



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 160**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03025637 .4**

96 Fecha de presentación : **06.11.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1433777**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2004**

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

30 Prioridad: **23.12.2002 DE 102 60 717**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.07.2010

73 Titular/es: **Evonik Degussa GmbH**
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es: **Leininger, Stefan;**
Herwig, Jürgen;
Roos, Martin y
Oenbrink, Georg

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

ES 2 342 160 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 mejorado para la preparación de oximas por amoximación de compuestos carbonílicos con 6 a 20 átomos de C, en particular de cetonas con 8 a 12 átomos de C. El procedimiento conforme al invento se refiere en particular al tratamiento de la mezcla de reacción procedente de la amoximación y a la separación de agua con el fin de reciclar el disolvente orgánico.

10 Los documentos de patentes europeas EP 0 208 311, EP 0 496 385 EP 0 299 430, EP 0 564 040 y el documento de patente de los EE. UU. US 4.745.221 enseñan la amoximación de compuestos carbonílicos, tales como en particular alcanonas y cicloalcanonas, con peróxido de hidrógeno y amoníaco, en presencia de un catalizador heterogéneo constituido a base de los elementos silicio, titanio y oxígeno. Unos grados de conversión completos y, de modo vinculado con ellos, un tratamiento y una recuperación sencillos/as del disolvente orgánico utilizado se describen solamente
15 para la amoximación de ciclohexanona. Tal como es sabido, la oxima de ciclohexanona es una materia prima para la caprolactama preparada por una transposición de Beckmann.

En el caso de la amoximación de unas cetonas más exigentes estéricamente, tales como alcanonas o cicloalcanonas con más de 6 átomos de carbono, los rendimientos, a causa de las más pequeñas velocidades de reacción y de las más
20 bajas selectividades para el peróxido de hidrógeno, son generalmente más bajos. Con el fin de evitar estas desventajas, se propuso completar el sistema de catalizador con otros componentes adicionales, designados en lo sucesivo como cocatalizadores. Así, se describen en el documento de patente alemana DE 195 21 011 unos silicatos amorfos, en el documento DE 100 47 435 unos materiales sólidos de carácter ácido y en el documento DE 101 03 581 unos iones de amonio, en calidad de cocatalizadores.

25 Tal como se describe en los documentos de publicación de solicitudes de patentes alemanas DE 100 47 435 y DE 101 03 581, la amoximación de alcanonas y cicloalcanonas de gran tamaño y protegidas estéricamente transcurre con suficiente rapidez y de una manera selectiva, cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador en suspensión y en presencia de un disolvente orgánico que es miscible total o parcialmente con agua, en particular de un
30 alcohol de cadena corta con 1 a 6 átomos de carbono.

En el caso de la amoximación que allí se describe, la alcanona o cicloalcanona empleada reacciona con amoníaco y con peróxido de hidrógeno en presencia de una silicalita de titanio para dar la correspondiente oxima.

35 Adicionalmente a la amoximación, mediante oxidaciones sucesivas de una hidroxilamina que se ha formado, en una reacción paralela, con peróxido de hidrógeno, se pueden formar una dihidroxilamina, nitrosilo, ácido nitroso, ácido nítrico así como monóxido de dinitrógeno como productos secundarios que disminuyen la selectividad para el peróxido - véase el documento US 4.745.221. Se comprobó además que con unos grados de conversión crecientes de alcanonas y cicloalcanonas disminuye la selectividad para el peróxido, referida a la oxima formada, y se pueden
40 realizar unos grados completos de conversión solamente en el caso de una formación simultáneamente aumentada de productos secundarios.

Durante la reacción aumenta, como consecuencia de ello, el contenido de agua en la mezcla de reacción. Puesto que disminuye en gran manera la solubilidad de alcanonas y cicloalcanonas de cadenas más largas y/o más exigentes
45 estéricamente, tales como por ejemplo ciclooctanona y ciclododecanona, así como de sus correspondientes oximas, con un creciente contenido de agua en la mezcla de reacción, es conveniente limitar lo más que sea posible la cantidad de agua en la amoximación. Esto se consigue mediante el recurso de que el peróxido de hidrógeno se emplea en forma de una solución lo más concentrada que es posible y el amoníaco se emplea como un gas seco.

50 Con el fin de mejorar el grado de conversión química, existe un interés en, mediante la elección del catalizador, que debe encontrar utilización a solas o eventualmente en combinación con unos cocatalizadores, minimizar las reacciones secundarias que producen agua y que disminuyen la selectividad para el peróxido.

