. Em uma modalidade particularmente vantajosa, os modificadores de reação são o cloreto de etila e o dicloreto de etileno.

Os óxidos de nitrogênio adequados são da fórmula geral NO_x , onde x está na faixa de 1 a 2, e incluem, por exemplo, o NO , o N_2O_3 e o N_2O_4 . Os compostos de nitrogênio adequados são os compostos nitro, os compostos nitrosos, as aminas, os nitratos, e os nitritos. Os exemplos incluem o nitrometano, o 1-nitropropano ou o 2-nitropropano. Em uma modalidade vantajosa, os compostos formadores de nitrato ou nitrito, p.ex., os óxidos de nitrogênio e/ou os compostos de nitrogênio orgânicos, são usados juntamente com um halogeneto orgânico, em particular um cloreto orgânico.

Os modificadores de reação geralmente são efetivos quando usados em uma concentração na alimentação de, por exemplo, até 0,1 mol%, em relação à alimentação total, por exemplo, de $0,01 \times 10^{-4}$ a 0,01 mol%. Em uma modalidade vantajosa, onde a olefina for o etileno, o modificador de reação está presente na alimentação em uma concentração de $0,1 \times 10^{-4}$ a 50×10^{-4} mol%. Em uma outra modalidade vantajosa, o modi-

ficador de reação está presente na alimentação em uma concentração de $0,3 \times 10^{-4}$ a 30×10^{-4} mol%, em relação à alimentação total.

Além da olefina, do oxigênio, e do modificador de reação, a alimentação pode conter um ou mais componentes op-
5 cionais, tais como um ou mais de dióxido de carbono, gases inertes, e hidrocarbonetos saturados. O dióxido de carbono é um subproduto no processo de epoxidação. Entretanto, o dióxido de carbono geralmente tem um efeito adverso sobre a
10 atividade do catalisador. Tipicamente, evita-se uma concentração de dióxido de carbono na alimentação em excesso de 25 mols%, em relação à alimentação total. Em uma modalidade vantajosa, evita-se uma concentração de dióxido de carbono na alimentação em excesso de 10 mols%, em relação à alimen-
15 tação total. Uma concentração de dióxido de carbono tão baixa quanto 1 mol% ou menor, em relação à alimentação total, pode ser empregada.

Os gases inertes, por exemplo, o nitrogênio ou o argônio, podem estar presentes na alimentação em uma concen-
20 tração de 30 a 90 mols%, tipicamente de 40 a 80 mols%.

Os hidrocarbonetos saturados adequados que podem estar presentes na alimentação incluem, por exemplo, o metano e o etano. Se os hidrocarbonetos saturados estiverem presentes, eles podem estar presentes em uma quantidade de
25 80 mols% ou menos, em relação à alimentação total. Em uma modalidade vantajosa, os hidrocarbonetos saturados estão presentes em uma quantidade de 75 mols% ou menos, em relação à alimentação total. Frequentemente, os hidrocarbonetos sa-

turados estão presentes em uma quantidade de 30 mols% ou mais, mais frequentemente 40 mols% ou mais, em relação à alimentação total. Os hidrocarbonetos saturados podem ser adicionados à alimentação para aumentar o limite de inflamabilidade do oxigênio.

O processo de epoxidação pode ser realizado usando temperaturas de reação selecionadas a partir de uma ampla faixa. As temperaturas 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 realizado em uma pressão de entrada do reator na faixa de 1000 a 3500 kPa. A "GHSV" ou Velocidade Espacial Horária do Gás é o volume de unidade de gás, em temperatura e pressão normais (0 °C, 1 atm, i.e., 101,3 kPa), que passa sobre o volume de unidade do catalisador recheado, por hora. Vantajosamente, quando o processo de epoxidação for como um processo em fase de gás envolvendo um leito de catalisador recheado, a GHSV está na faixa de 1500 a 10000 Nl/(l.h). Vantajosamente, o processo é realizado em uma taxa de trabalho de 0,5 a 10 kmols de óxido de olefina produzido por m³ de catalisador por hora. Em uma modalidade, o processo é realizado em uma taxa de trabalho de 0,7 a 8 kmols de óxido de olefina produzido por m³ de catalisador por hora. Em uma modalidade, o processo é realizado em uma taxa de trabalho de, por exemplo, 5 kmols de óxido de olefina produzido por m³ de catalisador por hora. Conforme usada aqui, a taxa de trabalho é a quantidade do óxido de olefina produzido por volume de unidade

de catalisador por hora e a seletividade é a quantidade molar do óxido de olefina formado em relação à quantidade molar da olefina convertida.

