



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00242

(22) Data de depozit: 04/04/2018

(41) Data publicării cererii:
28/06/2019 BOPI nr. 6/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR-INCDFM,
STR.ATOMIȘTILOR NR.405 A, MĂGURELE,
IF, RO

(72) Inventatori:
• NEAȚU FLORENTINA,
STR.LIVIU REBREANU, NR.5, BL.52, SC.1,
ET.10, AP.42, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• NEAȚU ȘTEFAN, STR.LIVIU REBREANU,
NR.5, BL.52, SC.1, ET.10, AP.42,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• FLOREA MIHAELA,
CALEA 13 SEPTEMBRIE NR. 226, BL. V54,
SC. 1, ET. 2, AP. 2, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OXIDARE SELECTIVĂ A p-CIMENULUI
DIN SURSE REGENERABILE ÎN PREZENȚĂ
DE CATALIZATORI ETEROGENI OXIZI MICȘTI PE BAZĂ
DE COBALT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de oxidare selectivă a p-cimenului din surse regenerabile. Procedeu, conform invenției, constă în aceea că la 6...10 mmol de p-cimen se adaugă prin picurare 0,025...0,05 ml/min agent oxidant de tip H₂O₂ sau O₂ molecular sau aer, cu presiuni de 8...40 atm, în prezență de 50...100 mg oxizi micști de mangan-cobalt sau de fier-cobalt, și a unor solvenți de tip acid acetic, apă, acetonă, sau combinații în raport 50:50 volumetric într-o autoclavă de oțel

inoxidabil cu volumul de 15...50 ml la temperaturi de 80...150°C, sub agitare mecanică continuă, rezultând o conversie de 93...99,9% a p-cimenului cu o selectivitate de 60...90% în acid p-toluic și până la 10% tereftalic.

Revendicări: 6
Figuri: 2

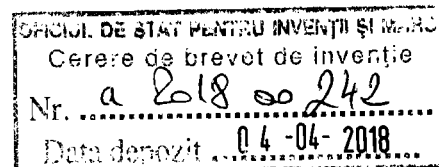


48

PROCEDU DE OXIDARE SELECTIVĂ A *p*-CIMENULUI DIN SURSE
REGENERABILE ÎN PREZENȚĂ DE CATALIZATORI ETEROGENI OXIZI
MICȘTI PE BAZĂ DE COBALT

Inventatori: Neațu Florentina, Neațu Ștefan, Florea Mihaela

DESCRIERE



Prezenta invenție se referă la un procedeu de oxidare selectivă a *p*-cimenului obținut din surse regenerabile, în fază lichidă în prezență de catalizatori eterogeni oxizi micști pe bază de Co sintetizați prin diferite metode.

p-Cimenul este un compus aromatic natural și este clasificat ca un alchilbenzen din clasa monoterpenilor. Una dintre cele mai importante caracteristici ale *p*-cimenului este că poate fi sintetizat cu o tehnologie ieftină din terpeni biodegradabili, limonen sau eucaliptol așa cum este descris și în brevetul US Patent 20,100,168,461, 2010 [1]. Limonenul provine din deșeurile agricole, cum ar fi cojile de portocale, în timp ce eucaliptolul este principalul component chimic din uleiul de eucalipt, extras din frunzele arborelui cu același nume [2-5]. Deși există câteva direcții pentru a valorifica limonenul și eucaliptolul, capacitatea pieței mondiale, estimată pentru *D*-limonen la peste 45 tone în 2015 și care a fost anticipată să depășească 65 de tone până în 2023, poate permite înlocuirea celor 60 de milioane de tone de acid tereftalic fabricate anual din *p*-xilen cu o mică parte din acid tereftalic din surse biologice.

Oxidarea catalitică selectivă a *p*-cimenului, obținut din surse regenerabile, este un subiect provocator al cercetării de astăzi. Principalul motiv derivă din faptul că toți produșii de reacție își găsesc o multitudine de aplicații: acid *p*-izopropil benzoic pentru sinteza de arome și parfumuri, ca inhibitor de coroziune dar și intermediar medicinal; alcool *p*-izopropil benzilic este utilizat în sinteza substanțelor aromatizante; cuminaldehidă pentru agenții aromatizanți din sectorul alimentar; *p*-metilacetofenona este un precursor pentru fabricarea parfumurilor; și *p*-tolualdehidă, *p*, α -dimetil stiren, acid *p*-toluic, *p*-cimenol sunt intermediari în diferite sectoare industriale, în timp ce hidroperoxidul primar și terțiar de cimen sunt inițiatori în reacția de polimerizare a cauciucului.

Deși primele studii privind oxidarea selectivă a *p*-cimenului, obținut din surse regenerabile, au început în 1932 [6] nu s-au realizat progrese semnificative în cercetare utilizând catalizatori eterogeni, deși s-au raportat mai multe studii până în anii '80 [7-10]. Într-un studiu

al companiei SABIC, acidul tereftalic a fost sintetizat prin conversia limonenului la *p*-cimen într-o primă etapă în prezența unui acid mineral și apoi oxidarea *p*-cimenului în prezența unui amestec oxidant, cum ar fi un amestec de permanganat de potasiu și acid sulfuric, așa cum s-a raportat în brevetul US Patent 20,100,168,461, 2010 [1]. Dezavantajele acestor procese constau, de exemplu, în existența pericolelor de accidentare a personalului, coroziunea reactoarelor utilizate, producerea de deșeuri chimice care necesită etape suplimentare de neutralizare, acestea având un impact major asupra consumului energetic și asupra costurilor procedurii industriale.