A la amoximación le sigue, tal como se puede deducir de muchos documentos, un tratamiento por destilación y/o
55 por extracción de la mezcla de reacción - véanse por ejemplo los documentos EP 0 496 385, EP 0 208 311, EP 0 690 045, EP 0 735 017 y US 4.794.198.

En un proceso con circuitos de disolventes cerrados o parcialmente cerrados, por lo tanto en el caso de una amoximación continua, además de esto el agua incorporada y la que se ha formado durante la reacción se tiene que separar
60 en una etapa de tratamiento integrada o realizada por separado, con el fin de poder devolver el disolvente orgánico presente de nuevo a la etapa de amoximación.

Una desventaja del tratamiento por destilación consiste en que prácticamente se tiene que destilar la totalidad de la mezcla de disolventes, lo cual conduce a un alto consumo de energía y por consiguiente a una disminución de la
65 rentabilidad del proceso.

Una desventaja adicional de unas soluciones de reacción de oximas con unos pesos moleculares más altos, consiste en que el compuesto carbonílico y su oxima no se pueden separar uno de otro o solo se pueden separar incompletamente

por destilación. Por consiguiente, en tales casos existe un alto interés en conseguir un grado de conversión de la cetona lo más completo que sea posible, con el fin de poder obtener unas oximas con un contenido de carbonilo lo más bajo que sea posible.

5 En el documento de solicitud de patente alemana DE 101 42 620, todavía no publicado, se describe un procedimiento mejorado con respecto a un tratamiento por destilación, para efectuar la separación de la oxima a partir de la mezcla de reacción. La oxima se cristaliza a partir de la mezcla de reacción y las aguas madres se liberan por lo menos parcialmente del agua mediante una subsiguiente pervaporación o respectivamente permeación de vapor, mediando
10 utilización de por lo menos una etapa de separación con membranas. Resulta desventajoso en este contexto que, en el caso de la oximación de cetonas que tienen un peso molecular más alto junto con unos grados de conversión incompletos de la cetona, las membranas se pueden obstruir con mucha rapidez mediante deposiciones de la cetona y/o mediante deposiciones de las sales de amonio que están presentes como cocatalizadores, con lo cual se necesita una purificación costosa o incluso un cambio de membranas.

15 Es misión del invento, por consiguiente, mostrar un procedimiento mejorado para la preparación de oximas, que comprenda una amoximación de un compuesto carbonílico, con amoníaco y peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador que contiene titanio, un aislamiento de la oxima a partir de la mezcla de reacción por cristalización, una descarga de agua desde el sistema y una devolución del disolvente orgánico a la amoximación, el cual no presente las desventajas de una etapa de separación con membranas. El procedimiento mejorado debería de ser apropiado en
20 un modo especial para la preparación de oximas con más de 6 átomos de C, y en particular de oximas cíclicas con 8 a 12 átomos de C. La amoximación propiamente dicha debería poder llevarse a cabo de una manera conocida, y no se debería dejar influir desventajosamente mediante las medidas técnicas que se adopten para el mejoramiento del tratamiento.

25 Se encontró, de un modo sorprendente, que los problemas planteados por las misiones mencionadas se pueden resolver empleando unos disolventes seleccionados especialmente.

Es objeto del invento, por lo tanto, un procedimiento para la preparación de oximas por amonoximación de compuestos carbonílicos, que comprende

30 (i) una reacción de un compuesto carbonílico que tiene de 6 a 20 átomos de C, con amoníaco y peróxido de hidrógeno, en presencia de un disolvente orgánico, que es soluble en agua por lo menos parcialmente, y de un catalizador heterogéneo que contiene titanio,

35 (ii) una separación del catalizador desde la mezcla de reacción,

(iii) una cristalización de la oxima y una separación de la misma desde las aguas madres,

40 (iv) una descarga de agua desde las aguas madres, y

(v) una devolución del disolvente a la etapa (i),

el cual está caracterizado porque en la etapa (i) se utiliza un disolvente que es estable en las condiciones de amoximación, que tiene un punto de ebullición mayor que 100°C y/o que forma con agua un azeótropo bifásico,
45 porque a partir de las aguas madres se separa por destilación agua o un azeótropo bifásico que contiene agua y se devuelve al colector de colas de la destilación y, si se desea, la fase predominantemente orgánica del azeótropo se devuelve a la etapa (i).

50 Las reivindicaciones subordinadas se orientan a unas formas preferidas de realización del procedimiento conforme al invento.