O óxido de olefina produzido pode ser recuperado da mistura de reação por utilização de métodos conhecidos na técnica, por exemplo, através de absorção do óxido de olefina de uma corrente de saída do reator em água e opcionalmente recuperação do óxido de olefina da solução aquosa por destilação. Pelo menos uma parte da solução aquosa contendo o óxido de olefina pode ser aplicada em um processo subsequente, para a conversão do óxido de olefina em um 1,2-diol ou um éter de 1,2-diol.

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

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

A conversão no 1,2-diol ou no éter de 1,2-diol pode compreender, por exemplo, a reação do óxido de etileno com a água, em um processo térmico ou por utilização de um catalisador, o qual pode ser um catalisador ácido ou um catalisador básico. Por exemplo, para preparar predominantemente o 1,2-diol e menos éter de 1,2-diol, o óxido de olefina pode ser reagido com um excesso molar de dez vezes de água, em uma reação em fase líquida, na presença de um catalisador ácido, p.ex., o ácido sulfúrico a 0,5-1,0 % em peso, com base na mistura de reação total, a 50-70 °C, em 100 kPa

absolutos, ou em uma reação em fase de gás, a 130-240 °C e 2000-4000 kPa absolutos, preferivelmente na ausência de um catalisador. A presença de tal quantidade grande de água pode favorecer a formação seletiva de 1,2-diol e podem funcionar como um dissipador para a exoterma da reação, auxiliando a controlar a temperatura de reação. Se a proporção de água for diminuída, a proporção de éteres de 1,2-diol na mistura de reação é aumentada. Os éteres de 1,2-diol assim produzidos podem ser um di-éter, tri-éter, tetra-éter ou um éter subsequente. Os éteres de 1,2-diol alternativos podem ser preparados por conversão do óxido de olefina com um álcool, em particular um álcool primário, tal como o metanol ou o etanol, substituindo pelo menos uma parte da água pelo álcool.

O óxido de olefina pode ser convertido no 1,2-carbonato correspondente por reação dele com o dióxido de carbono. Se desejado, o 1,2-diol pode ser preparado reagindo subsequentemente o 1,2-carbonato com a água ou um álcool, para formar o 1,2-diol. Quanto aos métodos aplicáveis, é feita referência à US-A-6080897, que é incorporada neste documento por referência.

Os 1,2-dióis e os éteres de 1,2-diol, por exemplo, o etileno glicol, o 1,2-propileno glicol e os éteres de etileno glicol, 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, o

carbonato de etileno, podem ser usados como um diluente, em particular como um solvente. As etanol aminas podem ser usadas, por exemplo, no tratamento ("adoçamento") de gás natural.

5 A não ser que de outro modo especificado, os compostos orgânicos mencionados neste documento, por exemplo, as olefinas, os álcoois, os 1,2-dióis, os éteres de 1,2-diol, os 1,2-carbonatos, as etanol aminas e os halogenetos orgânicos, têm tipicamente no máximo 40 átomos de carbono, mais
10 tipicamente no máximo 20 átomos de carbono, em particular no máximo 10 átomos de carbono, mais em particular no máximo 6 átomos de carbono. Conforme definido neste documento, as faixas para os números de átomos de carbono (i.e., o número de carbonos) ou para outros parâmetros incluem os números
15 especificados para os limites das faixas.

