

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

(11) (21) **PI 0502381-5 A**



(22) Data de Depósito: 20/06/2005  
(43) Data de Publicação: **06/02/2007**  
**(RPI 1883)**

**(51) Int. Cl<sup>7</sup>.**  
C07C 27/16  
C07C 45/28  
C07C 29/48  
C07C 35/08  
C07C 49/303  
B01J 31/18  
B01J 31/28  
B01J 31/32  
B01J 29/06

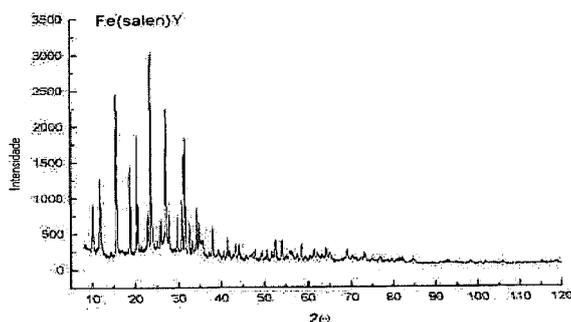
**(54) Título: CATALISADOR ENCAPSULADO, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E PROCESSO DE OXIDAÇÃO DE CICLOALCANOS**

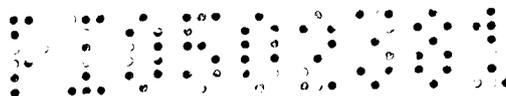
(71) Depositante(s): Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ (BR/RJ)

(72) Inventor(es): Gisele Cantalice Salomão, Octavio Augusto Ceva Antunes, Christiane Fernandes, Lúcio Cardozo Filho, Mara Heloísa Neves Olsen

(74) Procurador: Bernardo Atem Francischetti

(57) Resumo: "CATALISADOR ENCAPSULADO, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E PROCESSO DE OXIDAÇÃO DE CICLOALCANOS". A presente invenção está relacionada à utilização dos complexos de ferro e manganês como catalisadores na oxidação do cicloexano. A presente invenção também está relacionada aos catalisadores encapsulados, em especial a catalisadores encapsulados em zeólitas. Também refere-se ao processo catalítico para a transformação do cicloexano em cicloexanol e cicloexanona.





## Relatório Descritivo

### CATALISADOR ENCAPSULADO, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E PROCESSO DE OXIDAÇÃO DE CICLOALCANOS.

5

#### Campo da Invenção

A presente invenção está relacionada a catalisadores encapsulados, em especial a catalisadores encapsulados em zeólitas. Também está relacionada a processos de produção deste catalisador e a processos industriais envolvendo tal catalisador, em especial a oxidação de cicloalcanos.

10

#### Antecedentes da Invenção

A oxidação de cicloexano a cicloexanona e cicloexanol é um dos processos químicos industriais de menor eficiência e de grande importância. [ Ingold, K. U., *Aldrichimica Acta*, **22**, 69 (1989); Schuchardt, U.; Carvalho, W. A.; Spinacé, E. V., *Synlett*, **10**, 713-718 (1993)] Cicloexanona e cicloexanol são quase que totalmente utilizados na produção de duas importantes fibras têxteis, o Nylon 6 e o Nylon 6,6. [ Bois, J. D.; Mizoguchi, T. J.; Lippard, S. J., *Coord. Chem. Rev.*, **200-202**, 443-485 (2000)]. O processo clássico de oxidação do cicloexano consiste na utilização de sais de cobalto (II) e temperaturas em torno de 130°C. Apesar deste processo ser um dos mais utilizados, a taxa de conversão de cicloexano é muito baixa, cerca de 4%. Desta forma, o desenvolvimento de novos processos catalíticos é de extrema importância. Schuchardt, U. *et al. Applied Catalysis A: General*, **211**, 1-17 (2001)]

15

20

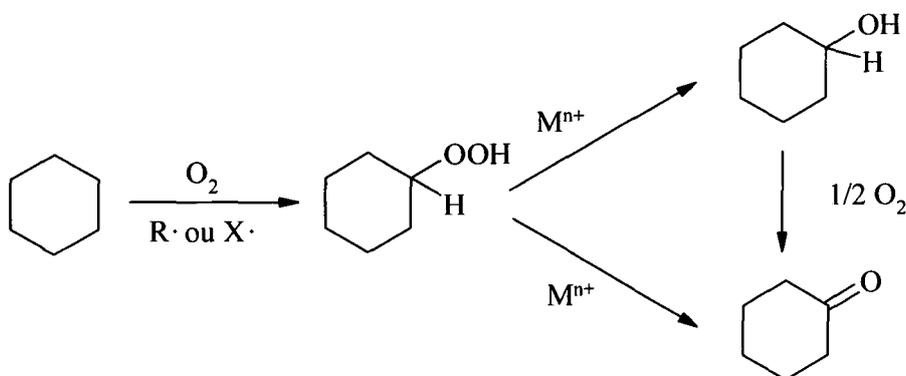
25

30

O processo utilizado atualmente é realizado em fase líquida com ar como oxidante, sob pressão de 3,5 – 5 atm. A reação pode ser feita em presença do catalisador naffenato de cobalto, sendo que neste caso a temperatura deve ser mantida entre 120 e 130°C, ou na ausência do mesmo, com a temperatura na faixa de 145 a 150°C. Uma importante característica do processo é a baixa conversão por etapa, cerca de 15% da carga de cicloexano.

Os intermediários cicloexanol e cicloexanona são obtidos como resíduo após a destilação do cicloexano não convertido. Esta etapa do processo apresenta de 60-75% de seletividade para cicloexanol e cicloexanona em relação aos outros produtos formados.

