República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112015001573-5 B1

(22) Data do Depósito: 26/07/2012

(45) Data de Concessão: 27/10/2020

(54) Título: MÉTODO DE OXIDAÇÃO

(51) Int.Cl.: C07C 27/16; C07C 49/403; C07C 45/28; C07C 35/08; C07C 29/48.

(73) Titular(es): EAST CHINA NORMAL UNIVERSITY; ECOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON; PERFORMANCE POLYAMIDES, SAS.

(72) Inventor(es): FLORYAN DECAMPO; KAI XUE; MINGYUAN HE; PENG WU; WENJUAN ZHOU; YUEMING LIU.

(86) Pedido PCT: PCT CN2012079172 de 26/07/2012

(87) Publicação PCT: WO 2014/015491 de 30/01/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 23/01/2015

(57) Resumo: MÉTODO DE OXIDAÇÃO A presente invenção diz respeito a um método de oxidação de um cicloalcano para formar uma mistura de produtos contendo um correspondente álcool e cetona, compreendendo o referido método contato de um cicloalcano com um hidroperóxido na presença de uma quantidade catalítica eficaz de um catalisador de titanossilicato do tipo MWW cristalino. Os hidroperóxidos podem notavelmente ser hidroperóxido de tert-butila, hidroperóxido de tert-amila, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de etilbenzeno, hidroperóxido de ciclohexila, hidroperóxido de metilciclohexila, hidroperóxido de tetralina, hidroperóxido de isobutilbenzeno, e hidroperóxido de etilnaftaleno.

“MÉTODO DE OXIDAÇÃO”

[0001] A presente invenção diz respeito a um método de oxidação de um cicloalcano para formar uma mistura de produtos contendo um correspondente álcool e cetona, compreendendo o referido método contato de um cicloalcano com um hidroperóxido na presença de uma quantidade catalítica eficaz de um catalisador de titanossilicato do tipo MWW cristalino. Os hidroperóxidos podem notavelmente ser hidroperóxido de *tert*-butila, hidroperóxido de *tert*-amila, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de etilbenzeno, hidroperóxido de ciclohexila, hidroperóxido de metilciclohexila, tetralina, hidroperóxido de isobutilbenzeno, e hidroperóxido de etilnaftaleno.

TÉCNICA PRÉVIA

[0002] Vários processos diferentes têm sido usados para a oxidação de ciclohexano em uma mistura de produtos contendo ciclohexanona e ciclohexanol. Tal mistura de produtos é comummente referida como uma mistura KA (cetona/álcool). A mistura KA pode ser prontamente oxidada para produzir ácido adípico, que é um reagente importante em processos para preparação de certos polímeros de condensação, notavelmente poliamidas. Dadas as grandes quantidades de ácido adípico consumidas em este e outros processos, existe uma necessidade de processos rentáveis para produção de ácido adípico e seus precursores.

[0003] Os processos com catalisadores heterogêneos têm a vantagem de separação fácil e têm sido amplamente relatados como catalisando a oxidação de ciclohexano. Muitos catalisadores heterogêneos são baseados principalmente em suporte do tipo zeólito incorporado ou implementado metais de transição ou metais nobres.

[0004] WO1994008032 relata um crivo molecular incorporado em metal contendo óxidos de alumínio, silício e/ou fósforo e aplicou-os na decomposição de hidroperóxido de ciclohexila. O metal de látex descrito é

selecionado dos grupos V B (W, *etc*.), VI B (Cr, *etc*.) e VII B (Co, *etc*.) do sistema Periódico Elementar.

[0005] WO2007005411 divulga a oxidação de ciclohexano ou decomposição catalítica de hidroperóxido de ciclohexila usando silicato cristalino poroso suportado em ouro contendo menos do que cerca de 2 % por peso de alumínio ou um fosfato cristalino. O silicato cristalino tem uma estrutura de BEA, FAU, MFI, MEL, MOR, MTW, MTT, MCM-22, MCM-41, MCM-48, NU-1. O fosfato cristalino tem uma estrutura de AFI, AEL, AFO, AFR, AFS, AFT, AFY, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWW. O suporte de silicato cristalino é zeólito desaluminado tendo uma estrutura selecionada do grupo de AFI, AEL, AFO, AFR, AFS, AFT, AFY, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWW.

[0006] WO2004071998 descreve um catalisador heterogêneo para a assim chamada oxidação direta de ciclohexano. O catalisador é descrito como ouro suportado em um suporte do tipo zeólito cristalino que contém opcionalmente um ou mais heteroátomos do grupo do elemento dos Períodos 2, 3, 4 e 5.

