



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 278 662**

51 Int. Cl.:
C07C 249/04 (2006.01)
C07C 251/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01119006 .3**

86 Fecha de presentación : **07.08.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1191017**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.03.2002**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de oximas.**

30 Prioridad: **26.09.2000 DE 100 47 435**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2007

73 Titular/es: **Degussa GmbH**
Bennigsenplatz 1
40474 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Schiffer, Thomas;**
Thiele, Georg Friedrich y
Hasenzahl, Steffen

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 278 662 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de oximas.

5 El invento se refiere a un procedimiento catalítico para la preparación de oximas. En este caso, un compuesto carbonílico, preferiblemente una cicloalcanona con 7 a 20 átomos de carbono, se hace reaccionar en fase líquida, en presencia de un sistema de catalizadores heterogéneo, que se compone de dos o más componentes, de los que por lo menos uno de los componentes se compone de por lo menos un cuerpo sólido poroso que contiene titanio, y por lo menos un segundo componente se compone de un cuerpo sólido de carácter ácido, con amoníaco y peróxido de hidrógeno (amoximación).

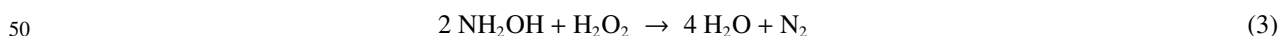
10 En los documentos de solicitudes de patentes europeas EP-A-0.208.311, EP-A-0.267.362 y EP-A-0.299.430, así como en el documento de patente de los EE.UU US 4.794.198, se describen la preparación y la activación de un catalizador sobre la base de titanio, silicio y oxígeno, así como su utilización para la síntesis de oximas, partiendo de aldehídos o cetonas, tales como ejemplo ciclohexanona, mediante reacción con peróxido de hidrógeno y amoníaco. Los catalizadores presentan usualmente una relación de silicio : titanio mayor que 30. Un representante típico es la silicalita de titanio TS1.

20 Mientras que la síntesis de oximas alifáticas y cicloalifáticas de pequeño tamaño, partiendo de cetonas con hasta 6 átomos de carbono, tales como por ejemplo ciclopentanona y ciclohexanona, proporciona unos buenos resultados en presencia, como catalizador, de numerosas silicalitas de titanio, preparadas y activadas de acuerdo con los documentos arriba mencionados, los resultados en el caso de compuestos carbonílicos de mayor tamaño o más exigentes estéricamente, tales como por ejemplo acetofenona y ciclododecanona, son manifiestamente peores. En particular, la velocidad de reacción, la conversión química del compuesto carbonílico empleado y el rendimiento en relación con el peróxido de hidrógeno (H_2O_2 utilizado para la amoximación : cantidad total de H_2O_2 necesario \cdot 100%) son insatisfactorias/os en estos ensayos.

30 Si, en el caso de la ciclohexanona, en los Ejemplos de la solicitud de patente europea EP-A-0.267.362 se consiguen unos grados de conversión de por encima de 90% con una pérdida de peróxido de por debajo de 10% (Ejemplos 22 y 24), en unas condiciones de reacción comparables se consiguen con acetofenona solamente unos grados de conversión de 50,8%, junto con una pérdida de peróxido de 48,9%. La reacción de ciclododecanona se reivindica en la mencionada solicitud, pero no se indica ningún ejemplo concreto acerca del grado de conversión ni de la pérdida de peróxido.

35 Los resultados manifiestamente peores, en el caso de compuestos carbonílicos de gran tamaño o exigentes estéricamente, se pueden atribuir, entre otras cosas, al hecho de que los compuestos carbonílicos de gran tamaño, tales como ciclododecanona, no pueden penetrar, o solamente pueden penetrar con lentitud, a través de los poros del catalizador de silicalita de titanio. De esta manera se puede llegar a una separación en el espacio de las etapas parciales, formación de hidroxilamina (1) y oximación de la cetona (2) (representadas en las ecuaciones de reacción en el ejemplo de la ciclododecanona (CDON)).