-Reatores adequados

O processo de epoxidação, o processo de recuperação de rênio, e o processo de deposição de dopantes podem ser efetuados em qualquer reator adequado. Os reatores adequados incluem, por exemplo, um ou mais reatores de microcana-
20 nais, reatores trocadores de calor casco e tubo, reatores de tanques agitados, colunas de bolhas ou aparelhagem de condensação. A presente invenção inclui o uso de tais reatores ou aparelhagem de condensação, ou o uso de uma pluralidade
25 de reatores ou aparelhagem de condensação nestes processos.

Os reatores vantajosos incluem, por exemplo, os reatores na forma de trocadores de calor casco e tubo e reatores de microcana-
tores de microcana-
Em uma modalidade, o(s) processo(s)

é(são) efetuado(s) nos tubos de reação de um reator trocador de calor casco e tubo. Em uma modalidade, o(s) processo(s) é(são) efetuado(s) em um reator de epoxidação. Este aspecto elimina a necessidade por remover o catalisador de epoxidação do reator de epoxidação, e o catalisador pode permanecer no local, após o rejuvenescimento, para uso durante um período adicional de produção do óxido de olefina a partir da olefina e do oxigênio.

Os exemplos a seguir são pretendidos para ilustrar as vantagens da presente invenção e não são pretendidos para limitar indevidamente o escopo da invenção, que é definida pelas reivindicações.

Exemplo 1

Lavagem do Catalisador Gasto

O procedimento a seguir foi usado para lavar o catalisador de epoxidação gasto, para produzir o catalisador de epoxidação gasto lavado. Onde o catalisador de epoxidação gasto compreender o rênio, a lavagem pode ser usada como um extrato aquoso compreendendo rênio. O catalisador de epoxidação gasto não lavado ou o lavado também é adequado para uso como um receptor para a deposição de rênio recuperado de um catalisador de epoxidação gasto doador.

140 g de catalisador de epoxidação gasto foram adicionados a 202 gramas de solução a 0,03% em peso de nitrato de amônio. A temperatura foi trazida até 85°C e mantida em 85±5°C, por 1 hora. As pelotas de catalisador de epoxidação gasto receptor foram decantadas e secadas a 250°C em ar de escoamento, por 15 minutos. As pelotas foram adicio-

nadas a uma parte nova de 200 gramas de nitrato de amônio a 0,03 % em peso e aquecidas por 1 hora a 87,5°C (+-5°C). A solução de nitrato de amônio foi decantada e as pelotas foram embebidas em 200 g de solução a 0,03 % em peso de nitrato de amônio, na temperatura ambiente. O tratamento na temperatura ambiente foi repetido uma vez mais. Finalmente, as pelotas foram secadas por 15 minutos, a 250°C. Este procedimento removeu a maior parte dos dopantes solúveis do catalisador de epoxidação gasto respectivo e produziu um catalisador de epoxidação gasto lavado.

Exemplo 2

Preparação da Solução de Prata de Estoque

Uma solução de impregnação de prata de estoque foi preparada. Em um béquer de aço inoxidável de 5 litros, 415 gramas de hidróxido de sódio grau reagente foram dissolvidos em 2340 ml de água deionizada. A temperatura da solução foi ajustada para 50°C. Em um béquer de aço inoxidável de 4 litros, 1699 gramas de nitrato de prata foram dissolvidos em 2100 ml de água deionizada. A temperatura da solução foi ajustada para 50°C. A solução de hidróxido de sódio foi lentamente adicionada á solução de nitrato de prata, com agitação, enquanto a temperatura era mantida a 50°C. A pasta resultante foi agitada por 15 minutos. O pH da solução foi mantido em acima de 10 pela adição de solução de NaOH, conforme requerido. Um procedimento de remoção de líquido foi usado, o qual incluía a remoção de líquido pelo uso de um bastão de filtro, seguida pela substituição do líquido removido por um volume equivalente de água deionizada. Este

procedimento de remoção de líquido foi repetido até que a condutividade do filtrado caísse abaixo de 90 micro-mho/cm. Após o término do último ciclo de remoção de líquido, 1500 ml de água deionizada foram adicionados e seguidos pela adição de 630 gramas de diidrato de ácido oxálico (4,997 mols), em incrementos de 100 gramas, ao mesmo tempo agitando e mantendo a solução 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 abaixo de 7,8 por um período prolongado de tempo. A água foi removida da solução com um bastão de filtro e a pasta foi esfriada para menos do que 30°C. 732 gramas de etilenodiamina (EDA) a 92% em peso foram lentamente adicionados à solução. A temperatura foi mantida abaixo de 30°C durante esta adição. Uma espátula foi usada para agitar manualmente a mistura até que líquido suficiente estivesse presente para agitar mecanicamente a mistura.

