(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 823 745**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **01 05384**

(51) Int Cl[7] : **C 07 C 45/53,** C 07 C 49/403, 49/413, 35/08, 35/205

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 20.04.01.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 25.10.02 Bulletin 02/43.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES Société par actions simplifiée* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** FACHE ERIC, IGERSHEIM FRANCOISE, BONNET DIDIER, BASSET JEAN MARIE, LEFEBVRE FREDERIQUE et PETROFF SAINT ARROMAN ROMAIN.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** RHODIA SERVICES.

(54) PROCEDE DE DECOMPOSITION CATALYTIQUE DES HYDROPEROXYDES ORGANIQUES.

(57) La présente invention concerne un procédé de décomposition des hydroperoxydes organiques, en présence d'un catalyseur.

Elle concerne plus particulièrement, un procédé de décomposition d'hydroperoxydes organiques en présence d'un catalyseur en un mélange d'alcools et de cétones dans lequel le catalyseur comprend au moins un élément métallique catalytiquement actif constitué par du tantale ou un composé de tantale. Ce procédé s'applique notamment à la décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexyle pour la production de cyclohexanone et cyclohexanol.

FR 2 823 745 - A1

PROCEDE DE DECOMPOSITION CATALYTIQUE DES HYDROPEROXYDES ORGANIQUES

La présente invention concerne un procédé de décomposition des hydroperoxydes organiques, en présence d'un catalyseur.

Les hydroperoxydes organiques sont des intermédiaires importants dans la préparation d'alcools, de cétones et d'acides, servant souvent eux-mêmes de matières premières en synthèse organique.

Parmi ces hydroperoxydes organiques, l'hydroperoxyde de cyclohexyle est préparé par oxydation du cyclohexane. Par décomposition catalytique, il conduit à la cyclohexanone et au cyclohexanol. Ces derniers composés peuvent être transformés en acide adipique par oxydation. L'acide adipique est un intermédiaire chimique important utilisé dans la fabrication de nombreux polymères comme les polyamides, polyuréthanes, par exemple. Ce composé peut avoir de nombreuses autres applications.

La décomposition des hydroperoxydes organiques et notamment de l'hydroperoxyde de cyclohexyle (HPOCH) peut tout d'abord être réalisée par catalyse homogène, c'est-à-dire en présence d'un catalyseur dissous dans le milieu réactionnel. Ainsi le brevet FR-A-1 580 206 décrit l'oxydation d'un cycloalcane en phase liquide suivie du chauffage de la solution de l'hydroperoxyde de cycloalkyle dans le cycloalcane ainsi obtenue, en présence d'un dérivé soluble du chrome comme catalyseur. De même les articles de Journal of the American Chemical Society (1985), 107, pages 3534 à 3540 ou de Journal of Molecular Catalysis (1988), 48, pages 129 à 148, décrivent l'utilisation de sels organiques, tels que l'octanoate de cobalt ou de complexes, dissous dans la phase liquide organique où se déroule la réaction ou dans une phase aqueuse en contact avec ladite phase organique. Le brevet US 4 326 084 décrit un procédé d'oxydation du cyclohexane en HPOCH puis décomposition en alcool et cétone en présence d'un catalyseur formé par un complexe entre un métal de transition et une 1,3-bis(2-pyridylimino)isoindoline.

Il a également été proposé de réaliser la décomposition de l'hydroperoxyde par catalyse hétérogène, c'est-à-dire en présence d'un catalyseur non dissous dans le milieu réactionnel.

Ainsi le brevet EP-A-0 096 798 décrit un procédé de préparation de cyclohexanone et de cyclohexanol par décomposition de l'HPOCH en présence d'oxyde de cobalt déposé sur une zéolithe. Ce catalyseur n'est pas stable et une quantité importante du composé métallique se dissout dans le milieu réactionnel.

Le brevet EP-A-0 492 807 décrit la préparation de phénol et d'acétone à partir d'hydroperoxyde de cumyle, en présence d'un catalyseur zéolithe de type mordénite ou

faujasite choisi parmi les zéolithes Y, les zéolithes Y désaluminées, stabilisées thermiquement, les zéolithes Y échangées par des terres rares, notamment par des sels de lanthane ou par des métaux de transition, notamment par des sels de cobalt ou de nickel, et les zéolithes Y traitées par des fluorures.

Dans ce cas également les métaux ne sont pas suffisamment fixés sur le support et il se produit une dissolution partielle dans le milieu réactionnel lors de la mise en oeuvre des catalyseurs.

