



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

(21) **PI0616867-1 A2**

(22) Data de Depósito: 28/09/2006
(43) Data da Publicação: 05/07/2011
(RPI 2113)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 23/34 2006.01
B01J 37/03 2006.01
C07C 231/06 2006.01
B01J 23/10 2006.01
B01J 35/10 2006.01

(54) Título: **CATALISADOR DE DIÓXIDO DE MANGANÊS PARA HIDRÓLISE DE NITRILA A ÁCIDO CARBOXÍLICO**

(30) Prioridade Unionista: 05/10/2005 DE 10 2005 047 597.3

(73) Titular(es): EVONIK DEGUSSA GMBH

(72) Inventor(es): AXEL RONNEBURG, CHRISTOPH WECKBECKER, HORST WEIGEL

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemens, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006066820 de 28/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/039536 de 12/04/2007

(57) Resumo: CATALISADOR DE DIÓXIDO DE MANGANÊS PARA HIDRÓLISE DE NITRILA A ÁCIDO CARBOXÍLICO. A presente invenção refere-se a um catalisador de dióxido de manganês que contém pelo menos um composto de lantanídeo, que é usado para a hidrólise de nitrilas orgânicas, que contém grupos facilmente oxidáveis, tais como grupos tiol e tioéter, para produzir ácidos carboxílicos correspondentes das nitrilas. A invenção refere-se também a um método para produzir o dito catalisador e ao uso deste na hidrólise de nitrilas orgânicas.



PI0616867-1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**CATALISADOR DE DIÓXIDO DE MANGANÊS PARA HIDRÓLISE DE NITRILA A ÁCIDO CARBOXÍLICO**".

5 A presente invenção refere-se a um novo catalisador de dióxido de manganês, que pode ser usado para a hidrólise de nitrilas orgânicas às carboxamidas correspondentes, e a um processo para preparar o catalisador. A invenção refere-se também a um processo catalítico para hidrolisar nitrilas orgânicas às carboxamidas correspondentes com o auxílio do catalisador.

10 A invenção refere-se em particular a um processo catalítico para hidrolisar 2-hidróxi-4-metiltiobutironitrila à 2-hidróxi-4-metiltiobutiramida, um intermediário valioso na preparação do ácido 2-hidróxi-4-metiltiobutírico, o análogo de hidróxi de metionina (MHA), e seus sais. Essas substâncias são úteis como aditivos na ração animal, em particular na criação de aves, e aperfeiçoam significativamente a utilização de proteínas na ração.

15 A hidrólise de 2-hidroxicarbonitrilas (cianoidrinas) é um caso especial de hidrólise de nitrila. Não é possível usar qualquer dos processos conhecidos para hidrolisar nitrilas, nos quais bases fortes possam ser usadas, porque a contra-reação da cianoidrina ao aldeído e cianeto de hidrogênio prossegue sob essas condições de reação.

20 A 2-hidróxi-4-metiltiobutironitrila pode ser também hidrolisada com ácidos minerais altamente concentrados, preferivelmente com ácido sulfúrico, em uma quantidade virtualmente eqüimolar. Na primeira etapa de reação, há a formação da amida do ácido butírico substituído. Contudo, uma separação pronta e industrialmente realizável de 2-hidróxi-4-
25 metiltiobutiramida e ácido sulfúrico, com o objetivo de possibilitar o reuso do ácido sulfúrico não é conhecida. Somente depois da hidrólise da amida ao ácido hidroxicarboxílico é o ácido mineral removido como bissulfato de amônio, e preparado de volta para ácido sulfúrico em uma dispendiosa etapa de processo adicional.

30 É também conhecido que o dióxido de manganês catalisa a reação de hidrólise de carbonitrilas a amidas, como descrito, por exemplo, em DE 1593320.

Em consequência da incorporação de manganês de outros estados de valência no látice de cristal, a composição estequiométrica de dióxido de manganês natural e sintético está na faixa entre $MnO_{1,7}$ e $MnO_{2,0}$. Íons estranhos, tais como sódio e potássio, podem estar presentes nos cristais. O dióxido de manganês existe em várias modificações alotrópicas. Elas diferem bastante em seu comportamento como catalisador. A cristalinidade está mais acentuada na pirolisita (dióxido de beta-manganês), a modificação mais estável. Essa forma é cataliticamente inativa. A cristalinidade é menos acentuada nas outras modificações e se estende a um produto amorfo, ramsdellita. É possível nomear as modificações por difração de raios X. Algumas das formas química e cataliticamente ativas do dióxido de manganês são hidratadas e contêm adicionalmente grupos hidroxila.