Exemplo 3

O catalisador de epoxidação gasto doador, que tinha estado em serviço por mais de um ano, foi usado nos Exemplos 3 e 4. O catalisador de epoxidação gasto doador tinha uma produção cumulativa de óxido de alquileno de 0,16 kT/m³ de catalisador de epoxidação gasto ou mais. Uma quantidade fixa do catalisador de epoxidação gasto doador foi fervida com uma quantidade fixa de água e o doador reduzido de rênio foi separado do extrato aquoso. Os extratos foram analisados e a concentração e a recuperação de rênio foram calculadas como uma razão de rênio recuperado para a quanti-

dade total de rênio inicialmente presente sobre o catalisador de epoxidação gasto.

Em um primeiro procedimento, 100 g do catalisador de epoxidação gasto doador foram fervidos em alíquotas de 5 100 g de água. 100 g de catalisador (contendo 27,9 mg de Re) foram colocados em um béquer e 100 g de água deionizada foram adicionados. A água foi levada até uma ebulição e a fervura foi continuada por 5 minutos. O béquer foi então deixado esfriar até 50-60°C e o líquido foi decantado das 10 pelotas de catalisador. Este processo foi repetido por um total de 3 vezes. O dado é apresentado na Tabela a seguir:

Nº do Ex- trato	Re (mg re- cuperados)	Recuperação de Re combi- nada (%)	Concentração de extrato combinado (mg/cm ³)	Extrato re- cuperado, gramas
1	17,4	62,3	0,28	58
2	7,82	90,3 (extr. 1 + 2)	0,155	85
3	2,47	99,1 (extr. 1+2+3)	0,104	85

As três extrações com água resultaram em mais do que 99% de recuperação do rênio.

Exemplo 4

15 Em um segundo procedimento, 100 g do catalisador do Exemplo 3 (contendo 27,9 mg de Re) foram colocados em um béquer e 200 g de água deionizada foram adicionados. A água foi levada até uma ebulição e a fervura foi continuada por 5 minutos. O béquer foi então deixado esfriar até 50-60°C e o

líquido foi decantado das pelotas de catalisador. Os extratos aquosos foram analisados e a concentração e a recuperação de rênio foram calculadas como uma razão de rênio recuperado para a quantidade total de rênio inicialmente presente sobre o catalisador de epoxidação gasto.

O dado é apresentado na Tabela a seguir:

Nº do Extrato	Re (mg recuperados)	Recuperação de Re combinada (%)	Concentração de extrato combinado (mg/cm ³)	Extrato recuperado, gramas
1	20,27	72,6	0,137	148

A utilização de uma quantidade maior de água para a extração resultou em uma recuperação maior, porém em uma solução de extrato mais diluída.

10

EXEMPLOS PROGNÓSTICOS

Exemplo Prognóstico 5

Preparação da Mistura de Deposição Combinada Compreendendo o Extrato Aquoso do Exemplo 3

O extrato aquoso do Exemplo 3 é evaporado e tratado com uma solução de hidróxido de amônio, para produzir uma mistura de deposição de rênio compreendendo 0,02 g de NH₄ReO₄ em 2 g de hidróxido de amônio a 25%.

Uma mistura de deposição combinada para rejuvenescer um catalisador de epoxidação gasto é preparada misturando-se a mistura de deposição de rênio com: 150 gramas de solução de estoque de prata de gravidade específica 1,6 g/cm³; 0,06 g de metatungstato de amônio dissolvido em 2 g de amônia/água a 1:1; e 0,2 g de LiOHxH₂O dissolvido em água. Á-

20

gua adicional é adicionada para ajustar a gravidade específica da solução para $1,5 \text{ g/cm}^3$. 50 gramas da solução resultante são misturados com 0,2 g de solução a 50% em peso de CsOH, produzindo uma mistura de deposição combinada.