La demande de brevet WO-A-94/08932 propose d'effectuer la décomposition des hydroperoxydes organiques en présence d'un tamis moléculaire contenant des oxydes d'aluminium et/ou de silicium et/ou de phosphore et un métal catalyseur incorporé dans la matrice cristalline dudit tamis moléculaire. Il apparaît que le métal actif de ces catalyseurs hétérogènes n'élue pratiquement pas. Cependant si le problème de l'élution du catalyseur dans le milieu réactionnel semble ainsi résolu, il ressort de la demande de brevet elle-même que le catalyseur se désactive rapidement, ce qui induit la nécessité d'une réactivation par séparation du catalyseur et calcination. Dans le cadre d'une exploitation industrielle d'un tel procédé, il est clair qu'il est prohibitif de devoir fréquemment séparer le catalyseur du milieu réactionnel pour le réactiver.

Les brevets US 4 503 257 et 5 414 163 décrivent l'utilisation de catalyseurs hétérogènes comprenant des oxydes métalliques, par exemple l'or, déposés sur des supports ou non.

La présente invention a pour but de proposer un procédé de décomposition d'un hydroperoxyde organique mettant en œuvre un nouveau catalyseur de cette réaction pouvant être utilisé en catalyse homogène ou en catalyse hétérogène.

Plus précisément, elle propose un procédé de décomposition d'hydroperoxydes organiques en présence d'un catalyseur en un mélange d'alcools et de cétones dans lequel le catalyseur comprend au moins un élément métallique catalytiquement actif constitué par du tantale ou un composé de tantale.

Selon un premier mode de réalisation le tantale ou le composé de tantale est un composé soluble dans le milieu de décomposition de l'hydroperoxyde ou dans l'hydroperoxyde lui-même.

Dans ce mode de réalisation, il est avantageux que le milieu de décomposition de l'hydroperoxyde contienne également le composé hydrocarbure précurseur de l'hydroperoxyde. Ce composé hydrocarbure peut être présent comme solvant du milieu.

Parmi les composés du tantale convenables pour ce mode de réalisation de catalyse homogène, on peut citer les composés du tantale comprenant dans leur sphère de coordination des ligands oxo, alcoxy, alkyles, hydroxy, carboxylates, des ligands azotés ou organophosphorés ou analogues et leurs mélanges..

Il est également possible d'utiliser le tantale sous forme complexée avec des ligands silsesquioxanes. La synthèse de ces ligands est décrite par J.F. Feher et al. J.Am.Chem.Soc, 1989, 111, 1741 et dans Organometallics, 1991, 10, 2526.

Dans ce mode de réalisation, le complexe du tantale peut être préparé avant l'addition du catalyseur dans le milieu réactionnel ou in-situ par addition séparée d'un composé du tantale et du ligand.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, le tantale ou le composé de tantale est présent sous forme greffée, imprégnée, déposée, échangée ou mélangée sur un support constitué par un composé solide poreux ou non, insoluble et stable dans le milieu réactionnel. De tels composés sont appelés support dans le domaine de la catalyse hétérogène et sont généralement des oxydes métalliques simples ou mixtes ou du carbone tel que les charbons actifs, les noirs de carbone, les graphites, par exemple. Ces supports peuvent être également sous forme colloïdale.

Dans le second mode de réalisation de l'invention, le tantale, élément catalytiquement actif, peut être avantageusement déposé sur le support par imprégnation dudit support avec un composé du tantale, et éventuellement transformation dudit composé imprégné en oxyde de tantale ou en un composé actif du tantale par un traitement thermique ou chimique du catalyseur, par exemple. A titre d'illustration de tels traitements, on peut citer la calcination à une température appropriée, l'hydrolyse, l'acoolyse, ou la réaction avec des ligands organiques pour former des composés de coordination. Il est également possible d'imprégner le support avec un composé du tantale qui réagit avec les espèces chimiques présentes en surface du support et ainsi former un greffage du composé du tantale sur le support par des liaisons de type liaisons covalentes, ioniques ou de coordination.

Le tantale catalytiquement actif est avantageusement présent dans le catalyseur supporté à une concentration comprise entre 0,01 et 30 g pour 100 grammes de catalyseur.

En outre, la quantité de catalyseur engagée dans la réaction, exprimée en pourcentage molaire de tantale par rapport au nombre de moles d'hydroperoxyde à décomposer représente de 0,0001 % à 20 %, ce domaine de concentration est valable tant en catalyse homogène qu'hétérogène.

Le tantale peut également être associé à d'autres éléments métalliques qui modifieront son activité catalytique tant en ce qui concerne la productivité que la sélectivité de la réaction de décomposition. Ces éléments métalliques peuvent être choisis dans le groupe comprenant le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le manganèse, le chrome, le titane, le niobium, le molybdène, le rhénium, le tungstène, le germanium, l'étain, le silicium, l'aluminium, l'or, l'argent, le cuivre, le cérium, l'arsenic, le sélénium, le

tellure, l'antimoine, le bismuth, les éléments appartenant à la famille des lanthanides et ceux appartenant au groupe VIII de la classification périodique des éléments.

