



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 537**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/31** (2006.01)

**C07C 55/14** (2006.01)

**C07C 55/21** (2006.01)

**C07B 61/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01270515 .8**

96 Fecha de presentación : **07.12.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1350786**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.10.2003**

54 Título: **Procedimiento para producir ácidos dicarboxílicos.**

30 Prioridad: **14.12.2000 JP 2000-380450**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.01.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.01.2009**

73 Titular/es: **Daicel Chemical Industries, Ltd.**  
**Mainichi Intecio 3-4-5, Umeda**  
**Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-0001, JP**

72 Inventor/es: **Ishii, Yasutaka y**  
**Kajikawa, Yasuteru**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 310 537 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 producir ácidos dicarboxílicos.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un proceso para producir ácidos dicarboxílicos que son útiles, por ejemplo, como materia prima para poliamidas y poliésteres y materiales intermedios para productos químicos finos. Más específicamente, se refiere a un proceso para escisión oxidativa de un cicloalcano con oxígeno en presencia de un catalizador para producir de esta manera un ácido dicarboxílico correspondiente.

**Técnica anterior**

Ciertos procesos para escisión oxidativa de un cicloalcano y/o un cicloalcanol se conocen como procesos para producir ácidos dicarboxílicos. Por ejemplo, ácido adípico, una materia prima para poliamidas, se produce mediante un proceso de oxidación de ciclohexanol solo o una mezcla de ciclohexanol y ciclohexano con ácido nítrico. Sin embargo, este proceso requiere instalaciones caras para el gas de escape para desechar óxidos de nitrógeno producidos como subproducto en la reacción.

Para evitar estos problemas, se han propuesto ciertos procesos de escisión oxidativa de un cicloalcano con oxígeno molecular en presencia de un catalizador de oxidación para producir de esta manera un ácido dicarboxílico correspondiente. Por ejemplo, las Publicaciones de Solicitud de Patente No Examinadas Japonesas N° 08-38909, N° 09-327626, y N° 10-286467 describen cada una un proceso de escisión oxidativa de un cicloalcano con oxígeno en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de imida que tiene un esqueleto de N-hidroxi o N-oxo imida cíclica y un compuesto metálico para producir de esta manera un ácido dicarboxílico correspondiente. Sin embargo, los ejemplos descritos en estas publicaciones usan una cantidad relativamente grande de catalizador y no siempre consiguen resultados suficientemente satisfactorios en sus rendimientos espacio temporales (STY). Una demanda que se ha hecho por lo tanto sobre un proceso para producir un ácido dicarboxílico, pudiendo reducir dicho proceso la cantidad de catalizador, y puede mejorar significativamente el rendimiento espacio temporal y puede producir el ácido dicarboxílico más eficazmente.

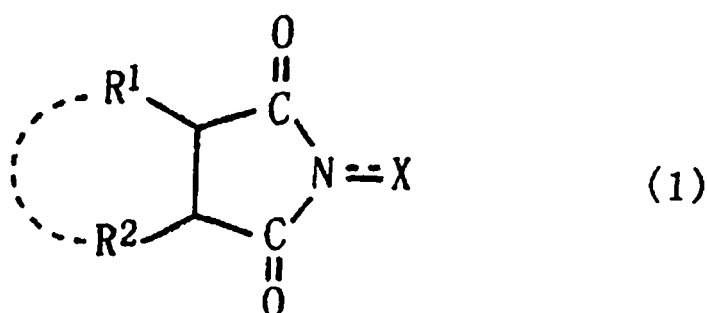
**Descripción de la invención**

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para producir un ácido dicarboxílico correspondiente por oxidación catalítica de un cicloalcano con oxígeno, pudiendo producir dicho proceso el ácido dicarboxílico con un alto rendimiento espacio temporal incluso usando una pequeña cantidad de catalizador.

Para conseguir el objeto anterior, los presentes inventores han realizado investigaciones intensivas y en detalle sobre una reacción de oxidación de un cicloalcano con oxígeno en presencia de un catalizador que incluye un compuesto de imida y un compuesto metálico.

Como resultado, han encontrado que una temperatura de reacción y una concentración de cicloalcano en un sistema de relación afecta muy significativamente al rendimiento espacio temporal del ácido dicarboxílico resultante. Específicamente, han descubierto que una tasa de conversión de cicloalcano es baja y el rendimiento espacio temporal del ácido dicarboxílico es bajo cuando la concentración del cicloalcano en un sistema de reacción es excesivamente baja o excesivamente alta, y que la tasa de conversión del cicloalcano puede mejorarse significativamente y el ácido dicarboxílico correspondiente se produce con alto rendimiento espacio temporal usando incluso una cantidad reducida del catalizador ajustando la temperatura de reacción a una temperatura específica o mayor y la concentración del cicloalcano dentro de un intervalo específico. La presente invención se ha realizado basándose en estos hallazgos.

Específicamente, la presente invención proporciona un proceso para producir un ácido dicarboxílico mediante escisión oxidativa de un cicloalcano correspondiente con oxígeno, en el que la reacción se realiza en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de imida y un compuesto metálico, estando representado el compuesto de imida por la siguiente Fórmula (1):



## ES 2 310 537 T3

en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo cicloalquilo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo, un grupo alcóxicarbonilo o un grupo acilo, donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden combinarse para formar un doble enlace, un anillo aromático o un anillo no aromático, X es un átomo de oxígeno o un grupo -OR, donde R es un átomo de hidrógeno o un grupo protector de hidroxilo; y en el que uno o dos de los grupos imido cíclico N-sustituídos indicados en la fórmula pueden estar formados adicionalmente sobre el R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> o sobre el doble enlace, anillo aromático o anillo no aromático formado por R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en condiciones de una temperatura de reacción de 80°C o mayor, una concentración de cicloalcano en el sistema del 25 al 95% en peso, y una cantidad de compuesto de imida de 0,000001 a 0,01 moles por mol de cicloalcano.

Las realizaciones preferidas de la invención se indican en las sub-reivindicaciones.

### Mejor modo para realizar la invención

#### *Cicloalcanos*

Los cicloalcanos (en lo sucesivo en este documento denominados brevemente "sustrato") se usan como materia prima en la presente invención.

Dichos cicloalcanos incluyen, aunque sin limitación, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclononano, ciclodecano, ciclododecano, ciclotetradecano, ciclohexadecano, ciclooctadecano, cicloicosano, ciclodocosano, ciclotriacontano, y otros cicloalcanos cada uno de los cuales contiene de 3 a 30 miembros. Entre ellos, se prefieren ciclopentano, ciclohexano, ciclooctano, ciclododecano, y otros cicloalcanos cada uno de los cuales contiene de 5 a 15 miembros, de los cuales se prefieren ciclohexano y ciclododecano típicamente.

Los cicloalcanos pueden tener cada uno al menos un sustituyente dentro de intervalos que no afecten negativamente a la reacción. Dichos sustituyentes incluyen, aunque sin limitación, átomos de halógeno, grupo oxo, grupo hidroxilo, grupo mercapto, grupos oxi sustituidos (por ejemplo, grupos alcoxi, grupos ariloxi y grupos aciloxi), grupos tio sustituidos, grupos carboxilo, grupos oxicarbonilo sustituidos, grupos carbamoílos sustituidos o no sustituidos, grupos ciano, grupo nitro, grupos amino sustituidos o no sustituidos, grupos alquilo (por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, t-butilo, hexilo, octilo, decilo y otros grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> de los cuales se prefieren los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, grupos alqueno, grupos alquino, grupos cicloalquilo, grupos cicloalqueno, grupos arilo (por ejemplo, grupos fenilo y naftilo), grupos aralquilo (por ejemplo, grupo bencilo), y grupos heterocíclicos. Un anillo de carbono aromático o no aromático o anillo heterocíclico puede condensarse con el anillo de cicloalcano de los cicloalcanos dentro de intervalos que no afectan negativamente a la reacción. Los cicloalcanos por lo tanto pueden unirse a hidrocarburos.

Un cicloalcano y/o cicloalcanona correspondiente puede añadirse a un sistema de reacción además del cicloalcano. Estos compuestos pueden convertirse en un ácido dicarboxílico correspondiente.

#### *Oxígeno*

Como oxígeno, puede usarse cualquier oxígeno molecular y oxígeno nascente. Dicho oxígeno molecular no está limitado específicamente e incluye oxígeno puro, oxígeno diluido con un gas inerte tal como gas nitrógeno, gas helio, gas argón, y gas dióxido de carbono, y aire. El oxígeno puede generarse en el sistema de reacción. La cantidad de oxígeno varía dependiendo del tipo de sustrato aunque generalmente es de 0,5 moles o mayor (por ejemplo, un mol o mayor), preferiblemente de 1 a 100 moles, y más preferiblemente de 2 a 50 moles por mol del sustrato. A menudo se usan moles en exceso de oxígeno al sustrato.

#### *Catalizadores de Compuesto de Imida*

El compuesto de imida representado por la Fórmula (1) y un compuesto metálico se usan en combinación como catalizador en la presente invención.