Inúmeras patentes descrevem processos catalíticos para hidrolisar carbonitrilas, especialmente as 2-hidroxinitrila (cianoidrinas), com dióxido de manganês. Esses processos são altamente adequados, por exemplo, para hidrolisar acetona-cianoidrina, como mostrado na Patente US 4.018.829, com os quais rendimentos de mais que 90% são obtidos na hidrólise de acetona-cianoidrina à 2-hidroxibutiramida com auxílio de dióxido de manganês.

As modificações cataliticamente ativas de dióxido de manganês são, contudo, também ativas como agentes oxidantes, que restringem, significativamente, seu uso na hidrólise de nitrilas tioéter- ou tiol-substituídas, causado por sua fácil oxidabilidade. Isso reduz parcialmente o manganês tetravalente para manganês trivalente, e, correspondentemente, oxida o enxofre.

DE 1593320 descreve um processo para hidrolisar nitrilas a amidas com o auxílio de dióxido de manganês, no qual rendimentos de até mais que 90% foram obtidos com nitrilas alifáticas. Somente 8% de rendimento de amida foram obtidos com tiodipropionitrila, o que torna claro que o dióxido de manganês convencional é dificilmente adequado como catalisador em presença de grupos tioéter facilmente oxidáveis.

EP 0 597 298 descreve uma redução parcial de dióxido de man-

ganês por meio de pré-tratamento com agentes redutores, tal como álcool, de modo a aperfeiçoar as propriedades do catalisador, em particular para eliminar a formação de oxamida. Contudo, com proporção crescente de óxido de manganês trivalente, a atividade do catalisador declina.

5 A ação oxidante de dióxido de manganês é, em geral, indesejada na hidrólise de nitrila que compreende grupos facilmente oxidáveis, tais como grupos tiol ou tioéter. Em particular, a oxidação de S é indesejada na hidrólise de 2-hidróxi-4-metiltiobutironitrila à 2-hidróxi-4-metiltiobutiramida, um intermediário importante na preparação do aditivo de ração animal, o
10 ácido 2-hidróxi-4-metiltiobutírico. Oxidação do enxofre forma o sulfóxido e este reduz finalmente o rendimento de 2-hidróxi-4-metiltiobutiramida. Esse subproduto formado por oxidação não pode ser removido sem um nível considerável de custos e inconveniência e então leva a um produto final contaminado, que não pode mais ser usado diretamente como um aditivo para
15 ração animal.

 A redução do catalisador, que está associada à oxidação do enxofre encurta também seu tempo de vida, em um processo industrial, leva a desvantagens econômicas, tais como consumo aumentado do catalisador e complexidade de regeneração com custos correspondentes.

20 A Patente JP 09104665 descreve a preparação do dióxido de δ -manganês ativo e define sua atividade via o parâmetro de área de superfície. A hidrólise de 2-hidróxi-4-metiltiobutironitrila com total conversão é também descrita com esse catalisador. Não há qualquer discussão da formação do sulfóxido nessa publicação por parte do requerente. Contudo, em virtude do
25 ajuste das condições lá especificadas verificou-se que, durante a reação, o sulfóxido de 2-hidróxi-4-metiltiobutironitrila é formado até mais que 4% em uma seletividade de pelo menos 1,6% (exemplo comparativo, Exemplo 11), que é altamente desvantajoso. Além disso, a conversão da nitrila foi de somente 96,1%, o rendimento da amida foi de 79,8% em um modo contínuo.

30 O mesmo requerente descreve na Patente EP 0 731 079, um processo para preparar ácidos carboxílicos por hidrólise de cianoidrina com o auxílio de dióxido de manganês e hidrólise subsequente da amida formada

com álcali para dar o sal do ácido carboxílico. A eletrodialise então separa o ácido carboxílico e a solução de hidróxido de sódio um do outro. No Exemplo 3, em um reator de coluna com dióxido de δ -manganês (amorfo) não descrito em detalhes, é reportada a formação de MHA amida, a 50°C, por hidrólise de 2-hidróxi-4-metiltiobutironitrila com uma conversão de nitrila de mesmo 100%. Foi igualmente impossível confirmar este resultado. Em vez disso, foi verificado que, especialmente em um reator de coluna com alta concentração de catalisador, a ação oxidante do dióxido de manganês ativo ocorre. Com redução simultânea de manganês⁴⁺, isso leva ao Mn³⁺ cataliticamente inativo e à formação aumentada do sulfóxido. O re-preparação deste exemplo, que é bastante similar a JP 09104665, mostra também que o sulfóxido de 2-hidróxi-4-metiltiobutiramida é formado com uma seletividade de aproximadamente 2% a mais que 4%.

A Patente FR 2 750 987 resolve o problema da oxidação de enxofre por revestimento de dióxido de silício com dióxido de manganês. Contudo, o catalisador contém somente 5 a 10% dos constituintes do catalisador ativo. Isso pode ser equilibrado pelo uso de uma grande quantidade do catalisador ou por tempos de reação de 17 a 45 horas. Para um processo industrial, esse procedimento é desvantajoso.

