



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

(21) PI 0717550-7 A2



(22) Data de Depósito: 20/09/2007
(43) Data da Publicação: 22/10/2013
(RPI 2233)

(51) *Int.Cl.:*
C07C 407/00
C07C 29/09

(54) Título: PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE HIDROPERÓXIDO DE CUMENO E DE FENOL. **(57) Resumo:**

(30) Prioridade Unionista: 28/09/2006 IT MI2006A001859

(73) Titular(es): Polimeri Europa S.p.A.

(72) Inventor(es): Carlo Punta, Cristian Gambarotti, Francesco Minisci, Francesco Recupero, Monica Pierini, Ombretta Porta

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007008341 de 20/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/037435de 03/04/2008

“PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE HIDROPERÓXIDO DE CUMENO E DE FENOL”

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de fenol pela oxidação aeróbica de cumeno que é fundamentado no uso de um novo sistema catalítico.

Mais especificamente, a invenção refere-se a um processo para a preparação de fenol pela oxidação aeróbica de cumeno e decomposição ácida subsequente de hidroperóxido a fenol e acetona, realizado na presença de novos sistemas catalíticos, sob condições extremamente suaves e com altas conversões e seletividades.

O processo de Hock para a produção de fenol, comumente usado pela indústria química, é fundamentado na auto-oxidação de cumeno a hidroperóxido, que depois é decomposto por meio de catálise ácida a fenol e acetona (H. Hock, S. Lang, Ber. 1944, 77, 257; W. Jordan, H. Van Barneveld, O. Gerlich, M. K. Baymann, S. Ulrich, Ullman's Encyclopedia of Industrial Organic Chemicals, Vol. A 9, Wiley-VCH, Weinheim, 1985, 299).

O aspecto mais crítico do processo é a fase de auto-oxidação que é caracterizada por um processo em cadeia de radical clássico em que o hidroperóxido formado age por sua vez como iniciador da cadeia de radical. A seletividade na formação do hidroperóxido diminui à medida em que o hidroperóxido propriamente dito age como iniciador conforme sua decomposição produz acetofenona, que é o subproduto principal em temperaturas relativamente altas, e álcool cumílico. A decomposição do hidroperóxido, por outro lado, aumenta com a conversão (quanto maior a conversão e portanto a concentração de hidroperóxido, mais alta a decomposição será) e com a temperatura. Quanto mais baixa a conversão e temperatura, mais alta a seletividade de formação do hidroperóxido será.

Um outro aspecto importante é a necessidade, para processos industriais, de operação em um ambiente alcalino de modo a neutralizar os

ácidos carboxílicos, essencialmente ácido fórmico, que são formados durante a oxidação e que catalisam a decomposição do hidroperóxido a fenol que é um inibidor do processo de auto-oxidação.

5 Em temperaturas mais baixas do que 100° C, a oxidação não catalisada de cumeno é muito lenta; em crescimento da temperatura, a conversão aumenta, mas a seletividade diminui. Em qualquer caso, a conversão de cumeno não pode ser alta visto que a seletividade consequente é consideravelmente arriscada.

10 Sob condições industriais para a per-oxidação não catalisada de cumeno, um acordo entre temperatura, conversão e seletividade foi sempre procurado.

O uso de sais metálicos (Co, Mn) como catalisadores consideravelmente aumenta a taxa de oxidação aeróbica do cumeno e permite que temperaturas mais baixas sejam usadas, mas ele também
15 significativamente reduz a seletividade visto que estes sais metálicos aceleram a decomposição do hidroperóxido.

O tipo de catálise não parece particularmente adequado para a produção de hidroperóxido de cumeno por meio de oxidação aeróbica (F. Minisci, F. Recupero, A. Cecchetto, C. Gambarotti, C. Punta, R. Paganelli
20 Org. Proc. Res. Devel. 2004, 163).