40 La descomposición improductiva de la hidroxilamina con el peróxido de hidrógeno presente, representada formalmente como ecuación estequiométrica (3), puede aparecer en una proporción considerable como reacción competitiva, lo cual disminuye sobre todo el rendimiento referido al peróxido.



55 Enichem reivindica, en la solicitud de patente alemana DE 195.21.011 A1 (que corresponde al documento US 5.498.793), un dióxido de silicio amorfo como cocatalizador para la amoximación de acetofenona y ciclododecanona. Por medio de la adición de dióxido de silicio amorfo, según este documento, el grado de conversión en el caso de la ciclododecanona, se puede aumentar después de un período de tiempo de reacción de 8 horas, hasta un 85,5% o respectivamente un 85,2% (documento DE 195.21.011, Ejemplos 5 y 6), en comparación con un 76,6% sin ningún cocatalizador. El rendimiento de peróxido sube al mismo tiempo desde 65,8% hasta 71,4% o respectivamente 72,3%.

60 El procedimiento descrito por Enichem conduce a una ligera mejoría del grado de conversión y del rendimiento de peróxido, pero la descrita realización de las reacciones presenta varias desventajas, que hacen aparecer como antieconómico a un empleo a escala técnica:

- 65 • La cantidad de catalizador y de cocatalizador, referida a la cetona empleada, es muy alta en los Ejemplos, con unos valores en cada caso hasta de 25% en peso en ensayos con ciclododecanona.
- A pesar de la alta concentración de los catalizadores, la velocidad de conversión es pequeña y la reacción es lenta.

ES 2 278 662 T3

- Incluso después de un período de tiempo de tiempo de reacción total de 8 horas, el rendimiento de oxima está todavía muy alejado de un grado de conversión completo (como completo se puede considerar un grado de conversión de aproximadamente 99%, en lo posible por encima de 99,5%).

5 Como velocidad de conversión se establece durante un período de tiempo de reacción de 8 horas un valor medio de 7,10 y respectivamente 7,13 mg de oxima/(g de cat. · min) frente a 6,38 mg de oxima/(g de cat. · min), sin dióxido de silicio amorfo como cocatalizador.

10 Unas altas velocidades de reacción, que conducen a un grado de conversión total, son muy importantes para un empleo a escala técnica en el caso de anillos de mayor tamaño, tal como por ejemplo en el caso de la ciclododecanona, puesto que, con un peso molecular creciente, la cetona no convertida se puede separar solamente con un gran esfuerzo técnico con respecto de la correspondiente oxima.

15 Por lo tanto subsistía la misión de descubrir un procedimiento en el que la amoximación transcurra con un grado de conversión lo más completo que sea posible, simultáneamente con una alta velocidad de conversión y un buen rendimiento de peróxido. El grado de conversión debería ser en este caso, en lo posible, tan alto que se pueda prescindir de una reacción posterior con una solución acuosa de hidroxilamina.

20 De modo sorprendente, se encontró por fin que el problema planteado por esta misión se puede resolver mediante el recurso de que se utiliza un cocatalizador de carácter ácido juntamente con el catalizador que contiene titanio. En particular, se encontró que la velocidad de conversión se puede aumentar manifiestamente de esta manera.

25 Es objeto del invento, por lo tanto, un procedimiento para la preparación de oximas a partir de cetonas cíclicas con 7 a 20 átomos de carbono, peróxido de hidrógeno y amoníaco en presencia de un sistema de catalizadores, que se compone de por lo menos dos componentes, estando constituido como catalizador por lo menos un componente a base de por lo menos un material sólido cristalino, micro- o mesoporoso, sobre la base de titanio, silicio y oxígeno, y como cocatalizador por lo menos un componente adicional a base de un material sólido de carácter ácido, que contiene un material de soporte orgánico o inorgánico, o bien poseyendo el material de soporte propiamente dicho unas propiedades de ácidos de Lewis o Brönsted, o siendo aplicados sobre el material de soporte correspondientes
30 grupos funcionales de ácidos de Lewis y Brönsted, y pudiendo efectuarse la aplicación de tales grupos tanto por vía física como también por vía química, y no efectuándose antes de la reacción ninguna activación adicional del catalizador.