[0007] Permanece uma necessidade de catalisador heterogêneo com elevada capacidade de oxidação para originar elevada conversão de ciclohexano e elevada seletividade em óleo KA em concentração relativamente baixa de hidroperóxido de cicloalquila com baixo custo de preparação de catalisador.

INVENÇÃO

[0008] Parece agora que é perfeitamente possível produzir uma mistura de álcool de cetona a partir de um cicloalcano com uma elevada capacidade de oxidação, levada seletividade em óleo KA com um bom compromisso de conversão e rendimento. Tais resultados podem ser obtidos com o uso de uma quantidade catalítica eficaz de um catalisador de titanossilicato do tipo MWW cristalino.

[0009] A presente invenção diz respeito então a um método de oxidação de um cicloalcano para formar uma mistura de produtos contendo um correspondente álcool e cetona, compreendendo o referido método contato de um cicloalcano com um hidroperóxido na presença de uma quantidade catalítica eficaz de um catalisador de titanossilicato do tipo MWW cristalino.

CICLOALCANO

[0010] Cicloalcano pode se referir a hidrocarbonetos cíclicos saturados tendo de 3 a cerca de 10 átomos de carbono, mais usualmente de cerca de 5 a cerca de 8 átomos de carbono. Exemplos não limitantes de cicloalcanos incluem ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, e ciclooctano.

HIDROPERÓXIDO

[0011] Exemplos específicos dos compostos de hidroperóxido que são usáveis na presente podem ser representados pela fórmula (I)

R-O-O-H (I)

em que R pode ser um grupo de hidrocarbonetos compreendendo 3 a 15 átomos de carbono, principalmente grupos alquila ou arila.

[0012] Os hidroperóxidos são preferencialmente escolhidos do grupo consistindo em: hidroperóxido de *tert*-butila, hidroperóxido de *tert*-amila, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de etilbenzeno, hidroperóxido de ciclohexila, hidroperóxido de metilciclohexila, hidroperóxido de tetralina (*i.e*., tetraidronaftaleno), hidroperóxido de isobutilbenzeno, e hidroperóxido de etilnaftaleno.

[0013] Mais preferencialmente, os hidroperóxidos são hidroperóxidos de alquila tais como hidroperóxido de *tert*-butila ou hidroperóxido de ciclohexila.

[0014] Estes hidroperóxidos podem ser também usados em combinação de duas ou mais suas espécies.

[0015] Os hidroperóxidos relacionados com a invenção podem

ser gerados *in situ*, notavelmente por reação de um cicloalcano com oxigênio ou um gerador de oxigênio, ou adicionados ao meio de reação, notavelmente no início da ou durante a reação.

[0016] Em uma forma de realização da presente invenção, o meio de reação compreende um cicloalcano e 2 a 40 % por peso de hidroperóxidos de acordo com o peso total da reação, mais preferencialmente 5 a 20 % por peso de hidroperóxidos.

CATALISADOR DE TITANOSSILICATO DO TIPO MWW CRISTALINO

[0017] O catalisador de titanossilicato do tipo MWW cristalino da presente invenção é definido de acordo com a International Zeolite Association (doravante, simplesmente referida como "IZA") que define o zeólito em W. Meier, D. H. Meier, D. H. Olxon e Ch. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4ª Edição, Elsevier (1996) (doravante, simplesmente referido como "Atlas"). A estrutura de MWW, que é uma estrutura conhecida de crivos moleculares, é caracterizada por ter um poro compreendendo uma estrutura em anel contendo 10 átomos de oxigênio e tem uma supergaiola (0,7 x 0,7 x 1,8 nm). Esta estrutura foi aprovada pela IZA após a publicação do Altas acima mencionado.

[0018] Catalisadores de titanossilicato do tipo MWW cristalinos são notavelmente descritos em JP63-297210, US6759540 e Peng Wu *et al.* "*Journal of Catalysis*" 214 (2003) 317-326.

[0019] O catalisador da presente invenção pode ter várias formas possíveis que são modificadas a partir do precursor lamelar de Ti-MWW original, por exemplo; estrutura lamelar do tipo MWW, forma completamente e parcialmente deslaminada, como MCM-56, ou estruturas expandidas porosas (como MCM-36).

[0020] Este catalisador pode ter uma estrutura de MWW e ser representado pela seguinte fórmula de composição química: $xTiO_2.(1-x)SiO_2$,

em que x está compreendido entre 0,0001 e 0,5. Mais preferencialmente, o valor de x é de 0,01 a 0,13.