De acuerdo con una primera alternativa, se utilizan unos disolventes, cuyo punto de ebullición es más grande que 100°C, en particular más grande que 110°C, y de manera especialmente preferida está situado en el intervalo de 110 a 200°C. En las condiciones de amoximación son apropiados en particular unos alcoholes mono- o plurivalentes, que
55 tienen la solubilidad en agua y la estabilidad que se necesitan. Ejemplos de ellos son los alcoholes n- e iso-amílicos y los hexanoles, siempre y cuando que ellos no formen ningún azeótropo con agua, pero en particular etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilen-glicol, 1,2- y 1,4-butanodiol, 1,5-pentandiol y 1,6-hexanodiol. Tales dioles, en principio también se pueden emplear unos trioles, tales como glicerol, son bien manipulables. Son preferidos los dioles con grupos hidroxilo primarios, en particular etilenglicol y 1,3-propilenglicol.

60 De acuerdo con una segunda alternativa, los disolventes, en particular se trata en este caso también de alcoholes, forman con agua unos azeótropos que hierven por debajo de 100°C, los cuales se condensan en dos fases, siendo una de las fases rica en agua (> 50%). Unos ejemplos apropiados especialmente son los butanoles y alcoholes amílicos, en particular n-butanol, terc.-butanol y alcohol isoamílico. El n-butanol es especialmente apropiado, puesto que el
65 azeótropo bifásico hace posible una fácil separación del agua a partir de las aguas madres.

La modalidad de la cristalización de la oxima a partir de la mezcla de reacción de la amoximación, se puede llevar a cabo de igual manera a como se describe en el documento DE 101 42 620.8.

ES 2 342 160 T3

Todo el procedimiento se explica con más detalle con ayuda de la Figura 1, que representa un esquema del procedimiento.

La Figura 2 muestra una curva de cristalización de la oxima de ciclododecanona (oxima de CDON), para cuya preparación es especialmente apropiado el procedimiento conforme al invento, en función de la temperatura, siendo el disolvente n-butanol con 10% en peso de agua.

En la Figura 1, que es una forma preferida de realización del dispositivo, significan: R1 un reactor de amoximación, que puede estar formado por una sola etapa o por múltiples etapas. Puede tratarse de un reactor de lecho sólido o de suspensión - se representa un reactor de lecho sólido. R2 es un reactor posterior destinado al completamiento de la reacción y U es una conducción de circulación, en la cual la mezcla de reacción puede también ser enfriada o calentada. A representa un dispositivo de cristalización y un dispositivo de separación destinado a separar el material cristalizado (= oxima) desde las aguas madres. B representa un dispositivo de lavado con una separación de tipo sólido-líquido conectada posteriormente. D representa un dispositivo de destilación para la separación por destilación directa o azeotrópica de agua. PT1 y PT2 significan unos dispositivos de separación destinados a separar dos fases líquidas.

La amoximación puede ser realizada de un modo continuo o discontinuo en el caso de un grado de conversión completo o incompleto de la cetona. Aparte de reactores de paso y de circulación con un lecho sólido de catalizador, la reacción puede efectuarse también en presencia de un catalizador en suspensión. En el último de los casos imperativamente y en el primero de los casos opcionalmente, a la conversión química le sigue una separación de tipo sólido-líquido, con el fin de separar el catalizador en suspensión o respectivamente el material desprendido por abrasión desde la mezcla de amoximación y poder aportar al tratamiento la fracción (1) o respectivamente (2) de descarga desde el reactor, que está exenta de materiales sólidos.

Las fracciones (1) o respectivamente (2) de descarga desde el reactor contienen la oxima formada en el sistema de disolventes acuosos y orgánicos que se escoge, los materiales de partida empleados que no se hayan convertido químicamente, es decir, el compuesto carbonílico, peróxido de hidrógeno y amoníaco, y productos secundarios.

El amoníaco presente en la fracción 2 de descarga desde el reactor, se puede eliminar, opcionalmente mediante reducción de la presión hasta llegar a la presión normal, parcialmente a partir de la solución, en forma de amoníaco gaseoso, y recoger por condensación en una etapa separada y, después de una purificación opcional, devolver a la instalación.

La fracción 3 de descarga desde el reactor, que está empobrecida con amoníaco, es enfriada en un dispositivo de cristalización (A), separándose por cristalización la oxima correspondiente con una pureza que es necesaria para la subsiguiente transposición de Beckmann. El dispositivo de cristalización puede estar estructurado de una manera arbitraria, que sea conocida para un experto en la especialidad, pudiéndose emplear unos dispositivos discontinuos y continuos. El dispositivo cristizador se hace funcionar por regla general a unas temperaturas comprendidas entre -40°C y +60°C, ventajosamente entre -10°C y +30°C, siendo apropiados como agentes de enfriamiento un agua fría o una salmuera frigorífica. La temperatura óptima se establece a partir de la solubilidad de la oxima así como de la cetona no convertida químicamente en la mezcla de reacción. En la Figura 2 se representa a título de ejemplo la solubilidad de la oxima de ciclododecanona en función de la temperatura, en el seno de n-butanol con un contenido de agua de 10% en peso.