35 Catalizadores preferidos sobre la base de titanio, silicio y oxígeno son unos compuestos con estructura porosa, por ejemplo silicalitas de titanio. En este caso pueden estar presentes estructuras tanto microporosas como también mesoporosas. Como ejemplos no limitativos para silicalitas de titanio microporosas se han de mencionar los tipos TS1 y Ti-beta. Ejemplos no limitativos de estructuras mesoporosas son las silicalitas de titanio de los tipos Ti-MCM41 y Ti-HMS.

40 Como cocatalizador son idóneos unos cuerpos sólidos que, junto a la superficie o dentro de los poros, tienen unos centros del tipo de ácidos de Lewis y/o de Brönsted. Como ejemplos no limitativos para cocatalizadores inorgánicos se han de mencionar óxidos de aluminio de carácter ácido y alumosilicatos activados de carácter ácido, tales como bentonita, montmorillonita y caolinita. Como ejemplos no limitativos para cocatalizadores, que están constituidos sobre materiales de soporte orgánicos, se han de mencionar resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido y
45 fuertemente ácido, tales como Amberlyst 15 o Nafion NR50.

El catalizador y el cocatalizador se pueden utilizar en cada caso como un material sólido tanto en forma de polvo como también en forma de cuerpos moldeados. La relación en peso entre el catalizador y el cocatalizador varía usualmente entre 0,1 : 1 y 10 : 1.

50 Si el catalizador y/o el cocatalizador se emplean como cuerpos moldeados, pueden estar presentes opcionalmente otros componentes como materiales aditivos, que actúan como aglutinantes en el cuerpo moldeado. Como ejemplos no limitativos para tales componentes, se han de mencionar silicatos, alumosilicatos y minerales arcillosos de carácter neutro y/o débilmente ácido.

55 En una variante especialmente preferida del invento, un material sólido de carácter ácido toma a su cargo al mismo tiempo las funciones del cocatalizador y del aglutinante para los cuerpos moldeados de silicalita de titanio.

60 Evidentemente, tanto el catalizador como también el cocatalizador se pueden componer a base de mezclas de dos o más componentes.

El procedimiento del presente invento permite la amoximación de compuestos carbonílicos de gran tamaño y preferiblemente de cetonas cíclicas de gran tamaño, en particular de anillos con 7 a 20 átomos de carbono, de manera muy especialmente preferida de ciclooctanona y ciclododecanona, con peróxido de hidrógeno y amoníaco.

65 La reacción transcurre, en lo referente a la amoximación de cicloalcanonas, de una manera selectiva en alto grado. En el caso de unos grados de conversión completos, la selectividad de la oxima, según un análisis por cromatografía de gases (GC) de ciclooctanona y ciclododecanona, está situada en cada caso por encima de un 99%. Si emplea una

ES 2 278 662 T3

ciclododecanona técnicamente pura, como productos secundarios se pueden detectar en el cromatograma de gases solamente unos vestigios de ciclododecano y ciclododecanol, que ya estaban presentes como impureza en la ciclododecanona. Como otro producto secundario se detectó en unos pocos casos la laurinolactama en unas concentraciones < 0,1%.

Como disolventes sirven unos compuestos que son estables frente al peróxido de hidrógeno y al amoníaco, y que tienen una solubilidad suficiente tanto para el compuesto carbonílico como también para la oxima formada. El disolvente puede, pero no debe, ser miscible con agua. Preferiblemente, son idóneos como disolventes unos alcoholes alifáticos, miscibles o parcialmente miscibles con agua, seleccionados entre alcoholes alifáticos o cicloalifáticos de C₁-C₆, tales como por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isobutanol, terc.-butanol o alcohol terc.-amílico. Son especialmente apropiados, para la reacción con ciclododecanona, metanol, etanol y terc.-butanol.