Astfel, găsirea de noi procedee pentru producerea de *p*-metilacetofenonă, alcool *p*-izopropil benzilic, *p*-cimenol, cuminaldehidă, acid *p*-izopropil benzoic, *p*-tolualdehidă, *p*,*α*-dimetil stiren, acid *p*-toluic și acid tereftalic pornind de la un compus produs din biomasă, cum ar fi *p*-cimenul și care să evite utilizarea agenților toxici și generatori de deșeuri, precum H₂SO₄, este primordială. În acest sens, poate fi considerată oxidarea catalitică eterogenă a hidrocarburilor aromatice obținute din surse regenerabile cu O₂ sau aer în prezență de catalizatori oxizi micști.

Astfel, catalizatorii eterogeni oxizi micști pe bază de Co, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, fiind ușor de manipulat, pot fi separați din mediul de reacție și reutilizați, produc conversii și selectivități ridicate, astfel fiind respectate prevederile pentru respectarea mediului înconjurător, personalul poate opera în condiții sigure, iar costurile procedurii la nivel industrial scad.

Oxizii micști au foarte multe aplicații industriale importante. Aceștia pot fi preparați folosind metode convenționale sau tehnici de preparare noi, atât pentru aplicațiile de laborator cât și pentru aplicațiile din industrie. Cele mai utilizate metode folosite și raportate în literatura de specialitate pentru prepararea de oxizi micști sunt: metode chimice umede, metode electrochimice sau piroliză, metode de tip sol-gel. Metodele chimice umede includ coprecipitarea sau metode hidrotermale [11].

Pentru prima dată, demonstrăm în România, conform invenției, realizarea unui procedeu de oxidare selectivă a *p*-cimenului, obținut din surse regenerabile, în prezența catalizatorilor eterogeni oxizi micști pe bază de Co preparați prin diferite metode. În Figura 1 este prezentat un exemplu de produși de reacție care pot fi obținuți în cazul reacției de oxidare selectivă a *p*-cimenului în prezență de oxizi micști pe bază de Co.

Metodele de preparare a oxizilor micști propuși în această invenție sunt coprecipitarea și metoda citrat, folosind, ca materie primă, azotați ai metalelor componente, și obținerea de

oxizi micști de calitate superioară, care nu conțin impurități, cum ar fi: cloruri, sulfuri, etc., care ar putea fi otrăvuri pentru catalizator.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- respectă normele privind protecția mediului înconjurător, singurul solvent pentru prepararea oxizilor micști folosit este apa și reacția de oxidare selectivă se poate realiza chiar și în absența vreunui solvent;
- permite reducerea cantității de deșeuri, agentul oxidant fiind O_2 molecular sau aer, iar fiecare produs de reacție poate fi valorificat;
- nu necesită aparatură complicată pentru realizarea reacției de oxidare selectivă a *p*-cimenului și prepararea oxizilor micști;
- utilizează materii prime regenerabile, *p*-cimenul putând fi obținut din limonen și eucaliptol;
- are un consum energetic scăzut, oxizii micști prezentând proprietăți corespunzătoare aplicațiilor catalitice doar prin tratament termic într-un interval cuprins între 400 și 600 °C;
- permite controlul proprietăților texturale și structurale ale oxizilor micști, prin modificarea raportului dintre oxizii simpli componenți și tratamentul termic;
- permite controlul selectivității produșilor de reacție prin modificarea condițiilor de reacție.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

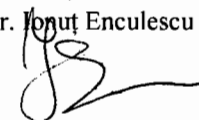
Exemplu 1. *Realizarea procedurii de oxidare selectivă a p-cimenului, obținut din surse regenerabile, în prezență de oxid mixt de tipul $MnxCoyOz$ preparat prin coprecipitare.* Pentru prepararea de oxizi micști de Mn și Co s-au folosit ca precursori: azotat de Mn ($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) și azotat de Co ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) în cantități bine determinate de raportul molar final Mn/Co. Amestecul s-a supus agitării magnetice într-un pahar Berzelius și s-a precipitat cu o soluție de NH_4OH (concentrație procentuală 25%), încălzind la temperaturi cuprinse între 80 și 120 °C și agitând continuu într-un interval de timp cuprins între o oră și 12 ore. S-a filtrat apoi amestecul cu ajutorul unei pompe de vid, iar solidul a fost uscat la temperaturi cuprinse între 80 și 100 °C un timp cuprins între 12 și 24 de ore și apoi calcinat la temperaturi cuprinse între 400 și 600 °C, cu o rampă de 5 °C/min, pentru un interval de timp cuprins între 12 și 24 de ore. Astfel, s-au preparat catalizatori cu diferite rapoarte molare Mn/Co, acestea putând fi: 1:1, 1:2, 2:1, 1:3 sau 3:1.