Selon une nouvelle caractéristique préférentielle de l'invention, le support est un oxyde métallique choisi dans le groupe comprenant la silice, l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de niobium, les aluminosilicates, les zéolithes, les silicalites, l'oxyde de cérium, l'oxyde d'hafnium, les oxydes de terre rare, l'oxyde de tantale ou un mélange de ceux-ci ou de leurs oxydes mixtes.

Le support peut également être choisi parmi les nitrures et carbures métalliques.

Le support peut être sous forme de poudre, granulés, perles, extrudés, par exemple, sous forme de monolithe extrudé en forme de nid d'abeille ou sous forme de gels.

Le support peut subir un traitement préalable de sa surface pour modifier les caractéristiques de celles-ci, par exemple améliorer son caractère hydrophobe par silylation, selon des méthodes connues et déjà décrites dans la littérature.

Dans le cas où le tantale est associé à d'autres éléments métalliques, ces derniers peuvent être déposés sur le support avant, simultanément ou après le dépôt du tantale. Dans un mode de réalisation de l'invention, le métal associé est greffé sur le support avant l'addition du tantale pour modifier les propriétés du catalyseur. Le composé du tantale est alors fixé sur le support soit directement soit par l'intermédiaire de l'élément associé déjà déposé.

Le procédé de fabrication des catalyseurs selon l'invention peut être, dans un premier mode de réalisation, un procédé usuel de fabrication de catalyseurs supportés. Ce procédé consiste, classiquement, à imprégner le support divisé avec une solution d'un composé de l'élément catalytiquement actif, à savoir le tantale et éventuellement des autres éléments associés au tantale. Après une étape éventuelle de séchage, le catalyseur peut être soumis, par exemple, à une calcination à des températures appropriées pour transformer la forme ou le composé du tantale imprégné.

Selon un autre mode de réalisation du procédé de fabrication du catalyseur, l'imprégnation du support est réalisée à partir d'un complexe du tantale permettant de créer un greffage chimique entre l'élément métallique ou le composé de l'élément métallique et les espèces chimiques présentes en surface du support tel que les atomes d'oxygènes, les atomes des éléments métalliques constituant le support ou d'autres espèces comme des groupes hydroxyles, des groupes azotés, par exemple.

Un tel procédé de préparation est, par exemple, décrit dans la demande de brevet français n° 2 781 169 ou dans les articles publiés par J.F. Feher et al. J.Am.Chem.Soc, 1989, 111, 1741 et dans Organometallics, 1991, 10, 2526.

La réaction de décomposition de l'hydroperoxyde de l'invention est conduite avantageusement en phase liquide, la concentration de l'hydroperoxyde étant comprise

entre 0,1 et 50 % en poids dans le milieu réactionnel. Cette concentration est avantageusement comprise entre 0,5 et 10 %.

On peut faire appel à divers solvants tels les alcanes parmi lesquels on citera plus particulièrement l'hexane, l'heptane, l'isooctane ; les cycloalcanes parmi lesquels on mentionnera à titre illustratif le cyclohexane et le cyclooctane, les hydrocarbures aromatiques tels le benzène, le toluène et le xylène et leurs mélanges.

Toutefois il est à noter que l'hydroperoxyde étant généralement produit sous la forme d'une solution dans un hydrocarbure, par exemple le cyclohexane, par oxydation de celui-ci, la réaction de décomposition est avantageusement réalisée sur une solution provenant de l'oxydation de l'hydrocarbure (cyclohexane) dans laquelle la concentration en hydroperoxyde est comprise dans les limites indiquées précédemment. Cette solution peut être utilisée en l'état ou après élimination de certains constituants de manière en soi connue. Il est également possible d'utiliser une solution d'hydroperoxyde dans le solvant, par exemple, le cyclohexane sensiblement pur.

La quantité de catalyseur engagée peut être extrêmement variable, notamment en fonction des conditions de réalisation du procédé : procédé en marche continue, discontinue ou semi-continue ou du mode de catalyse utilisée, homogène ou hétérogène. De manière générale, la quantité de catalyseur exprimée en pourcentage molaire de métal actif par rapport à l'hydroperoxyde à décomposer représente de 0,001 % à 20 % et de préférence de 0,001 % à 10 %.

Dans le cadre d'une marche en continu du procédé, il est bien évident que la quantité de catalyseur par rapport à l'hydroperoxyde n'a pas de signification et que les rapports indiqués précédemment peuvent alors être beaucoup plus importants.