El peróxido de hidrógeno se emplea preferiblemente en forma de una solución acuosa en unas concentraciones usuales en el comercio (del 30 al 70%, de manera preferida por lo menos del 35%). El amoníaco es aportado al reactor ya sea como una solución acuosa concentrada (preferiblemente $\geq 20\%$) o, de manera preferida, en forma de un gas. En el caso de la adición dosificada en forma gaseosa del amoníaco y en el caso de unas soluciones altamente concentradas de peróxidos resultan ventajas a partir de la menor cantidad de agua que debe ser separada desde el disolvente al realizar el tratamiento de la mezcla de reacción.

La temperatura de reacción en el caso de la amoximación está situada entre 20°C y 150°C, de manera preferida entre 50°C y 120°C, y de manera especialmente preferida entre 60°C y 100°C. El reactor es hecho funcionar en tal caso ya sea a la presión normal, que es definida como la presión que se ajusta mediante la suma de las presiones parciales a las respectivas temperaturas de reacción, o a una sobrepresión, preferiblemente situada entre 1 y 10 bares. La sobrepresión se puede ajustar con amoníaco o con un gas inerte, tal como nitrógeno. Si se cierra el reactor, la presión sube lentamente durante la reacción mediante la formación de productos gaseosos de descomposición (sobre todo nitrógeno) en reacciones secundarias. Es ventajoso hacer funcionar el reactor en condiciones isobáricas, al poderse desprender los productos de descomposición gaseosos de una manera controlada a través de una ligera corriente de gases de escape, y en tal caso se comprime posteriormente a través de una válvula de regulación con el amoníaco que se ha desprendido.

El amoníaco gaseoso contenido en la corriente de gases de escape se puede recoger por condensación y devolver al proceso.

En el caso de la reacción de amoximación, el compuesto carbonílico y el peróxido de hidrógeno se pueden añadir dosificadamente en cada caso de un modo discontinuo o continuo. Puesto que siempre aparecen al mismo tiempo reacciones de descomposición según la ecuación (3), para un grado de conversión completo del compuesto carbonílico se necesita un exceso de una solución de peróxido, que se puede reducir al mínimo mediante una apropiada realización de la reacción y mediante los sistemas de catalizadores conformes al invento. En los casos de los ensayos se ha manifestado como ventajoso ya sea disponer previamente el compuesto carbonílico al comienzo de la reacción o añadirlo dosificadamente en cantidades equimolares de una manera paralela al peróxido de hidrógeno, y dosificar posteriormente, según se produce el consumo, el exceso necesario de peróxido, después de haberse terminado la adición del compuesto carbonílico.

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos deben explicar el invento con mayor detalle, sin limitarlo a éstos. En todos los Ejemplos se empleó un catalizador de nueva aportación (silicalita de titanio TS1, de Degussa-Hüls AG). No se efectuó ninguna activación adicional del catalizador antes de la reacción. El catalizador en forma de polvo fue separado después de la reacción a través de un filtro a presión y fue recuperado de esta manera.

Los Ejemplos 1 - 4 se efectuaron en un reactor a presión atemperado con una capacidad de 100 ml, a base de vidrio, provisto de un agitador de gaseo a 60°C y con terc.-butanol como disolvente. La reacción se interrumpió cada vez después de un período de tiempo total de algo más de 5 horas. El grado de conversión de la ciclododecanona se determinó mediante GC, y el contenido de peróxido se determinó mediante una valoración redox con sulfato de cerio.