5 Exemplo Prognóstico 6

Rejuvenescimento do Catalisador de Epoxidação Gas-
to Usando a Mistura de Deposição Combinada do Exemplo 5

 As pelotas de dois catalisadores de epoxidação
gastos receptores são submetidas a um processo de rejuvenes-
10 cimento. Os catalisadores de epoxidação gastos receptores
têm uma produção cumulativa de óxido de alquilenos de $0,16$
 kT/m^3 do catalisador de epoxidação gasto ou mais.

 Um dos catalisadores de epoxidação gastos (Catali-
sador A) compreende α -alumina dopada com prata, lítio, e cé-
15 sio. O outro catalisador de epoxidação gasto (Catalisador
B) compreende a α -alumina dopada com prata, rênio, tungstê-
nio, céσιο, e lítio. O teor de prata do catalisador gasto A
é 15% em peso ou menos, conforme determinado por digestão
com ácido nítrico e titulação da prata. O teor de céσιο ex-
20 traído do catalisador gasto A, após a lavagem, é 70.

 30 gramas de pelotas de catalisador gasto lavado A
são evacuados até $2,667 \text{ kPa}$ (20 mm de Hg), por 1 minuto, e a
mistura de deposição combinada do Exemplo 5 é adicionada às
pelotas, enquanto sob vácuo. O vácuo é liberado e as pelo-
25 tas evacuadas resultantes do catalisador gasto A são deixa-
das contatar a mistura de deposição combinada por 3 minutos,
produzindo um catalisador intermediário A. As pelotas de
catalisador intermediário A são então centrifugadas a 500

rpm, por 2 minutos, para remover o líquido em excesso. As pelotas centrifugadas resultantes do catalisador intermediário A são colocadas em um agitador que vibra e secadas em ar de escoamento, produzindo o catalisador rejuvenescido A.

5 A composição final das pelotas de catalisador rejuvenescido A é determinada. As pelotas de catalisador rejuvenescido A compreendem mais do que 20% em peso de Ag, com base no peso total do catalisador rejuvenescido A, e mais do que 600 ppm de Cs extraído/g do catalisador rejuvenescido.

10 A prata e o teor de césio extraído das pelotas de catalisador rejuvenescido A são determinados conforme acima descrito. As pelotas de catalisador rejuvenescido A também compreendem quantidades aumentadas de rênio, tungstênio, e lítio, em comparação com o catalisador gasto A.

15 Teste de Desempenho

Procedimento de Teste

Os diversos catalisadores são testados para determinar as suas propriedades catalíticas, tais como, seletividade e atividade.

20 O procedimento de teste a seguir é usado nos Exemplos que se seguem. O catalisador é moído até um tamanho de 14 a 20 malhas. 3 a 5 g do catalisador moído são carregados para um tubo em formato de U de aço inoxidável, de 0,635 cm (1/4 de polegada). O tubo é imerso em um banho de metal

25 fundido (meio térmico) e as extremidades são conectadas a um sistema de escoamento de gás. O peso do catalisador que é usado e a vazão de gás de entrada são ajustados para dar a velocidade espacial horária de gás especificada, em litro

normal/litro/hora (Nl/l/h), conforme calculada para o catalisador não moído. À medida que a densidade de recheio do catalisador e a carga de prata alteram-se, a quantidade de catalisador carregado no reator de teste é alterada.

5 Exemplo Prognóstico 7

Teste do Catalisador Gasto A

O catalisador de epoxidação gasto que é rejuvenescido para produzir o Catalisador rejuvenescido A é testado quanto à sua capacidade de produzir óxido de etileno a partir de uma alimentação contendo etileno e oxigênio, usando o Procedimento de Teste descrito acima. A velocidade espacial horária de gás é 3300 litros normais/litro/hora (Nl/l/h), conforme calculada para o catalisador não moído. A carga de catalisador é abaixo de 5 gramas. O fluxo de gás é 17 Nl/l/h. A pressão de gás de entrada é 1550 kPa. Os resultados são dados no Exemplo Prognóstico 8.