- 5 De acordo com a literatura, o cicloexano é primeiro oxidado a cicloexilidroperóxido numa reação radicalar (Esquema 1) e este é então decomposto, na presença do complexo do metal de transição, resultando em cicloexanol e cicloexanona.



10

Esquema 1

- Sistemas que utilizam ferro como catalisador têm sido propostos na literatura como alternativas para a oxidação seletiva do cicloexano, dentre eles o sistema Gif, desenvolvido por Barton e colaboradores em 1983, é um dos mais estudados. [Barton, D. H. R.; Doller, D., *Acc. Chem. Res.*, **25**, 504-512 (1992). Barton, D. H. R.; Csuhai, E.; Doller, D.; Ozbalik, N.; Balavoine, G., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **87**, 3401-3404 (1990). Barton, D. H. R.; Beck, A. H.; Taylor, D., *Tetrahedron*, **51**, 5245-5254 (1995)]. A família Gif consiste em diferentes sistemas que utilizam ferro como catalisador, peróxido de hidrogênio ou dioxigênio como agente oxidante, em solução de piridina-ácido acético. Neste sistema um complexo binuclear é formado *in situ* (No Gif IV é trinuclear.....) o qual possui ligantes piridínicos como ligantes terminais e um acetato em ponte entre os centros de ferro.
- 15
- 20

Os catalisadores Gif funcionalizam hidrocarbonetos resultando preferencialmente em cetonas, sendo que a produção de álcoois ocorre em menor quantidade. A reação só é possível em piridina, o que inviabiliza o uso industrial destes sistemas.

5 Outra classe de catalisadores empregados na oxidação de hidrocarbonetos são aqueles que mimetizam sistemas biológicos como o citocromo P-450 e a Metano Monooxigenase (MMO), por exemplo. Estes sistemas contêm centros de ferro em seu sítio ativo, sendo este metal capaz de ativar o dioxigênio, formando espécies ativas, as quais são capazes de  
10 oxigenar os mais diversos hidrocarbonetos.

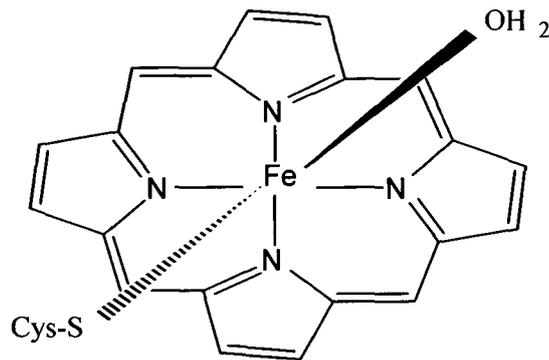
As enzimas da família do citocromo P-450 estão presentes em microorganismos, plantas, insetos, peixes e mamíferos. Em mamíferos, o fígado é o tecido mais enriquecido, mas também podem ser encontradas no intestino, rins, adrenais, cérebro, pulmões, placenta, pâncreas, esôfago,  
15 estômago, etc. O Citocromo P-450 é capaz de hidroxilar seletivamente hidrocarbonetos saturados, estando envolvido no metabolismo de drogas, bem como na biossíntese de esteróis ou lipídios e na degradação de xenobióticos [Schliting, I. *et al. Science*, **287**, 1615-1622 (2000)].

O citocromo P-450 tem atraído particular atenção, devido sua extrema  
20 habilidade de oxidante, sendo mediadores nas reações de hidroxilação de compostos alifáticos e aromáticos [Manchester, J. I.; Dinnocenzo, J. P.; Higgins, J.; Jones, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5069-5070 (1997)].

As enzimas da família CP-450 conduzem reações de oxidação via monooxigenase dependentes do grupamento heme. O grupamento heme que  
25 está presente no citocromo P-450, está também presente em outras metaloenzimas como hemoglobina, catalase, peroxidase, clorofila e nos citocromos a, b e c. A estrutura denominada Heme trata-se de uma estrutura anelar complexa, denominada de protoporfirina, a qual possui um átomo de ferro no seu centro. A protoporfirina é contituída de um tetrapirrol cíclico  
30 formado a partir da glicina. No centro deste anel está um átomo de ferro (o qual pode estar no estado de oxidação Fe(II) ou Fe(III)), o qual forma seis ligações

coordenadas, quatro delas com os átomos de nitrogênio no plano equatorial, e as outras duas estão axiais em relação ao plano do anel porfirínico. A quinta ligação é feita com o grupo tiolato (S) da cisteína da cadeia polipeptídica, prendendo assim o grupo heme na apoproteína. Como o enxofre da cisteína é bastante eletrofílico, faz com que o ferro mantenha-se normalmente no estado férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Uma sexta ligação é formada com uma molécula de água, como demonstrado na Esquema 2. [Lee, K. Ah; Nam, W. , *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 282-289 (1997)].