Materialele catalitice au fost utilizate, conform invenției, în procedeul de oxidare selectivă a *p*-cimenului, obținut din surse regenerabile, în fază lichidă în prezență de diferiți agenți oxidanți, după cum urmează:

45

Exemplu 1.1. *Realizarea procedurii de oxidare selectivă a p-cimenului, obținut din surse regenerabile, cu H₂O₂ în prezență de oxid mixt de tipul MnxCoyOz preparat prin coprecipitare.* În cazul reacției de oxidare selectivă cu H₂O₂, procedeul a fost realizat după cum urmează: o cantitate de p-cimen (de exemplu între 6 și 10 mmoli) și o anumită cantitate de catalizator eterogen (de exemplu între 50 și 100 mg) au fost introduse și încălzite (de exemplu între 80 și 150 °C) într-un balon cu fund rotund echipat cu un refrigerent, sub agitare magnetică continuă. Agentul de oxidare, apa oxigenată, a fost adăugat prin picurare (de exemplu între 0.025 și 0.05 mL/min) folosind o pompă de lichid. După un anumit timp (de exemplu între 6 și 24 ore), reacția a fost oprită, iar amestecul de reacție a fost răcit la temperatura camerei. Catalizatorul a fost separat din mediul de reacție, iar soluția rămasă a fost analizată prin spectroscopie de rezonanță magnetică de ¹H și ¹³C, GC și GC-MS și s-a obținut o conversie de cuprinsă între 95 și 97% a p-cimenului cu o selectivitate cuprinsă între 30 și 40% în acid p-toluic.

Exemplu 1.2. *Realizarea procedurii de oxidare selectivă a p-cimenului, obținut din surse regenerabile, cu O₂ molecular sau aer în prezență de oxid mixt de tipul MnxCoyOz preparat prin coprecipitare.* În cazul reacției de oxidare selectivă a p-cimenului cu O₂ molecular sau aer, o anumită cantitate de p-cimen (de exemplu între 6 și 10 mmoli) și o anumită cantitate de catalizator (de exemplu între 50 și 100 mg) au fost încărcate într-o autoclavă de oțel inoxidabil cu volumul cuprins între 15 și 50 mL. Autoclava a fost alimentată cu cantități diferite de oxigen molecular sau aer (presiuni cuprinse între 8 și 40 atm) la temperatura camerei, o singură dată, apoi autoclava a fost încălzită la diferite temperaturi (cuprinse între 80 și 150 °C), sub agitare magnetică continuă. O creștere a presiunii în autoclavă, la încălzire, a fost observată în cazul tuturor experimentelor efectuate. După un anumit interval de timp cuprins între o oră și 24 de ore, reacția a fost oprită, iar amestecul de reacție a fost răcit la temperatura camerei. A fost înregistrată o presiune mai mică decât cea inițială, datorită consumului de O₂ molecular sau aer în timpul reacției de oxidare. Catalizatorul a fost separat din mediul de reacție, iar soluția rămasă a fost analizată prin spectroscopie de rezonanță magnetică de ¹H și ¹³C, GC și GC-MS și s-a obținut o conversie de cuprinsă între 95 și 99.9% a p-cimenului cu o selectivitate cuprinsă între 70 și 80% în acid p-toluic și între 8 și 10% acid tereftalic. S-a obținut un bilanț de masă de carbon de 80-90%, în funcție de parametrii de reacție, diferența corespunzând cel mai probabil carbonului pierdut pentru a produce CO și CO₂, analiza gazului nefiind efectuată. Conversia și selectivitatea au fost calculate folosind ecuațiile 1 și 2:



$$\text{Conversie (\%)} = (\text{moli } p\text{-cimen transformat/moli } p\text{-cimen introdus}) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Selectivitate (\%)} = (\text{moli produs/moli } p\text{-cimen transformat}) \times 100 \quad (2)$$

Exemplu 2. Realizarea procedurii de oxidare selectivă a *p*-cimenului, obținut din surse regenerabile, în prezența oxidului mixt de tipul $MnxCoyOz$ preparat prin metoda citrat. Pentru prepararea oxizilor micști de Mn și Co s-au folosit ca precursori: azotat de Mn ($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) și azotat de Co ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Cantitățile calculate de $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ pentru diferite rapoarte finale Mn/Co au fost dizolvate într-un volum de apă ultrapură cuprins între 30 și 100 mL, la o temperatură cuprinsă între 60 și 100 °C, sub agitare magnetică continuă. După solubilizarea completă a sărurilor, cele două soluții au fost aduse împreună și s-a adăugat acid citric într-un exces cuprins între 5 și 20% față de cantitatea necesară stoechiometric. Amestecul a fost lăsat la agitat între o oră și 5 ore la o temperatură cuprinsă între 60 și 100 °C, apoi a fost evaporat la rotavapor până la formarea unui gel. Gelul a fost uscat la o temperatură cuprinsă între 60 și 100 °C sub vid, timp de 5 până la 24 de ore și încă 5 până la 24 de ore la temperatura cuprinsă între 60 și 120 °C, fără vid. Materialele au fost calcinate la temperaturi cuprinse între 400 și 600 °C, cu o rampă de 5 °C/min, pentru un interval de timp cuprins între 12 și 24 de ore. Astfel, s-au preparat, de exemplu, materiale oxidice ce conțin Mn și Co în rapoartele molare Mn/Co, care pot fi: 1:1, 1:2, 2:1, 1:3 sau 3:1. În cazul probei de Mn/Co = 1:2, liniile de difracție regăsite pot fi indexate structurii cubice $MnCo_2O_4$ ($a = 8,269 \text{ \AA}$, grup $Fd3m$, PDF card nr. 01-084-0482), în timp ce pentru proba Mn/Co=2:1 a cristalizat în formă tetragonală $CoMn_2O_4$ ($a = 5,784 \text{ \AA}$, grup spațial $I41/amd$, PDF card nr 00-018-408) cu structură de spinel. Exemple de difractograme de difracție de raze X pentru probele preparate sunt prezentate în Figura 2.