En outre, dans le cas d'une catalyse hétérogène, le catalyseur peut être utilisé sous forme de lit fixe ou de lit fluidisé.

La température est généralement comprise entre 20 et 200°C et, de préférence, entre 80 et 130°C.

La pression atmosphérique ou supérieure à la pression atmosphérique sera suffisante pour maintenir l'hydrocarbure et l'hydroperoxyde à l'état liquide.

La durée de réaction (ou le temps de séjour) est généralement comprise entre quelques minutes et plusieurs heures et peut être ajustée compte tenu des objectifs de production, de la quantité engagée des divers constituants du système catalytique et des autres paramètres de la réaction. Ainsi, des durées de réaction comprises entre deux et huit heures sont habituelles.

En fin de réaction les produits peuvent être récupérés et/ou séparés par tout moyen approprié, par exemple par distillation. Dans le cas de la catalyse hétérogène, le catalyseur peut être séparé par filtration, décantation, centrifugation, par exemple.

Les hydroperoxydes qui sont mis en oeuvre dans le procédé de l'invention sont de

manière générale les hydroperoxydes secondaires ou tertiaires dérivant des alcanes, des cycloalcanes, des hydrocarbures alkyl-aromatiques dont le cycle aromatique comporte éventuellement un ou plusieurs substituants tels que notamment des groupes alkyles ou des atomes d'halogène, plus particulièrement des atomes de chlore, des alcènes et des cycloalcènes ayant de 3 à 20 atomes de carbone.

A titre d'exemples de tels hydroperoxydes, on peut citer l'hydroperoxyde de cyclohexyle, l'hydroperoxyde de cyclododécyle, l'hydroperoxyde de la tétraline, l'hydroperoxyde d'éthylbenzène, l'hydroperoxyde de cumyle, l'hydroperoxyde du pinane.

Parmi ces hydroperoxydes, l'un des plus intéressants est très certainement l'hydroperoxyde de cyclohexyle dont l'oxydation conduit au cyclohexanol et à la cyclohexanone, intermédiaires dans la préparation de l'acide adipique, l'un des composés de base du polyamide 6-6.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Exemple 1 : Synthèse du catalyseur A

1.0 g de silice Aerosil non-poreuse (commercialisée par la société Degussa sous la dénomination Aerosil® 200), de surface spécifique 200 $m^2.g^{-1}$ est, dans un premier temps, compactée avec de l'eau déminéralisée, puis séchée à l'étuve. Elle est ensuite broyée puis calcinée à 500°C pendant 12 h sous air, puis deshydroxylée sous vide dynamique secondaire (10^{-5} Torr) pendant 12 h à 500°C et enfin 4 h à 700°C.
Le greffage du complexe organométallique du Tantale sur la silice est effectué sous atmosphère inerte.
Dans un double Schlenk de deux fois 100 ml, on introduit d'un côté 1,2 équivalents de complexe moléculaire $(Ta(OMe)_5)_2$ en suspension dans 10 ml de pentane et de l'autre côté on place 1,0 g de silice décrite ci-dessus. Le montage est alors isolé et la solution de complexe dans le pentane est filtrée et mise en contact avec la silice préparée ci-dessus.
Après 2 à 4 heures d'agitation à 25°C à l'abri de la lumière, on procède à 3 lavages par distillation directe du solvant d'un coté à l'autre du double Schlenk et filtration à travers le fritté. Les phases gaz et liquide sont alors soutirées et le catalyseur est séché sous vide dynamique secondaire (10^{-5} Torr) pendant 2 heures à 25°C. Le support contient 4.5 % en poids de Tantale exprimé en élément tantale, par rapport au poids total de catalyseur. Ce catalyseur est dénommé catalyseur A dans le reste de la description.

Décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexyle (HPOCH)

Dans un ballon multicol en verre de 100 ml, muni d'un décanteur Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant et d'une agitation centrale, on introduit 25.23g de cyclohexane contenant 6 % en poids d'HPOCH puis 0.240g du catalyseur A.

Le rapport molaire Ta/HPOCH est de 0.46%. Le montage est chauffé à 84°C. L'eau est éliminée en continu par distillation azéotropique et est récupérée par décantation dans le Dean-Stark tandis que le cyclohexane est recyclé dans le réacteur. La conversion de HPOCH est suivie au cours du temps par dosage iodométrique. En fin de réaction, le cyclohexanol et la cyclohexanone sont dosés par chromatographie en phase gazeuse. On obtient les résultats rassemblés dans le tableau 1 ci après, exprimés en %.