El grupo protector de hidroxilo representado por R en la Fórmula (1) incluye grupos protectores de hidroxilo convencionales en el campo de la síntesis orgánica. Dichos grupos protectores incluyen, aunque sin limitación, grupos alquilo (por ejemplo, metilo, t-butilo y otros grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), grupos alqueno (por ejemplo, grupo alilo), grupos cicloalquilo (por ejemplo, grupo ciclohexilo), grupos arilo (por ejemplo, grupo 2,4-dinitrofenilo), grupos aralquilo (por ejemplo bencilo, 2,6-diclorobencilo, 3-bromobencilo, 2-nitrobencilo, y grupos trifenilmetilo); grupos metilo sustituidos (por ejemplo, metoximetilo, metiltiommetilo, benciloximetilo, t-butoximetilo, 2-metoxietoximetilo, 2,2,2-tricloroetoximetilo, bis(2-cloroetoxi)metilo, y grupos 2-(trimetilsilil)etoximetilo), grupos etilo sustituidos (por ejemplo, grupos 1-etoxietilo, 1-metil-1-metoxietilo, 1-isopropoxietilo, y 2,2,2-tricloroetilo), grupo tetrahidropirano, grupo tetrahidrofuranilo, grupos 1-hidroxi alquilo (por ejemplo, grupos 1-hidroxi etilo, 1-hidroxi hexilo, 1-hidroxi decilo, 1-hidroxi hexadecilo, 1-hidroxi-1-fenilmetilo), y otros grupos que pueden formar un grupo acetal o hemiacetal con un grupo hidroxilo; grupos acilo (por ejemplo, grupos formilo, acetilo, propionilo, butirilo, isobutirilo, valerilo, pivaloílo, y otros grupos acilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alifáticos; grupo acetoacetilo; grupos benzoílo, naftoílo y otros grupos acilo aromáticos), grupos sulfonilo (por ejemplo, grupos metanosulfonilo, etanosulfonilo, trifluorometanosulfonilo, bencenosulfonilo, p-toluenosulfonilo, y naftanelosulfonilo), grupos alcóxicarbonilo (por ejemplo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, t-butoxicarbonilo, y otros grupos alcóxi-carbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), grupos aralquilo oxicarbonilo (por ejemplo, grupos benciloxicarbonilo, y p-metoxibenciloxicarbonilo), grupos carbamoílos sustituidos o no sustituidos (por ejemplo, gru-

pos carbamoílos, metilcarbamoílo, y fenilcarbamoílo), grupos derivados de ácidos inorgánicos (por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y ácido bórico) por retirada del grupo OH, grupos dialquilsfosfotioílo (por ejemplo, el grupo dimetilsfosfotioílo), grupos diarilsfosfotioílo (por ejemplo, grupo difenilsfosfotioílo), y grupos sililo sustituidos (por ejemplo, grupos trimetilsililo, t-butildimetilsililo, tribenzilsililo, y trifenilsililo).

Los grupos protectores distintos del grupo metilo y otros grupos alquilo son más preferidos como R. Los ejemplos preferidos típicamente de R son un átomo de hidrógeno; grupos que pueden formar un grupo acetal o hemiacetal con un grupo hidroxilo; grupos acilo, grupos sulfonilo, grupos alcocarbonilo, grupos carbamoílo y otros grupos derivados de ácidos (por ejemplo, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácido carbónico, ácido carbámico, ácido sulfúrico, ácidos fosfóricos y ácidos bóricos) por retirada del grupo OH, y otros grupos protectores hidrolizables que pueden eliminarse o desprotegerse por hidrólisis.

De los sustituyentes R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en los compuestos imida, el átomo de halógeno incluye átomos de yodo, bromo, cloro y flúor. El grupo alquilo incluye, aunque sin limitación, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, hexilo, decilo, y otros grupos alquilo de cadena lineal o ramificada cada uno de los cuales contiene de 1 a 10 átomos de carbono. Los grupos alquilo preferidos son grupos alquilo cada uno de los cuales contiene de 1 a 6 átomos de carbono, de los cuales los grupos alquilo inferiores cada uno contiene de 1 a 4 átomos de carbono se prefieren típicamente.

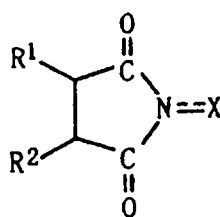
El grupo arilo incluye grupos fenilo y naftilo, por ejemplo. El grupo cicloalquilo incluye, por ejemplo, grupos ciclopentilo y ciclohexilo. El grupo alcoxi incluye, por ejemplo, metoxi, epoxi, isopropoxi, butoxi, t-butoxi, hexiloxi, y otros grupos alcoxi cada uno de los cuales contiene de 1 a 10 átomos de carbono, y preferiblemente contiene de 1 a 6 átomos de carbono. Entre ellos, los grupos alcoxi inferiores cada uno de los cuales contiene de 1 a 4 átomos de carbono se prefieren típicamente.

Los ejemplos del grupo alcocarbonilo incluyen metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, isopropoxicarbonilo, butoxi-carbonilo, t-butoxicarbonilo, hexiloxicarbonilo, y otros grupos alcocarbonilo cada uno de los cuales contiene de 1 a 10 átomos de carbono en el resto alcoxi. Los grupos carbonilo preferidos son grupos alcocarbonilo cada uno de los cuales contiene de 1 a 6 átomos de carbono en el resto alcoxi, de los cuales los grupos alcocarbonilo inferior cada uno de los cuales contiene de 1 a 4 átomos de carbono en el resto alcoxi se prefieren típicamente. El grupo acilo incluye aunque sin limitación, formilo, acetilo, propionilo, butirilo, isobutirilo, valerilo, isovalerilo, pivaloílo, y otros grupos acilo cada uno de los cuales contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

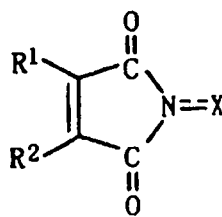
Los sustituyentes R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes entre sí. Los sustituyentes R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en la Fórmula (1) pueden combinarse para formar un doble enlace, un anillo aromático, o un anillo no aromático. El anillo aromático o no aromático preferido es un anillo de 5 a 12 miembros, y especialmente un anillo de 6 a 10 miembros. El anillo puede ser un anillo heterocíclico o anillo heterocíclico condensado, aunque a menudo es un anillo de hidrocarburo. Dichos anillos, incluyen aunque sin limitación, anillos alicíclicos no aromáticos (por ejemplo, un anillo de ciclohexano y otros anillos de cicloalcano pueden tener un sustituyente, un anillo de ciclohexano y otros anillos de cicloalcano al que pueden tener un sustituyente), anillos enlazados no aromáticos (por ejemplo, un anillo de 5-norborneno y otros anillos de hidrocarburo enlazados que pueden tener un sustituyente), anillo de benceno, anillo de naftaleno, y otros anillos aromáticos (incluyendo anillos condensados) que pueden tener un sustituyente. El anillo a menudo comprende un anillo aromático. El anillo puede tener al menos un sustituyente. Dichos sustituyentes incluyen, por ejemplo, grupos alquilo, grupo haloalquilo, grupo hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carboxilo, grupos alcocarbonilo, grupos acilo, grupo nitro, grupo ciano, grupos amino, y átomos de halógeno.

En R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, o en el doble enlace, el anillo aromático o anillo no aromático formado por R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, uno o dos de los grupos imido cíclico N-sustituido indicados en la Fórmula (1) pueden formarse adicionalmente. Por ejemplo, cuando R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> es un grupo alquilo que contiene dos o más átomos de carbono, el grupo imido cíclico N-sustituido puede formarse junto con los dos átomos de carbono adyacentes que constituyen el grupo alquilo. Igualmente, cuando R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se combinan para formar un doble enlace, el grupo imido cíclico N-sustituido puede formarse junto con el doble enlace. Cuando R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se combinan para formar un anillo aromático o no aromático, el grupo imido cíclico N-sustituido puede formarse con los dos átomos de carbono adyacentes que constituyen el anillo.

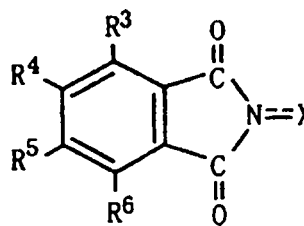
Los compuestos de imida preferidos incluyen compuestos de las siguientes fórmulas:



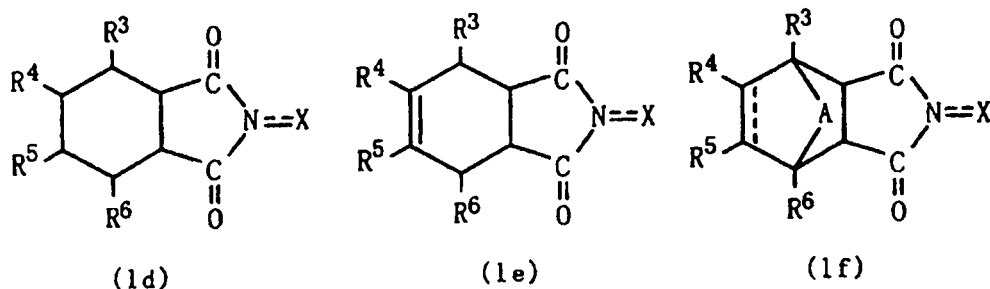
(1a)



(1b)



(1c)



en las que  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son iguales o diferentes y cada una es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo, un grupo alcoxycarbonilo, un grupo acilo, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo amino, o un átomo de halógeno, donde los grupos adyacentes de  $R^3$  a  $R^6$  pueden combinarse para formar un anillo aromático o no aromático; A en la Fórmula (1f) es un grupo metileno o un átomo de oxígeno; y  $R^1$ , y  $R^2$  y X tienen los mismos significados definidos anteriormente, y en la que uno o dos de los grupos imido cíclico N-sustituídos en la Fórmula (1c) pueden formarse en el anillo de benceno en la Fórmula (1c).