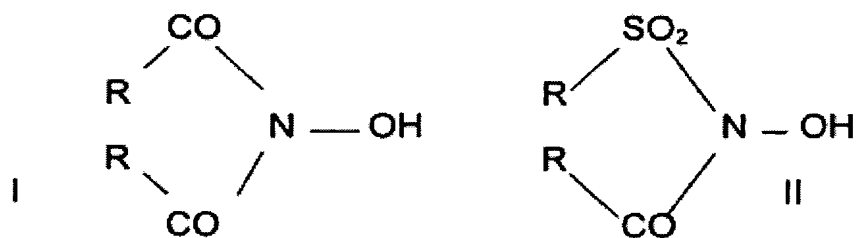
Um método diferente diz respeito ao uso como catalisadores de N-hidroxiftalimida tanto em associação com hidroperóxido de cumeno (R. A. Sheldon, I.W.E. Arends Adv. Synth. Catal. 2001, 343, 1051) e com iniciadores de radical tradicionais, tais como azoisobutironitrila (O. Fueuda,
25 S. Sakaguchi, Y. Ishii Adv. Synth. Catal. 2001, 343, 809).

Também nestes casos, temperaturas variando de 75° C a 100° C são usadas; as conversões ou as seletividades não são altas; além disso a N-hidroxiftalimida é decomposta durante a oxidação. Em temperaturas mais baixas, estes iniciadores não são eficazes. Não é possível nestes casos usar

solventes, tais como ácido acético, que, na temperatura de oxidação, parcialmente decompõem o hidroperóxido de cumeno a fenol, inibindo o processo de auto-oxidação propriamente dito.

Um sistema catalítico agora foi descoberto, que permite que a oxidação aeróbica de cumeno seja realizada sob condições de temperatura e pressão particularmente suaves. Além disso, este sistema catalítico permite que conversões altas sejam obtidas, associadas com altas seletividades, ao contrário dos processos industriais correntemente em uso, em que as seletividades diminuem com um aumento nas conversões.

Um objetivo da presente invenção portanto refere-se a um processo para a preparação de hidroperóxido de cumeno caracterizado em que o cumeno é reagido com oxigênio na presença de um sistema catalítico compreendendo uma N-hidroxiimida ou uma N-hidroxissulfonamida tendo a fórmula geral I e II,



em que R é um grupo alquila, arila ou é parte de sistemas cíclicos alifáticos e aromáticos, associados com um perácido ou dioxirano, em uma temperatura $< 100^\circ \text{C}$.

A N-hidroxiimida ou N-hidroxissulfonamida é preferivelmente selecionada do grupo consistindo em N-hidroxissuccinimida, N-hidroxiftalimida, N-hidroxissacarina.

N-hidroxiftalimida e N-hidroxissuccinimida são de interesse industrial particular, visto que eles são facilmente acessíveis de produtos industriais de baixo custo tais como anidrido ftálico ou succínico.

Um outro objetivo da presente invenção refere-se a um processo para a preparação de fenol que compreende a preparação de

hidroperóxido de cumeno como previamente descrito e a decomposição ácida subsequente do hidroperóxido a fenol e acetona.

Em qualquer caso, os derivados de N-hidróxi não são decompostos devido às condições particularmente suaves do processo de oxidação e podem ser recuperados e reciclados, ao contrário do que ocorre quando os mesmos derivados são usados em temperaturas mais altas.

Os perácidos e dioxiranos podem ser produtos comerciais alifáticos ou aromáticos, tais como ácido peracético ou m-cloroperbenzóico, ao passo que os dioxiranos são preparados partindo de cetonas e monopersulfato de potássio (A. Bravo, F. Fontana, G. Fronza, F. Minisci J. Org. Chem. 1998, 63, 254).

Ao invés de perácidos ou dioxiranos, precursores tais como aldeídos para os perácidos e uma mistura de cetonas e monopersulfato de potássio para os dioxiranos, podem ser usados mais economicamente.

O uso de aldeídos, tais como acetaldeído ou benzaldeído, é particularmente conveniente, visto que, sob as condições de reação, eles são lentamente oxidados a perácidos por oxigênio, e não requerem outros agentes de oxidação, como no caso de dioxiranos.

Este processo de oxidação relativamente lento de aldeídos é útil como, dadas as mesmas condições, as conversões de cumeno aumentam mantendo concentrações estacionárias baixas de perácido.

Um resultado análogo pode ser obtido adicionando-se lentamente o perácido ou dioxirano à mistura de reação visto que os perácidos e dioxiranos são decompostos durante a oxidação a cumeno, mantendo suas concentrações estacionárias baixas, ao passo que os derivados de N-hidróxi permanecem inalterados e podem ser reciclados.

De modo a causar a oxidação dos aldeídos e reduzir o período de indução, também é possível usar uma quantidade muito pequena de perácido.