Conversion au bout de 6 heures de réaction	Rapport molaire cyclohexanone/cyclohexanol
86	1,40

Tableau 1

Exemple 2:Synthèse du catalyseur B

1.0g de silice Aerosil® 200 (commercialisée par la société DEGUSSA), de surface spécifique 200 $m^2.g^{-1}$ est, dans un premier temps, compactée avec de l'eau déminéralisée, puis séchée à l'étuve. Elle est ensuite broyée puis calcinée à 500°C pendant 12 h sous air, puis deshydroxylée sous vide dynamique secondaire (10^{-5} Torr) pendant 12 h à 500°C et enfin 4 h à 700°C.

Le greffage du complexe organométallique du Tantale sur la silice est effectué sous atmosphère inerte. Dans un double Schlenk de deux fois 100 ml, on introduit d'un côté 0,130 g de complexe moléculaire $Ta(CH_2CMe_3)_3(CHCMe_3)$ en suspension dans 10 ml de pentane et de l'autre côté on place 1 g de silice préalablement deshydroxylée à 700°C. Le montage est alors isolé et la solution de complexe dans le pentane est filtrée et mise en contact avec la silice décrite ci-dessus. Après 2 à 4 heures d'agitation à 25°C à l'abri de la lumière, on procède à 3 lavages par distillation directe du solvant d'un coté à l'autre du double Schlenk et filtration à travers le fritté. Les phases gaz et liquide sont alors soutirées et le catalyseur est séché sous vide dynamique secondaire (10^{-5} Torr) pendant 2 heures.

0.5g du solide ainsi obtenu est alors mis en contact avec de l'oxygène sec (pression de O_2 400 Torr) dans un réacteur de 200 ml à température ambiante pendant 48 heures. Le support contient 4.3% massique de Tantale. Il est nommé catalyseur B.

Décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexyle (HPOCH)

Dans un ballon multicol en verre de 100 ml, muni d'un décanteur Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant et d'une agitation centrale, on introduit 36.58g de cyclohexane contenant 6% en poids d'HPOCH puis 0.332g du catalyseur B

Le rapport molaire Ta/HPOCH est de 0.40%. Le montage est chauffé à 84°C. L'eau est éliminée en continu par distillation azéotropique et est récupérée par décantation dans le Dean-Stark tandis que le cyclohexane est recyclé dans le réacteur. La conversion de l'HPOCH est suivie au cours du temps par dosage iodométrique. En fin de réaction, le cyclohexanol et la cyclohexanone sont dosés par chromatographie en phase gazeuse. On obtient les résultats exprimés en % rassemblés dans le tableau 2 ci après.

Conversion au bout de 6 heures de réaction	Rapport molaire cyclohexanone/cyclohexanol
81	1,27

Tableau 2

Exemple 3 : Synthèse du catalyseur C:

0,2 g de silice mésoporeuse de type MCM41, de surface spécifique 1000 $m^2.g^{-1}$ est, dans un premier temps, calcinée à 400°C sous un flux d'air pendant 6 heures. Elle est ensuite deshydroxylée sous vide dynamique secondaire (10^{-5} Torr) 12 h à 500°C. Le greffage du complexe organométallique du Tantale sur la MCM41 est effectué sous atmosphère inerte. Dans un double Schlenk de deux fois 100 ml, on introduit d'un côté 0,650 g de complexe moléculaire $Ta(CH_2CMe_3)_3(CHCMe_3)$ en suspension dans 10 ml de pentane et de l'autre côté on place 1 g de MCM41 préalablement deshydroxylée à 500°C.

Le montage est alors isolé et la solution de complexe dans le pentane est filtrée et mise en contact avec le support. Après 2 à 4 heures d'agitation à 25°C à l'abri de la lumière, on procède à 3 lavages par distillation directe du solvant d'un coté à l'autre du double Schlenk et filtration à travers le fritté. Les phases gaz et liquide sont alors soutirées et le catalyseur est séché sous vide dynamique secondaire (l0^{-5} Torr) 2 heures.

0.3g du solide ainsi obtenu est alors mis en contact avec de l'oxygène sec (pression d'oxygène : 420Torr) dans un réacteur de 200mL à température ambiante pendant 48 heures. Le support contient 13,4% massique de Tantale. Il est nommé catalyseur C.

Décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexyle (HPOCH)

Dans un ballon multicol en verre de 100 ml, muni d'un décanteur Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant et d'une agitation centrale, on introduit 20.0g de cyclohexane contenant 6 %en poids d'HPOCH puis 0.040g du catalyseur C:
Le rapport molaire Ta/HPOCH est de 0.28%. Le montage est chauffé à 84°C. L'eau est éliminée en continu par distillation azéotropique et est récupérée par décantation dans le Dean-Stark tandis que le cyclohexane est renvoyé dans le réacteur. La conversion de l'HPOCH est suivie au cours du temps par dosage iodométrique. En fin de réaction, le cyclohexanol et la cyclohexanone sont dosés par chromatographie en phase gazeuse. On obtient les résultats exprimés en % rassemblés dans le tableau 3 ci après.