El material cristalizado (4), que se ha separado en un dispositivo separador (integrado en (A) en la Figura 1), puede ser liberado de las aguas madres adheridas mediante un lavado posterior en el dispositivo de separación o en un dispositivo lavador (B) dispuesto por separado, con un alcohol o respectivamente con una mezcla de un alcohol y agua. A continuación, la oxima es secada opcionalmente.

Una ventaja especial del procedimiento reside en que, incluso en el caso de un grado de conversión incompleto de una cetona, tal como ciclododecanona, la oxima se obtiene en una pureza superior al 99,8% y la cetona no convertida químicamente se puede reciclar totalmente. La oxima obtenida de esta manera puede ser tratada ulteriormente de manera directa o en el seno de un disolvente apropiado, por ejemplo mediante una transposición de Beckmann para formar la correspondiente lactama.

Las aguas madres (5) obtenidas a partir de la cristalización con una subsiguiente separación de fases, y combinadas opcionalmente con la solución de lavado procedente del lavado posterior, contienen, en el caso del procedimiento conforme al invento, por lo general entre 0,01% en peso y 5% en peso de la oxima, de manera preferida de 0,1% en peso a 2% en peso de la oxima, de 0,01% en peso a 10% en peso de la cetona no convertida químicamente, de manera preferida de 0,1% en peso a 2% en peso de esta cetona, de 0% en peso a 10% en peso de amoníaco y de 6% en peso a 20% en peso de agua. Además, las aguas madres pueden contener también unas sales de amonio disueltas homogéneamente, que se habían formado al realizar la amoximación, por oxidación ulterior de una hidroxilamina y/o que se habían empleado de acuerdo con el documento DE 100103581 como cocatalizadores para la amoximación, en unas concentraciones que típicamente son de 0,001 moles/l a 0,5 moles/l, de manera preferida de 0,01 moles/l a 0,05 moles/l.

Siempre y cuando que las aguas madres ya formen una mezcla bifásica, antes de la siguiente etapa del procedimiento, la fase acuosa (8) es separada en un dispositivo separador de tipo líquido-líquido (PT1).

Para la reducción del contenido de agua de las aguas madres (5), éstas, o la segunda fase procedente de un dispositivo separador (PT1) conectado de manera intermedia, se alimenta(n) a un dispositivo de destilación con una o varias columnas (columna de destilación (D)), y se destilan a unas temperaturas comprendidas entre 40°C y 180°C, ventajosamente entre 80°C y 140°C a una presión normal, con una depresión o con una ligera sobrepresión, realizándose que, en dependencia del disolvente empleado, a través de la cabeza (parte superior) se separan en lo esencial agua o un azeótropo bifásico a base de agua y del disolvente, y opcionalmente amoníaco.

El contenido de agua de las aguas madres es reducido usualmente desde aproximadamente 6% en peso a 20% en peso hasta 0,01% en peso a 5% en peso, de manera preferida hasta 0,5% en peso a 2% en peso, y en esta forma es retirado como producto de colas (7).

En el caso de la utilización de un disolvente que forma azeótropos con agua, el azeótropo (6) bifásico que se ha destilado a través de la cabeza, es separado después de la condensación en un dispositivo separador de fases (PT2). La fase predominantemente orgánica se puede a la vez devolver directamente como disolvente a la amoximación y/o utilizar como una solución de lavado para el lavado posterior de los cristales que se han aislado después de la cristalización. La fase predominantemente acuosa, que puede contener todavía pequeñas cantidades de un disolvente orgánico, es deshidratada en caso necesario en otra etapa de destilación adicional o entonces desechada.

El producto de colas (7) de la destilación, que junto al disolvente contiene todavía restos de la oxima, de la cetona, del agua y de las sales de amonio así como vestigios de otros productos secundarios y otras impurezas, es reunido en un mezclador (C) con cetona de nueva aportación y la mezcla (10) es transportada de retorno a la amoximación. El peróxido de hidrógeno acuoso es alimentado, en la mayor parte de los casos, por uno o varios sitios, directamente dentro del reactor y/o inmediatamente delante de él.