Exemplo Prognóstico 8

Teste do Catalisador Rejuvenescido A

Uma mistura gasosa de teste é passada através do leito de catalisador usando o procedimento de teste descrito acima. A mistura gasosa de teste é 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 por volume (ppmv) de cloreto de etila. A temperatura é mantida constante a 245°C por 4 horas e então ajustada para o catalisador para estabilizar e atingir uma produção de óxido de etileno (EO) de 3,1% em vol., com base no volume total do gás de teste. A carga de catalisador é 4 gramas. O fluxo

de gás é 17 Nl/l/h. A pressão do gás de entrada é 1550 kPa. A atividade, °C, é substancialmente a mesma para o Catalisador gasto A e para o Catalisador rejuvenescido A. A seletividade do Catalisador rejuvenescido A é 12% maior do que aquela do Catalisador gasto A.

Exemplo Prognóstico 9

Preparação de uma Mistura de Deposição Combinada para a Preparação de Catalisador de Epoxidação Novo Compreendendo Rênio Extraído

10 O extrato aquoso do Exemplo 3 é evaporado e tratado com uma solução de hidróxido de amônio, para produzir uma mistura de deposição de rênio compreendendo exatamente abaixo de 0,05 g de NH_4ReO_4 em 2 g de hidróxido de amônio a 25%.

Uma mistura de deposição combinada para preparar 15 um catalisador de epoxidação novo é preparada misturando-se a mistura de deposição de rênio com: 50,0 gramas de solução de estoque de prata de gravidade específica 1,6 g/cm³; 0,01 g de metatungstato de amônio dissolvido em 1 g de amônia/água a 1:1; e, 0,05 g de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em água. A 20 água adicional é adicionada para ajustar a gravidade específica da solução para 1,5 g/cm³. 50,0 gramas da solução resultante são misturados com 0,1 g de solução de CsOH a 50% em peso, produzindo uma mistura de deposição combinada para a preparação do catalisador de epoxidação novo.

25 Exemplo Prognóstico 10

Preparação do Catalisador de Epoxidação Novo Usando a Mistura de Deposição Combinada do Exemplo 9

O veículo novo usado neste exemplo tem uma absor-

ção de água de 50 cm³/100 g. 30 gramas de pelotas de alfa alumina são evacuados até 2,667 kPa (20 mm de Hg) por 1 minuto e a mistura de deposição combinada do Exemplo 9 é adicionada às pelotas, enquanto sob vácuo. O vácuo é então liberado e as pelotas evacuadas de alfa alumina são deixadas contatar a mistura de deposição combinada por 3 minutos, produzindo um catalisador de epoxidação novo intermediário. As pelotas de catalisador de epoxidação novo intermediário são então centrifugadas a 500 rpm por 2 minutos, para remover o líquido em excesso. As pelotas centrifugadas resultantes do catalisador de epoxidação novo intermediário são colocadas em um agitador que vibra e secadas em ar de escoamento, produzindo o catalisador de epoxidação novo.

A composição final do catalisador de epoxidação novo é determinada. O catalisador de epoxidação novo compreende 18% em peso de Ag, com base no peso total do catalisador de epoxidação novo. O catalisador de epoxidação novo também produz mais de 500 ppm de Cs extraído/g de catalisador de epoxidação novo. A prata e o teor de céσιο extraído do catalisador de epoxidação novo são determinados conforme descrito acima. O catalisador de epoxidação novo também compreende quantidades efetivas de rênio, tungstênio, e lítio.

Exemplo Prognóstico 11

25 Teste do Catalisador de Epoxidação Novo

O catalisador de epoxidação novo, preparado no Exemplo Prognóstico 10, é testado quanto à sua capacidade de produzir óxido de etileno a partir de uma alimentação con-

tendo etileno e oxigênio, usando o procedimento de teste descrito acima. O catalisador de epoxidação novo exibe uma seletividade de 85% ou mais, em uma temperatura de 250 °C.