Materialele catalitice au fost utilizate în reacția de oxidare selectivă a *p*-cimenul, obținut din surse regenerabile, în fază lichidă în prezență de diferiți agenți oxidanți, după cum urmează:

Exemplu 2.1. Realizarea procedurii de oxidare selectivă a *p*-cimenului, obținut din surse regenerabile, cu H_2O_2 în prezență de oxid mixt de tipul $MnxCoyOz$ preparat prin metoda citrat. În cazul reacției de oxidare selectivă cu H_2O_2 , procedeul a fost realizat după cum urmează: o cantitate de *p*-cimen (de exemplu între 6 și 10 mmoli) și o anumită cantitate de catalizator eterogen (de exemplu între 50 și 100 mg) au fost introduse și încălzite (de exemplu

la temperaturi cuprinse între 80 și 150 °C) într-un balon cu fund rotund echipat cu un refrigerent, sub agitare magnetică continuă. Agentul de oxidare, apa oxigenată, a fost adăugat prin picurare (de exemplu între 0.025 și 0.05 mL/min) folosind o pompă de lichid. După un anumit timp (de exemplu între 6 și 24 de ore), reacția a fost oprită, iar amestecul de reacție a fost răcit la temperatura camerei. Catalizatorul a fost separat din mediul de reacție, iar soluția rămasă a fost analizată prin spectroscopie de rezonanță magnetică de ^1H și ^{13}C , GC și GC-MS și s-a obținut o conversie de cuprinsă între 95 și 99.9% a *p*-cimenului cu o selectivitate cuprinsă între 60 și 70% în acid *p*-toluic.

Exemplu 2.2. *Realizarea procedurii de oxidare selectivă a p-cimenului, obținut din surse regenerabile, cu O₂ molecular sau aer în prezență de oxid mixt de tipul MnxCoYOz preparat prin metoda citrat.* În cazul reacției de oxidare selectivă cu O₂ molecular sau aer, o anumită cantitate de *p*-cimen (de exemplu între 6 și 10 mmoli) și o anumită cantitate de catalizator (de exemplu între 50 și 100 mg) au fost încărcate într-o autoclavă de oțel inoxidabil cu volumul cuprins între 15 și 50 mL. Autoclava a fost alimentată cu cantități diferite de oxigen molecular sau aer (presiuni cuprinse între 8 și 40 atm) la temperatura camerei, o singură dată, apoi autoclava a fost încălzită la diferite temperaturi (cuprinse între 80 și 150 °C), sub agitare magnetică continuă. O creștere a presiunii în autoclavă, la încălzire, a fost observată în cazul tuturor experimentelor efectuate. După un anumit timp cuprins între o oră și 24 de ore, reacția a fost oprită, iar amestecul de reacție a fost răcit la temperatura camerei. A fost înregistrată o presiune mai mică decât cea inițială, datorită consumului de O₂ molecular sau aer în timpul reacției de oxidare. Catalizatorul a fost separat din mediul de reacție, iar soluția rămasă a fost analizată prin spectroscopie de rezonanță magnetică de ^1H și ^{13}C , GC și GC-MS și s-a obținut o conversie de cuprinsă între 93 și 99.9% a *p*-cimenului cu o selectivitate cuprinsă între 60 și 90% în acid *p*-toluic și între 4 și 6% acid tereftalic. S-a obținut un bilanț de masă de carbon de 80-90%, în funcție de parametrii de reacție, diferența corespunzând cel mai probabil carbonului pierdut pentru a produce CO și CO₂, analiza gazului nefiind efectuată. Conversia și selectivitatea au fost calculate folosind ecuațiile 1 și 2:

$$\text{Conversie (\%)} = \text{moli } p\text{-cimen transformat/moli } p\text{-cimen introdus} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Selectivitate (\%)} = \text{moli produs/moli } p\text{-cimen transformat} \times 100 \quad (2)$$

Exemplu 3. *Realizarea procedurii de oxidare selectivă a p-cimenuului, obținut din surse regenerabile, în prezență de oxid mixt de tipul FexCoyOz preparat prin coprecipitare.* Pentru prepararea de oxizi micști de Fe și Co s-au folosit ca precursori: azotat de Fe ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) și azotat de Co ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) în cantități bine determinate de raportul molar final Fe/Co. Amestecul s-a supus agitării magnetice într-un pahar Berzelius și s-a precipitat cu o soluția de NH_4OH (concentrație procentuală 25%), încălzind la temperaturi cuprinse între 80 și 120°C și agitând continuu într-un interval de timp cuprins între o oră și 12 ore. S-a filtrat apoi amestecul cu ajutorul unei pompe de vid, iar solidul a fost uscat la temperaturi cuprinse între 80 și 100 °C, timp de 24 de ore și apoi calcinat la temperaturi cuprinse între 400 și 600 °C, cu o rampă de 5 °C/min, pentru un interval de timp cuprins între 12 și 24 de ore. Astfel, s-au preparat catalizatori cu diferite rapoarte molare Fe/Co, acestea putând fi: 1:1, 1:2, 2:1, 1:3 sau 3:1.