[0021] O catalisador da invenção pode eventualmente compreender adicionalmente um ou mais heteroátomos do grupo do elemento dos Períodos IB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB e VA, por exemplo, alumínio, boro, vanádio, crômio, gálio, ferro, bismuto, cobre, ouro e prata. Os metais podem estar dentro da estrutura ou na estrutura extra.

[0022] Geralmente, o gel tem razões molares de aditivos, como definido em termos de moles de agente de moldagem de MWW, moles de SiO_2 e moles de TiO_2, que compreendem as seguintes razões molares: TiO_2:SiO_2=0,5-5:100; e agente de moldagem de MWW:SiO_2=10-500:100. A razão molar água:SiO_2 é tipicamente de cerca de 500-10000:100 e, se usada, a razão molar solvente:SiO_2 pode estar na faixa de 0-5000:100.

[0023] O catalisador da presente invenção pode ser usado em uma faixa compreendida entre 1 e 10 % por peso, preferencialmente entre 1 e 7 % por peso, em relação ao peso total do meio de reação.

PARÂMETROS DA REAÇÃO

[0024] Na prática da invenção, os catalisadores podem ser contatados com um cicloalcano, tal como ciclohexano, por formulação em um leito de catalisador, que está disposto para proporcionar contato íntimo entre o catalisador e reagentes. Alternativamente, os catalisadores podem ser empastados com misturas reacionais usando técnicas conhecidas na técnica. O processo da invenção é adequado para oxidação em batelada ou contínua do cicloalcano. Estes processos podem ser realizados sob uma ampla variedade de condições, como será aparente a pessoas de perícia ordinária.

[0025] Temperaturas de reação adequadas para o processo da invenção variam tipicamente de cerca de 20 ºC a cerca de 200 ºC,

preferencialmente de cerca de 50 a cerca de 200 ºC, mais preferencialmente de cerca de 70 a cerca de 140 ºC.

[0026] As pressões de reação variam frequentemente de cerca de 0,1 MPa (1 bar) a cerca de 20 MPa (200 bar), sendo tais valores não absolutamente críticos. O tempo de residência no reator do cicloalcano varia geralmente em relação inversa à temperatura de reação, e está tipicamente compreendido entre 30 e 1440 minutos. Oxigênio puro, ar, ar enriquecido em oxigênio ou esgotado em oxigênio ou, alternativamente, oxigênio diluído com um gás inerte, pode ser usado no meio de reação.

[0027] Um solvente pode ser eventualmente empregue no meio de reação. Preferencialmente, os solventes são escolhidos do grupo de um solvente prótico ou aprótico polar, preferencialmente acetonitrilo ou ácido acético.

[0028] O catalisador de titanossilicato do tipo MWW cristalino para proporcionar um composto oxidado tem geralmente uma tendência tal que a sua atividade seja diminuída de cada vez que seja usado repetidamente, e o catalisador após o uso repetido não pode exibir a sua atividade inicial. Em um tal caso, o catalisador recuperado pode ser regenerado ou reproduzido. O catalisador recuperado pode ser regenerado por um método convencionalmente conhecido. Mais especificamente, o catalisador pode ser regenerado tal que tenha uma atividade inicial, por exemplo, por calcinação do catalisador no ar.

[0029] No final da reação, o composto de interesse pode ser eventualmente purificado por métodos bem conhecidos da área técnica, tais como destilação.

[0030] Os seguintes exemplos são proporcionados somente para propósitos ilustrativos e não devem ser considerados como limitando a invenção.

PARTE EXPERIMENTAL

EXEMPLO 1: *SÍNTESE DE ZEÓLITO TI-MWW*

[0031] Ti-MWW foi sintetizado usando dois passos de acordo com o relatório do grupo do Prof. Wu (Wu P., *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 748-753). Primeiramente, MWW contendo Ti foi sintetizado a partir de sílica fumada (Cab-o-sil M7D), ortotitanato de tetrabutila, ácido bórico, piperidina (PI) e água destilada. Em segundo lugar, os precursores contendo Ti foram depois submetidos a refluxo com solução aquosa de HNO_3 a 2 M para remover espécies de Ti fora da estrutura e uma parte do boro da estrutura. O produto sólido foi filtrado, lavado, seco, e finalmente calcinado a 550 ºC durante 10 h.