5 As pessoas de habilidade comum na técnica reconhecerão que muitas modificações podem ser feitas na descrição precedente. As modalidades descritas neste documento são pretendidas serem ilustrativas somente e não devem ser consideradas como limitando a invenção, a qual será definida nas reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para reutilizar rênio a partir de um catalisador de epoxidação gasto doador, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o método compreende:

5 fornecer um doador compreendendo um catalisador de epoxidação gasto compreendendo rênio, o doador tendo uma produção cumulativa de óxido de alquileno de 0,16 kT/m³ do catalisador de epoxidação gasto ou mais;

10 contatar o doador com um líquido aquoso para produzir um doador empobrecido de rênio e extrato aquoso compreendendo rênio o extraído;

 separar o extrato aquoso e o doador empobrecido de rênio; e,

15 usar o rênio extraído como uma fonte de rênio em um processo subsequente.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende separar o rênio extraído do extrato aquoso para produzir o rênio recuperado.

20 3. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende remover o diluente do extrato aquoso por um procedimento selecionado a partir do grupo que consiste em sublimação, destilação, concentração e suas combinações.

25 4. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende passar o extrato aquoso através de um leito de resina e coletar o rênio recuperado do leito de resina.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende depositar o rênio extraído sobre um receptor para formar um catalisador de epoxidação ou um precursor de catalisador de epoxidação.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende contatar o receptor com uma mistura de deposição compreendendo o extrato aquoso.

7. Método, de acordo com a reivindicação 2 ou 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende depositar o rênio recuperado sobre um receptor para formar um catalisador de epoxidação ou um precursor de catalisador de epoxidação.

8. Método, de acordo com as reivindicações 5-6 ou 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o receptor compreende um catalisador de epoxidação gasto para preparar um catalisador de epoxidação rejuvenescido.

9. Método, de acordo com as reivindicações 1-7 ou 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o doador tem uma produção cumulativa de óxido de alquileno de $0,2 \text{ kT/m}^3$ do catalisador de epoxidação gasto ou mais, em particular, $0,3 \text{ kT/m}^3$, $0,45 \text{ kT/m}^3$ ou mais, $0,7 \text{ kT/m}^3$ ou mais, ou 1 kT/m^3 do catalisador de epoxidação gasto doador ou mais.

10. Método, de acordo com as reivindicações 1-8 ou 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o líquido aquoso é selecionado a partir do grupo que consiste em:

água;

um líquido aquoso compreendendo um ou mais aditi-

vos selecionados a partir de sais, ácidos, bases e peróxidos;

um diluente orgânico aquoso; e,
suas misturas.

5 11. Método, de acordo com as reivindicações 1-9 ou
10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o líquido aquoso consiste
de água.

10 12. Método, de acordo com as reivindicações 8-10
ou 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compre-
ende depositar prata em uma quantidade de 0,2% em peso ou
mais, com base no peso do catalisador de epoxidação gasto
receptor, em particular 0,5% em peso ou mais, 1% em peso ou
mais, 5% em peso ou mais, 10% em peso ou mais, ou 12% em pe-
so ou mais.

15 13. Método, de acordo com as reivindicações 5-6 ou
7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o receptor compreende um
material veículo para preparar um catalisador de epoxidação
novo.

20 14. Método, de acordo com a reivindicação 13,
CARACTERIZADO pelo fato de que adicionalmente compreende de-
positar prata sobre o receptor em uma quantidade de 10 g/kg
ou mais, com base no peso do catalisador de epoxidação novo.

 15. Método, de acordo com as reivindicações 1-13
ou 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

25 contatar uma quantidade do doador com uma primeira
alíquota do líquido aquoso, sob condições da primeira extra-
ção, a qual extrai uma primeira parte de rênio do doador,
produzindo um primeiro doador extraído e um primeiro extrato

aquoso compreendendo uma primeira quantidade de rênio extraído; e,

contatar o primeiro doador extraído com uma ou mais alíquotas do líquido aquoso, sob condições de extração
5 adicionais, a qual produz um ou mais extratos aquosos adicionais compreendendo uma ou mais quantidades adicionais de rênio extraído.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a primeira alíquota e as uma
10 ou mais alíquotas compreendem substancialmente o mesmo peso do líquido aquoso e que o peso do doador.