10



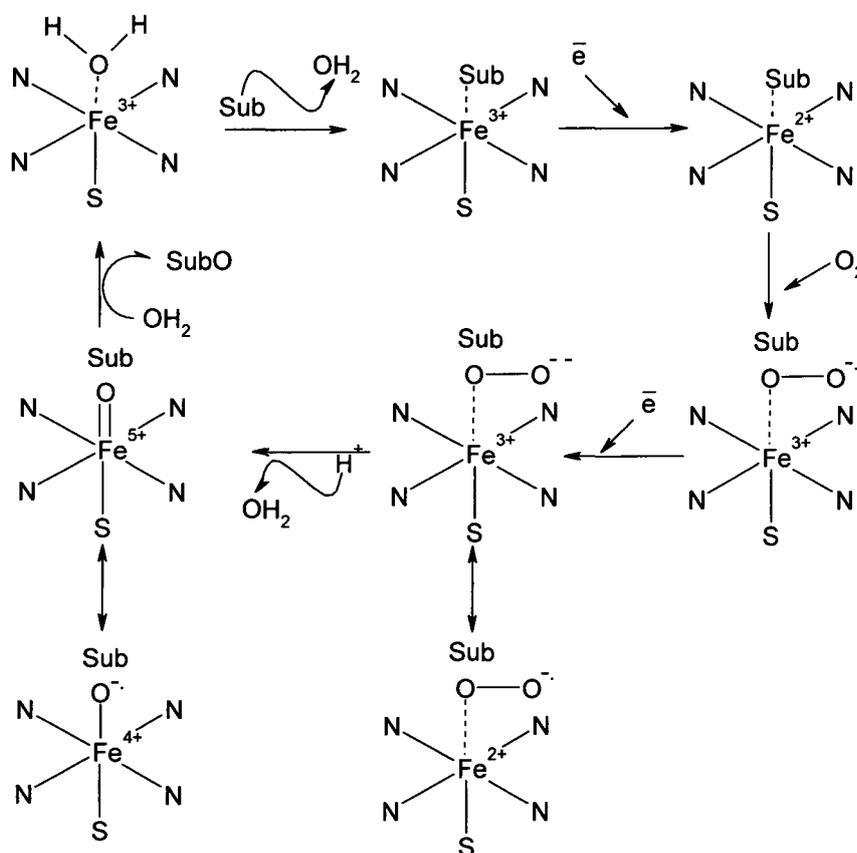
15

Esquema 2

O citocromo P-450 é uma metaloporfirina de  $\text{Fe(III)}$ , a qual reage com o dioxigênio formando a espécie oxo ( $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ ), a qual é capaz de transferir oxigênio ao substrato. Este processo de transferência de oxigênio (e elétrons) envolve diversas etapas, conforme representado no Esquema 3. A ligação do substrato orgânico com a enzima ocorre por substituição da molécula de água em um sítio hidrofóbico. Em seguida, ocorre a redução por um elétron gerando um complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}$  que permite a ligação do  $\text{O}_2$  formando um complexo citocromo P-450-dioxigênio ( $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{O}_2^-$ ). Após uma segunda redução por um

elétron, a ligação O-O é enfraquecida e se rompe resultando na formação de uma molécula de água. O resultado é um complexo reativo que pode ser formulado com os estados de oxidação  $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$  ou  $\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{O}^-$ . Esta espécie (fortemente eletrolítica) transfere o oxigênio para o substrato (nucleofílico) levando ao produto ( $\text{SubO}$ ) e regenerando a espécie  $\text{Fe}^{3+}$ .

10



Esquema 3

Anterior ao ciclo catalítico do citocromo P-450, apresentado no Esquema 3, proposto por Faber [Faber, K. *Biotransformation in Organic Chemistry*, 2ª edição, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 101-218 (1995)], outros ciclos foram

propostos e a partir destas propostas mecanísticas, iniciaram-se as pesquisas sobre utilização de compostos Fe<sup>III</sup>-porfirina como catalisadores seletivos. Groves e Nemo (1983) [Groves, J. T.; Nemo, T. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5791-5796 (1996)] constataram que os complexos Fe<sup>III</sup>-porfirina poderiam ser  
5 convertidos a espécies oxo-correspondentes, pelo tratamento com oxidantes (ex: PhIO).

A utilização de enzimas como catalisadores apresenta dificuldades relativas à purificação do catalisador e à separação dos produtos, sistemas que possam imitar esta atividade são altamente desejáveis, devido à habitual  
10 reprodutibilidade e facilidade de manipulação. Assim, muitos compostos metaloporfíricos têm sido sintetizados na tentativa de reproduzir as funções do citocromo P-450 [Groves, J. T.; Myers, R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5791-5796 (1983), Dalton *et al*, *Topic in Catal.*, **5**, 75-91 (1998), Cunningham *et al*, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **185**, 25-31 (2002), Maraval, V., Ancel, J. E.; Meunier,  
15 B., *J. Catal.*, **206**, 349-357 (2002)]. O modo de operação destes compostos metaloporfíricos, do ponto de vista catalítico, é extraordinariamente semelhante ao das enzimas.

Uma outra classe de compostos que vem sendo utilizados em analogia ao citocromo P-450 são os complexos com bases de Schiff como ligantes, tais  
20 como os derivados do N,N'(salicilaldeído)etilenodiamina, conhecido como Salen. Segundo Katsuki (1996) [Katsuki, T., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **113**, 87-107 (1996)]: "os complexos de Salen , ao contrário de porfirinas, permitem a presença de centros quirais, nas posições mais próximas ao metal".

Tanto os compostos metaloporfíricos quanto os complexos de metal-salen têm sido sintetizados na tentativa de reproduzir as funções do citocromo  
25 P-450 [Samsel, E. G., Srinivasam, K.; Kochi, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7606-7617 (1985), Koola, J. D., Kochi, J. K., *Inorg. Chem.*, **26**, 908-916 (1987), Gomes, M. F. T.; Antunes, O. A. C., *Catal. Lett.*, **42**, 213-215 (1996), Méou, A., Garcia, M. A.; Brun, P., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **138**, 221-226 (1999)].