A oxidação pode ser realizada com cumeno em uma solução de solventes tais como acetonitrila, acetona, dimetilcarbonato ou etilacetato, que não formam facilmente misturas explosivas com oxigênio sob condições suaves; esta também permite o uso de ácido acético como solvente, com o qual ainda é mais difícil formar misturas explosivas com oxigênio como, sob as condições suaves usadas, o ácido acético não catalisa a decomposição de hidroperóxido a fenol. Em todos os outros processos descritos e mencionados acima, o ácido acético inibe o processo de oxidação e não pode ser usado como solvente. Também é possível operar sem solventes, mas neste caso um derivado de N-hidróxi deve ser usado, que é solúvel em cumeno visto que as extremidades de cadeia mais simples (N-hidroxissuccinimida, N-hidroxi-ftalimida, N-hidroxissacarina) não são muito solúveis. A solubilidade do derivado de N-hidróxi em cumeno é aumentada introduzindo-se cadeias de alquila suficientemente longas (C_6 - C_{14} no derivado de N-hidróxi propriamente dito).

A solução de hidroperóxido é decomposta a fenol ou acetona por meio de catálise homogênea ou heterogênea; esta, obtida pelo uso de polímeros ácidos tais como Amberlyst 15 ou Nafion, é particularmente vantajosa para o isolamento do fenol e reciclagem do catalisador depois da separação.

A oxidação é realizada em temperaturas mais baixas do que $100^{\circ} C$ e preferivelmente na pressão atmosférica. Ela é preferivelmente realizada em temperaturas variando de $20^{\circ} C$ a $70^{\circ} C$.

Quantidades de derivados de N-hidróxi, perácidos ou dioxiranos variando de 1 a 10 % com relação ao cumeno, são preferivelmente usadas; quando o derivado de N-hidróxi é associado com um aldeído a quantidade deste preferivelmente varia de 1 % a 20 % com relação ao cumeno.

Uma descoberta importante é que nenhum derivado de N-

hidróxi, nem perácidos, ou dioxiranos ou seus precursores sozinhos têm atividades catalíticas na oxidação aeróbica de cumeno sob as condições de operação particularmente suaves usadas; isto é, uma oxidação significativa não ocorre usando um derivado de N-hidróxi ou perácido ou dioxirano ou um de
5 seus precursores sozinhos como catalisadores.

Sob as condições de operação adotadas, hidroperóxido de cumeno ou outros hidroperóxidos, tais como azoisobutironitrila ou benzoilperóxido, em associação com derivados de N-hidróxi, são completamente inertes e não têm nenhuma atividade de iniciação de processos
10 de oxidação aeróbica de cumeno. Isto é ao contrário dos processos industriais de oxidação correntemente adotados em que, a operação em altas temperaturas, a iniciação do processo de oxigenação ocorre pela decomposição térmica do hidroperóxido de cumeno, que portanto reduz a seletividade do processo conforme a conversão e consequentemente a
15 concentração de hidroperóxido aumentam.

Isto explica a possibilidade de obter, sob condições de temperatura suaves, altas conversões associadas com altas seletividades por meio dos novos sistemas catalíticos descobertos com esta invenção.

Este resultado é devido a um diferente mecanismo de operação
20 de perácidos e dioxiranos que são estáveis nas temperaturas de reação sem derivados de N-hidróxi e consequentemente não iniciam processos de oxidação por meio de decomposição térmica, com relação ao uso de iniciadores tais como hidroperóxido de cumeno ou azoisobutironitrila usados anteriormente, que são inertes em uma temperatura baixa e devem ser levados
25 a temperaturas de decomposição para serem capazes de iniciar e manter o processo de oxidação de cumeno.

Com os catalisadores desta invenção, a iniciação e manutenção do processo de oxidação de cumeno ocorrem como um resultado da reação, mesmo em temperatura baixas, entre derivados de N-hidróxi e perácidos ou

dioxiranos, que são separadamente estáveis sob estas condições.

Os exemplos seguintes são fornecidos para propósitos ilustrativos mas de nenhum modo limitam o objetivo do processo da presente invenção.