Conversion au bout de 6 heures de réaction	Rapport molaire cyclohexanone/cyclohexanol
81	0,71

Tableau 3

Exemple 4 :Synthèse du catalyseur D :

1.0 g d'alumine SCM 139 XL (commercialisée par la société PROCATALYSE) de surface spécifique 140 $m^2.g^{-1}$. L'alumine est calcinée à 500°C pendant 12 h sous air, puis deshydroxylée sous vide dynamique secondaire (10^{-5} Torr) pendant 12 h à 500°C.
Le greffage du complexe organométallique du Tantale sur l'alumine est effectué sous atmosphère inerte. Dans un double Schlenk de deux fois 100 ml on introduit d'un côté 0,440 g de complexe moléculaire $Ta(CH_2CMe_3)_3(CHCMe_3)$ en suspension dans 10 ml de pentane et de l'autre côté on place l'alumine desydroxylée à 500°C. Le montage est alors isolé et la solution de complexe dans le pentane est filtrée et mise en contact avec l'alumine. Après 2 à 4 heures d'agitation à 25°C à l'abri de la lumière, on procède à 3 lavages par distillation directe du solvant d'un coté à l'autre du double Schlenk et filtration à travers le fritté Les phases gaz et liquide sont alors soutirées et le catalyseur est séché sous vide dynamique secondaire (10^{-5} Torr) 2 heures.
0.5g du solide ainsi obtenu est alors mis en contact avec 400Torr de Oxygène sec dans un réacteur de 200mL à température ambiante pendant 48 heures. Le support contient 3.3% massique de Tantale. Il est nommé catalyseur D

Décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexyle (HPOCH)

Dans un ballon multicol en verre de 100 ml, muni d'un décanteur Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant et d'une agitation centrale, on introduit 35.00g de cyclohexane contenant 6% en poids d'HPOCH puis 0.400g du catalyseur D.

Le rapport molaire Ta/HPOCH est de 0.40%. Le montage est chauffé à 84°C. L'eau est éliminée en continu par distillation azéotropique et est récupérée par décantation dans le Dean-Stark tandis que le cyclohexane est recyclé dans le réacteur. La conversion de l'HPOCH est suivie au cours du temps par dosage iodométrique. En fin de réaction, le cyclohexanol et la cyclohexanone sont dosés par chromatographie en phase gazeuse. On obtient les résultats exprimés en % rassemblés dans le tableau 4 ci après.

Conversion au bout de 6 heures de réaction	Rapport molaire cyclohexanone/cyclohexanol
22	2,00

Tableau 4

Exemple 5:Synthèse du catalyseur E

0.5g de charbon actif (commercialisé par la société Aldrich sous la dénomination Darco® KB) dont la surface spécifique est de 1500 m^2g^{-1} sont deshydroxylés à 150°C pendant 15 h sous vide dynamique secondaire (10^{-5} Torr).

Le greffage du complexe organométallique du Tantale sur le charbon actif est effectué sous atmosphère inerte. Dans un double Schlenk de deux fois 100 ml on introduit d'un côté 1,6 g de complexe moléculaire $Ta(CH_2CMe_3)_3(CHCMe_3)$ en suspension dans 10 ml de pentane et de l'autre côté on place 1 g de charbon actif deshydroxylé à 1500°C. Le montage est alors isolé et la solution de complexe dans le pentane est filtrée et mise en contact avec le charbon actif. Après 2 à 4 heures d'agitation à 25°C à l'abri de la lumière, on procède à 3 lavages par distillation directe du solvant d'un coté à l'autre du double Schlenk et filtration à travers le fritté. Les phases gaz et liquide sont alors soutirées et le catalyseur est séché sous vide dynamique secondaire (10^{-5} Torr) 2 heures.

0.3g du solide ainsi obtenu est alors mis en contact avec de l'oxygène sec (pression en oxygène :500 Torr) dans un réacteur de 200 ml à température ambiante pendant 48 heures. Le support contient 12,4% massique de Tantale. Il est nommé catalyseur E.

Décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexyle (HPOCH)

Dans un ballon multicol en verre de 100 ml, muni d'un décanteur Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant et d'une agitation centrale, on introduit 35.24g de cyclohexane contenant 6.4% en poids d'HPOCH puis 0.246g du catalyseur E.