Contra o cenário dessas desvantagens da técnica anterior, os inventores enfrentaram o objetivo de proporcionar um catalisador com base em dióxido de manganês que catalisa a hidrólise de carbonitrilas, que contêm grupos facilmente oxidáveis, tais como grupos tiol ou tioéter, especialmente hidroxinitrilas correspondentes às amidas correspondentes. A ação oxidante desse catalisador deve ser suficientemente baixa que cianoidrinas que contêm grupos funcionais oxidáveis, tais como grupos tiol ou tioéter, i.e., por exemplo, 2-hidróxi-4-metiltiobutironitrila, devem ser também hidrolisáveis com ele sem oxidação significativa de S. Um outro objetivo foi proporcionar um processo de preparação adequado para o catalisador. Um terceiro objetivo foi proporcionar um processo de hidrólise que é prontamente realizável industrialmente para carbonitrilas, o qual é aplicável às carbonitrilas que contêm grupos facilmente oxidáveis, tais como grupos tiol ou tioéter, especial-

mente hidroxinitrilas correspondentes, com a condição que as desvantagens dos processos conhecidos, especialmente a fácil oxidação de enxofre, ocorreram se de algum modo somente em um grau reduzido.

Esses objetivos, e ainda outros objetivos, que não estão explicitamente especificados, mas que podem ser imediatamente derivados ou discernidos das conexões discutidas aqui, são alcançados por um catalisador de dióxido de manganês de acordo com a reivindicação 1, por um processo para sua preparação de acordo com a reivindicação 6 e por um processo para hidrolisar nitrilas com o auxílio de um catalisador inventivo de acordo com a reivindicação 16. Modalidades apropriadas e modificações do catalisador da invenção, e do processo para sua preparação e para seu uso, são protegidas pelas reivindicações dependentes da reivindicação 1, 6 ou 16.

O objetivo foi alcançado, de acordo com a invenção, por proporcionar um catalisador de dióxido de manganês, que contém pelo menos 52% em peso de manganês, preferivelmente pelo menos 53% em peso de manganês, mais preferivelmente pelo menos 55% em peso de manganês, e adicionalmente pelo menos um composto de lantanídeo. Surpreendentemente, foi verificado que a incorporação de pequenas quantidades de lantanídeos no dióxido de manganês reduziu bastante sua ação oxidante indesejada com respeito aos grupos tioéter ou tiol, sem afetar adversamente a ação catalítica na hidrólise das carbonitrilas.

Em particular, o objetivo é alcançado ao proporcionar um catalisador do tipo mencionado, com a fórmula geral:



onde x está entre 0,05 e 0,002, y está entre 0,06 e 0,02 e z está entre 1,7 e 2,0, Me é pelo menos um elemento de lantanídeos, M é um metal alcalino (lítio, sódio, potássio, rubídio, cério), e água de hidratação adicional pode estar presente.

Elementos particularmente adequados de acordo com a invenção provenientes do grupo de lantanídeos são cério e lantânio. Portanto,

particular preferência é dada para catalisadores nos quais Me é cério e/ou lantânio.

Os dióxidos de manganês modificados de acordo com a invenção contêm, além do lantanídeo, como íons estranhos, preferivelmente lítio, 5 sódio ou potássio, mais preferivelmente potássio, que é importante em um modo vantajoso para a ação na catálise da hidrólise de nitrila. Assim, particular preferência é dada para catalisadores nos quais M é potássio.

Os óxidos de manganês modificados de acordo com a invenção têm uma área de superfície (BET) específica de 50 a 550 m²/g, preferivel- 10 mente de 150 a 400 m²/g, mais preferivelmente de 200 a 300 m²/g, que é determinada de acordo com o método de teste DIN66131.

A preparação do catalisador é simples e pode ser efetuada, por exemplo, por tratamento de dióxido de manganês ativo, comercialmente disponível, com uma solução aquosa de um sal dos lantanídeos. O processo 15 inventivo para preparar o catalisador é caracterizado pelo fato de que o dióxido de manganês contendo metal alcalino é reagido com pelo menos um sal de lantanídeo em solução ou suspensão aquosa, e o sólido obtido é removido, opcionalmente lavado e seco.

O processo para preparar o catalisador é preferivelmente reali- 20 zado de tal modo que o dióxido de manganês contendo metal alcalino é reagido com pelo menos um sal de lantanídeo em solução ou suspensão aquosa, nas razões molares adequadas, de modo a obter o sólido resultante com a composição desejada MnMexMyO_z, e este é removido, opcionalmente lavado e então seco.