5 EXEMPLO 1

Uma solução de 2,5 mmol de ácido m-cloroperbenzóico em 10 mL de acetonitrila é adicionada às gotas sob agitação a uma solução de 50 mmol de cumeno e 5 mmol de N-hidroxiftalimida em 100 mL de acetonitrila, em uma atmosfera de oxigênio, na pressão atmosférica, a 20° C durante um
10 período de 12 horas. A análise de HPLC da mistura de reação mostra uma conversão de cumeno de 91 % com um rendimento de hidroperóxido de cumila de 97 % com base no cumeno convertido, ao passo que a N-hidroxiftalimida permanece substancialmente inalterada. A mistura de reação é tratada com uma solução a 0,3 M de H₂SO₄ em acetonitrila (5 mL) durante 2
15 horas na temperatura ambiente, obtendo fenol com um rendimento de 92 % com relação ao cumeno convertido.

EXEMPLO 2

O mesmo procedimento é efetuado como no Exemplo 1 sem ácido m-cloroperbenzóico. Não existe nenhuma oxidação significativa.

20 EXEMPLO 3

O mesmo procedimento é efetuado como no Exemplo 1 sem N-hidroxiftalimida; a conversão de cumeno é de 1 % com a formação de traços de álcool cumílico.

EXEMPLO 4

25 O mesmo procedimento é efetuado como no Exemplo 1 em que todo o ácido m-cloroperbenzóico foi adicionado à mistura de reação no começo. A conversão de cumeno é de 70 % com um rendimento para hidroperóxido de cumila de 88 % com base no cumeno convertido. A decomposição ácida como no Exemplo 1 leva à formação de fenol com um

rendimento de 84 % com relação ao cumeno convertido.

EXEMPLO 5

Uma solução de 50 mmol de cumeno, 5 mmol de N-hidroxiftalimida e 5 mmol de acetaldeído em 100 mL de acetonitrila é agitada a 20° C durante 24 horas em uma atmosfera de oxigênio na pressão atmosférica. A análise de HPLC mostra uma conversão de cumeno de 68 % com um rendimento para hidroperóxido de cumila de 94 % com base no cumeno convertido. 2 g de Amberlyst 15 são adicionados à solução e a mistura agitada na temperatura ambiente durante 1 hora, levando à formação de fenol com rendimentos de 91 % com relação ao cumeno convertido. O Amberlyst, insolúvel no ambiente de reação foi separado e reutilizado sem perder sua atividade catalítica.

EXEMPLO 6

O mesmo procedimento é efetuado como no Exemplo 5 sem N-hidroxiftalimida; não existe nenhuma reação significativa.

EXEMPLO 7

O mesmo procedimento é efetuado como no Exemplo 5 sem acetaldeído; não existe nenhuma reação significativa.

EXEMPLO 8

O mesmo procedimento é efetuado como no Exemplo 5 adicionando 0,1 mmol de ácido m-cloroperbenzóico durante a reação. A conversão de cumeno é de 77 % com um rendimento de 93 % para hidroperóxido com base no cumeno convertido e 89 % para fenol depois da catálise ácida com base no cumeno convertido.

EXEMPLO 9

O mesmo procedimento é efetuado como no Exemplo 8 usando benzaldeído no lugar de acetaldeído. A conversão de cumeno é de 59 % com um rendimento de 97 % para hidroperóxido com base no cumeno convertido. A decomposição ácida do hidroperóxido leva a um rendimento de

92 % para fenol com base no cumeno convertido.

EXEMPLO 10

O mesmo procedimento é efetuado como no Exemplo 8 usando acetona como solvente ao invés de acetonitrila. A conversão de cumeno é de 39 % com um rendimento para hidroperóxido e fenol de 97 % e 92 % respectivamente com base no cumeno convertido.

EXEMPLO 11

Uma solução de 5 mmol de dimetildioxirano em 10 mL de acetona é adicionada às gotas sob agitação a uma solução de 50 mmol de cumeno e 2,5 mmol de N-hidroxiftalimida em 100 mL de acetona, a 20° C, em uma atmosfera de oxigênio, na pressão atmosférica, durante um período de 12 horas. A conversão de cumeno é de 45 % com um rendimento para hidroperóxido de 97 % com base no cumeno convertido. A decomposição por meio de catálise heterogênea como no exemplo 5 leva a um rendimento para fenol de 93 % com relação ao cumeno convertido.

EXEMPLO 12

O mesmo procedimento é efetuado como no Exemplo 11 sem N-hidroxiftalimida; uma conversão de 4 % de cumeno em álcool cumílico é obtida.