Ejemplo 1

(Ensayo comparativo)

Se dispusieron previamente 1,0 g de la silicalita de titanio TS1 (de Degussa-Hüls AG), 9,1 g de ciclododecanona, 1,5 g de diglima (dietilenglicol-dimetil-éter) como patrón interno para la cromatografía de gases y 38,9 g de terc.-butanol al 95% en peso. El reactor se barrió con amoníaco gaseoso y se ajustó una sobrepresión de amoníaco de 1,0 bar. Después de haber calentado a 60°C, se añadieron dosificadamente, mediando intensa agitación, en el transcurso de 185 minutos, 6,8 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 50,7% en peso. Después de una reacción posterior durante 2 horas a 60°C, se determinó un grado de conversión del peróxido de hidrógeno de 81% y un grado de conversión de la ciclododecanona de 70%. Como producto de la reacción de ciclododecanona se encontró mediante cromatografía de gases exclusivamente la oxima de ciclododecanona.

ES 2 278 662 T3

Ejemplo 2

(Ensayo comparativo)

5 El ensayo se llevó a cabo de una manera análoga a la del Ejemplo 1. Adicionalmente al catalizador de silicalita de titanio (1,0 g de TS1, de Degussa-Hüls AG) se dispusieron previamente 1,0 g del gel de sílice Kieselgel 60 (de Merck) de un modo correspondiente al documento DE 195.21.011 A1. Se determinó un grado de conversión del peróxido de hidrógeno de 97% y un grado de conversión de la ciclododecanona de 60%. Como producto de la reacción de ciclododecano se encontró exclusivamente la oxima de ciclododecanona.

10

Ejemplo 3

15 El ensayo se llevó a cabo de una manera análoga a la del Ejemplo 1. Como catalizador se empleó una mezcla de 0,8 g del catalizador en polvo de silicalita de titanio (TS1, de Degussa-Hüls AG) y de 0,2 g de Al₂O₃ Pural SB (de Condea). Se determinó un grado de conversión del peróxido de hidrógeno de 86% y un grado de conversión de la ciclododecanona de 79%. Como producto de la reacción de la ciclododecanona se encontró exclusivamente la oxima de ciclododecanona.

Ejemplo 4

20

El ensayo se llevó a cabo de una manera análoga a la del Ejemplo 1. Se empleó 1,0 g de un catalizador, que se había producido mediante extrusión del catalizador en polvo de silicalita de titanio (TS1, de Degussa-Hüls AG) con 20% en peso de Al₂O₃ Pural SB, desecación, calcinación a 550°C y pulverización de los materiales extrudidos. Se determinó un grado de conversión del peróxido de hidrógeno de 97% y un grado de conversión de la ciclododecanona de 84%. Como producto de la reacción de la ciclododecanona se encontró exclusivamente la oxima de ciclododecanona.

25

Los Ejemplos 5 a 11 muestran la conversión completa de la ciclododecanona en unas condiciones optimizadas de reacción a 80°C en etanol como disolvente. Los ensayos se efectuaron en un reactor a presión atemperado con una capacidad de 1,6 l, a base de vidrio, con un agitador para la introducción de gases (a 500 rpm = revoluciones por minuto) y un regulador de la presión. A través de un dispositivo para la toma de muestras se tomaron muestras a intervalos regulares a partir de la mezcla de reacción y se analizaron. El grado de conversión de la ciclododecanona se determinó por cromatografía de gases, y el del peróxido de hidrógeno se determinó mediante una valoración redox.

30

Ejemplo 5

(Ejemplo comparativo, V)

40 2,5 g de un catalizador (TS1, de Degussa-Hüls AG) se suspendieron a 40°C en una solución de 62,7 g (344 mmol) de ciclododecanona en 488 g de etanol. El reactor se calentó a 80°C y se descomprimió a 0,1 bar. A continuación, se aplicó a presión amoníaco gaseoso hasta llegar a una presión de 1,6 bar. En tal caso se añadieron 13 g (765 mmol) de amoníaco. Esto corresponde a 2,2 equivalentes molares, referidos a la ciclododecanona. Durante la reacción, la presión se mantuvo constante por medio de una ligera corriente de gas de escape. Se dosificó posteriormente con el amoníaco gaseoso desprendido (aproximadamente 2 g/4 h). En el transcurso de 2 horas se añadieron dosificadamente 45 2,04 equivalentes (702 mmol) de peróxido de hidrógeno como una solución acuosa (al 50,4% en peso). Después de haberse terminado la adición del peróxido, la mezcla de reacción se dejó reaccionar posteriormente todavía durante 120 minutos.