30 A imobilização de catalisadores em suportes sólidos tem sido o objetivo de estudo de muitos grupos de pesquisa [Schuster, C.; Holdeirich, W. F., *Catal.*

Today, **60**, 193-207 (2000), Varkey, S. P.; Ratnasamy, C.; Ratnasamy, P., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **135**, 295-306 (1998), Rosa et al., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **160**, 199-208 (2000)]. Os catalisadores imobilizados possuem vantagens em relação aos não imobilizados, tais como a possibilidade de serem reciclados e reaproveitados.

Desde o trabalho de HERRON (1986) [Herron, N, *Inorg. Chem.*, **25**, 4714-4727 (1986)], muito tem sido realizado em termos de incorporação de complexos metálicos em zeólitas, o chamado sistema "ship-in-a-bottle".

Diferentes estudos tem sido efetuados, não só no que diz respeito a aplicações catalíticas, como também as mudanças de características eletrônicas e eletroquímicas dos compostos encapsulados [Bowers, C.; Dutta, P. K., *J. Catal.*, **122**, 271-279 (1990), Jacob, C. R.; Varkey, S. P.; Ratnasamy, P., *Microp. Mesop. Mat.*, **22**, 465-474 (1998)].

Recentemente, ROSA et al [2000, *op cit*] estudaram a atividade catalítica de ferro-porfirinas, encapsuladas ("ship-in-a-bottle") em zeólita X, na oxidação de cicloexano, adamantano e octeno, com iodosilbenzeno como oxidante terminal. Este estudo demonstrou que o encapsulamento leva a maiores conversões. O modelo proposto por estes autores considera que a estrutura da zeólita, onde a porfirina está encapsulada, mimetiza estruturas protéicas que estão dispostas ao redor do sítio ativo da metalobiomolécula, conferindo ao centro metálico um ambiente estérico favorável a atividade catalítica. [Montellano, P. R. O., *Cytocrome P-450 Structure, Mechanism and Biochemistry*, 2ª. edição, New York: Plenum (1995)]

Industrialmente as reações de hidrocarbonetos e halocarbonetos são de substancial importância. A oxidação do cicloexano, em particular, é uma relevante alternativa econômica para a obtenção de valiosos intermediários.

A literatura patentária também possui informação sobre o assunto. A patente americana US 6392093 intitulada "Process for the oxidation of cyclohexane to adipic acid" descreve um processo de oxidação do ciclohexano à ácido adípico usando ar como oxidante e complexos organometálicos de transição como catalisadores. Diferentemente da patente americana o objeto

da presente invenção descreve um processo catalítico para a transformação do cicloexano em cicloexanol e/ou cicloexanona e não à ácido adípico, e os hidroperóxidos são utilizados como oxidantes e não o ar.

5 A patente europeia EP 1 165 481 intitulada "Hydrocarbon, alcohol and/or ketone oxidation method" descreve um processo para a oxidação das referidas substâncias na presença de catalisadores que podem ser compostos de manganês ou cromo solúveis. No entanto, o objetivo da oxidação é transformar as referidas substâncias em ácidos carboxílicos.

10 A patente EP 0 659 726 intitulada "Process for preparing alkanones and alkanols" descreve um processo para a produção de alcanonas e alcanóis na presença de um catalisador metálico imobilizado em um veículo inorgânico. No entanto o catalisador necessita ser suportado em um veículo inorgânico, diminuindo a área de contato do catalisador e conseqüentemente reduzindo o índice de rendimento e eficiência da reação.

15 A patente EP 0 367 326 intitulada "Process for preparing a cycloalkanone and/or cycloalkanol" descreve um processo de produção de cicloalcanóis e cicloalcanonas por oxidação de um cicloalcano utilizando um catalisador organometálico suportado em um material carreador. No entanto, os ligantes do complexo organometálico são porfirínicos. Adicionalmente, é  
20 necessário suportar o catalisador em um suporte, o que diminui a área de contato do catalisador, reduzindo assim o rendimento e eficiência da reação.

Embora exista toda essa produção intelectual, nunca antes fora descrito os catalisadores da presente invenção, que são complexos de ferro e/ou manganês com o ligante N,N'(salicilaldeído)etilenodiamina, que proporcionam  
25 excelentes opções para a produção de cicloalcanóis e/ou cicloalcanonas.

### **Sumário da Invenção**

É um objeto da presente invenção um processo catalítico para a transformação do cicloexano em cicloexanol e/ou cicloexanona, apresentando  
30 as faixas de condições ótimas de reação em termos de tempo de reação, solvente e oxidante a ser utilizado.

É um adicional objeto da presente invenção a utilização dos complexos de ferro e/ou manganês como catalisadores na oxidação do cicloexano. Estes compostos foram sintetizados com o ligante N,N'(salicilaldeído)etilenodiamina, conhecido como Salen e posteriormente encapsulado em zeólita NaY.

5 É um adicional objeto da presente invenção um processo de preparação de catalisadores encapsulados, onde tais catalisadores são complexos metálicos encapsulados em zeólitas, possuindo analogia estrutural com o sítio ativo do citocromo P450.

### 10 Descrição das Figuras

A Figura 1 mostra um cromatograma típico para a reação de oxidação do cicloexano.  $t_{R\text{cicloexanol}}=5,637$  min;  $t_{R\text{cicloexanona}}=5,843$  min.

A Figura 2 mostra os espectros de infravermelho comparativo para NaY, FeY e  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Salen})\text{Y}]$ .

15 A Figura 3 mostra o espectro de Mössbauer do catalisador  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Salen})\text{Y}]$ .