EXEMPLO 13

Uma solução de ácido m-cloroperbenzóico (5 mmol) em 10 mL de ácido acético é adicionada às gotas sob agitação a uma solução de cumeno (50 mmol) e N-hidroxiftalimida (5 mmol) em 100 mL de ácido acético, durante um período de 15 horas, sob oxigênio, na pressão atmosférica e 25° C. Depois da decomposição com Amberlyst 15 de acordo com o Exemplo 5, uma conversão de cumeno de 62 % é obtida com um rendimento de 89 % para fenol com relação ao cumeno convertido.

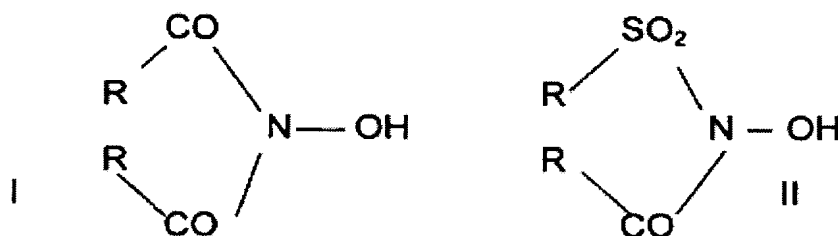
EXEMPLO 14

0,5 mmol de ácido m-cloroperbenzóico são adicionados às

gotas a 50° C, durante um período de 24 horas, a uma solução de 5 mmol de cumeno, 0,5 mmol de N-hidroxissuccinimida em 10 mL de acetonitrila, em uma atmosfera de oxigênio em pressão habitual. Uma conversão de 45 % é obtida com um rendimento para fenol de 88 % com relação ao cumeno convertido.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de hidroperóxido de cumeno, caracterizado pelo fato de que o cumeno é reagido com oxigênio na presença de um sistema catalítico compreendendo uma N-hidroxiimida ou uma N-hidroxissulfonamida tendo a fórmula geral I e II,



em que R é um grupo alquila, arila ou é parte de sistemas cíclicos alifáticos e aromáticos, associados com um perácido ou dioxirano, em uma temperatura < 100° C.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a N-hidroxiimida ou N-hidroxissulfonamida é selecionada do grupo consistindo em N-hidroxissuccinimida, N-hidroxiftalimida, N-hidroxissacarina.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a reação é realizada em temperaturas variando de 20°C a 70°C.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a reação é realizada na pressão atmosférica.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o perácido é selecionado de perácidos alifáticos ou aromáticos.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o perácido é selecionado de ácido peracético ou ácido m-cloroperbenzóico.

7. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 5,

caracterizado pelo fato de que um aldeído alifático ou aromático é usado no lugar do perácido, que sob as condições de reação age como precursor do perácido.

5 8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o aldeído é selecionado de acetaldeído ou benzaldeído.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dioxirano é selecionado de dioxiranos aromáticos ou alifáticos.

10 10. Processo de acordo com a reivindicação 1 e 9, caracterizado pelo fato de que uma cetona e monopersulfato de potássio são usados no lugar do dioxirano, que sob as condições de reação agem como precursor do dioxirano.

15 11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o perácido ou dioxirano são adicionados lentamente à mistura de reação.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a reação é realizada na presença de um solvente.

20 13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade de derivados de N-hidróxi, perácidos ou dioxiranos varia de 1 % a 10 % com relação ao cumeno.

14. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que, quando o derivado de N-hidróxi é associado com o aldeído, a quantidade deste varia de 1 % a 20 % com relação ao cumeno.

25 15. Processo para a preparação de fenol, caracterizado pelo fato de que compreende a preparação de hidroperóxido de cumeno de acordo com o processo das reivindicações anteriores e a decomposição ácida subsequente do hidroperóxido a fenol e acetona.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a decomposição ácida do hidroperóxido ocorre por meio de

catálise ácida heterogênea na presença de polímeros ácidos selecionados de Amberlyst 15 ou Nafion.

17. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a decomposição ácida de hidroperóxido de cumeno ocorre por meio de catálise ácida homogênea.
- 5

RESUMO

“PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE HIDROPERÓXIDO DE CUMENO E DE FENOL”

5 A invenção refere-se a um processo para a preparação de fenol que compreende a oxidação aeróbica de cumeno a hidroperóxido com altas conversões e seletividades, na presença de novos sistemas catalíticos, condições extremamente suaves e a decomposição ácida subsequente do hidroperóxido a fenol e acetona.