En los sustituyentes  $R^3$  a  $R^6$ , el grupo alquilo incluye grupos alquilo similares a aquellos ejemplificados anteriormente, de los cuales se prefieren los grupos alquilo cada uno de los cuales contiene de 1 a 6 átomos de carbono. El grupo haloalquilo incluye el grupo trifluorometilo y otros grupos haloalquilo cada uno de los cuales contiene de 1 a 4 átomos de carbono. El grupo alcoxi incluye grupos alcoxi similares a aquellos mencionados anteriormente, de los cuales se prefieren los grupos alcoxi inferiores cada uno de los cuales contiene de 1 a 4 átomos de carbono. El grupo alcoxycarbonilo incluye grupos alcoxycarbonilos similares a aquellos descritos anteriormente, de los cuales se prefieren los grupos alcoxycarbonilo inferiores cada uno de los cuales contiene de 1 a 4 átomos de carbono es el resto alcoxi. El grupo alquilo incluye los grupos acilo similares a aquellos descritos anteriormente, de los cuales se prefieren los grupos acilo cada uno de los cuales contiene de 1 a 6 átomos de carbono. El átomo de halógeno incluye, como por ejemplo, átomos de flúor, cloro y bromo. Cada uno de los sustituyentes  $R^3$  a  $R^6$  a menudo es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo carboxilo, un grupo nitro, o un átomo de halógeno. El anillo formado por  $R^3$  a  $R^6$  incluye anillos similares a los anillos mencionados anteriormente que se forman mediante  $R^1$  y  $R^2$ . Entre ellos, se prefieren los anillos aromáticos o no aromáticos de 5 a 12 miembros.

Los ejemplos típicos de compuestos imida preferidos son

N-hidroxisuccinimida, N-hidroxi- $\alpha$ -metilsuccinimida,

N-hidroxi- $\alpha,\alpha$ -dimetilsuccinimida, N-hidroximaleimida,

N-hidroxihexahidroftalmida,

Imida N,N'-dihidroxiciclohexanotetracarboxílica,

N-hidroxiftalimida, N-hidroxitetrabromoftalimida,

N-hidroxitetracloroftalimida, N-hidroxicloroendimida,

N-hidroxihimimida, N-hidroxitrimelitimida,

imida N,N'-dihidroxipiromelítica,

imida N,N'-dihidroxi-naftalenotetracarboxílica, y otros compuestos en los X es un grupo -OR y R es un átomo de hidrógeno; N-acetoxisuccinimida, N-acetoximaleimida,

N-acetoxihexahidroftalimida,

imida N,N'-diacetoxiciclohexanotetracarboxílica,

N-acetoxiftalimida, N-acetoxitetrabromoftalimida,

N-acetoxitetracloroftalimida, N-acetoxicloroendimida,

N-acetoxihimimida, N-acetoxitrimelitimida,

imida N,N'-diacetoxipiromelítica,

## ES 2 310 537 T3

imida N,N'-diacetoxinaftalenotetracarboxílica,

N-bencoiloxiftalimida, y otros compuestos en los que X es un grupo -OR y R es un grupo acilo tal como un grupo acetilo;

N-metoximetiloxiftalimida,

N-(2-metoxietoximetiloxi)ftalimida, y otros compuestos en los que X es un grupo -OR y R es un grupo que puede formar un enlace acetal o hemiacetal con un grupo hidroxilo; N-metanesulfoniloxiftalimida, N-(p-toluenosulfoniloxi)ftalimida, y otros compuestos en los que X es un grupo -OR y R es un grupo sulfonilo; ésteres sulfúricos, ésteres nítricos, ésteres fosfóricos y ésteres bóricos de N-hidroxiftalimida, y otros compuestos en los que X es un grupo -OR y R es un grupo derivado de un ácido inorgánico por retirada del grupo OH.

Entre ellos, típicamente se prefiere N-hidroxisuccinimida que puede tener un grupo alquilo, tal como un grupo metilo, etilo u otros alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en la posición- $\alpha$  y/o la posición- $\beta$  y cuyo grupo hidroxilo puede protegerse mediante un grupo protector tal como un grupo acetoxi u otro grupo acilo. En general, la escisión oxidativa de un cicloalcano con oxígeno produce o subproduce un ácido dicarboxílico que tiene átomos de carbono en su cadena principal en un número igual a o menor que el número de átomos de carbono que constituye el material de cicloalcano. Por ejemplo, el ciclohexano produce ácido metálico y/o ácido succínico además de ácido adípico. En contraste, el compuesto de imida usado como catalizador a menudo experimenta apertura de anillo y de esta manera se descompone en un ácido dicarboxílico correspondiente durante la reacción. Cuando la N-hidroxisuccinimida mencionada anteriormente o su análogo se usan como catalizador, el catalizador producirá un compuesto similar, tal como ácido succínico, para los productos de reacción incluso cuando se descompone. Por consiguiente, no es necesaria una etapa especial para retirar dicho producto descompuesto del compuesto catalizador de imida, y el proceso es industrialmente muy ventajoso.

Entre los compuestos de imida, los compuestos en los que X es un grupo -OR y R es un átomo de hidrógeno pueden prepararse mediante procesos de imidización convencionales tales como un proceso que comprende las etapas de permitir que un anhídrido de ácido correspondiente reaccione con hidroxilamina NH<sub>2</sub>OH para apertura de anillo de un grupo anhídrido de ácido, y cerrar el anillo para formar una imida. Dichos anhídridos de ácido incluyen anhídrido succínico, anhídrido maleico, y otros anhídridos dicarboxílicos alifáticos saturados o insaturados, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico (anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico), 1,2-dianhídrido 1,2,3,4-ciclohexanotetracarboxílico, y otros anhídridos policarboxílicos cíclicos no aromáticos saturados o insaturados (anhídridos policarboxílicos alicíclicos), anhídrido HET (anhídrido cloréndico), anhídrido hímico, y otros anhídridos policarboxílicos enlazados (anhídridos policarboxílicos alicíclicos), anhídrido ftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido nitroftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido metilciclohexenotricarboxílico, anhídrido piromelítico, anhídrido melítico, dianhídrido 1,8;4-5-naftalenotetracarboxílico, y otros anhídridos policarboxílicos aromáticos.

Entre los compuestos de imida, los compuestos en los que X es un grupo -OR y R es un grupo protector de hidroxilo pueden prepararse introduciendo un grupo protector deseado en un compuesto correspondiente en el que R es un átomo de hidrógeno (compuestos de imida cíclica N-hidroxi) mediante la ayuda de una reacción convencional para la introducción de grupos protectores. Por ejemplo, N-acetoxiftalimida puede prepararse permitiendo que N-hidroxiftalimida reaccione con anhídrido acético o reaccione con un haluro de acetilo en presencia de una base.

Los compuestos de imida preferidos específicamente son N-hidroxisuccinimida, N-hidroxiftalimida, N,N'-dihidropiromelitimida, y otros compuestos de N-hidroxiimida derivados de anhídridos dicarboxílicos alifáticos, anhídridos policarboxílicos alicíclicos o anhídridos policarboxílicos aromáticos de los cuales aquéllos derivados de anhídridos dicarboxílicos alifáticos o anhídridos policarboxílicos aromáticos se prefieren especialmente; y compuestos obtenidos introduciendo un grupo protector en un grupo hidroxilo de estos compuestos de N-hidroxiimida.

Cada uno de los compuestos de imida representados por la Fórmula (1) puede usarse solo en combinación en la reacción. Los compuestos de imida pueden formarse en el sistema de reacción.

Los compuestos de imida pueden usarse como soportados por un soporte. El carbono activado, zeolita, sílice, sílice-alúmina, bentonita, y otros soportes porosos a menudo se usan como soporte. La cantidad de compuesto de imida o soporte es, por ejemplo, de 0,1 a 50 partes en peso, preferiblemente del 0,5 a 30 partes en peso, y más preferiblemente de 1 a 20 partes en peso, respecto a 100 partes en peso del soporte.

La cantidad de compuesto de imida, es por mol del sustrato, de 0,000001 a 0,01 (de 0,0001% al 1% en mol) y preferiblemente del 0,00001 al 0,005 moles (del 0,001% al 0,5% en moles). Esto se debe al alto rendimiento espacio temporal que puede obtenerse usando incluso una pequeña cantidad de catalizador en la presente invención.