EXEMPLO 2: *COMPARAÇÃO DA PROPRIEDADE CATALÍTICA DE TI-MWW COM OUTROS CATALISADORES PARA A OXIDAÇÃO DE CICLOHEXANO*

[0032] Zeólitos implementados em metais de transição têm sido usados para catalisar a oxidação de ciclohexano usando hidroperóxido de *t*-butila (TBHP) a 80 °C durante 1,0 h com 0,10 g de catalisador e 6,0 % por peso de TBHP em ciclohexano. Os resultados estão mencionados na Tabela 1.

TABELA 1

Ensaios	Catalisador	Conversão de TBHP (%)	Seletividade em KA (%)	Rendimento de KA (%)
C1	Nenhum	0,7	98,0	0,7
C2	Beta	92,4	5,25	4,86
C3	Si-Beta	1,09	98	1,07
C4	Cu-Beta	51,6	26,8	13,82
C5	Fe-Cr-Beta	98,9	15,6	15,43
C6	Co-Beta	66,2	15,6	10,33
C7	Cr-Beta	97,9	23,4	22,91
C8	Fe-MCM-22	70,2	15,6	10,95
C9	Na-Fe-MCM-22	41,2	13,6	5,60
C10	Fe-Beta	99,5	12,6	12,54
C11	TS-1	10,1	28,5	2,88
C12	Ti MCM-41	16,9	43,5	7,1

Ensaios	Catalisador	Conversão de TBHP (%)	Seletividade em KA (%)	Rendimento de KA (%)
1	Ti-MWW	10,7	90,1	9,64

[0033] Parece então que, sem quaisquer catalisadores, a conversão de TBHP e rendimento de KA são menores do que 1 %. Zeólito beta com Al^{3+} mostrou elevada conversão de TBHP (92,4 %) mas fraca seletividade em KA. Sem qualquer Al^{3+}, o zeólito beta de sílica pura não teve quase nenhumas conversão de TBHP e seletividade em KA. Após incorporação com metais de transição (Cu^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}) em zeólitos, a seletividade em óleo KA e rendimento de KA aumentaram todos em comparação com sem metais de transição. Embora todos estes catalisadores tenham tido o problema de lixiviação dos locais ativos após a primeira operação, os melhores resultados na conversão, seletividade e rendimento são somente obtidos com o catalisador de zeólito de Ti-MWW.

[0034] Parece também aqui que a atividade catalítica de zeólitos na oxidação de ciclohexano usando TBHP como oxidante não está diretamente correlacionada com o tamanho eficaz dos poros. Está mais relacionada com a própria estrutura dos crivos moleculares e o estado de coordenação do titânio nos crivos moleculares. Aqui, Ti-MWW mostrou a melhor seletividade em óleo KA (90,1 %) e o rendimento mais elevado de óleo KA (9,64 %). Devido ao limite do tamanho dos poros, a atividade catalítica de Ti-MWW na oxidação de ciclohexano ocorreu principalmente na meia gaiola na superfície do zeólito.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO DE OXIDAÇÃO, de um cicloalcano para formar uma mistura de produtos contendo um correspondente álcool e cetona, caracterizado pelo referido método compreender contactar um cicloalcano com um hidroperóxido na presença de uma quantidade catalítica eficaz de um catalisador de titanossilicato do tipo MWW cristalino.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo hidroperóxido ser escolhido do grupo consistindo em: hidroperóxido de *tert*-butila, hidroperóxido de *tert*-amila, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de etilbenzeno, hidroperóxido de ciclohexila, hidroperóxido de metilciclohexila, hidroperóxido de tetralina, hidroperóxido de isobutilbenzeno, e hidroperóxido de etilnaftaleno.

3. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo hidroperóxido ser adicionado ao meio de reação no início da reação.

4. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo hidroperóxido ser gerado *in situ* por reação de um cicloalcano com oxigênio ou um gerador de oxigênio.

5. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pela estrutura de MWW ser representada pela seguinte fórmula de composição química: $xTiO_2.(1-x)SiO_2$, em que x está compreendido entre 0,0001 e 0,5.

6. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo catalisador compreender adicionalmente um ou mais heteroátomos do grupo do elemento dos Períodos IB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB e VA.

7. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pela temperatura de reação estar compreendida entre 20 e

200ºC.

8. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado por oxigênio puro, ar, ar enriquecido em oxigênio, ar esgotado em oxigênio, ou oxigênio diluído com um gás inerte ser usado no meio de reação.

9. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo o catalisador ser usado em uma faixa compreendida entre 1 e 10 % por peso, em relação ao peso total do meio de reação.