25 Dióxido de manganês ativo é tipicamente preparado pela reação de permanganato de potássio com solução de ácido sulfúrico de sulfato de manganês(II), conforme relatado, por exemplo, na EP 412310 no Exemplo 1. O sal dos lantanídeos podem ser também adicionados à solução de reação realmente nesta reação.

30 Conseqüentemente, o processo preferido para preparar o catalisador inventivo caracteriza, antes e/ou durante a reação de dióxido de manganês com sal de lantanídeo, a preparação direta do dióxido de manganês

contendo metal alcalino a partir de permanganato de metal alcalino, preferivelmente permanganato de potássio, e sulfato de manganês (II) em solução de ácido sulfúrico. Isso é particularmente não dispendioso e produz, particularmente, catalisadores ativos.

5 Dióxido de manganês contendo metal alcalino é, preferivelmente, preparado a partir de aproximadamente 2 equivalentes molares de permanganato de metal alcalino e aproximadamente 3 equivalentes molares de sulfato de manganês(II).

10 Para preparar o catalisador, é possível usar tanto sais de lantanídeos inorgânicos como orgânicos, que ainda simplificam a preparação do catalisador.

No caso dos sais de lantanídeos inorgânicos, é dada preferência ao uso de halogenetos, nitratos, sulfatos ou fosfatos, em que os fosfatos são os mais adequados.

15 No caso dos sais de lantanídeos orgânicos, é dada preferência ao uso dos sais carboxílicos, especialmente os formiatos ou acetatos.

Já que os catalisadores inventivos contêm preferivelmente cério e/ou lantânio, eles são preparados preferivelmente usando-se os sais de cério e/ou de lantânio correspondentes.

20 A ação oxidante foi mais reduzida com sais trivalentes de cério; esses são, portanto, preferencialmente usados. É também possível usar sais tetravalentes de cério para a preparação do catalisador.

25 Portanto, preferência é dada ao emprego de um processo onde os sais trivalentes e/ou tetravalentes de cério são usados para preparação do catalisador.

Foi também verificado que os catalisadores mais ativos são obtidos quando o dióxido de manganês usado está presente na modificação do cristal de dióxido de α -manganês, especialmente no caso do uso de material comercial.

30 Um outro aspecto significativo da invenção é o uso dos catalisadores inventivos para a hidrólise de nitrilas.

Os catalisadores inventivos também caracterizam simultanea-

mente, além da formação de sulfóxido reduzida na hidrólise das nitrilas contendo tioéter, a obtenção de mais ativação do catalisador de dióxido de manganês usado em comparação com os catalisadores de dióxido de manganês preparados sem sal de lantanídeo.

5 Isto se torna claro especialmente pela comparação dos resultados da hidrólise do Exemplo 5 (catalisador de dióxido de manganês sem lantanídeos), Exemplo 6 (catalisador de dióxido de manganês contendo cério) e Exemplo 9 (catalisador de dióxido de manganês contendo lantânio). Enquanto a conversão de 95,3% (Exemplo 5) aumenta para 99,2% (Exemplo 6) ou
10 99,5% (Exemplo 9) com tempo de residência aproximadamente igual, a seletividade com respeito ao sulfóxido indesejado diminui na mesma série de 5,2% para 1,1% ou 1,9%.

A melhor ativação do catalisador e redução da formação de sulfóxido, na reação de hidrólise, é alcançada por preparação do catalisador
15 pelo processo de acordo com a invenção descrito acima, em solução ou suspensão aquosa. Misturamento e trituração do dióxido de manganês com os sais de lantanídeos, em um estado mais ou menos seco, levam somente a sucesso limitado, conforme visto claramente pela comparação dos Exemplos 5, 6 e 7.

20 Os objetivos especificados no início são obtidos ao se realizar um processo para hidrolisar cataliticamente carbonitrilas tioéter (S-R)- ou tiol (S-H)-substituídas, preferivelmente S-R-substituídas, da fórmula geral $R^1-CR^2R^3-CN$ às carboxamidas correspondentes com o auxílio do catalisador inventivo descrito acima, onde R^1 , R^2 e R^3 podem ser iguais ou diferentes e
25 são, cada um, hidrogênio, pelo menos um radical hidrocarboneto S-R- ou S-H-substituído e R^3 é opcionalmente um radical hidroxila, onde o radical hidrocarboneto particular R^1 , R^2 , R^3 é um radical C_1-C_{10} -alquila linear ou opcionalmente ramificado, um radical C_6-C_{10} -arila, um radical C_4-C_8 -heteroarila contendo O, N e/ou S ou um radical C_7-C_{12} -aralquila, e o radical R é uma C_1 -
30 C_4 -alquila linear ou opcionalmente ramificada, radical C_6-C_{10} -arila, um radical C_4-C_8 -heteroarila contendo O, N e/ou S ou um radical C_7-C_{12} -aralquila.