### *Compuestos Metálicos*

Los elementos metálicos que constituyen los compuestos metálicos para usar como el catalizador no se limitan específicamente y a menudo son elementos metálicos de los Grupos 2 a 15 de la Tabla Periódica. El término "elemento metálico" como se usa en este documento incluye también boro B. Los ejemplos de elementos metálicos incluyen, de la Tabla Periódica, elementos del Grupo 2 (por ejemplo, Mg, Ca, Sr y Ba), elementos del Grupo 3 (por ejemplo,

## ES 2 310 537 T3

Sc, elementos lantánidos y elementos actínidos), elementos del Grupo 4 (por ejemplo, Ti, Zr y Hf), elementos del Grupo 5 (por ejemplo, V), elementos del Grupo 6 (por ejemplo, Cr, Mo y W), elementos del Grupo 7 (por ejemplo, Mn), elementos del Grupo 8 (por ejemplo, Fe y Ru) elementos del Grupo 9 (por ejemplo, Co y Rh), elementos del Grupo 10 (por ejemplo, Ni, Pd y Pt), elementos del Grupo 11 (por ejemplo Cu), elementos del Grupo 12 (por ejemplo, Zn), elementos del Grupo 13 (por ejemplo, B, Al e In), elementos del Grupo 14 (por ejemplo, Sn y Pb), y elementos del Grupo 15 (por ejemplo, Sb y Bi). Los elementos metálicos preferidos incluyen elementos metálicos de transición (elementos de los Grupos 3 a 12 de la Tabla Periódica) y elementos del Grupo 13 de la Tabla Periódica. Entre ellos, los elementos de los Grupos 5 a 11 de la Tabla Periódica, tales como V, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, y Cu, se prefieren, de los cuales se prefieren especialmente Mn, Fe, Co y Cu. Sobre todo se prefiere Co. La valencia del elemento metálico no está limitada específicamente y es por ejemplo, de 0 a 6.

Dichos compuestos metálicos incluyen, aunque sin limitación, sustancias elementales, hidróxidos, óxidos (incluyendo óxidos complejos), haluros (fluoruros, cloruros, bromuros, y yoduros), sales de oxoácidos (por ejemplo, nitratos, sulfatos, fosfatos, boratos y carbonatos), sales de isopoliácidos, sales de heteropoliácidos, y otros compuestos inorgánicos de los elementos metálicos mencionados anteriormente; sales de ácidos orgánicos (por ejemplo, acetatos, propionatos, prusiatos, naftenatos, estearatos y lactatos), complejos y otros compuestos orgánicos de los elementos metálicos. Ligandos que constituyen los complejos incluyendo OH (hidroxo), alcoxi (por ejemplo, metoxi, epoxi, propoxi, y butoxi), acilos (por ejemplo, acetilo y propionilo), alcocarbonilos (por ejemplo, metoxicarbonilo y etoxicarbonilo), acetilacetato, grupo ciclopentadienilo, átomos de halógeno (por ejemplo cloro y bromo), CO, CN, átomo de oxígeno, H<sub>2</sub>O (acuó), fosfinas (trifenilfosfina y otras triarilfosfinas) y otros compuestos de fósforo, NH<sub>3</sub> (amina), NO, NO<sub>2</sub> (nitro), NO<sub>3</sub> (nitrato), etilendiamina, dietilentriamina, piridina, fenantrolina, y otros compuestos que contienen nitrógeno.

Los ejemplos específicos de compuestos metálicos incluyen, tomando los compuestos de cobalto como ejemplo, hidróxido de cobalto, óxido de cobalto, cloruro de cobalto, bromuro de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, fosfato de cobalto, y otros compuestos inorgánicos; el acetato de cobalto, naftenato de cobalto, estearato de cobalto, lactato de cobalto, y otras sales de ácidos orgánicos; acetilacetatocobalto, y otros complejos, y otros compuestos de cobalto divalentes o trivalentes. Los ejemplos de compuestos del vanadio incluyen, aunque sin limitación, hidróxido de vanadio, óxido de vanadio, cloruro de vanadio, cloruro de vanadilo, sulfato de vanadio, sulfato de vanadilo, vanadato sódico, y otros compuestos inorgánicos; acetilacetatovanadio, acetilacetato de vanadio, y otros complejos, y otros compuestos de vanadio que tienen una valencia de 2 a 5. Los ejemplos de compuestos de otros elementos metálicos incluyen compuestos correspondientes a compuestos de cobalto o vanadio mencionados anteriormente.

Cada uno de estos compuestos metálicos puede usarse sólo o en combinación. Una combinación usa un compuesto metálico de baja valencia con un compuesto metálico de alta valencia, como el compuesto metálico puede aumentar significativamente la velocidad de reacción comparado con el uso en solitario de cada compuesto. Cuando un metal que tiene múltiples valencias, un compuesto metálico que tiene una valencia menor se denomina "compuesto metálico de baja valencia" y un compuesto metálico que tiene una valencia mayor se denomina "compuesto metálico de alta valencia".

Los ejemplos de dichas combinaciones de un compuesto metálico de valencia baja con un compuesto metálico de valencia alta son combinaciones de un compuesto metálico de valencia baja seleccionado entre compuestos de cobalto divalentes, compuestos de manganeso divalentes, compuestos de hierro divalentes, y compuestos de cobre monovalentes con un compuesto metálico de alta valencia seleccionado entre compuestos de cobalto trivalentes, compuestos de manganeso trivalentes, compuestos de hierro trivalentes y compuestos de cobre divalentes. Entre estas combinaciones, aquellos que contienen al menos un compuesto de cobalto divalente o trivalente se prefieren de los cuales aquéllos de compuesto de cobalto divalente con un compuesto de cobalto trivalente se prefieren especialmente.

Una combinación usa dos o más compuestos metálicos que contienen diferentes elementos metálicos puede mejorar la conversión y/o selectividad comparado con el uso de uno solo de cada uno de dichos compuestos metálicos. Dichas combinaciones incluyen, por ejemplo una combinación de un compuesto de cobalto (un compuesto de cobalto divalente o trivalente) con un compuesto de manganeso (divalente o trivalente). En este caso, la proporción molar del compuesto de cobalto al compuesto de manganeso es, por ejemplo, de 1:99 a 99:1 y preferiblemente de 5:95 a 95:5.

La cantidad de compuesto metálico es, por ejemplo de 0,05 a 20 moles, y preferiblemente de 0,1 a 10 moles por mol del compuesto de imida.

### *Promotores (Co-catalizadores)*

Las sales orgánicas comprenden cada una un catión poliatómico o un anión poliatómico y su contra ión, dicho catión poliatómico o anión contienen un elemento del Grupo 15 o Grupo 16 de la Tabla Periódica que tiene al menos un grupo orgánico combinado con el mismo, que puede usarse como promotor (co-catalizador) en la presente invención. Usando las sales orgánicas como promotor, puede mejorarse la velocidad y selectividad de la reacción.

En las sales orgánicas, los elementos del Grupo 15 de la Tabla Periódica incluyen N, P, As, Sb, y Bi, y los elementos del Grupo 16 de la Tabla Periódica incluyen, por ejemplo, O, S, Se y Te. Los elementos preferidos son N, P, As, Sb y S, de los cuales N, P y S se prefieren típicamente.

## ES 2 310 537 T3

Los grupos orgánicos a combinar con los átomos de los elementos incluyen, aunque sin limitación, grupos hidrocarburo que pueden tener un sustituyente, y grupos oxi sustituidos. Los grupos hidrocarburo incluyen, aunque sin limitación, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, alilo, y otros grupos hidrocarburo alifáticos de cadena lineal o ramificada (grupos alquilo, grupos alqueno y grupos alquino) cada uno de los cuales contiene de 1 a 30 átomos de carbono (preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono); ciclopentilo, ciclohexilo, y otros grupos hidrocarburo alicíclicos cada uno de los cuales contiene de 3 a 8 átomos de carbono y fenilo, naftilo, y otros grupos hidrocarburo aromáticos cada uno de los cuales contiene de 6 a 14 átomos de carbono. Los sustituyentes que los grupos hidrocarburo pueden tener incluyen, aunque sin limitación, átomos de halógeno, grupo oxo, grupo hidroxilo, grupo oxi sustituido (por ejemplo, grupos alcoxi, grupos ariloxi, y grupos aciloxi), grupo carboxilo, grupos oxicarbonilo sustituidos, grupos carbamoylos sustituidos o no sustituidos, grupo ciano, grupo nitro, o grupos amino sustituidos o no sustituidos, grupos alquilo (por ejemplo, grupos metilo, etilo, y otros grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), grupos cicloalquilo, grupos arilo (por ejemplo, grupos fenilo y naftilo), y grupos heterocíclicos. Los grupos hidrocarburo preferidos incluyen, por ejemplo, grupos alquilo cada uno de los cuales contiene de 1 a 30 átomos de carbono, y grupos hidrocarburo aromáticos (especialmente, grupo fenilo o naftilo) cada uno de los cuales contiene de 6 a 14 átomos de carbono. Los grupos oxi sustituidos incluyen, aunque sin limitación, grupos alcoxi, grupos ariloxi y grupos aralquiloxi.