Materialele catalitice au fost utilizate, conform invenției, în procedul de oxidare selectivă a p-cimenuului, obținut din surse regenerabile, în fază lichidă în prezență de diferiți agenți oxidanți, după cum urmează:

Exemplu 3.1. *Realizarea procedurii de oxidare selectivă a p-cimenuului, obținut din surse regenerabile, cu H_2O_2 în prezență de oxid mixt de tipul FexCoyOz preparat prin coprecipitare.* În cazul reacției de oxidare selectivă cu H_2O_2 , procedul a fost realizat după cum urmează: o cantitate de p-cimen (de exemplu între 6 și 10 mmoli) și o anumită cantitate de catalizator eterogen (de exemplu cuprinsă între 50 și 100 mg) au fost introduse și încălzite (de exemplu la temperaturi cuprinse între 80 și 120 °C) într-un balon cu fund rotund echipat cu un refrigerent, sub agitare magnetică continuă. Agentul de oxidare, apa oxigenată, a fost adăugat prin picurare (de exemplu între 0.025 și 0.05 mL/min) folosind o pompă de lichid. După un anumit timp (de exemplu între 6 și 24 de ore), reacția a fost oprită, iar amestecul de reacție a fost răcit la temperatura camerei. Catalizatorul a fost separat din mediul de reacție, iar soluția rămasă a fost analizată prin spectroscopie de rezonanță magnetică de ^1H și ^{13}C , GC și GC-MS și s-a obținut o conversie de cuprinsă între 80 și 90% a p-cimenuului cu o selectivitate cuprinsă între 30 și 40% în p-metilacetofenonă.

Exemplu 3.2. *Realizarea procedurii de oxidare selectivă a p-cimenuului, obținut din surse regenerabile, cu O_2 molecular sau aer în prezență de oxid mixt de tipul FexCoyOz preparat prin coprecipitare.* În cazul reacției de oxidare selectivă cu O_2 molecular sau aer, o anumită

cantitate de *p*-cimen (de exemplu cuprinsă între 6 și 10 mmoli) și o anumită cantitate de catalizator (de exemplu între 50 și 100 mg) au fost încărcate într-o autoclava de oțel inoxidabil cu volumul cuprins între 15 și 50 mL. Autoclava a fost alimentată cu cantități diferite de oxigen molecular sau aer (presiuni cuprinse între 8 și 40 atm) la temperatura camerei, o singură dată, apoi autoclava a fost încălzită la diferite temperaturi (cuprinse între 80 și 150 °C), sub agitare magnetică continuă. O creștere a presiunii în autoclavă, la încălzire, a fost observată în cazul tuturor experimentelor efectuate. După un anumit interval de timp cuprins între o oră și 24 de ore, reacția a fost oprită, iar amestecul de reacție a fost răcit la temperatura camerei. A fost înregistrată o presiune mai mică decât cea inițială, datorită consumului de O₂ molecular sau aer în timpul reacției de oxidare. Catalizatorul a fost separat din mediul de reacție, iar soluția rămasă a fost analizată prin spectroscopie de rezonanță magnetică de ¹H și ¹³C, GC și GC-MS și s-a obținut o conversie de cuprinsă între 70 și 80% a *p*-cimenului cu o selectivitate cuprinsă între 70 și 80% în *p*-cimenol. S-a obținut un bilanț de masă de carbon de 80-90%, în funcție de parametrii de reacție, diferența corespunzând cel mai probabil carbonului pierdut pentru a produce CO și CO₂, analiza gazului nefiind efectuată. Conversia și selectivitatea au fost calculate folosind ecuațiile 1 și 2:

$$\text{Conversie (\%)} = \text{moli } p\text{-cimen transformat/moli } p\text{-cimen introdus} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Selectivitate (\%)} = \text{moli produs/moli } p\text{-cimen transformat} \times 100 \quad (2)$$

Exemplu 4. *Realizarea procedurii de oxidare selectivă a p-cimenului, obținut din surse regenerabile, în prezență de oxidul mixt de tipul FexCoyOz preparat prin metoda citrat.* Pentru prepararea oxizilor micști de Fe și Co s-au folosit ca precursori: azotat de Fe (Fe(NO₃)₂•6H₂O) și azotat de Co (Co(NO₃)₂•6H₂O). Cantitățile calculate de Fe(NO₃)₂•6H₂O și Co(NO₃)₂•6H₂O pentru diferite rapoarte finale Fe/Co au fost dizolvate într-un volum de apă ultrapură cuprins între 30 și 100 mL, la 60 °C, sub agitare magnetică continuă. După solubilizarea completă a sărurilor, cele două soluții au fost aduse împreună și s-a adăugat acid citric într-un exces cuprins între 5 și 20% față de cantitatea necesară stoichiometric. Amestecul a fost lăsat la agitat un interval de timp cuprins între o oră și 12 ore, la temperaturi cuprinse între 60 și 100 °C, apoi a fost evaporat la rotavapor până la formarea unui gel. Gelul a fost uscat la temperaturi cuprinse între 60 și 100 °C sub vid, un interval de timp cuprins între 5 și 24 de ore și încă 5 până la 24 de ore la 120 °C, fără vid. Materialele au fost calcinate la temperaturi cuprinse între 400 și 600 °C, cu rampă de 5 °C/min, pentru un interval de timp

cuprins între 12 și 24 de ore. Astfel, s-au preparat, de exemplu, materiale oxidice ce conțin Fe și Co în rapoartele molare Fe/Co care pot fi 1:1, 1:2, 2:1, 1:3 sau 3:1.