50 Después de 240 minutos, el grado de conversión fue de 99,80%. Se consumieron 1,96 equivalentes de H₂O₂. Esto corresponde a una selectividad de 50,9% para el peróxido. Otros resultados están recopilados en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 6

55 El ensayo se llevó a cabo de una manera análoga a la del Ejemplo 5. Se utilizaron 2,5 g de una silicalita de titanio (TS1, de Degussa-Hüls AG) y 1,25 g de un óxido de aluminio (de Aldrich, activado, ácido, malla ~ 150, CAMAG 504-C-I, superficie específica 155 m²/g) como cocatalizador. En el transcurso de 2 horas se añadieron dosificadamente 1,99 equivalentes de H₂O₂. Después de 240 minutos, el grado de conversión fue de 99,77%. Se consumieron 1,91 equivalentes de H₂O₂. Esto corresponde a una selectividad de 52,2% para el peróxido. Otros resultados están recopilados en las Tablas 1 y 2.

60

Ejemplo 7

65 El ensayo se llevó a cabo de una manera análoga a la del Ejemplo 5. Se utilizaron 2,5 g de una silicalita de titanio (TS1, de Degussa-Hüls AG) y 2,5 g de un óxido de aluminio (de Aldrich, como en el Ejemplo 6) como cocatalizador. En el transcurso de 2 horas se añadieron dosificadamente 1,88 equivalentes de H₂O₂. Después de 240 minutos, el grado de conversión fue de 99,76%. Se consumieron 1,76 equivalentes de H₂O₂. Esto corresponde a una selectividad para el peróxido de 56,7%. Otros resultados están recopilados en las Tablas 1 y 2.

ES 2 278 662 T3

Ejemplo 8

El ensayo se llevó a cabo de una manera análoga a la del Ejemplo 5. Se utilizaron 2,5 g de una silicalita de titanio (TS1, de Degussa-Hüls AG) y 5,0 g de un óxido de aluminio (de Aldrich, como en el Ejemplo 6) como cocatalizador. En el transcurso de 2 horas se añadieron dosificadamente 2,04 equivalentes de H₂O₂. Después de 240 minutos, el grado de conversión fue de 99,85%. Se consumieron 1,96 equivalentes de H₂O₂. Esto corresponde a una selectividad de 51,0% para el peróxido. Otros resultados están recopilados en las Tablas 1 y 2.

10 Ejemplo 9

El ensayo se llevó a cabo de una manera análoga a la del Ejemplo 5. Se utilizaron 2,5 g de una silicalita de titanio (TS1, de Degussa-Hüls AG) y 2,5 g de una montmorillonita (de Engelhard, activada, ácida, superficie específica según BET 300 m²/g) como cocatalizador. En el transcurso de 2 horas se añadieron dosificadamente 2,04 equivalentes de H₂O₂. Después de 240 minutos, el grado de conversión fue de 98,73%. Se consumieron 1,99 equivalentes de H₂O₂. Esto corresponde a una selectividad de 49,8% para el peróxido. Otros resultados están recopilados en las Tablas 1 y 2.

20 Ejemplo 10

El ensayo se llevó a cabo de una manera análoga a la del Ejemplo 5. Se utilizaron 2,5 g de una silicalita de titanio (TS1, de Degussa-Hüls AG) y 2,5 g de Nafion NR 50 (de Fluka) como cocatalizador. En el transcurso de 2 horas se añadieron dosificadamente 2,04 equivalentes de H₂O₂. Después de 240 minutos, el grado de conversión fue de 99,84%. Se consumieron 1,94 equivalentes de H₂O₂. Esto corresponde a una selectividad de 51,5% para el peróxido. Otros resultados están recopilados en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 11

(Ejemplo comparativo, V)