Los ejemplos típicos de la sales orgánicas incluyen sales de amonio orgánicas, sales fosfonio orgánicas, sales sulfonio orgánicas, y otras sales onio orgánicas. Los ejemplos de sales de amonio orgánicas son cloruro de tetrametilamonio, cloruro de tetraetilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, cloruro de tetrahexilamonio, cloruro de trioctilmetilamonio, cloruro de trietilfenilamonio, cloruro de tributil(hexadecil)amonio, cloruro de di(octadecil)dimetilamonio, y otros cloruros de amonio cuaternario, y bromuros de amonio cuaternario correspondientes, y otras sales de amonio cuaternario cada uno de los cuales contiene cuatro grupos hidrocarburo combinados con un átomo de nitrógeno; cloruro de dime-tilpiperidinio, cloruro de hexadecilpiridinio, cloruro de metilquinolinio, y otras sales de amonio cuaternario cíclicas. Los ejemplos de la sales fosfonio orgánicas son cloruro de tetrametilfosfonio, cloruro de tetrabutilfosfonio, cloruro de tributil(hexadecil)fosfonio, cloruro de trietilfenilfosfonio, y otros cloruros de fosfonio cuaternarios, y bromuros de fosfonio cuaternario correspondientes, y otras sales de fosfonio cuaternarias cada una de las cuales contiene cuatro grupos hidrocarburo combinados con un átomo de fósforo. Los ejemplos de la sales sulfonio orgánicas son yoduro de trietilsulfonio, yoduro de etildifenilsulfonio, y otras sales sulfonio cada una de las cuales contiene tres grupos hidrocarburos combinados con un átomo de azufre.

La sales orgánicas incluyen también metanosulfonatos, etanosulfonatos, octanosulfonatos, dodecanosulfonatos, y otros sulfonatos de alquil (por ejemplo, alquil sulfonatos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>); bencenosulfonatos, p-toluenosulfonatos, naftalenosulfonatos, decilbencenosulfonatos, dodecilbencenosulfonatos, y otros aril-sulfonatos que pueden estar sustituidos con un grupo alquilo (por ejemplo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-arilsulfonatos); resinas de intercambio iónico de tipo ácido sulfónico (cambiadores de iones); y resinas de intercambio de iones de tipo ácido fosfónico (cambiadores de iones).

La cantidad de sal orgánica es, por ejemplo, de 0,001 a 20 moles, y preferiblemente de 0,1 a 10 moles por mol del compuesto imida.

El sistema en el proceso de la presente invención puede comprender adicionalmente un generador de radicales libres o un acelerador de reacción de radicales libres. Dichos componentes incluyen, aunque sin limitación, halógenos (por ejemplo, cloro y bromo), perácidos (por ejemplo, ácido peracético y ácido m-cloroperbenzoico), y peróxidos (por ejemplo, peróxido de hidrógeno, hidropéroxido de t-butilo, (TBHP) y otros hidropéroxidos), así como ácido nítrico, ácido nitroso, y sales de los mismos. La existencia del componente o componentes en el sistema puede potenciar la reacción. La cantidad de componentes mencionados anteriormente es por ejemplo, de 0,01 a 20 moles por mol del compuesto imida.

### *Reacciones*

La reacción se realiza en presencia de un disolvente. Dichos disolventes incluyen, aunque que sin limitación, benceno y otros hidrocarburos aromáticos; diclorometano, cloroformo, 1,2-dicloroetano, diclorobenceno, y otros hidrocarburos halogenados; alcohol t-butílico, alcohol t-amílico, y otros alcoholes; acetonitrilo, benzonitrilo, y otros nitrilos; ácido acético, ácido propiónico y otros ácidos orgánicos; formamida, acetamida, dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida, y otras amidas. Estos disolventes, pueden usarse en combinación. Entre los disolventes, se prefieren ácidos orgánicos y otros disolventes próticos orgánicos, así como nitrilos. El producto de reacción de ácido dicarboxílico puede servir también como disolvente de reacción.

Una característica importante de la presente invención es que la reacción se realiza en condiciones de una temperatura de reacción de 80°C o mayor. La temperatura de reacción es, por ejemplo, de 80°C a 200°C, preferiblemente de 80°C a 150°C, y especialmente preferiblemente 90°C a 140°C. Si la temperatura de reacción es menor de 80°C, la velocidad de reacción disminuye marcadamente. La concentración del cicloalcano es del 25% al 95% en peso (por ejemplo, del 35% al 95% en peso), preferiblemente del 30% al 70% en peso (por ejemplo, del 35% al 70% en pesos), y típicamente preferiblemente del 35% al 55% en peso (por ejemplo, del 40% al 55% en peso).

Si la concentración del cicloalcano en el sistema de reacción es excesivamente baja, la tasa de conversión del cicloalcano es baja y el rendimiento espacio temporal de ácido dicarboxílico resultante es notablemente bajo. En concreto, el rendimiento del ácido dicarboxílico por unidad de volumen y unidad de tiempo es bajo y el ácido dicarbo-

xílico no puede obtenerse con una alta eficacia de producción. En contraste, cuando la concentración de sustrato cae dentro del intervalo especificado anteriormente, la tasa de conversión de cicloalcano es alta y el ácido dicarboxílico correspondiente puede obtenerse con un alto rendimiento espacio temporal. Aunque las razones no están completamente claras, esto es probablemente debido a que cuando la concentración del cicloalcano es excesivamente baja, la velocidad de una reacción (etapa clave en las etapas encadenadas) disminuye, formándose en dicha reacción un radical (radical peroxi) en el sistema que extrae un hidrógeno del sustrato cicloalcano, y por lo tanto la velocidad de reacción en su conjunto disminuye.

En relación con esto, el rendimiento espacio temporal del ácido dicarboxílico aumenta con un aumento de la concentración del cicloalcano en el sistema de reacción, pero pasa a través del máximo y disminuye gradualmente cuando la concentración del cicloalcano alcanza un cierto nivel o mayor. Aunque las razones no están completamente claras, esto se debe probablemente a que la solubilidad de catalizador disminuye y de esta manera la velocidad de reacción también disminuye a concentraciones muy altas del cicloalcano.

La reacción puede realizarse a presión normal o a una presión (bajo una carga). Cuando la reacción se realiza a presión (bajo una carga), la presión de reacción, es por ejemplo, de 0,5 a 20 MPa, y preferiblemente de 1 a 15 MPa.

La reacción puede realizarse en presencia de, o bajo un flujo de, oxígeno de acuerdo con un procedimiento convencional tal como un sistema discontinuo, sistema semi-continuo o sistema continuo. Cuando la reacción se realiza en un sistema discontinuo o sistema semi-continuo, pueden obtenerse buenos resultados ajustando la concentración inicial del cicloalcano dentro del intervalo especificado anteriormente. Cuando la reacción se realiza en el sistema continuo, el ácido dicarboxílico puede obtenerse con una eficacia de producción alta ajustando la concentración del cicloalcano en un estado estacionario dentro de un intervalo especificado anteriormente.

En la presente invención, el cicloalcano usado como materia prima escinde oxidativamente y, de esta manera, produce un ácido carboxílico que tiene una cadena que contiene átomos de carbono con el mismo número que los átomos de carbono que constituyen el anillo de cicloalcano. Específicamente, el ciclohexano produce ácido adípico, y el ciclododecano produce un ácido dodecanodioco. En las mismas condiciones, un ácido dicarboxílico que tiene una cadena de carbono que contiene átomos de carbono en un número de uno o dos menor que el número de átomos de carbono que constituyen el anillo de cicloalcano, un cicloalcano correspondiente, una cicloalcanona, y otros productos pueden producirse como subproductos. Por ejemplo, cuando se usa ciclohexano como materia prima, ácido glutárico, ácido succínico, ciclohexano, y/o ciclohexanona puede producirse como subproducto. Entre estos subproductos, cicloalcanoles y ciclohexanona pueden reciclarse al sistema de reacción.

Una vez completada la reacción, los productos de reacción pueden separarse y purificarse por un medio de separación tal como filtración, concentración, destilación, extracción, cristalización, recristalización, absorción, y cromatografía en columna o cualquier combinación de estos medios de separación.

### **Aplicabilidad industrial**

Los ácidos dicarboxílico obtenidos por el proceso de producción de la presente invención pueden usarse, por ejemplo, como materias primas para poliamidas (nylons), y poliésteres y como materiales intermedios para productos químicos finos.

En la producción de un ácido dicarboxílico correspondiente por oxidación catalítica de un cicloalcano con oxígeno, la presente invención puede producir el ácido dicarboxílico en un rendimiento espacio temporal uniforme usando una pequeña cantidad de un catalizador.

### **Ejemplos**

La presente invención se ilustrará con mayor detalle con referencia a varios ejemplos a continuación, que no están destinadas a limitar el alcance de la invención.

#### *Análisis de Productos*

Otros componentes tales como ciclohexano, ciclohexanona, y ciclohexanol distintos de los ácidos dicarboxílico se analizaron llevando una mezcla de reacción directamente a un cromatógrafo de gases.

Los ácidos dicarboxílico tales como ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico se analizaron convirtiendo un ácido dicarboxílico diana en un derivado de éster dimetílico, en la siguiente manera y analizando el derivado de éster dimetílico, por cromatografía de gases. Específicamente, aproximadamente 1 g de la mezcla de reacción se muestreó, un disolvente en su interior se retiró por destilación usando un evaporador, el residuo se diluyó con aproximadamente 1 g de metanol, y un TMS-CHN<sub>2</sub> disponible en el mercado se añadió la mezcla hasta que la mezcla se hizo amarilla, y la mezcla resultante se agitó durante aproximadamente 1 hora. A continuación, se añadió ácido acético a la mezcla hasta que la mezcla se hizo incolora, la mezcla resultante se llevó a un cromatógrafo de gases y se analizó.