Materialele catalitice au fost utilizate în reacția de oxidare selectivă a *p*-cimenului, obținut din surse regenerabile, în fază lichidă în prezență de diferiți agenți oxidanți, după cum urmează:

Exemplu 4.1. *Realizarea procedurii de oxidare selectivă a p-cimenului, obținut din surse regenerabile, cu H₂O₂ în prezență de oxid mixt de tipul FexCoyOz preparat prin metoda citrat.* În cazul reacției de oxidare selectivă cu H₂O₂, procedeul a fost realizat după cum urmează: o cantitate de *p*-cimen (de exemplu cuprinsă între 6 și 10 mmoli) și o anumită cantitate de catalizator eterogen (de exemplu cuprinsă între 50 și 100 mg) au fost introduse și încălzite (de exemplu la temperaturi cuprinse între 80 și 150 °C) într-un balon cu fund rotund echipat cu un refrigerent, sub agitare magnetică continuă. Agentul de oxidare, apa oxigenată, a fost adăugat prin picurare (de exemplu între 0.025 și 0.05 mL/min) folosind o pompă de lichid. După un anumit interval de timp (de exemplu cuprins între 6 și 24 de ore), reacția a fost oprită, iar amestecul de reacție a fost răcit la temperatura camerei. Catalizatorul a fost separat din mediul de reacție, iar soluția rămasă a fost analizată prin spectroscopie de rezonanță magnetică de ¹H și ¹³C, GC și GC-MS și s-a obținut o conversie de cuprinsă între 85 și 92% a *p*-cimenului cu o selectivitate cuprinsă între 40 și 50% în *p*-metilacetofenonă.

Exemplu 4.2. *Realizarea procedurii de oxidare selectivă a p-cimenului, obținut din surse regenerabile, cu O₂ molecular sau aer, în prezență de oxid mixt de tipul FexCoyOz preparat prin metoda citrat.* În cazul reacției de oxidare selectivă cu O₂ molecular sau aer, o anumită cantitate de *p*-cimen (de exemplu între 6 și 10 mmoli) și o anumită cantitate de catalizator (de exemplu între 50 și 100 mg) au fost încărcate într-o autoclavă de oțel inoxidabil cu volumul cuprins între 15 și 50 mL. Autoclava a fost alimentată cu cantități diferite de oxigen molecular sau aer (presiuni cuprinse între 8 și 40 atm) la temperatura camerei, o singură dată, apoi autoclava a fost încălzită la diferite temperaturi (cuprinse între 80 și 150 °C), sub agitare magnetică continuă. O creștere a presiunii în autoclavă, la încălzire, a fost observată în cazul tuturor experimentelor efectuate. După un anumit interval de timp cuprins între o oră și 24 de ore, reacția a fost oprită, iar amestecul de reacție a fost răcit la temperatura camerei. A fost înregistrată o presiune mai mică decât cea inițială, datorită consumului de O₂ molecular sau aer în timpul reacției de oxidare. Catalizatorul a fost separat din mediul de reacție, iar soluția rămasă a fost analizată prin spectroscopie de rezonanță magnetică de ¹H și ¹³C, GC și GC-MS și s-a obținut o conversie de cuprinsă între 78 și 85% a *p*-cimenului cu o selectivitate cuprinsă

între 80 și 90% în *p*-cimenol. S-a obținut un bilanț de masă de carbon de 80-90%, în funcție de parametrii de reacție, diferența corespunzând cel mai probabil carbonului pierdut pentru a produce CO și CO₂, analiza gazului nefiind efectuată. Conversia și selectivitatea au fost calculate folosind ecuațiile 1 și 2:

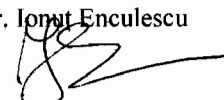
$$\text{Conversie (\%)} = \text{moli } p\text{-cimen transformat/moli } p\text{-cimen introdus} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Selectivitate (\%)} = \text{moli produs/moli } p\text{-cimen transformat} \times 100 \quad (2)$$