El ensayo se llevó a cabo de una manera análoga a la del Ejemplo 5. Se utilizaron 2,5 g de una silicalita de titanio (TS1, de Degussa-Hüls AG) y 2,5 g de un dióxido de silicio amorfo (gel de sílice, de Merck) como cocatalizador. En el transcurso de 2 horas se añadieron dosificadamente 2,04 equivalentes de H₂O₂. Después de 4 horas el grado de conversión fue de 99,79%. Se consumieron 1,98 equivalentes de H₂O₂. Esto corresponde a una selectividad de 50,4% para el peróxido. Otros resultados están recopilados en las Tablas 1 y 2.

TABLA 1

Grado de conversión de CDON a lo largo del período de tiempo de reacción

Ejemplo n° (Cocatalizador)	60 min [%]	120 min [%]
5 (sin) (V)	49,27	83,33
6 (1,25 g de óxido de aluminio)	55,58	95,27
7 (2,5 g de óxido de aluminio)	58,38	92,50
8 (5,0 g de óxido de aluminio)	60,80	93,35
9 (2,5 g de montmorillonita)	56,41	93,86
10 (2,5 g de Nafion)	56,77	88,35
11 (2,5 g de gel de sílice) (V)	50,34	85,82

ES 2 278 662 T3

TABLA 2

Velocidad de conversión para la formación de una oxima

5
10
15
20
25
30
35

Ejemplo n° (cocatalizador)	Velocidad de conversión después de 60 min [mg de oxima/(g de TS1 • min)]
5 (sin) (V)	222,9
6 (1,25 g de óxido de aluminio)	251,5
7 (2,5 g de óxido de aluminio)	264,1
8 (5,0 g de óxido de aluminio)	275,1
9 (2,5 g de montmorillonita)	255,2
10 (2,5 g de Nafion)	256,8
11 (2,5 g de gel de sílice) (V)	227,8

40 Ejemplo 12
(Ejemplo comparativo)

45 El ensayo se llevó a cabo de una manera análoga a la del Ejemplo 5. En lugar de la ciclooctanona, se dispusieron
previamente 43,67 g (346 mmol) de ciclooctanona. En el transcurso de 2 horas se añadieron dosificadamente 2,04
equivalentes de H₂O₂, y a continuación se agitó posteriormente durante 1 hora. Después de 60 minutos, un 63,6% de
la ciclooctanona se había convertido químicamente en la oxima de ciclooctanona, esto corresponde a una velocidad
de conversión de 207,20 mg de oxima/(g de TS1 · min). Después de 180 minutos, el grado de conversión fue de
99,7%. Se consumieron en total 1,99 equivalentes de H₂O₂. Esto corresponde a una selectividad de 50,1% para el
50 peróxido.

Ejemplo 13

55 El ensayo se llevó a cabo de una manera análoga a la del Ejemplo 12. Se emplearon adicionalmente 2,5 g de un
óxido de aluminio (de Aldrich, como en el Ejemplo 6) como cocatalizador. Después de 60 minutos, un 71,9% de
la ciclooctanona se había convertido químicamente en la oxima de ciclooctanona, esto corresponde a una velocidad
de conversión de 234,3 mg de oxima/(g de TS1 · min). Después de 180 minutos, el grado de conversión fue de
100%. Se consumieron en total 2,01 equivalentes de H₂O₂. Esto corresponde a una selectividad de 49,8% para el
60 peróxido.

Ejemplo 14

65 Se repitió el Ensayo 13. En el transcurso de 2 horas se añadieron dosificadamente 1,51 equivalentes de H₂O₂, y a
continuación se agitó posteriormente durante 1 hora. Después de 180 minutos el grado de conversión fue de 99,7%.
Se consumieron 1,50 equivalentes de H₂O₂. Esto corresponde a una selectividad de 66,5 % para el peróxido.