## ES 2 310 537 T3

### Condiciones de Cromatografía de Gases (GC)

Modelo: 14A disponible en Shimadzu Corporation

5 Detector: FID

Columna: FFAP (25 m x 0,32 mm x 0,25  $\mu$ m)

Condiciones de temperatura:

10 INY, DET: 280°C

Columna: La columna se mantuvo a 50°C durante cinco minutos y se subió de temperatura a 150°C a una velocidad de 5°C por minuto.

15 Caudal de gas: 2,8 ml/min., proporción de división: 50

### Ejemplo 1

20 En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 26 g (309 mmol) de ciclohexano, 14 g de ácido acético, 100,9 mg (0,618 mmol) de N-hidroxifitalimida, 76,9 mg (0,309 mmol) de acetato de cobalto (II) tetrahidrato, y 110 mg (0,309 mmol) de bis(acetilacetato) de cobalto (II), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después de que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción de gas. La reacción se terminó enfriando 20 minutos después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera toda la materia sólida. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 24,4% y una selectividad para ácido adípico era 56,1%. Además, ácido glutárico (selectividad: 14,3%), ácido succínico (selectividad: 12,1%), ciclohexanona (selectividad: 10,9%), ciclohexanol (selectividad: 5,9%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 0,71%) se produjeron como subproductos.

### Ejemplo 2

35 En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 18 g (214 mmol) de ciclohexano, 22 g de ácido acético, 69,7 mg (0,428 mmol) de N-hidroxifitalimida, 53,3 mg (0,214 mmol) de acetato de cobalto (II) tetrahidrato, y 76,2 mg (0,214 mmol) de tris(acetilacetato) de cobalto (III), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después de que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción de gas. La reacción se terminó enfriando 20 minutos después. La mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 64,8% y una selectividad para ácido adípico era del 71,6%. Además, ácido glutárico (selectividad: 13,0%), ácido succínico (selectividad: 12,5%), ciclohexanona (selectividad: 2,1%), ciclohexanol (selectividad: 1,7%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 0,29%) se produjeron como subproductos.

### Ejemplo 3

50 En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 36 g (428 mmol) de ciclohexano, 4 g de ácido acético, 139,7 mg (0,856 mmol) de N-hidroxifitalimida, 106,6 mg (0,428 mmol) de acetato de cobalto (II) tetrahidrato y 152,5 mg (0,428 mmol) de tris(acetilacetato) de cobalto (III), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después de que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción de gas. La reacción se terminó enfriando 20 minutos después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 8,3% y una selectividad para ácido adípico era del 36,4%. Además, ácido glutárico (selectividad: 10,4%), ácido succínico (selectividad: 7,7%), ciclohexanona (selectividad: 22,6%), ciclohexanol (selectividad: 21,6%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 1,4%) se produjeron como subproducto.

### Ejemplo 4

(Ejemplo de Referencia)

65 En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 39,6 g (470 mmol) de ciclohexano, 0,4 g de ácido acético, 153,5 mg (0,940 mmol) de N-hidroxifitalimida, 117,2 mg (0,470 mmol) de acetato de cobalto (II) tetrahidrato, y 167,8 mg (0,4704 mmol) de tris(acetilacetato) de cobalto (III), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del

## ES 2 310 537 T3

líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después de que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción de gas. La reacción se terminó enfriando 60 minutos después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano del 6,9% y una selectividad para ácido adípico era del 14,9%. Además, ácido glutárico (selectividad: 4,5%), ácido succínico (selectividad: 3,9%), ciclohexanona (selectividad: 40,6%), ciclohexanol (selectividad: 35,5%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 0,5%) se produjeron como subproducto.

### 10 Ejemplo 5

En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 12 g (142 mmol) de ciclohexano, 28 g de ácido acético, 46,53 mg (0,285 mmol) de N-hidroxiftalimida, 35,49 mg (0,143 mmol) de acetato de cobalto (II) tetrahidrato, y 50,75 mg (0,143 mmol) de tris(acetilacetato) de cobalto (III), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después de que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción del gas. La reacción se terminó refrigerando 60 minutos después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 13,5% y una selectividad para ácido adípico era del 61,0%. Además, ácido glutárico (selectividad: 12,2%), ácido succínico (selectividad: 11,8%), ciclohexanona (selectividad: 7,7%), ciclohexanol (selectividad: 5,8%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 1,5%) se produjeron como subproducto.

### 25 Ejemplo comparativo 1

En un reactor de acero inoxidable 316 que tiene un volumen interno de 300 ml, se pusieron 10 g (118 mmol) de ciclohexano, 40 g de ácido acético, 38,8 mg (0,237 mmol) de N-hidroxiftalimida, 29,6 mg (0,118 mmol) de acetato de cobalto (II) tetrahidrato, y 42,4 mg (0,118 mmol) de tris(acetilacetato) de cobalto (III), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después de que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción del gas. La reacción se terminó refrigerando 60 minutos después. Una mezcla de reacción se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 1,8% y el ácido adípico no se produjo. Además, ciclohexanona (selectividad: 57,8%), ciclohexanol (selectividad: 33,0%) y acetato de ciclohexilo (selectividad: 9,3%) se produjeron.

### Ejemplo 6

En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 52 g (618 mmol) de ciclohexano, 28 g de ácido acético, 50,5 mg (0,309 mmol) de N-hidroxiftalimida, 38,5 mg (0,154 mmol) de acetato de cobalto (II) tetrahidrato, y 55,0 mg (0,154 mmol) de tris(acetilacetato) de cobalto (III), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después de que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción del gas. La reacción se terminó refrigerando 20 minutos después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 21,7% y una selectividad para ácido adípico era del 57,0%. Además, ácido glutárico (selectividad: 9,37%), ácido succínico (selectividad: 8,37%), ciclohexanona (selectividad: 15,2%), ciclohexanol (selectividad: 9,4%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 0,69%) se produjeron como subproductos.

### Ejemplo 7

En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 52 g (618 mmol) de ciclohexano, 28 g de ácido acético, 25,3 mg (0,154 mmol) de N-hidroxiftalimida, 19,2 mg (0,077 mmol) de acetato de cobalto (II) tetrahidrato, y 27,4 mg (0,077 mmol) de tris(acetilacetato) de cobalto (III), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después de que la temperatura del líquido alcanzara los 110°, comenzó la absorción del gas. La reacción se terminó refrigerando 20 minutos después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 20,5% y una selectividad para ácido adípico era del 55,4%. Además, ácido glutárico (selectividad: 10,1%), ácido succínico (selectividad: 8,9%), ciclohexanona (selectividad: 14,2%), ciclohexanol (selectividad: 8,54%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 2,94%) se produjeron como subproductos.

## ES 2 310 537 T3

### Ejemplo 8

En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 18 g (214 mmol) de ciclohexano, 22 g de ácido acético, 69,7 mg (0,428 mmol) de N-hidroxifitalimida, 5,33 mg (0,0214 mmol) de acetato de cobalto (II) tetrahidrato, y 7,62 mg (0,0214 mmol) de tris(acetilacetato) de cobalto (III), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción de gas. La reacción se terminó refrigerando 60 minutos después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera toda la materia sólida. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 17,5% y una selectividad para ácido adípico era del 45,8%. Además, ácido glutárico (selectividad: 10,1%), ácido succínico (selectividad: 7,4%), ciclohexanona (selectividad: 23,8%), ciclohexanol (selectividad: 11,1%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 1,9%) se produjeron como subproductos.

### Ejemplo 9

En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 52 g (618 mmol) de ciclohexano, 28 g de ácido acético, 203,6 mg (1,236 mmol) de N-hidroxifitalimida y 441 mg (1,236 mmol) de tris(acetilacetato) de cobalto (III), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después de que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción del gas. La reacción se terminó refrigerando 60 minutos después. Una mezcla de reacción se diluyó con 120 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 13,8% y una selectividad para ácido adípico era del 58,8%. Además, ácido glutárico (selectividad: 11,0%), ácido succínico (selectividad: 10,9%), ciclohexanona (selectividad: 3,67%), ciclohexanol (selectividad: 14,6%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 1,09%) se produjeron como subproductos.

### Ejemplo 10

En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 18 g (214 mmol) de ciclohexano, 22 g de ácido acético, 69,7 mg (0,428 mmol) de N-hidroxifitalimida, 61,9 mg (0,214 mmol) de bis(acetilacetato) de manganeso (II) dihidrato, y 75,4 mg (0,214 mmol) de tris(acetilacetato) de manganeso (III), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después de que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción del gas. La reacción se terminó por refrigeración 60 minutos después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 38,9% y una selectividad para ácido adípico era del 71,5%. Además, el ácido glutárico (selectividad: 14,0%), ácido succínico (selectividad: 9,3%), ciclohexanona (selectividad: 0,4%), ciclohexanol (selectividad: 3,9%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 1,09%) se produjeron como subproducto.