A Figura 4 mostra o Difratoograma de Raios X de pó para o catalisador  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Salen})\text{Y}]$ .

### 20 Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção incluem o processo de oxidação do cicloexano a cicloexanol e cicloexanona empregando-se complexos metálicos, mais especificamente compostos de Ferro(III) e/ou de Manganês(III) encapsulados, mais especificamente em zeólitas, como catalisadores deste processo.

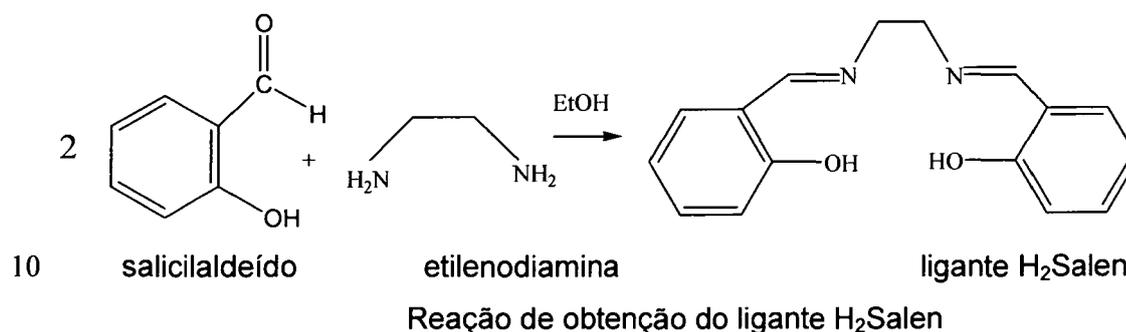
25 Na presente invenção, os compostos mononucleares de ferro(III) e de manganês(III), obtidos através da reação de complexação com o ligante N,N'(salicilaldeído)etilenodiamina (Salen), foram encapsulados em zeólita NaY e posteriormente utilizados para a oxidação do cicloexano a cicloexanol e cicloexanona.

A utilização de complexos de Salen como catalisadores no presente processo de oxidação de ciclohexanol pressupõe a analogia funcional deste complexo com o sítio ativo da metaloenzima citocromo P-450.

5 Neste item são apresentadas as rotas sintéticas do ligante  $H_2Salen$  e dos complexos livres

### Exemplo 1

#### Síntese do ligante $H_2Salen$ ; N,N'-bis(salicilaldeído)etilenodiamina

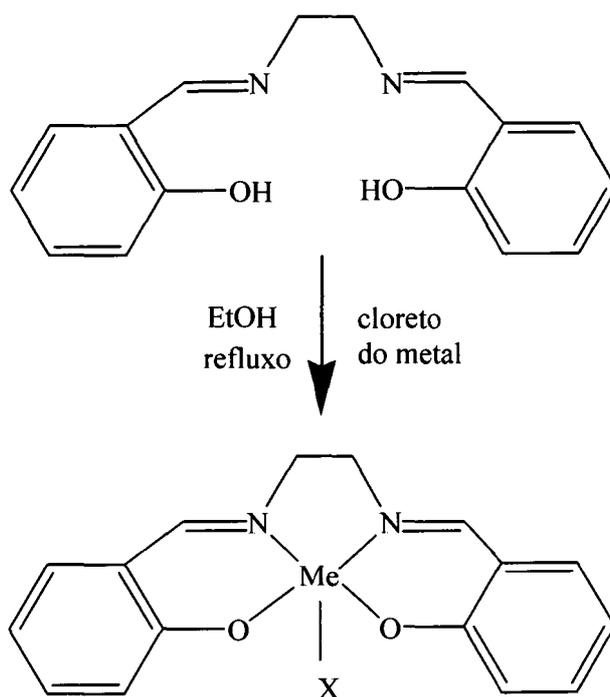


15 O ligante  $H_2Salen$  foi sintetizado de acordo com o procedimento relatado por Diehl *et al* (DIEHL, *apud* GOMES, 1996). Nesta síntese foram empregados reagentes Aldrich sem prévia purificação.

### Exemplo 2

#### Síntese dos complexos livres

20 Foram sintetizados complexos do tipo:  $[M(Salen)]$ , onde M = metal, sendo eles  $Mn^{III}$  e  $Fe^{III}$ . No esquema seguinte pode-se observar a reação genérica de formação dos complexos metálicos. Posteriormente teremos a descrição da síntese destes complexos.



Reação genérica de formação dos complexos  $[M(\text{Salen})]$  onde  $X = \text{Cl}^-$  ou ausente.

5

### Exemplo 3

#### Preparação do complexo de manganês: $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Salen})\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A síntese do complexo baseou-se em método descrito na literatura (GOMES *op cit.*), que se segue:

10 Em balão de 250 ml, sob agitação magnética e aquecimento, adicionou-se 10 mmol (2,68g) de  $\text{H}_2\text{Salen}$  em 50 ml de etanol absoluto (Vetec). Após solubilização, adicionou-se 10 mmol (1,98g) de  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$  (Riedel de Häen) previamente solubilizados em 20 ml de etanol absoluto, resultando em solução marrom escura. Após este tempo a solução foi deixada em repouso até atingir

15 a temperatura ambiente. O sólido marrom obtido foi filtrado à vácuo, lavado com 20 ml de etanol e seco ao ar. Rendimento: 62%. O sólido obtido foi recristalizado em diclorometano (Merck) e foram obtidos cristais marrons, os quais foram enviados para análises espectroscópicas e estruturais.