Le rapport molaire Ta/HPOCH est de 0.88%. Le montage est chauffé à 84°C.
L'eau est éliminée en continu par distillation azéotropique et est récupérée par décantation dans le Dean-Stark tandis que le cyclohexane est recyclé dans le réacteur.
La conversion de l'HPOCH est suivie au cours du temps par dosage iodométrique.
En fin de réaction, le cyclohexanol et la cyclohexanone sont dosés par chromatographie en phase gazeuse. On obtient les résultats exprimés en % rassemblés dans le tableau 5ci-après.

Conversion au bout de 6 heures de réaction	Rapport molaire cyclohexanone/cyclohexanol
94	1,23

Tableau 5

Exemple 6 catalyse homogène :

Décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexyle

Dans un ballon multicol en verre de 100 mL, muni d'un décanteur Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant et d'une agitation centrale, on introduit 45g de cyclohexane contenant 5.5 % en poids d'HPOCH, 0.8 % en poids de cyclohexanone et 0.5 % en poidsde cyclohexanol et 50 mequiv./Kg d'acides carboxyliques. Le catalyseur $[Ta(OMe)_5]_2$ (produit commercial STREM) est alors introduit à 1,1 % en poids par rapport à l'HPOCH, soit 0.083 g. Le montage est chauffé à 84°C. L'eau est éliminée en continu par distillation azéotropique et est récupérée par décantation dans le Dean-Stark tandis que le cyclohexane est renvoyé dans le réacteur. La conversion de l'HPOCH est suivie au cours du temps par dosage iodométrique. En fin de réaction, le cyclohexanol et la cyclohexanone sont dosés par chromatographie en phase gazeuse. On obtient les résultats exprimés en % rassemblés dans le tableau 6 ci après.

Conversion au bout de 6 heures de réaction	Rapport molaire cyclohexanone/ cyclohexanol	Sélectivité en cétone + alcool par rapport à l'HPOCH consommé
95	1,86	126

Tableau 6

Exemple 7:

Décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexyle (HPOCH) :

Dans un ballon multicol en verre de 100 ml, muni d'un décanteur Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant et d'une agitation centrale, on introduit 49,92g de cyclohexane contenant 6 % en poids d'HPOCH puis 0,457g du catalyseur B de l'exemple 2. Le rapport molaire Ta/HPOCH est de 0,45%. Le montage est chauffé à 84°C. L'eau est éliminée en continu par distillation azéotropique et est récupérée par décantation dans le Dean-Stark tandis que le cyclohexane est renvoyé dans le réacteur. La conversion de l'HPOCH est suivie au cours du temps par dosage iodométrique. Au bout de 8 heures de réaction, le milieu réactionnel est filtré à chaud, le catalyseur, après avoir été rincé au cyclohexane et séché à 25°C 12 heures, est alors engagé de dans une nouvelle réaction de déperoxydation de l'HPOCH dans les mêmes conditions. On procède ainsi à 4 tests consécutifs. Le rapport molaire Ta/HPOCH reste de 0.4 % poids. En fin de chaque test, le cyclohexanol et la cyclohexanone sont dosés par chromatographie en phase gazeuse. On obtient les résultats exprimés en % rassemblés dans le tableau 7 ci après.

Nombre de tests successifs	Taux de Tantale sur le support en % poids	Conversion au bout de 06 heures de réaction	Rapport molaire cyclohexanone /cyclohexanol
Initial	4.3	-	-
1er	4.4	82	1,42
2nd	3.8	78	1,40
3ième	4.1	78	1,26
4ième	4.0	82	0,98

Tableau 7

Ces essais démontrent que le catalyseur peut être facilement recyclé et ne perd pas son activité au cours du temps

REVENDICATIONS

1. Procédé de décomposition d'un hydroperoxyde organique en alcools et cétones en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que le catalyseur comprend au moins du tantale comme élément catalytiquement actif.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le tantale est solubilisé dans le milieu réactionnel.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur est un composé de tantale choisi dans le groupe comprenant les composés du tantale comprenant dans leur sphère de coordination des ligands oxo, alcoxy, alkyles, hydroxy, carboxylates, des ligands azotés ou oraganophosphorés ou analogues et leurs mélanges.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le tantale ou le composé de tantale est présent sous forme greffée, imprégnée, déposée ou mélangée sur un support non soluble et stable dans le milieu réactionnel.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le support est choisi dans le groupe comprenant les oxydes métalliques simples ou mixtes, les mélanges d'oxydes métalliques, les carbones.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le support est choisi dans le groupe comprenant la silice, l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de niobium, les aluminosilicates, les zéolithes, les silicalites, l'oxyde de cérium, l'oxyde d'hafnium ou un mélange de ceux-ci ou de leurs oxydes mixtes