### Ejemplo 11

En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 18 g (214 mmol) de ciclohexano, 22 g de ácido acético, 69,7 mg (0,428 mmol) de N-hidroxifitalimida, 61,6 mg (0,214 mmol) de lactato de hierro (II) (lactato ferroso) y 75,5 mg (0,214 mmol) de tris(acetilacetato) de hierro (III), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después de que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción del gas. La reacción se terminó refrigerando 60 minutos después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 14,3% y una selectividad para ácido adípico era del 31,8%. Además, ácido glutárico (selectividad: 8,1%), ácido succínico (selectividad: 9,9%), ciclohexanona (selectividad: 38,9%), ciclohexanol (selectividad: 10,0%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 1,4%) se produjeron como subproducto.

### Ejemplo 12

En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 18 g (214 mmol) de ciclohexano, 22 g de ácido acético, 69,7 mg (0,428 mmol) de N-hidroxifitalimida, 21,2 mg (0,214 mmol) de cloruro de cobre (I), y 42,7 mg (0,214 mmol) de acetato de cobre (II), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después de que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción del gas. La reacción se terminó refrigerando 60 minutos después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante

## ES 2 310 537 T3

se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 13,0% y una selectividad para ácido adípico era del 38,8%. Además, ácido glutárico (selectividad: 9,4%), ácido succínico (selectividad: 8,4%), ciclohexanona (selectividad: 29,5%), ciclohexanol (selectividad: 11,8%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 2,1%) se produjeron como subproducto.

5

### Ejemplo 13

En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 18 g (214 mmol) de ciclohexano, 22 g de ácido acético, 69,7 mg (0,428 mmol) de N-hidroxiftalimida, 212 mg (2,14 mmol) de cloruro de cobre (I) y 427 mg (2,14 mmol) de acetato de cobre (II), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después de que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción del gas. La reacción se terminó refrigerando 60 minutos después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 36,6% y una selectividad para ácido adípico era del 62,1%. Además, ácido glutárico (selectividad: 17,7%), ácido succínico (selectividad: 12,7%), ciclohexanona (selectividad: 1,41%), ciclohexanol (selectividad: 4,90%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 1,14%) se produjeron como subproducto.

20

### Ejemplo 14

En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 26 g (309 mmol) de ciclohexano, 14 g de ácido acético, 100,8 mg (0,617 mmol) de N-hidroxiftalimida, 179 mg (0,617 mmol) de bis(acetilacetato) de manganeso (II) dihidrato, y 15,4 mg (0,617 mmol) de cobalto (II) tetrahidrato, y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción de gas. La reacción se terminó refrigerando 60 minutos después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 14,7% y una selectividad para ácido adípico era del 62,9%. Además, ácido glutárico (selectividad: 20,2%), ácido succínico (selectividad: 5,5%), ciclohexanona (selectividad: 7,1%), ciclohexanol (selectividad: 3,3%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 1,0%) se produjeron como subproducto.

35

### Ejemplo 15

En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 100 ml, se pusieron 13,5 g (160 mmol) de ciclohexano, 16,5 g de acetonitrilo, 52,3 mg (0,320 mmol) de N-hidroxiftalimida, 57,1 mg (0,160 mmol) de tris(acetilacetato) de cobalto (III) y 39,9 mg (0,160 mmol) de acetato de cobalto (II), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción del gas. La reacción se terminó refrigerando 60 minutos después. Una mezcla de reacción se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 8,8% y una selectividad para ácido adípico era del 17,9%. Además, ácido glutárico (selectividad: 3,4%), ácido succínico (selectividad: 1,7%), ciclohexanona (selectividad: 41,3%), ciclohexanol (selectividad: 35,3%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 0,43%) se produjeron como subproducto.

50

### Ejemplo comparativo 2

En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 26 g (309 mmol) de ciclohexano, 14 g de ácido acético, 179 mg (0,617 mmol) de bis(acetilacetato) de manganeso (II) dihidrato y 15,4 mg (0,617 mmol) de acetato de cobalto (I) tetrahidrato, y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprende 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción de gas. La reacción se terminó refrigerando 60 minutos después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 0,11% y no se produjo ácido adípico. Además, se produjeron ciclohexanona (selectividad: 28,2%), ciclohexanol (selectividad: 70,3%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 1,5%).

60

### Ejemplo comparativo 3

En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 26 g (309 mmol) de ciclohexano, 14 g de ácido acético, y 100,8 mg (0,617 mmol) de N-hidroxiftalimida, y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se

65

## ES 2 310 537 T3

5 elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después de que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción de gas. La reacción se terminó refrigerando 60 minutos después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión del ciclohexano era del 0,23% y que el ácido adípico no se produjo. Además, se produjeron ciclohexanona (selectividad: 53,4%), ciclohexanol (selectividad: 46,1%), y acetato de ciclohexilo (selectividad: 0,5%).

### 10 Ejemplo 16

10 En un matraz que tenía un volumen interno de 100 ml, se pusieron 8,4 g (50 mmol) de ciclododecano, 4,52 g de ácido acético, 16,3 mg (0,1 mmol) de N-hidroxifitalimida, 28,9 mg (0,1 mmol) de bis(acetilacetato) de manganeso (II) dihidrato, y 2,0 mg (0,01 mmol) de acetato de cobalto (II) tetrahidrato, y se unió un balón de oxígeno al reactor. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 100°C. La reacción se terminó por refrigeración 15 6 horas después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclododecano era del 20,6% y una selectividad para ácido dodecanodioico era del 23,7%. Además, ciclododecanona (selectividad: 7,3%) y ciclododecanol (selectividad: 13,1%) se produjeron como subproductos.

### 20 Ejemplo 17

20 En un matraz que tenía un volumen interno de 100 ml, se pusieron 8,4 g (50 mmol) de ciclododecano, 12,6 g de ácido acético, 16,3 mg (0,1 mmol) de N-hidroxifitalimida, 28,9 mg (0,1 mmol) de bis(acetilacetato) de manganeso (II) dihidrato, y 2,0 mg (0,01 mmol) de acetato de cobalto (II) tetrahidrato, y un balón de oxígeno se unió al reactor. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 100°C. La reacción se terminó refrigerando 25 4 horas después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclododecano era del 26,5% y una selectividad para ácido dodecanodioico era del 21,4%. Además, ciclododecanona (selectividad: 6,6%) y ciclododecanol (selectividad: 17,6%) se produjeron como subproducto.

### 30 Ejemplo 18

35 En un matraz que tenía un volumen interno de 100 ml, se pusieron 8,4 g (50 mmol) de ciclododecano, 12,6 g de ácido acético, 32,6 mg (0,2 mmol) de N-hidroxifitalimida, 57,8 mg (0,2 mmol) de bis(acetilacetato) de manganeso (II) dihidrato, y 4,0 mg (0,01 mmol) de acetato de cobalto (II) tetrahidrato, y un balón de oxígeno se unió al reactor. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 100°C. La reacción se terminó refrigerando 40 4 horas después. Una mezcla de reacción se diluyó con 60 g de ácido acético para disolver de esta manera todas las materias sólidas. La solución resultante se analizó para encontrar que una conversión de ciclododecano era del 16,1% y una selectividad para ácido dodecanodioico era del 27,5%. Además, ciclododecanona (selectividad: 2,9%) y ciclododecanol (selectividad: 9,8%) se produjeron como subproducto.

### 45 Ejemplo 19

#### (Ejemplo de Referencia)

50 En un reactor de acero inoxidable 316 que tenía un volumen interno de 300 ml, se pusieron 72 g (857 mmol) de ciclohexano, 351,4 g (1,71 mmol) de N-acetoxifitalimida, 214 mg (0,859 mmol) de acetato de cobalto (II) tetrahidrato, y 306 mg (0,859 mmol) de tris(acetilacetato) de cobalto (III), y el reactor se selló y se presurizó a 50 kg/cm<sup>2</sup> (4,9 MPa) con una mezcla gaseosa que comprendía 50% de O<sub>2</sub> y 50% de N<sub>2</sub>. La temperatura del líquido se elevó en un baño de aceite y se mantuvo a 110°C. Inmediatamente después de que la temperatura del líquido alcanzara los 110°C, comenzó la absorción del gas. La reacción se terminó por refrigeración 60 minutos después. Una mezcla de reacción 55 se analizó para encontrar que una conversión de ciclohexano era del 3,65% y una selectividad para ácido adípico era del 4,79%. Además, ácido glutárico (selectividad: 1,15%), ácido succínico (selectividad: 0,60%, ciclohexanona (selectividad: 49,8%), y ciclohexanol (selectividad: 43,6%) se produjeron como subproducto.

60 Estos resultados se muestran en las Tablas 1 a 4. En las tablas, los símbolos "NHPI", "acac", "Ac", y "lac" significan N-hidroxifitalimida, ligando de acetilacetona, grupo acetilo y grupo ácido láctico, respectivamente. El término "% en moles" después de los nombres de los compuestos de imida y compuestos metálicos indican la proporción de cicloalcanos usados como materia prima.