Preparação do complexo de ferro:  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Salen})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

A síntese do complexo de ferro foi efetuada com a mesma metodologia descrita para o catalisador  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Salen})\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , apenas 10 mmol (2,70g) de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  (Vetec) foram utilizados no lugar de  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ . Resultando em uma solução vinho. Rendimento: 61%. O sólido obtido foi recristalizado em acetonitrila (Merck). Foram obtidos cristais cor de vinho, os quais foram enviados para análises espectroscópicas e estruturais.

Na presente invenção é mostrada a influência do tempo de reação, assim como são indicados o solvente e o oxidante mais adequados. No processo, os melhores rendimentos foram obtidos com 24 h de reação.

Os parâmetros utilizados durante o processo estão descritos na tabela 1 abaixo:

**Tabela 1.** Parâmetros adotados nas reações de oxidação.

Catalisador	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PBMPA})\text{Cl}_2]$
Concentração do Catalisador	$7 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
Solvente	Acetonitrila Álcool ter-butílico
Volume de Solvente	17,0 ml
Oxidante	$\text{H}_2\text{O}_2$ (30 % em água) t-BuOOH (70 % em água)
Volume do Oxidante	$\text{H}_2\text{O}_2$ : 1,24 ml t-BuOOH : 2,21 ml
Volume de Cicloexano	1,7 ml
Tempo de Reação	2 h 24 h
Temperatura	Ambiente
Pressão de Argônio	1 atm

15

Foi possível concluir que a natureza do oxidante e o solvente exercem grande influência no rendimento da reação. A combinação do solvente acetonitrila com o oxidante t-BuOOH fornece os melhores rendimentos de reação, o que pode ser confirmado analisando os dados apresentados nas Tabela 2 e Tabela 3. O melhor resultado obtido (7,90 % de conversão-

20

ciclohexanol e ciclohexanona) foi obtido nesta condição, utilizando-se o catalisador de manganês(III).

**Tabela 2.** Condições das reações de oxidação.

Exp	Catalisador	Oxidante	Tempo	Solvente
1	[Fe <sup>III</sup> (Salen)Y]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24	CH <sub>3</sub> CN
2	[Fe <sup>III</sup> (Salen)Y]	t-BuOOH	24	CH <sub>3</sub> CN
3	[Fe <sup>III</sup> (Salen)Y]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	CH <sub>3</sub> CN
4	[Fe <sup>III</sup> (Salen)Y]	t-BuOOH	2	CH <sub>3</sub> CN
5	[Mn <sup>III</sup> (salen)Y]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24	CH <sub>3</sub> CN
6	[Mn <sup>III</sup> (salen)Y]	t-BuOOH	24	CH <sub>3</sub> CN
7	[Mn <sup>III</sup> (salen)Y]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	CH <sub>3</sub> CN
8	[Mn <sup>III</sup> (salen)Y]	t-BuOOH	2	CH <sub>3</sub> CN

5

**Tabela 3.** Resultados das reações de oxidação do cicloexano resultando em cicloexanol e cicloexanona.

Exp.	Rendimento (%)	Rend. Cicloexanol (%)	Rend. Cicloexanona (%)	Cicloexanol/Cicloexanona	Turnover/h
1	0,0	0	0	0,0	0,0
2	1,80	0,49	1,31	0,38	0,82
3	0,0	0	0	0,0	0,0
4	1,95	0,45	1,50	0,30	10,71
5	1,08	0,52	0,56	0,93	0,50
6	7,90	2,64	5,26	0,50	3,62
7	1,19	0,57	0,62	0,92	6,55
8	2,59	1,08	1,51	0,72	14,25

10

As reações se mostraram mais seletivas para a cicloexanona, o que pode ser observado nas Tabelas 2 e 3. Embora o rendimento aumente com o tempo de reação, a eficiência do catalisador, medida em *turnover/h*, cai a medida que a reação ocorre. A hipótese da presente invenção é que depois de executado diversos *turnovers*, o catalisador perca a capacidade de regenerar a espécie ativa. O catalisador pôde ser reciclado e reutilizado, mas após o reuso houve diminuição no rendimento dos produtos de cerca de 65% para a

15

cicloexanona e de 75% para o cicloexanol em relação ao primeiro ciclo de reações.

É importante ressaltar que no presente empregou-se temperatura e pressão ambiente, o que facilita o processo, diminui o custo e o torna mais viável industrialmente. Entretanto, o processo de oxidação de cicloexano a cicloexanol e cicloexanona utilizado atualmente requer altas temperatura e pressão.

O processo de oxidação do cicloexano utilizando catalisadores homogêneos, pode ser operado em batelada, em reator de fluxo contínuo utilizando catalisadores, os quais podem ser suportados em uma matriz sólida. A tabela 4, abaixo, mostra a absorção do nitrogênio da matriz e dos catalisadores:

**Tabela 4.** Dados de adsorção de nitrogênio da matriz e dos catalisadores.

Amostra	Matriz	Área superficial BET ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Volume de poros BJH ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	t-plot-microporos ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )
NaY		702,8	0,0315	0,344
[Fe <sup>III</sup> (salen)Y]	NaY	341,4	0,01042	0,1435
[Mn <sup>III</sup> (salen)Y]	NaY	462,5	0,02798	0,2337

15

A descrição acima da presente invenção foi apresentada com o propósito de ilustração e descrição. Além disso, a descrição não tenciona limitar a invenção à forma aqui revelada. Em consequência, variações e modificações compatíveis com os ensinamentos acima, e a habilidade ou conhecimento da técnica relevante, estão dentro do escopo da presente invenção. A intenção é que a presente invenção inclua todas as modificações e variações da mesma, dentro do escopo descrito no relatório e nas reivindicações anexas.