É dada preferência ao uso de carbonitrilas S-R- ou S-H-

substituídas, especialmente S-R-substituídas, em que R¹, R², R³, R são, cada um, C₁-C₄-alquila, fenila, naftila, furila, tienila, imidazolila, piridila, pirimidila ou indolila, benzila ou naftilmetila, no caso onde R³ não é um radical hidroxila.

5 Por exemplo, no caso de 2-hidróxi-4-metilbutironitrila, o processo é notável para taxas de conversão de pelo menos 96% até 100%, dependendo da seleção precisa das condições. Especialmente em virtude do tempo de reação suficientemente longo, é possível atingir conversões de nitrila de pelo menos 99%, preferivelmente $\geq 99,5\%$ e até 100%. Ao mesmo
10 tempo, são obtidas as seletividades para os produtos de oxidação de S indesejados $< 2\%$ da teoria. Especialmente na hidrólise de carbonitrilas contendo grupos tioéter, as seletividades da formação indesejada de produtos de sulfóxido de significativamente abaixo de 2% da teoria, especialmente de preferivelmente $\leq 1,1\%$ da teoria, mais preferivelmente até $\leq 0,2\%$ da teoria
15 são possíveis. Isso é muito particularmente vantajoso com respeito à pureza do produto final e com respeito à complexidade de purificação significativamente reduzida.

Quando usado uma vez, o catalisador não perde sua atividade. Portanto, é possível, sem nenhum problema, separar o catalisador, depois
20 de terminada a reação de hidrólise, da solução de reação, e usá-lo de novo. Portanto, a reação pode ser realizada de modo contínuo ou em batelada.

Foi verificado, surpreendentemente, que a ação oxidante do catalisador mediante uso repetido declina mais sem qualquer deterioração do desempenho para a reação de hidrólise. Assim, a seletividade de oxidação
25 de S indesejada pode ser diminuída para $< 0,2\%$. A quantidade do catalisador usado não é crítica e tem influência somente na taxa de reação.

É particularmente vantajoso usar o catalisador em um processo contínuo. Neste caso, a nitrila pode ser hidrolisada pelo uso de reatores de coluna preenchida com catalisador ou senão reatores de suspensão. É tam-
30 bém possível selecionar baterias de tanque agitado contínuas ou outras modalidades conhecidas daqueles versados na técnica.

Nessa reação de hidrólise, a água é simultaneamente solvente e

reagente. A reação é preferivelmente realizada de tal modo que de 10 a 200 mols de água por mol de nitrila são usados na hidrólise, mais preferivelmente de 20 a 100 mols de água. Especialmente no caso da hidrólise de 2-hidróxi-4-metiltiobutironitrila, a faixa entre 20 e 100 mols de água por mol de nitrila é preferida. Uma quantidade maior de água não é prejudicial para a conversão e seletividade, mas reduz o rendimento de espaço-tempo.

Sempre que for mais favorável para a solubilidade ou miscibilidade dos reagentes usados e, logo, da nitrila usada, mas especialmente no caso de uma pequena quantidade de água, um solvente orgânico inerte, tais como C₁-C₄ álcoois, C₃-C₆ cetonas, preferivelmente, acetona, podem ser adicionados como um solubilizante.

As temperaturas, nas quais o processo de acordo com a invenção é realizado, podem ser variadas dentro de uma ampla faixa. Vantajosamente, a hidrólise da nitrila é, contudo, realizada em temperaturas de 10 a 90°C; é dada particular preferência a um faixa de 20 a 50°C.

Quando as cianoidrinas são usadas e temperaturas mais altas de acima de 90°C são empregadas, a regeneração do aldeído e cianeto de hidrogênio da cianoidrina é promovida e subprodutos indesejados são formados. Portanto, uma faixa de temperatura de 20°C a 50°C é muito particularmente preferida aqui.

O processo é, preferivelmente, usado para hidrolisar carbonitri-las tioéter (S-R)- ou tiol (S-H)-substituídas da fórmula geral R¹-CR²R³-CN definida acima, na qual R³ é hidroxila.

Dentre os compostos de cianoidrina R¹-CR²OH-CN correspondentes, é dada muito particularmente preferência àqueles em que R¹, R² e R são representados pelos radicais C₁-C₄-alquila como o radical alquila, por fenila ou naftila, como o radical arila, por furila, tienila, imidazolila, piridila, pirimidila ou indolila como o radical heteroarila, e por benzila ou naftilmetila como o radical aralquila.

De um modo bastante notável, o processo é adequado para hidrolisar 2-hidróxi-4-metiltiobutironitrila à 2-hidróxi-4-metiltiobutiramida correspondente.