Exemplu 5. *Realizarea procedurii de oxidare selectivă a p-cimenului, obținut din surse regenerabile, cu O₂ molecular sau aer, în prezența unui solvent.* În cazul reacției de oxidare selectivă cu O₂ molecular sau aer realizată în absența vreunui solvent, o anumită cantitate de *p*-cimen (de exemplu între 6 și 10 mmoli), solvenți diferiți (acid acetic, apă, acetonă și toate combinațiile posibile dintre ei în raport 50:50 vol%) într-un volum cuprins între 2 și 10 mL și o anumită cantitate de catalizator oxidic de tip Mn-Co sau Fe-Co preparați prin coprecipitare sau metoda citrat (de exemplu între 50 și 100 mg) au fost încărcate într-o autoclavă de oțel inoxidabil cu volumul cuprins între 15 și 50 mL. Autoclava a fost alimentată cu cantități diferite de oxigen molecular sau aer (presiuni cuprinse între 8 și 40 atm) la temperatura camerei, o singură dată, apoi autoclava a fost încălzită la diferite temperaturi (cuprinse între 80 și 150 °C), sub agitare magnetică continuă. O creștere a presiunii în autoclavă, la încălzire, a fost observată în cazul tuturor experimentelor efectuate. După un anumit interval de timp cuprins între o oră și 24 de ore, reacția a fost oprită, iar amestecul de reacție a fost răcit la temperatura camerei. A fost înregistrată o presiune mai mică decât cea inițială, datorită consumului de O₂ molecular sau aer în timpul reacției de oxidare. Catalizatorul a fost separat din mediul de reacție, iar soluția rămasă a fost analizată prin spectroscopie de rezonanță magnetică de ¹H și ¹³C, GC și GC-MS. S-a obținut un bilanț de masă de carbon de 80-90%, în funcție de parametrii de reacție, diferența corespunzând cel mai probabil carbonului pierdut pentru a produce CO și CO₂, analiza gazului nefiind efectuată.

Referințe bibliografice:

- [1] C. Berti, E. Binassi, M. Colonna, M. Fiorini, G. Kannan, S. Karanam, M. Mazzacurati, I. Odeh, US Patent 20,100,168,461, **2010**.
- [2] R. Martin, W. Gramlich, (BASF) US 4720603A, **1988**.
- [3] W. J. Kirkpatrick, (Hercules Powder), US 2402898A, **1946**.
- [4] A. M. Liquori (Colgate Palmolive) US 3312635A, **1967**.



- [5] P. W. D. Mitchell, D. E. Sasser, (Union Camp Corp.), EP 0522839 A2, **1993**.
- [6] C. E. Senseman, J. J. Stubbs, *Industrial & Engineering Chemistry* **1932**, *24*, 1184-1186.
- [7] Y. F. Hsu, C. P. Cheng, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *120*, 109-116.
- [8] B. Meunier, *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 1411-1456.
- [9] A. Onopchenko, J. G. D. Schulz, *The Journal of Organic Chemistry* **1975**, *40*, 3338-3343.
- [10] A. Onopchenko, J. G. D. Schulz, R. Seekircher, *The Journal of Organic Chemistry* **1972**, *37*, 1414-1417.
- [11] J. Lai, K. V. P. M. Shafi, A. Ulman, K. Loos, N. -L. Yang, M. -H. Cui, T. Vogt, C. Estournes, D. C. Locke, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 14876-14883.

REVENDICĂRI

1. Procedeu de oxidare selectivă a *p*-cimenului, obținut din surse regenerabile, în fază lichidă, **caracterizat prin aceea că**, se realizează folosind o anumită cantitate de *p*-cimen (de exemplu între 6 și 10 mmoli), agent oxidant H₂O₂ adăugat prin picurare (de exemplu între 0.025 și 0.05 mL/min) folosind o pompă de lichid și în prezență de catalizatori oxizi micști de mangan-cobalt preparați prin diferite metode într-o anumită cantitate, de exemplu între 50 și 100 mg, într-o autoclavă de oțel inoxidabil cu volumul cuprins între 15 și 50 mL, la diferite temperaturi (cuprinse între 80 și 150 °C), sub agitare magnetică continuă și este convertit aproape total cu selectivitate majoritară în acid *p*-toluic;
2. Procedeu de oxidare selectivă a *p*-cimenului, obținut din surse regenerabile, în fază lichidă, **caracterizat prin aceea că**, se realizează folosind o anumită cantitate de *p*-cimen (de exemplu între 6 și 10 mmoli), agent oxidant O₂ molecular sau aer (cu presiuni cuprinse între 8 și 40 atm) și în prezență de catalizatori oxizi micști de fier-cobalt preparați prin diferite metode în cantitate, de exemplu între 50 și 100 mg, într-o autoclavă de oțel inoxidabil cu volumul cuprins între 15 și 50 mL, la diferite temperaturi (cuprinse între 80 și 150 °C), sub agitare magnetică continuă și este convertit aproape total cu selectivitate majoritară în acid *p*-toluic;
3. Procedeu de oxidare selectivă a *p*-cimenului așa cum este descris în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, reacția are loc în prezența unor solvenți diferiți (acid acetic, apă, acetonă și toate combinațiile posibile dintre ei în raport 50:50 vol%).
4. Procedeu de oxidare selectivă a *p*-cimenului așa cum este descris în revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că**, reacția are loc în prezența unor solvenți diferiți (acid acetic, apă, acetonă și toate combinațiile posibile dintre ei în raport 50:50 vol%).
5. Procedeu de preparare a oxizilor micști de mangan-cobalt și fier-cobalt, **caracterizat prin aceea că**, se realizează coprecipitarea materiilor prime de tip azotat în diferite rapoarte, la pH cuprins între 7 și 9 prin adăugarea de soluție amoniacală, și tratamentul termic în aer la temperaturi cuprinse între 400 și 600 °C pentru un interval de timp cuprins între 12 și 24 de ore;
6. Procedeu de preparare a oxizilor micști de mangan-cobalt și fier-cobalt, **caracterizat prin aceea că**, se realizează complexarea cu acid citric a materiilor prime de tip azotat în diferite rapoarte, prin adăugarea de acid citric într-un exces cuprins între 5 și 20%

față de valoarea necesară stoechiometric și tratamentul termic în aer la temperaturi cuprinse între 400 și 600 °C pentru un interval de timp cuprins între 12 și 24 de ore.

