



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 746**

51 Int. Cl.:

C07C 29/50 (2006.01)

C07C 35/08 (2006.01)

C07C 45/33 (2006.01)

C07C 49/403 (2006.01)

C07C 407/00 (2006.01)

C07C 409/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05018285 .6**

96 Fecha de presentación : **23.08.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1632468**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54 Título: **Proceso para producir cicloalcanol y/o cicloalcanona.**

30 Prioridad: **03.09.2004 JP 2004-256677**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.11.2009

73 Titular/es: **Sumitomo Chemical Company, Limited**
27-1, Shinkawa 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JP

72 Inventor/es: **Corma, Avelino y**
López Nieto, José Manuel

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

Proceso para producir cicloalcanol y/o cicloalcanona.

5 La invención se refiere a un método para producir cicloalcanol y/o cicloalcanona mediante oxidación de cicloalcano con oxígeno molecular.

10 Como un método para producir cicloalcanol y/o cicloalcanona oxidando cicloalcano con oxígeno molecular, se conoce en la técnica un método que usa un compuesto heteropoliácido como un catalizador. Por ejemplo, Chemistry Letters, págs 1263-1264, 1998 describe el uso de un silicotungstato sustituido con hierro como un catalizador en el que de 1 a 3 átomos de tungsteno se sustituyen por átomos de hierro. Además, la Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N° 2000-319211 describe el uso de un compuesto heteropoliácido sustituido con un metal de transición como un catalizador en el que al menos dos elementos estructurales se sustituyen por elementos del grupo IV a XI distintos de hierro. Adicionalmente, la Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N° 2003-261484 describe el uso de un compuesto del ácido silicotúngstico sustituido con rutenio como un catalizador en el que un átomo de tungsteno se sustituye por un átomo de rutenio.

15 El documento US-A-4.859.798 describe un proceso de oxidación de alcanos que comprende poner en contacto un alcano en fase líquida a una temperatura de 50-250°C con aire u oxígeno y en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un heteropoliácido o polioxoanión potenciado, siendo dicho potenciador vanadio, niobio, titanio, renio o azida.

20 El documento WO 99/28426 describe una composición de blanqueo que comprende un agente de blanqueo y, como catalizador de blanqueo, un polioxometalato específico de estructura de Keggin, Dawson o Finke.

25 Los métodos convencionales, con los que se puede lograr una alta selectividad, no son satisfactorios en algunos casos desde el punto de vista de la productividad, ya que la actividad del catalizador, que se puede evaluar a partir de la conversión de cicloalcano, no es siempre suficiente.

30 En consecuencia, uno de los objetos de la invención es proporcionar un proceso para producir cicloalcanol y/o cicloalcanona con una selectividad suficiente oxidando cicloalcano con una alta conversión.

35 La presente invención proporciona un proceso para la producción de cicloalcanol y/o cicloalcanona oxidando cicloalcano con oxígeno molecular en presencia de un compuesto heteropoliácido que comprende un átomo de cobalto como un elemento central y un átomo de cobalto como un elemento estructural.

De acuerdo con la presente invención, el cicloalcano se oxida con una alta conversión para producir cicloalcanol y/o cicloalcanona con una alta selectividad.

40 En la presente invención, se usa cicloalcano como un material de partida, que se oxida con oxígeno molecular en presencia de un compuesto heteropoliácido que comprende un átomo de cobalto como un elemento central y un átomo de cobalto como un elemento estructural, en el que el compuesto heteropoliácido tiene un anión heteropoliácido cuya composición se representa en la fórmula $\text{CoX}_{11}\text{CoO}_{39}$ (1), en la que Co representa un átomo de cobalto, X representa un átomo de tungsteno y/o molibdeno y O representa un átomo de oxígeno, para producir el cicloalcanol y/o cicloalcano correspondiente.