65

TABLA 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 19	Ej. Comp. 1
Concentración de Ciclohexano (% en peso)	65	45	90	99	30	100	20
NHPI (% en moles)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2*	0,2
CO (acac) <sub>3</sub> (% en moles)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
CO (OAc) <sub>2</sub> (% en moles)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Temperatura de reacción (°C)	110	110	110	110	110	110	110
Tiempo de reacción (min)	20	20	60	60	60	60	60
Conversión a partir de ciclohexano (%)	24,4	64,8	8,3	6,9	13,5	3,65	1,8
Selectividad para ácido adípico (%)	56,1	71,6	36,4	14,9	61,0	4,79	0

\* N-acetoxifalimida

Los ejemplos 4 y 19 no están de acuerdo con la presente invención.

TABLA 2

	Ej. 1	Ej. 6	Ej. 7
Concentración de Ciclohexano (% en peso)	65	65	65
NHPI (% en moles)	0,2	0,05	0,025
CO (acac) <sub>3</sub> (% en moles)	0,1	0,025	0,0125
CO (OAc) <sub>2</sub> (% en moles)	0,1	0,025	0,0125
Temperatura de reacción (°C)	110	110	110
Tiempo de reacción (min)	20	20	60
Conversión a partir de ciclohexano (%)	24,4	21,7	20,5
Selectividad para ácido adipico (%)	56,1	57,0	55,4

TABLA 3

	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej.	Ej.
									Comp. 2	Comp. 3
	45	65	45	45	45	45	65	45	65	65
Concentración de Ciclohexano (% en peso)	45	65	45	45	45	45	65	45	65	65
NHPI (% en moles)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2*	0,2	0,2	-	0,2
Mn (acac) <sub>2</sub> (% en moles)	-	-	0,1	-	-	-	0,2	-	0,2	-
Mn (acac) <sub>3</sub> (% en moles)	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
Fe (lac) <sub>2</sub> (% en moles)	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-
Fe (acac) <sub>3</sub> (% en moles)	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-
CO (acac) <sub>3</sub> (% en moles)	0,01	0,2	-	-	-	-	-	0,1	-	-
CO (OAc) <sub>2</sub> (% en moles)	0,01	-	-	-	-	-	0,02	0,1	0,02	-
CuCl (% en moles)	-	-	-	-	0,1	1,0	-	-	-	-
Cu (OAc) <sub>2</sub> (% en moles)	-	-	-	-	0,1	1,0	-	-	-	-
Temperatura de reacción (°C)	110	110	110	110	110	110	110	100	110	110
Tiempo de reacción (min)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Conversión a partir de ciclohexano (%)	17,5	13,8	38,9	14,3	13,0	36,6	14,7	8,8	0,11	0,23
Selectividad para ácido adípico (%)	45,8	58,8	71,5	31,8	38,8	62,1	62,9	17,9	0	0
Disolvente de reacción	ácido acético	ácido acético	ácido acético	ácido acético	ácido acético	ácido acético	ácido acético	acetoni-trilo	ácido acético	ácido acético

## ES 2 310 537 T3

TABLA 4

	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18
5			
10			
15			
20			

## Ejemplo 20

25 Un total de 550 g de una mezcla que tenía la siguiente composición se cargó en una autoclave de 1 l con una camisa de titanio que tenía un agitador que incluía tres paletas y un motor agitador, una abertura para cargar un gas que contenía oxígeno, y otra abertura para extraer los componentes gaseosos.

*Composición del material cargado*

30 Ciclohexano: 45% en peso (2,939 mol)

Ácido acético: 53,93% en peso

N-hidroxisuccinimida: 0,07% en peso

35 Acetato de cobalto (II) tetrahidrato: 1% en peso.

40 El interior del reactor (autoclave) se presurizó a 3 MPa con gas nitrógeno, y la temperatura se elevó mientras que se giraba el agitador a 500 rpm. En el momento cuando la temperatura interior del reactor alcanzó los 100°C, se inició un suministro de aire a un caudal de 100 l (condiciones normales) por hora. Inmediatamente después de que comenzara el suministro de aire, comenzó una reacción y la temperatura se elevó en alguna extensión. Mientras se mantenía la temperatura interna del reactor a 100°C, la reacción se continuó durante 120 minutos. El gas suministrado se cambió a gas nitrógeno, y la mezcla de reacción se enfrió. En el momento cuando la temperatura de la mezcla de reacción alcanzó la temperatura ambiente, el gas en el reactor se liberó y la mezcla de reacción se extrajo.

45 La mezcla de reacción se separó en dos capas de fase líquida y se mezcló con ácido acético en proporciones iguales para producir de esta manera una capa homogénea, seguido de análisis para encontrar que una conversión a partir de ciclohexano era del 15,4% y una selectividad para ácido adípico era del 54,2% (0,245 mol). Además, ciclohexanona (0,113 mol; selectividad: 25,0%), ciclohexanol (0,059 mol; selectividad: 13,1%), acetato de ciclohexilo (0,009 mol; selectividad: 2,0%), ácido glutárico (0,023 mol; selectividad: 5,1%), ácido succínico (0,014 mol), y succinimida (0,0015 mol) se produjeron como subproducto.

## Ejemplo 21

55 El procedimiento del Ejemplo 20 se repitió, excepto que la composición de materiales cargados al reactor se cambió de la siguiente manera.

*Composición del material cargado*

60 Ciclohexano: 45% en peso (2,939 mol)

Ácido acético: 53,90% en peso

65 N-hidroxiftalimida: 0,1% en peso

Acetato de cobalto (II) tetrahidrato: 1% en peso.

## ES 2 310 537 T3

La mezcla de reacción se separó en dos capas en fase líquida y se mezcló con ácido acético en proporciones iguales para producir de esta manera una capa homogénea, seguido de análisis para encontrar que una conversión a partir de ciclohexano era del 15,1% y una selectividad para ácido adípico era del 50,8% (0,226 mol). Además, ciclohexanona (0,113 mol; selectividad: 25,4%), ciclohexanol (0,0589 mol; selectividad: 13,2%), acetato de ciclohexilo (0,008 mol; selectividad: 1,8%), ácido glutárico (0,023 mol; selectividad: 5,2%), ácido succínico (0,009 mol; selectividad: 2,0%), ftalimida (0,0013 mol) y ácido ftálico (0,0017 mol) se produjeron como subproducto.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

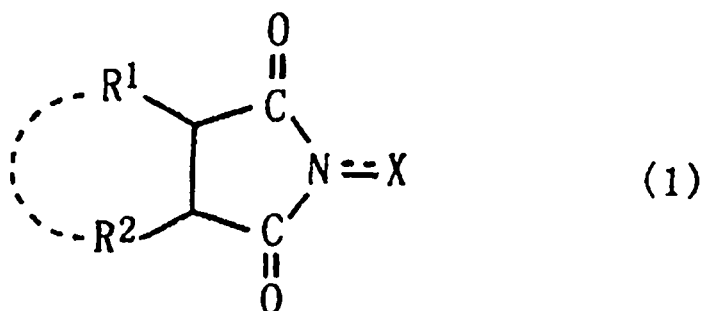
55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un ácido dicarboxílico por escisión oxidativa de un cicloalcano correspondiente con oxígeno, en el que la reacción se realiza en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de imida y un compuesto metálico, estando representado el compuesto de imida por la siguiente Fórmula (I):



en la que  $R^1$  y  $R^2$  son iguales o diferentes y cada uno es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo cicloalquilo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo, un grupo alcocarbonilo o un grupo acilo, donde  $R^1$  y  $R^2$  pueden combinarse para formar un doble enlace, un anillo aromático o un anillo no aromático, X es un átomo de oxígeno o un grupo -OR, donde R es un átomo de hidrógeno o un grupo protector de hidroxilo; y en el que uno o dos del grupos imido cíclico N-sustituídos indicados en la fórmula pueden estar formados adicionalmente sobre el  $R^1$ ,  $R^2$  o sobre el doble enlace, un anillo aromático o anillo no aromático formado por  $R^1$  y  $R^2$  en condiciones de una temperatura de reacción de 80°C o mayor, una concentración del cicloalcano en el sistema del 25 al 95% en peso, y una cantidad del compuesto de imida de 0,000001 a 0,01 moles por mol de cicloalcano.

2. El proceso para producir un ácido dicarboxílico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de imida es N-hidroxisuccinimida que puede tener un grupo alquilo en la posición  $\alpha$  y/o en la posición  $\beta$  y cuyo grupo hidroxilo puede protegerse mediante un grupo protector.

3. El proceso para producir un ácido dicarboxílico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto metálico es al menos uno seleccionado entre compuestos de elementos metálicos que pertenecen a los Grupos 5, 6, 7, 8, 9, 10, y 11 de la Tabla Periódica.

4. El proceso para producir un ácido dicarboxílico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto metálico comprende un compuesto metálico de valencia baja y un compuesto metálico de valencia alta en combinación.

5. El proceso para producir un ácido dicarboxílico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de compuesto metálico es de 0,05 a 20 moles por mol del compuesto de imida.

6. El proceso para producir un ácido dicarboxílico de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente usar al menos un disolvente seleccionado entre disolventes orgánicos próticos y nitrilos como disolvente de reacción.

7. El proceso para producir un ácido dicarboxílico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el cicloalcano es un compuesto que tiene un anillo de cicloalcano que tiene de 5 a 15 miembros.