25



### Reivindicações

#### CATALISADOR ENCAPSULADO, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E PROCESSO DE OXIDAÇÃO DE CICLOALCANOS.

5

1. Catalisador com analogia funcional com sistemas biológicos da família do citocromo P-450, caracterizado pelo fato de compreender um complexo metálico encapsulado em uma zeólita.

10 2. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo complexo metálico compreender um metal e pelo menos um ligante orgânico.

3. Catalisador, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato do metal ser escolhido do grupo que compreende ferro, manganês e mistura dos mesmos.

15 4. Catalisador, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo ligante orgânico ser escolhido do grupo que compreende N,N'-bis(salicilaldeído)etilenodiamina, seus derivados e mistura dos mesmos.

5. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela zeólita ser NaY.

20 6. Processo de oxidação de cicloalcanos caracterizado por compreender:

a) Catalisador com analogia funcional com sistemas biológicos da família do citocromo P-450 encapsulado em uma zeólita

b) um oxidante.

c) opcionalmente um solvente orgânico.

25 7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pela reação de oxidação ocorrer à temperatura ambiente.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pela reação ocorrer à pressão ambiente.

30 9. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato do oxidante ser escolhido do grupo que compreende hidroperóxido de alquila,

particularmente de tert-butila, peróxido de hidrogênio e/ou mistura dos mesmos.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato do catalisador ser um complexo metálico.

5 11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo complexo metálico compreender um metal e pelo menos um ligante orgânico.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato do metal ser escolhido do grupo que compreende ferro, manganês e mistura dos mesmos.

10 13. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo ligante orgânico ser escolhido do grupo que compreende N,N'-bis(salicilaldeído)etilenodiamina, seus derivados e mistura dos mesmos.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pela zeólita ser NaY.

15 15. Processo, de acordo com as reivindicações 6 a 8, caracterizado pelo fato da proporção dos reagentes estar no intervalo que varia de 0,01(catalisador):1100(cicloalcano):1100(oxidante) a 100(catalisador):1100(cicloalcano):1100(oxidante).

20 16. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato do referido solvente ser escolhido do grupo que compreende acetonitrila, álcool tert-butílico e mistura dos mesmos.