Adicionalmente, o processo pode ser também usado para a hidrólise de cianoidrinas que não contêm enxofre.

Rendimentos e seletividades excelentes são obtidos quando acetona cianoidrina é reagida sob as condições especificadas acima com um catalisador de dióxido de manganês inventivo para dar a isobutiramida, um importante precursor para compostos de ácido metacrílico. A vantagem aqui diz respeito particularmente ao fato que é possível com o mesmo catalisador hidrolisar nitrilas S-R- e S-H-substituídas e também nitrilas não substituídas. O processo pode ser assim realizado sucessivamente para nitrilas contendo enxofre e não contendo enxofre na mesma planta sem mudança de catalisador, o que aumenta vantajosamente a usabilidade flexível de tais plantas.

Os exemplos a seguir têm o objetivo de ilustrar o processo sem serem restritivos.

Preparação do catalisador:

15 Exemplo 1:

30 g de dióxido de α -manganês, comercialmente disponível, do tipo HSA da Erachem com um teor de 1,6% de potássio, um teor de 55% de manganês, uma faixa de tamanho de partícula de 3,0 a 5,5 micra e uma área de superfície de 230 m²/g juntamente com 811 mg de fosfato de cério(III) em 300 mL de água desmineralizada foram agitados a 60°C, por 24 horas. Depois disso, o sólido foi filtrado por meio de um filtro de sucção e lavado com 1 L de água desmineralizada, em 3 porções. O catalisador assim preparado foi seco a 110°C e 5.000 MPa (50 mbar) por 20 horas. A área de superfície específica do catalisador depois da secagem foi de 239 m²/g, o teor de cério de 0,97%.

Exemplo 2:

O Exemplo 1 foi repetido exceto que 1,15 g de sulfato de cério(IV) foi usado no lugar fosfato de cério(III). A área de superfície específica do catalisador assim preparado depois da secagem foi de 266 m²/g.

30 Exemplo 3:

O Exemplo 1 foi repetido, exceto que 1,4 g do nitrato de lantânio(III) hexaidratado foi usado no lugar de fosfato de cério(III). A área de su-

perfície específica do catalisador assim preparado foi de 283 m²/g.

Exemplo 4:

Um frasco de fundo redondo com agitador e funil gotejante foi carregado inicialmente com 14,2 g de permanganato de potássio e 1,76 g de fosfato de cério(III) juntamente com 550 mL de água desmineralizada e aquecido para 85°C. Dentro de 2 minutos, uma solução de 10,14 g de sulfato de manganês(II) em 250 mL de água desmineralizada juntamente com 4,1 g de ácido sulfúrico concentrado foi adicionada, gota-a-gota, com agitação vigorosa. A suspensão preta resultante foi agitada a 85°C por mais 6 horas. Depois de resfriamento para 25°C, o sólido foi removido por filtração com sucção e lavado com 2 L de água, em 5 porções. O catalisador foi seco a 110°C e sob 5.000 MPa (50 mbar) durante 14 horas.

Reação de hidrólise catalítica:

Exemplo 5: Exemplo comparativo (catalisador de dióxido de manganês sem lantanídeos)

Em um frasco de fundo redondo com agitação mecânica, 2,0 g de dióxido de α -manganês (tipo HSA da Erachem) e 120 g de água desmineralizada foram aquecidos para 40°C em banho de água, e 13,1 g de 2-hidróxi-4-metiltiobutironitrila foram adicionados. Depois de duas horas, a conversão da cianoidrina foi de 95,3%. A análise por HPLC da solução de reação mostrou uma seletividade de 5,2% para o sulfóxido de 2-hidróxi-4-metiltiobutiramida.

Exemplo 6:

O experimento do Exemplo 5 foi repetido, exceto que o catalisador usado era 2,0 g do catalisador modificado com fosfato de cério(III) do Exemplo 1. Depois do tempo de reação de duas horas, a 40°C, 99,2% de cianoidrina haviam sido convertidos. A seletividade para o sulfóxido era de 1,1%.

Exemplo 7:

30 g de dióxido de α -manganês, comercialmente disponível (tipo HSA da Erachem) tendo um teor de 1,6% de potássio e área de superfície de 230 m²/g foram misturados com 811 mg de fosfato de cério(III) e tritura-

dos finamente em um almofariz. 2,0 g dessa mistura foram usados como o catalisador na hidrólise de 13,1 g de 2-hidróxi-4-metil-tiobutironitrila com 120 g de água, a uma temperatura de 40°C. Depois de duas horas, 96,8% da cianoidrina haviam sido convertidos. A seletividade para o sulfóxido indesejado era de 4,2%.