En el caso de un proceso continuo con sustancias de partida empleadas técnicamente puras, en el transcurso del tiempo se pueden enriquecer las impurezas así como ciertos productos secundarios procedentes de la amoximación propiamente dicha. Parece, por lo tanto, que es ventajoso separar una corriente parcial de la fracción de colas de la destilación (purga (11)) de una manera continua o discontinua, y purificarla por destilación o extracción con respecto de las impurezas y de los productos secundarios, y tan solo entonces devolverla a la etapa de amoximación.

La estructura de los cuerpos moldeados que se utilizan como catalizador para un reactor de lecho sólido, es preferiblemente cilíndrica o esférica. Unos cuerpos moldeados, especialmente preferidos para catalizadores de lecho sólido, tienen una forma esférica y presentan unos diámetros de partículas situados en el intervalo de 0,5 a 2,0 mm, en particular de 0,8 a 1,6 mm. Los preferidos cuerpos moldeados con forma cilíndrica tienen una dimensión máxima de 2,5 mm y una relación del diámetro a la longitud situada en el intervalo de 0,5 a 2.

En el caso de los catalizadores que contienen titanio, se trata en particular de una silicalita de titanio en una forma de polvo, de granulado, de material extrudido o monolítica. El catalizador contiene preferiblemente una silicalita de titanio de la fórmula general: $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$, siendo x un número situado en el intervalo de 0,001 a 0,12, en particular desde mayor que 0,01 hasta 0,1.

Los catalizadores de lecho sólido pueden contener una o varias silicalitas de titanio y, en caso necesario, uno o varios cocatalizadores sólidos de carácter ácido. Los cocatalizadores especialmente apropiados son óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, dióxido de silicio, y zeolitas ácidas, tales como la ZSM5. La o las silicalita(s) de titanio así como el o los cocatalizador(es) pueden presentarse unas/os junto a otras/os, o pueden pasar a utilizarse en unos reactores conectados unos tras de otros.

De acuerdo con una forma preferida de realización, los catalizadores contienen a la vez una o varias silicalita(s) de titanio y uno o varios cocatalizador(es) de carácter ácido, siendo la relación ponderal de la silicalita de titanio al cocatalizador de 99:1 hasta 1 por 99 y en particular de 9:1 hasta 1:1.

La producción de los cuerpos moldeados del catalizador se efectúa de una manera en sí conocida, por ejemplo mediante extrusión de la mezcla de polvos en presencia de agua y, en caso necesario, de un agente aglutinante orgánico y/o inorgánico, con una desecación y una calcinación subsiguientes. Por ejemplo, se remite al documento de solicitud de patente europea EP 1 138 387 A1.

De acuerdo con una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento, la amoximación tiene lugar en presencia de una sal de amonio, que es por lo menos parcialmente soluble en la mezcla de reacción, pudiendo la sal de amonio haberse añadido o formado *in situ* a partir del amoníaco presente y de un ácido añadido. Como ejemplos no limitativos para las sales de amonio se han de mencionar en este contexto: nitrito de amonio, nitrato de amonio, sales de amonio de ácidos carboxílicos, tales como en particular acetato de amonio, nitrito de hidroxilamonio, nitrato de hidroxilamonio, acetato de hidroxilamonio, los fosfatos de mono-, di- y triamonio, los pirofosfatos de mono- y diamonio, las sales de mono y diamonio del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico así como los estannatos de mono- y diamonio. Una ventaja de este invento consiste en que estas sales de amonio se conducen sin problemas junto con las aguas madres en un circuito cerrado y no se tienen que tratar por separado y añadir de nuevo.

Las condiciones de reacción para la realización de la amoximación pueden estar situadas dentro de amplios límites y se pueden deducir del estado de la técnica. El peróxido de hidrógeno se puede utilizar en un defecto o exceso en

ES 2 342 160 T3

relación con el compuesto carbonílico; de manera preferida, la relación molar se encuentra situada en el intervalo de 0,5 a 1,5. El amoníaco se emplea por regla general en un exceso con respecto al peróxido de hidrógeno así como en un exceso con respecto al compuesto carbonílico. Convenientemente, la relación molar del amoníaco al peróxido de hidrógeno está situada en el intervalo de 1,5 a 3. La amoximación se efectúa a una temperatura comprendida en el intervalo de 25 a 150°C, en particular a 50 hasta 125°C, de manera particularmente preferida a 60 hasta 110°C. Usualmente, la reacción se lleva a cabo bajo la presión que se ajusta a la temperatura escogida - en caso necesario, la presión puede ser aumentada mediante la presencia de un gas inerte, tal como nitrógeno. En la mayor parte de los casos, la presión está situada en el intervalo de 1 - 15 bares (de 0,1 a 1,5 MPa).