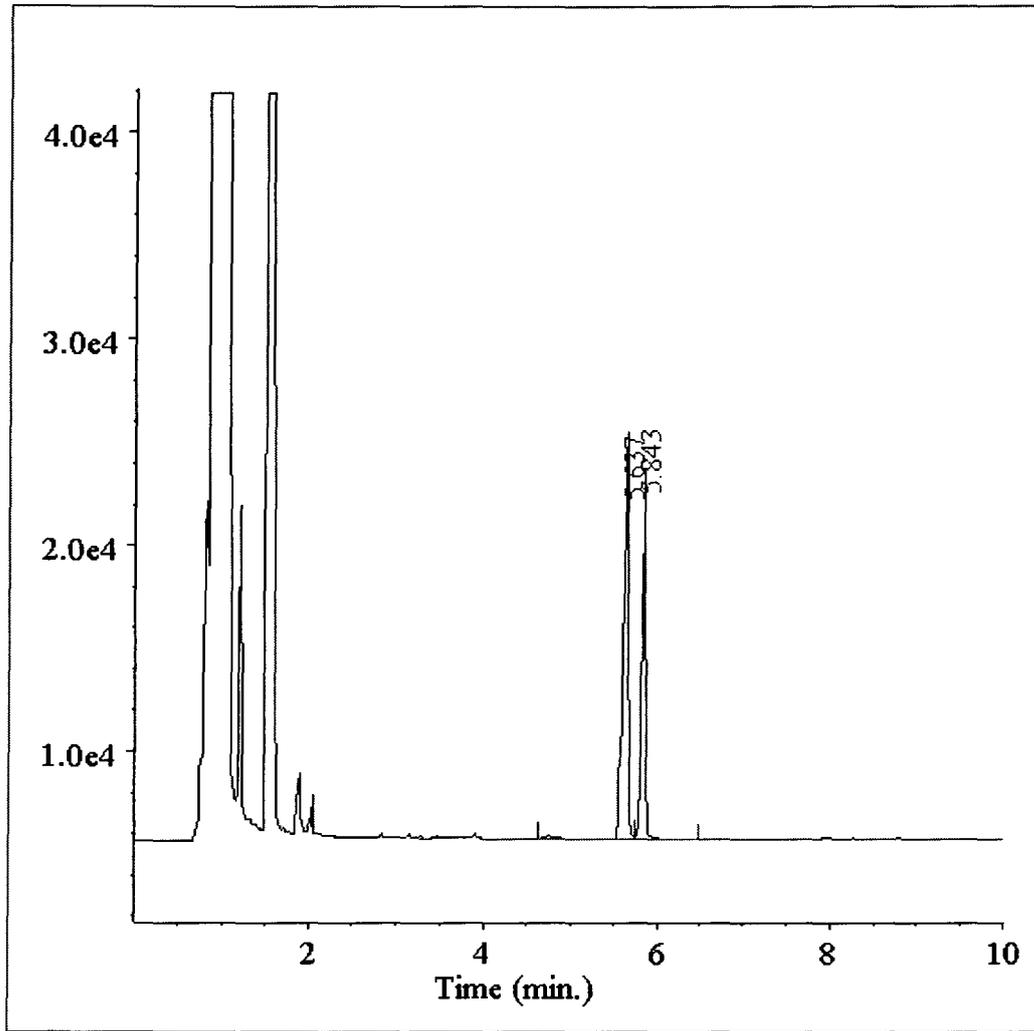


Figura 1

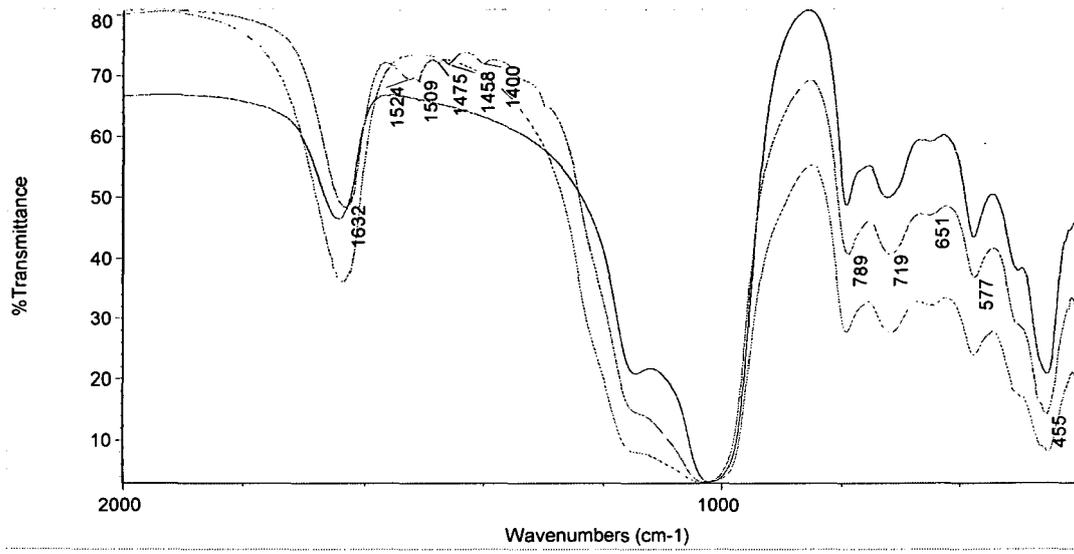


Figura 2

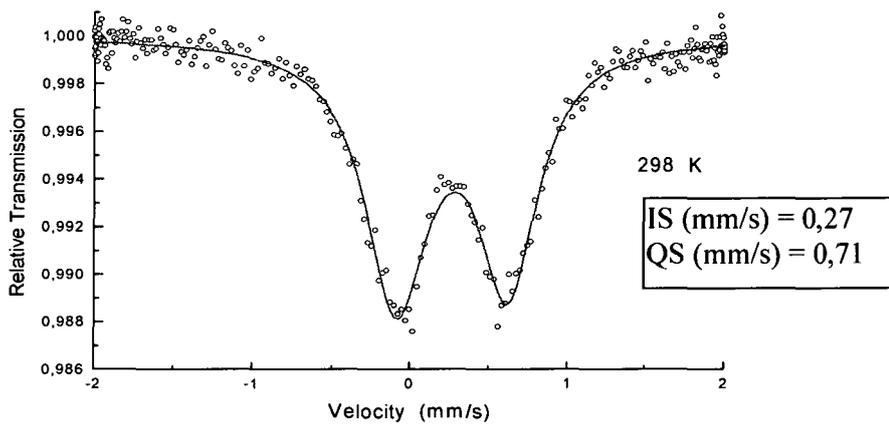


Figura 3

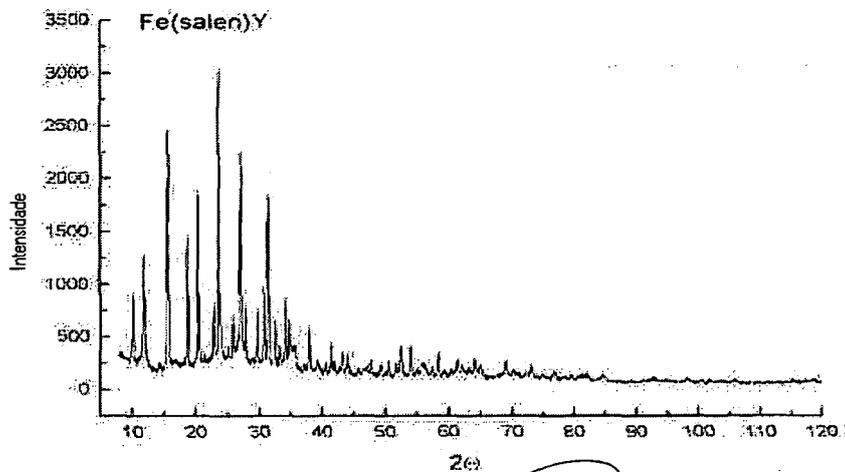
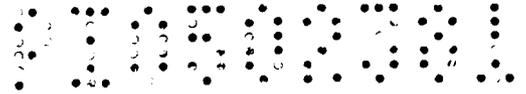


Figura 4



### Resumo

## CATALISADOR ENCAPSULADO, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E PROCESSO DE OXIDAÇÃO DE CICLOALCANOS.

5

A presente invenção está relacionada à utilização dos complexos de ferro e manganês como catalisadores na oxidação do cicloexano. A presente invenção também está relacionada aos catalisadores encapsulados, em especial a catalisadores encapsulados em zeólitas. Também refere-se ao

10

processo catalítico para a transformação do cicloexano em cicloexanol e cicloexanona.