Exemplo 8:

O experimento do Exemplo 5 foi repetido, exceto que o catalisador usado foi 2,0 g do catalisador modificado com sulfato de cério(IV) do Exemplo 2. Depois do tempo de reação de duas horas, a 45°C, 99,6% da cianoidrina haviam sido convertidos. A seletividade para o sulfóxido era de 1,9%.

Exemplo 9:

O experimento do Exemplo 5 foi repetido, exceto que o catalisador usado foi 2,3 g do catalisador modificado com nitrato de lantânio do Exemplo 3. Depois do tempo de reação de 2,5 horas, a 35°C, 99,5% da cianoidrina foram convertidos. A seletividade para o sulfóxido era de 1,9%.

Exemplo 10:

Em uma série experimental, o catalisador foi reciclado. Para essa finalidade, em um frasco de fundo redondo com agitação mecânica, 2,0 g do dióxido de manganês modificado de acordo com o Exemplo 1 foram aquecidos com 120 g de água desmineralizada para 40°C em um banho de água, e 13,1 g de 2-hidróxi-4-metil-tiobutironitrila foram adicionados. Depois de 2,5 horas, a conversão da cianoidrina era de 99,8%. A seletividade para o sulfóxido era de 1,1%. Depois disso, o catalisador foi filtrado e usado de novo na reação de hidrólise sob as mesmas condições. Essa operação foi realizada por mais 5 vezes. Depois disso, a conversão de cianoidrina era ainda assim de 99,8%; a seletividade para o sulfóxido declinou para 0,2%.

Exemplo 11: Exemplo comparativo (de acordo com JP 09104665, Exemplo 2).

Uma coluna de vidro (1 cm de diâmetro, 10 cm de comprimento) foi carregada com 10 g de catalisador de dióxido de manganês (preparado de acordo com JP 09104665, Exemplo 1). 10% em peso de solução aquosa

de 2-hidróxi-4-metilbutironitrila foi bombeada através da coluna em contracorrente a 10 g/h, a 40°C. A solução efluente foi analisada por meio de HPLC. O tempo de corrida foi de 100 horas a partir do início da reação. Isso rendeu uma conversão de nitrila de 96,1% da teoria, um rendimento de amida de 79,8% da teoria (= 83,0% de seletividade) e um rendimento de 1,5% da teoria de sulfóxido de MHA amida (= 1,6% de seletividade). O rendimento de amida reportado em JP 09104665 Exemplo 2 de pelo menos 99,1% com 100% de conversão de nitrila não pode, de modo algum, ser confirmado. Os rendimentos declinam ainda mais quando precisamente 15% de 2-hidróxi-4-metilbutironitrila aquosa é usada, pois uma segunda fase oleosa compreendendo predominantemente nitrila se separa o que cobre o catalisador e impede conversão uniforme.

Em um experimento em batelada realizado de modo análogo, 2 g do catalisador de dióxido de manganês (preparado de acordo com JP 09104665, Exemplo 1) foram reagidos com 0,1 mol de 2-hidróxi-4-metilbutironitrila como uma solução aquosa a 10% em peso, a 40°C, dentro de 3,5 horas. O rendimento de amida foi de 81,6% da teoria (= 4,1% de seletividade), a conversão de nitrila de 97,08% da teoria. O rendimento de sulfóxido de MHA amida de 4,0% da teoria (= 4,1% de seletividade) com base na nitrila usada.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador de dióxido de manganês, que contém pelo menos 52% em peso de manganês e adicionalmente pelo menos um composto de lantanídeo.
- 5 2. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, da fórmula geral:
$$\text{MnMe}_x\text{M}_y\text{O}_z,$$
onde x está entre 0,05 e 0,002, y está entre 0,06 e 0,02 e z está entre 1,7 e 2,0, Me é pelo menos um elemento de lantanídeos, M é um metal alcalino
10 (lítio, sódio, potássio, rubídio, cério), e água de hidratação adicional pode estar presente.
 3. Catalisador, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que Me é cério e/ou lantânio.
 4. Catalisador, de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracteri-
15 zado pelo fato de que M é potássio.
 5. Catalisador, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que sua área de superfície específica (BET) é de 50 a 550 m²/g.
 6. Processo para preparar um catalisador conforme definido na
20 reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dióxido de manganês contendo metal alcalino é reagido com pelo menos um sal de lantanídeo em solução ou suspensão aquosa, e o sólido obtido é removido, opcionalmente lavado e seco.
 7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pe-
25 lo fato de que o dióxido de manganês contendo metal alcalino é reagido com pelo menos um sal de lantanídeo em solução ou suspensão aquosa nas razões molares adequadas, e o sólido resultante é obtido com composição $\text{MnMe}_x\text{M}_y\text{O}_z$, removido, opcionalmente lavado e seco.
 8. Processo, de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracteriza-
30 do pelo fato de que, antes e/ou durante a reação, o dióxido de manganês contendo metal alcalino é preparado de permanganato de metal de alcalino e sulfato de manganês(II) em solução de ácido sulfúrico.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o dióxido de manganês contendo metal alcalino é preparado a partir de aproximadamente 2 equivalentes molares de permanganato de metal alcalino e aproximadamente 3 equivalentes molares de sulfato de manganês(II).

10. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 6 a 9, caracterizado pelo fato de que um sal de lantanídeo inorgânico ou um sal de lantanídeo orgânico é usado.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que halogenetos, nitratos, sulfatos ou fosfatos dos lantanídeos são usados.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que sais carboxílicos, especialmente formiatos ou acetatos, dos lantanídeos são usados.

13. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 6 a 12, caracterizado pelo fato de que sais de cério e/ou de lantânio são usados.

14. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 6 a 13, caracterizado pelo fato de que sais trivalentes e/ou tetravalentes de cério são usados.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que o dióxido de manganês está presente na modificação do cristal de dióxido de α -manganês.

16. Processo para a hidrólise catalítica de carbonitrilas da fórmula geral $R^1-CR^2R^3-CN$ às carboxamidas correspondentes, onde R^1 , R^2 e R^3 podem ser iguais ou diferentes e são, cada um, hidrogênio, pelo menos um radical hidrocarboneto S-R- ou S-H-substituído e R^3 é opcionalmente um radical hidroxila, onde o radical hidrocarboneto particular R^1 , R^2 , R^3 é um radical C_1-C_{10} -alquila linear ou opcionalmente ramificado, um radical C_6-C_{10} -arila, um radical C_4-C_8 -heteroarila contendo O, N e/ou S ou um radical C_7-C_{12} -aralquila, e o radical R é uma C_1-C_4 -alquila linear ou opcionalmente ramificada, radical

C₆-C₁₀-arila, um radical C₄-C₈-heteroarila contendo O, N e/ou S ou um radical C₇-C₁₂-aralquila, caracterizado pelo fato de que a hidrólise é realizada com o auxílio de um catalisador conforme definido em pelo menos uma das reivindicações 1 a 5.

5 17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que carbonitrilas são usadas, nas quais R¹, R², R³, R são cada uma C₁-C₄-alquila, fenila, naftila, furila, tienila, imidazolila, piridila, pirimidila ou indolila, benzila ou naftilmetila, com a condição que R³ não seja um radical hidroxila.

10 18. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que carbonitrilas são usadas nas quais R³ é hidroxila.

 19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que carbonitrilas são usadas, nas quais R¹, R², R são cada um C₁-C₄-alquila, fenila, naftila, furila, tienila, imidazolila, piridila, pirimidila ou
15 indolila, benzila ou naftilmetila.

 20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que 2-hidróxi-4-metiltiobutironitrila é usada para a hidrólise.

 21. Processo, de acordo com pelo menos umas das reivindicações 16 a 20, caracterizado pelo fato de que o catalisador, quando a reação
20 termina, é separado da solução de reação e usado novamente.

 22. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 16 a 21, caracterizado pelo fato de que o catalisador é usado em um processo contínuo.

 23. Processo, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado
25 pelo fato de que a nitrila é hidrolisada usando reatores de coluna ou reatores de suspensão.

 24. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 16 a 23, caracterizado pelo fato de que 10 a 200 mols de água são usados por mol de nitrila na hidrólise.

30 25. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 16 a 24, caracterizado pelo fato de que a hidrólise da nitrila é realizada em presença de solvente orgânico inerte.

26. Processo, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 16 a 25, caracterizado pelo fato de que a hidrólise da nitrila é realizada em temperaturas de 10 a 90°C.

5 27. Processo para hidrolisar cataliticamente acetona cianidrina à isobutiramida, caracterizado pelo fato de que a hidrólise é realizada com o auxílio de um catalisador conforme definido em pelo menos uma das reivindicações 1 a 5.

10 28. Uso do catalisador conforme definido em uma das reivindicações 1 a 5, na hidrólise de carbonitrilas orgânicas aos ácidos carboxílicos correspondentes.

PI 0616867-1

RESUMO

Patente de Invenção: "**CATALISADOR DE DIÓXIDO DE MANGANÊS PARA HIDRÓLISE DE NITRILA A ÁCIDO CARBOXÍLICO**".

5 A presente invenção refere-se a um catalisador de dióxido de manganês que contém pelo menos um composto de lantanídeo, que é usado para a hidrólise de nitrilas orgânicas, que contêm grupos facilmente oxidáveis, tais como grupos tiol e tioéter, para produzir ácidos carboxílicos correspondentes das nitrilas. A invenção refere-se também a um método para produzir o dito catalisador e ao uso deste na hidrólise de nitrilas orgânicas.