ES 2 278 662 T3

Ejemplo 15

Reactor de lecho sólido

5 La estructura de ensayo del Ejemplo 5 se completó por un reactor de lecho sólido con una bomba de recirculación (150 ml/min). Como catalizador de lecho sólido se utilizaron 30 g de cuerpos moldeados (granulados, diámetro 1 mm), producidos en un extrusor de una manera análoga a la del Ejemplo 4 a partir de 50% en peso de una silicalita de titanio (TS1, de Degussa-Hüls AG) y de 50% en peso del óxido de aluminio Pural SB.

10 La reacción se efectuó a 80°C y a una presión constante de 1,6 bar, de una manera análoga a la del Ejemplo 5. Se dispusieron previamente 62,7 g de ciclododecanona en 488 g de etanol. Se alimentó al reactor de recirculación, delante del reactor de lecho sólido, el peróxido de hidrógeno (como solución acuosa al 50% en peso). En el transcurso de 4 horas se añadieron dosificadamente 1,94 equivalentes de peróxido de hidrógeno, y después de haberse terminado la adición del peróxido se agitó posteriormente todavía durante 1 hora.

15 El grado de conversión de ciclododecanona fue, después de 300 minutos, de 99,7% con un consumo de peróxido de 1,90 equivalentes. Esto corresponde a una selectividad de 52,5% para el peróxido.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de oximas a partir de cetonas cíclicas con 7 a 20 átomos de carbono, peróxido de hidrógeno y amoníaco en presencia de un sistema de catalizadores, que se compone de por lo menos dos componentes,

caracterizado porque

- como catalizador, por lo menos un componente está constituido a base de por lo menos un cuerpo sólido cristalino micro- o mesoporoso sobre la base de titanio, silicio y oxígeno,
- como cocatalizador, por lo menos un componente adicional se compone de un material sólido de carácter ácido, que contiene un material de soporte orgánico o inorgánico, ya sea poseyendo el material de soporte propiamente dicho propiedades de ácidos de Lewis o Brønsted o siendo aplicados correspondientes grupos funcionales de ácidos de Lewis o Brønsted sobre el material de soporte, y efectuándose la aplicación de tales grupos por vía física o química,

y

- porque no se efectúa ninguna activación adicional del catalizador antes de la reacción.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

el compuesto carbonílico es ciclooctanona o ciclododecanona.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2,

caracterizado porque

se utiliza un disolvente orgánico.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3,

caracterizado porque

el disolvente orgánico es un alcohol miscible o parcialmente miscible con agua, que se selecciona entre el conjunto formado por los monoalcoholes alifáticos o cicloalifáticos de C₁-C₆.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4,

caracterizado porque

el alcohol es metanol, etanol o terc.-butanol.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5,

caracterizado porque

la temperatura de reacción es de 20°C a 150°C.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6,

caracterizado porque

la presión es de 1 a 10 bar.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7,

caracterizado porque

el amoníaco se alimenta al reactor en forma gaseosa.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8,

caracterizado porque

ES 2 278 662 T3

el peróxido de hidrógeno se emplea como una solución por lo menos al 35% en peso.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9,

5 **caracterizado** porque

como catalizador se utiliza una silicalita de titanio.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10,

10

caracterizado porque

como cocatalizador se utiliza un material sólido inorgánico de carácter ácido, sobre la base de óxido de aluminio o de un alumosilicato.

15

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10,

caracterizado porque

20 como cocatalizador se utiliza un material sólido orgánico sobre la base de intercambiadores de iones de carácter ácido o fuertemente ácido.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12,

25

caracterizado porque la relación en peso del catalizador al cocatalizador es de 0,1 : 1 a 10 : 1.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13,

caracterizado porque

30

el catalizador y el cocatalizador se emplean en forma de polvo.

15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13,

35

caracterizado porque

el catalizador y el cocatalizador se emplean como cuerpos moldeados.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15,

40

caracterizado porque

se emplea un cuerpo moldeado, en el que el cocatalizador actúa al mismo tiempo también como aglutinante del cuerpo moldeado.

45

50

55

60

65