17. Método, de acordo com as reivindicações 1-15 ou 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade total de rênio extraído é 75% em peso ou mais, em particular 85% em
15 peso ou mais, da quantidade total de rênio inicialmente presente sobre o doador.

18. Método, de acordo com as reivindicações 5-12, 15-16 ou 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende depositar uma quantidade de um ou mais componen-
20 tes co-promotores de rejuvenescimento de rênio, selecionados a partir do grupo que consiste em tungstênio, cromo, molibdênio, enxofre, fósforo, boro e suas misturas.

19. Método, de acordo com as reivindicações 13-16 ou 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compre-
25 ende depositar uma quantidade de um ou mais componentes co-promotores de rênio, selecionados a partir do grupo que consiste em tungstênio, cromo, molibdênio, enxofre, fósforo, boro e suas misturas.

20. Método, de acordo com as reivindicações 5-12, 15-17 ou 18, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende depositar sobre o receptor uma quantidade de um ou mais elementos adicionais rejuvenescedores, selecionados a partir do grupo que consiste em nitrogênio, flúor, metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, titânio, háfnio, zircônio, vanádio, tálio, tório, tântalo, nióbio, gálio, germânio e suas misturas.

21. Método, de acordo com as reivindicações 13-17 ou 19, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende depositar sobre o receptor uma quantidade de um ou mais elementos adicionais, selecionados a partir do grupo que consiste em nitrogênio, flúor, metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, titânio, háfnio, zircônio, vanádio, tálio, tório, tântalo, nióbio, gálio, germânio e suas misturas.

22. Método, de acordo com as reivindicações 5-12, 15-18 ou 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende depositar sobre o receptor uma quantidade de um ou mais metais alcalinos rejuvenescedores selecionados a partir do grupo que consiste em lítio, potássio, céσιο e suas misturas.

23. Método, de acordo com as reivindicações 13-17, 19 ou 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende depositar sobre o receptor uma quantidade de um ou mais metais alcalinos selecionados a partir do grupo que consiste em lítio, potássio, céσιο e suas misturas.

24. Método, de acordo com as reivindicações 5-22 ou 23, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compre-

ende lavar o receptor antes de depositar a quantidade de rênio sobre o receptor.

25. Processo para a epoxidação de uma ou mais olefinas, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

5 preparar um catalisador de epoxidação conforme definido em qualquer uma das reivindicações 5-23 ou 24; e
reagir uma alimentação compreendendo uma ou mais olefinas, na presença do catalisador de epoxidação.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 25,
10 **CARACTERIZADO** pelo fato de que a(s) uma ou mais olefinas compreendem etileno.

27. Processo para a produção de um 1,2-diol, um éter de 1,2-diol, um 1,2-carbonato ou uma alcanol amina, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

15 obter um óxido de olefina por um processo para a epoxidação de uma olefina conforme definido na reivindicação 25 ou 26; e

converter o óxido de olefina no 1,2-diol, no éter de 1,2-diol, no 1,2-carbonato ou na alcanol amina.

RESUMO

"MÉTODO PARA A REUTILIZAÇÃO DE RÊNIO A PARTIR DE UM CATALISADOR DE EPOXIDAÇÃO GASTO DOADOR"

Um método para reutilizar o rênio a partir de um catalisador de epoxidação gasto doador, o método compreendendo: proporcionar um doador compreendendo um catalisador de epoxidação gasto compreendendo rênio, o doador tendo uma produção cumulativa de óxido de alquilenos de 0,16 kT/m³ do catalisador de epoxidação gasto ou mais; contatar o doador com um líquido aquoso para produzir doador reduzido de rênio e extrato aquoso compreendendo rênio extraído; separar o extrato aquoso e o doador reduzido de rênio; e, usar o rênio extraído como uma fonte de rênio em um processo subsequente.