En el caso de la utilización de un catalizador de lecho sólido, la mezcla de reacción es conducida a través del o los reactor(es) en un modo de funcionamiento de lecho irrigado o en un modo de funcionamiento de burbujas, siendo preferido éste último. De manera preferida, la mezcla de reacción es retirada desde la etapa de amoximación con un grado de conversión del compuesto carbonílico de por lo menos 80%, de manera preferida mayor que 90%, y es aportada al tratamiento.

Mediante el procedimiento conforme al invento, con utilización del n-butanol especialmente preferido como disolvente, se ha hecho posible amoximar de una manera muy sencilla también unas cetonas que tienen igual o más que 6 átomos de C, en particular 8 - 12 átomos de C, en una alta pureza y un alto rendimiento y con una alta selectividad para el peróxido, y descargar el agua desde el proceso de una manera rentable. El procedimiento es apropiado en particular para un funcionamiento continuo y exento de perturbaciones. De una manera especial, el procedimiento es apropiado para la preparación en régimen continuo de la oxima de ciclododecanona.

El invento es explicado adicionalmente con ayuda de los siguientes Ejemplos, que de ningún modo deben ser limitadores.

Ejemplos

Ejemplo 1

Amoximación

Un reactor de circuito cerrado con un lecho sólido integrado y un rebosadero (con un volumen total de 530 ml) fue llenado con 50 g de cuerpos moldeados cilíndricos de catalizador - cuerpos extrudidos con un diámetro de 3 mm y un espesor de 2 mm a base de la silicalita de titanio TS-1 con 20% en peso de óxido de aluminio, y preparada de acuerdo con el documento EP 1 138 387 -, y con 50 g de esferas de vidrio. En el reactor se dispusieron previamente 350 g de una solución en n-butanol de 87,5 g de ciclododecanona (CDON), 3,2 g de acetato de amonio, 7,0 g de agua y 3,5 g de diglima como patrón interno, y se atemperó a 80°C. Mediante adición a presión de nitrógeno se ajustó una presión de 12 bares (1,2 MPa). A través de una bomba de dosificación se alimentaron a continuación 9,5 g/h de amoníaco, después de 15 minutos se añadieron adicionalmente, a través de otra bomba de dosificación, 11,2 g/h de peróxido de hidrógeno (50,0% en peso).

Después de 3 horas, mediante el comienzo de la alimentación de 102,0 g/h de una solución al 25% en peso de ciclododecanona en n-butanol, se cambió a un modo de funcionamiento continuo.

La solución de reacción que había rebosado fue recogida en un dispositivo separador. El grado de conversión de CDON se vigiló durante la reacción mediante una cromatografía de gases, y el contenido de peróxido de hidrógeno se determinó yodométricamente. En el transcurso de 20 horas, el grado de conversión de CDON fue de aproximadamente 87,9% con una selectividad para el peróxido, referida a la CDON convertida, de aproximadamente 74,7%.

Ejemplo 2

Amoximación

El ensayo se llevó a cabo de una manera correspondiente a la del Ejemplo 1.

El reactor de lecho sólido se llenó con 50 g de cuerpos moldeados de catalizador - cuerpos moldeados aglomerados esféricos con un diámetro de 2,5 - 3,0 mm y producidos a base de la silicalita de titanio TS-1 con 20% en peso de óxido de aluminio - y con 50 g de esferas de vidrio, y la reacción se realizó durante 20 horas. El grado de conversión de CDON fue de 87,7%, con una selectividad para el peróxido, referida a la CDON convertida, de 72,8%.

Ejemplo 3

Amoximación

El ensayo se llevó a cabo de una manera correspondiente a la del Ejemplo 1.

El reactor de lecho sólido se llenó con 50 g de cuerpos moldeados de catalizador - cuerpos moldeados aglomerados esféricos con un diámetro de 1,0 - 1,4 mm (producidos a partir de la silicalita de titanio TS-1 con 20% en peso de óxido de aluminio) - y con 50 g de esferas de vidrio. El funcionamiento continuo se mantuvo durante 20 horas.

ES 2 342 160 T3

El grado de conversión de CDON fue de 93,2% con una selectividad para el peróxido, referida a la CDON convertida, de 78,4%.

Ejemplo 4

Amoximación

Se hicieron variar las alimentaciones del Ejemplo 3.