FIGURI

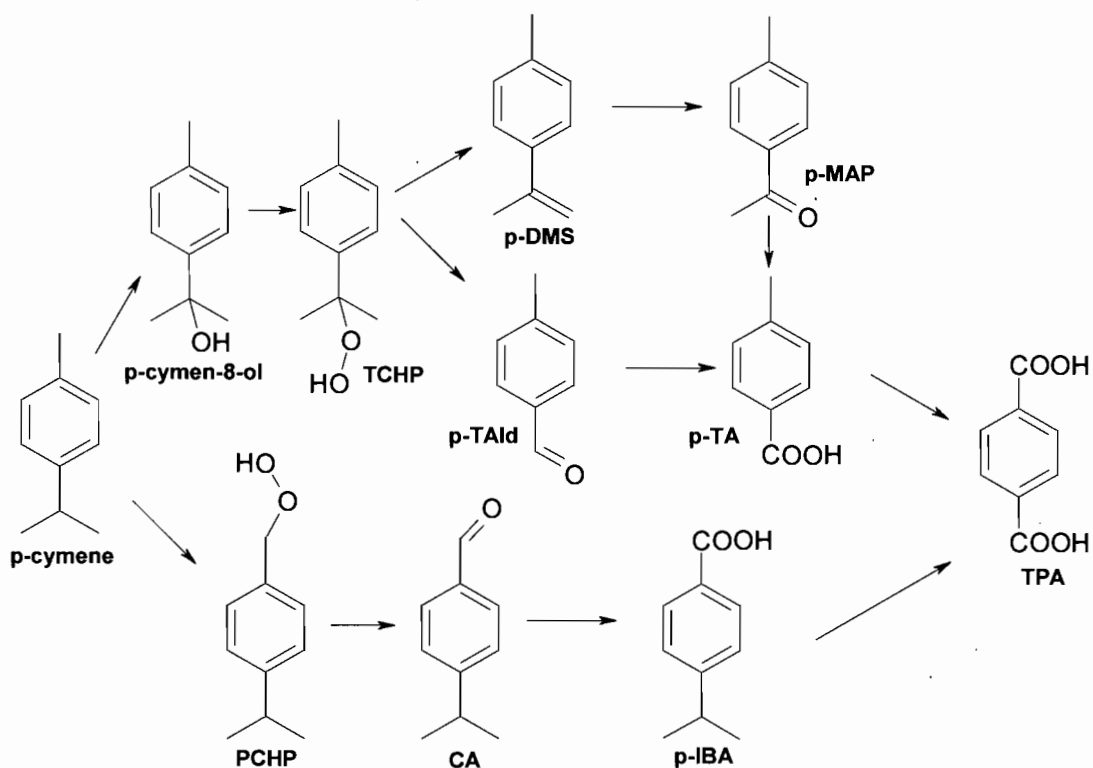


Figura 1. Producții de reacție puși în evidență în reacția de oxidare selectivă a *p*-cimenului în prezență de oxizi micști pe bază de Co. (TCHP – terț-cimen hidroperoxid; *p*-DMS – *p*-dimetil stiren; *p*-MAP – *p*-metil acetofenona; *p*-TAlD – *p*-tolualdehida; *p*-TA – acid *p*-toluic; PCHP – hidroperoxid primar de cimen; CA – cuminaldehidă; *p*-IBA – acid *p*-izopropilbenzoic; TPA – acid tereftalic)

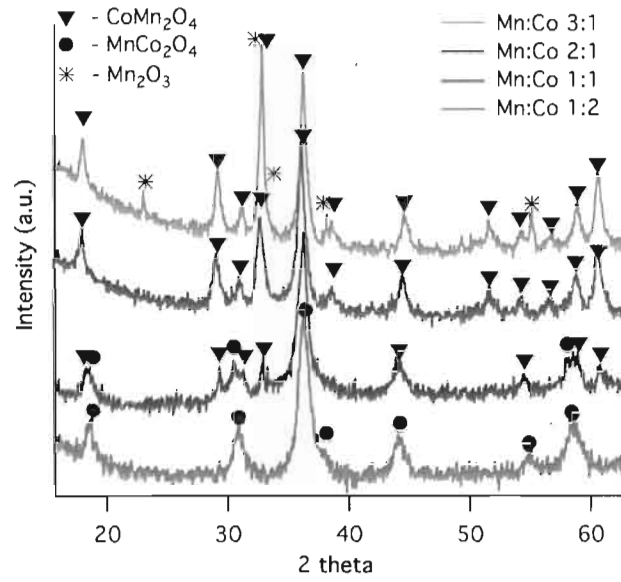


Figura 2. Difractogramele XRD pentru probele Mn-Co preparate prin metoda citrat