7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le tantale est greffé sur le support par au moins une liaison covalente, ionique ou de coordination.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le support est une silice.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de l'élément tantale dans le catalyseur est compris entre 0,01 et 30 g/100g de catalyseur.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur comprend au moins un autre élément métallique choisi dans le groupe comprenant le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le niobium, le molybdène, le rhénium, le tungstène, le manganèse, le chrome, le titane, le germanium, l'étain, le silicium, l'aluminium, l(or, l'argent, le cuivre, le cérium, l'arsenic, le sélénium, le tellure, l'antimoine, le bismuth, les éléments appartenant à la famille des lanthanides et ceux appartenant au groupe VIII de la classification périodique des éléments.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur exprimée en pourcentage molaire de métal actif par rapport au nombre de moles d'hydroperoxyde à décomposer est comprise entre 0,0001 % et 20 %.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la température à laquelle est réalisée la réaction de décomposition est comprise entre 20°C et 200°C.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la réaction est conduite dans un solvant de l'hydroperoxyde.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le solvant est un hydrocarbure.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'hydrocarbure est celui ou identique à celui dont l'oxydation conduit à l'hydroperoxyde à décomposer.

16. Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que la concentration de l'hydroperoxyde est comprise entre 1 % et 50 % en poids par poids de solution.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'hydroperoxyde mis en oeuvre est choisi parmi les hydroperoxydes tertiaires ou secondaires dérivant des alcanes, des cycloalcanes, des hydrocarbures alkyl-aromatiques, des alcènes et des cycloalcènes ayant de 3 à 20 atomes de carbone.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que les hydrocarbures alkyl-aromatiques comporte un ou plusieurs substituants choisi dans le groupe comprenant les groupes alkyles, les atomes d'halogènes

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que l'hydroperoxyde est choisi dans le groupe comprenant l'hydroperoxyde de cyclohexyle, l'hydroperoxyde de cyclododécyle, l'hydroperoxyde de la tétraline, l'hydroperoxyde d'éthylbenzène, l'hydroperoxyde de cumyle, l'hydroperoxyde du pinane.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

2823745

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 603222
FR 0105384

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 744 719 A (RHONE POULENC FIBRES) 14 août 1997 (1997-08-14) * le document en entier * ---	1,4-19	C07C45/53 C07C49/403 C07C49/413 C07C35/08 C07C35/205
X	WO 98 34894 A (JORDAN STEPHEN PAUL ;KOURTAKIS KOSTANTINOS (US); MANZER LEO ERNEST) 13 août 1998 (1998-08-13) * revendications; exemple 24; tableau 5 * ---	1,3-6, 10, 12-15, 17,19	
D,X	WO 94 08932 A (UNIV DELFT TECH) 28 avril 1994 (1994-04-28) * le document en entier * ---	1,4-8, 12-17,19	
X	WO 92 16487 A (DSM NV) 1 octobre 1992 (1992-10-01) * revendications * -----	1,3,4,17	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)

C07C

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
3 janvier 2002	Bonnevalle, E

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0105384 FA 603222

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03-01-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2744719	A	14-08-1997	FR	2744719 A1	14-08-1997
WO 9834894	A	13-08-1998	AU	6167498 A	26-08-1998
			BR	9815441 A	23-10-2001
			CN	1246841 T	08-03-2000
			EP	1012130 A2	28-06-2000
			JP	2001511787 T	14-08-2001
			PL	336762 A1	17-07-2000
			SK	105899 A3	11-07-2000
			WO	9834894 A2	13-08-1998
			US	6284927 B1	04-09-2001
WO 9408932	A	28-04-1994	NL	9201756 A	02-05-1994
			AU	5377694 A	09-05-1994
			EP	0665827 A1	09-08-1995
			WO	9408932 A1	28-04-1994
WO 9216487	A	01-10-1992	NL	9100521 A	16-10-1992
			AU	1567692 A	21-10-1992
			BR	9205790 A	28-06-1994
			CA	2106863 A1	26-09-1992
			CN	1066839 A ,B	09-12-1992
			CZ	9302004 A3	13-04-1994
			DE	69216596 D1	20-02-1997
			DE	69216596 T2	31-07-1997
			EP	0577709 A1	12-01-1994
			ES	2097909 T3	16-04-1997
			HU	64733 A2	28-02-1994
			IL	101350 A	31-03-1996
			JP	5112486 A	07-05-1993
			MX	9201301 A1	01-10-1992
			WO	9216487 A1	01-10-1992
			PL	167350 B1	31-08-1995
			SK	102993 A3	09-03-1994
			RU	2078753 C1	10-05-1997
			US	5298665 A	29-03-1994
			ZA	9202150 A	30-12-1992

EPO FORM P0465