Se alimentaron 7,0 g/h de amoníaco, 8,2 g/h de peróxido de hidrógeno (50,0% en peso) y 73,0 g/h de una solución en n-butanol de 18,2 g de ciclododecanona, 0,33 g de acetato de amonio, 1,45 g de agua y 0,73 g de diglima como patrón interno. En el transcurso de un funcionamiento continuo durante 70 horas, el grado de conversión de CDON fue de 95,3% con una selectividad para el peróxido, referida a la CDON convertida, de 81,2%.

Ejemplo 5

Cristalización

260 g de la mezcla de reacción procedente del Ejemplo 4 se vaciaron desde el dispositivo separador, desprendiéndose al reducir la presión una gran parte del amoníaco gaseoso, que se había condensado a través de una trampa frigorífica y devuelto al proceso. La mezcla de reacción, con un contenido de agua de 10,5% en peso, se enfrió a 0°C, y el precipitado depositado después de 3 horas se separó a través de un filtro de succión. El precipitado se lavó posteriormente con un poco de n-butanol frío y se secó. Se aislaron 44,9 g de la oxima. Al dejar reposar las aguas madres cristalizaron otros 4,5 g de la oxima.

El rendimiento total de la oxima fue de 49,4 g (88,2% del rendimiento teórico) en una pureza > 99,85%.

Después de haber reunido las aguas madres y la solución de lavado, la solución acuosa de n-butanol contenía todavía aproximadamente 2,7 g de ciclododecanona y 1,0 g de acetato de amonio, vestigios de amoníaco y 5,9 g de la oxima, así como aproximadamente 10% en peso de agua.

Ejemplo 6

Separación de agua a partir de las aguas madres

A partir de 280 g de la solución de aguas madres en n-butanol, que se había obtenido en el Ejemplo 5, se separaron por destilación 67 g de un azeótropo bifásico. El contenido de agua fue reducido en este caso desde aproximadamente 10% en peso en las aguas madres hasta aproximadamente 1,4% en peso en la mezcla de fracción de colas. Después de la destilación, la mezcla de fracción de colas, junto a n-butanol, contenía además alrededor de 2,7 g de ciclododecanona, 1,0 g de acetato de amonio y 5,9 g de la oxima. La mezcla de fracción de colas, después de una adición de ciclododecanona, se devolvió a la etapa de amoximación - el grado de conversión y el rendimiento de peróxido se conservaron en lo esencial.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de oximas por amonoximación de compuestos carbonílicos, que comprende

(i) una reacción de un compuesto carbonílico que tiene de 6 a 20 átomos de C, con amoníaco y peróxido de hidrógeno, en presencia de un disolvente orgánico, que es soluble en agua por lo menos parcialmente, y de un catalizador heterogéneo que contiene titanio,

(ii) una separación del catalizador desde la mezcla de reacción,

(iii) una cristalización de la oxima y una separación de la misma desde las aguas madres,

(iv) una descarga del agua desde las aguas madres, y

(v) una devolución del disolvente a la etapa (i),

caracterizado porque

en la etapa (i) se utiliza un disolvente que es estable en las condiciones de amoximación, que tiene un punto de ebullición mayor que 100°C y/o forma con agua un azeótropo bifásico, a partir de las aguas madres se separa por destilación agua o un azeótropo bifásico que contiene agua y se devuelve al colector de colas de destilación en la etapa (i).

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

la fase predominantemente orgánica del azeótropo se devuelve a la etapa (i).

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2,

caracterizado porque

como disolvente se utiliza un alcohol con 2 a 6 átomos de C, en particular un alcohol monovalente con 4 a 6 átomos de C o un alcohol divalente.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,

caracterizado porque

como disolvente se utiliza n-butanol.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4,

caracterizado porque

la oxima se deja cristalizar a una temperatura situada en el intervalo de -40 hasta +60°C, en particular de -10 hasta +30°C.

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

caracterizado porque

se somete a amoximación una cetona lineal o cíclica con 6 a 12 átomos de C, en particular con 8 a 12 átomos de C, en presencia de n-butanol como disolvente.

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

caracterizado porque

la amoximación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que contiene una silicalita de titanio.

ES 2 342 160 T3

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

caracterizado porque

- 5 la amoximación se lleva a cabo adicionalmente en presencia de un cocatalizador sólido de carácter ácido, en particular seleccionado entre la serie formada por Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y zeolitas ácidas y/o de una sal de amonio soluble, en particular de una sal tomada entre la serie formada por nitrato de amonio, nitrato de hidroxilamonio, fosfatos de amonio, pirofosfatos de amonio, sales de amonio de ácidos carboxílicos y estannatos de amonio.

10

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

caracterizado porque

- 15 la amoximación se lleva a cabo de un modo continuo en uno o varios reactores de lecho sólido conectados unos tras de otros en un modo de funcionamiento de lecho irrigado o de burbujas, a 25 hasta 150°C, en particular a 50 hasta 125°C.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

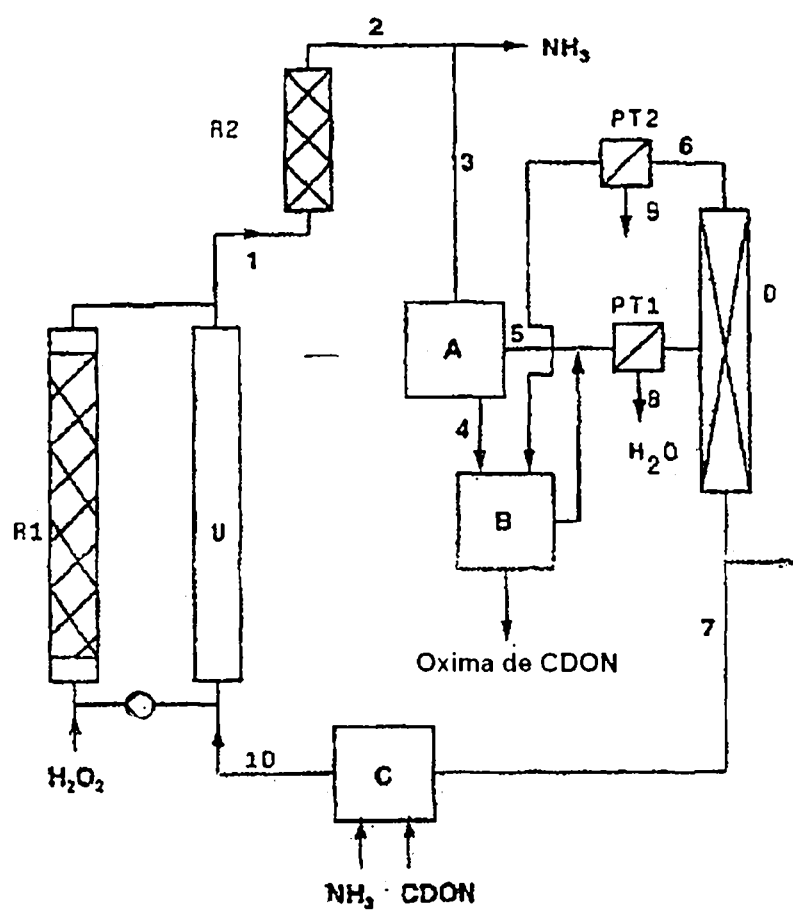


Figura 1

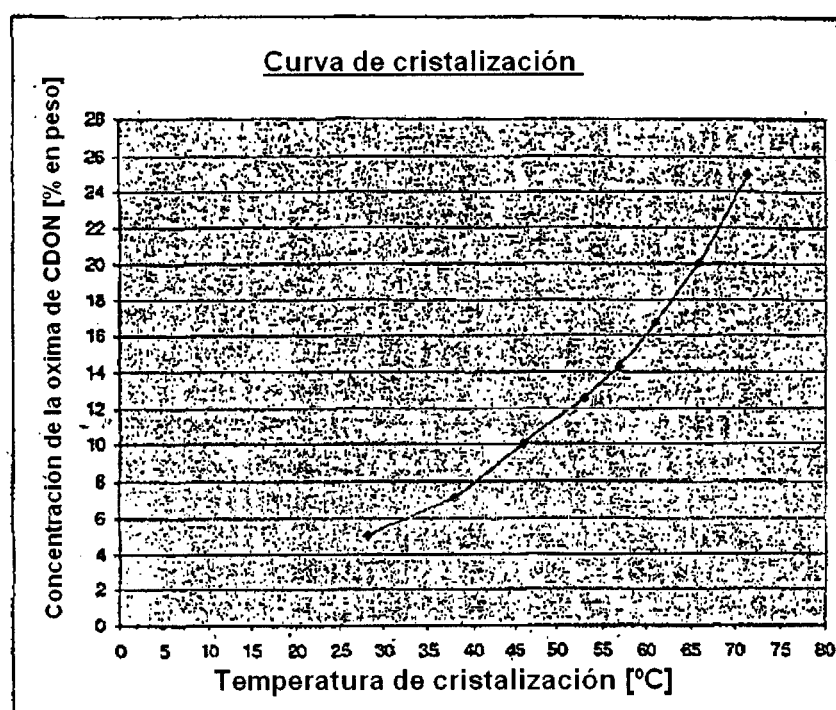


Figura 2