45 Los ejemplos del cicloalcano como el material de partida incluyen cicloalcano monocíclico que no tenga sustituyentes sobre su anillo tales como ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclodecano y ciclooctadecano; cicloalcano policíclico tal como decalina y adamantano y cicloalcano que tenga un sustituyente sobre su anillo tal como metil ciclopentano y metil ciclohexano y similares. El número de átomos de carbono incluidos en el cicloalcano es normalmente de aproximadamente 3 a 20. Se pueden usar combinaciones de al menos dos cicloalcanos, si fuera necesario.

50 Se puede usar un gas que contiene oxígeno como una fuente de oxígeno molecular. El gas que contiene oxígeno puede ser, por ejemplo, aire u oxígeno puro, o puede ser aire diluido u oxígeno puro con un gas inerte tal como nitrógeno, argón y helio. También se puede usar como el gas que contiene oxígeno aire enriquecido con oxígeno preparado añadiendo oxígeno puro al aire.

55 En la presente invención, se usa un compuesto heteropoliácido que comprende un átomo de cobalto como un elemento central y un átomo de cobalto como un elemento estructural como un catalizador para oxidar cicloalcano con oxígeno molecular. Usando el catalizador heteropoliácido, el cicloalcano se oxida con una alta conversión, mientras el cicloalcanol y/o la cicloalcanona se producen con una selectividad suficiente. El elemento central en este documento es un elemento en el centro de una estructura condensada del ácido que constituye el cuerpo y se puede denominar un heteroelemento. El elemento estructural en este documento es un elemento que forma, junto con el oxígeno, la estructura condensada del ácido, y el elemento estructural se puede denominar un poli-elemento. Los ejemplos de la estructura típica del heteropoliácido incluyen una estructura de Keggin que tiene una relación atómica del elemento central/elemento estructural de 1/12.

El compuesto heteropoliácido puede estar en forma de un heteropoliácido libre o de una sal de heteropoliácido. Es preferiblemente una sal de heteropoliácido. La sal puede ser una sal ácida preparada neutralizando una parte de los protones del heteropoliácido, o puede ser una sal normal preparada neutralizando todos los protones del heteropoliácido. Los ejemplos de un contra-catión del anión del heteropoliácido en el compuesto heteropoliácido incluyen un

- 5 catión de metal alcalino tal como litio, sodio, potasio y cesio; un catión de un metal alcalinotérreo tal como calcio y magnesio; un catión amonio; un catión tetraalquilamonio con grupos alquilo cuyo número de carbonos es de aproximadamente 1 a 20 respectivamente y un protón. Se puede incluir una combinación de al menos dos contra-cationes, si fuera necesario.
- 10 El compuesto heteropoliácido se puede preparar por un método bien conocido, por ejemplo, por el método descrito en Journal of American Chemical Society, 1990, Vol. 112, pág 6025. Los compuestos que contienen los elementos incluidos en los compuestos heteropoliácidos descritos anteriormente, por ejemplo, oxoácidos, sales de oxoácidos, óxidos, nitratos, carbonatos, hidróxidos y haluros se pueden usar como los materiales de partida para preparar el
- 15 compuesto en una proporción que satisface una relación atómica deseada. Los ejemplos del compuesto que contiene cobalto incluyen acetato de cobalto, cloruro de cobalto y óxido de cobalto; los ejemplos del compuesto que contiene tungsteno incluyen ácido tungstico, tungstato y óxido de tungsteno y los ejemplos del compuesto que contiene molibdeno incluyen ácido molíbdico, molibdato y óxido de molibdeno.

- El compuesto heteropoliácido se puede usar para la reacción de oxidación después de moldearse o soportarse sobre un soporte tal como sílice, alúmina, titania, montmorillonita, zeolita y un compuesto análogo a la hidrotalcita, si fuera necesario. El compuesto heteropoliácido se usa preferiblemente soportado sobre el compuesto análogo a la hidrotalcita.

- El compuesto análogo a la hidrotalcita es un compuesto que tiene una estructura estratificada similar a la de la hidrotalcita $[Mg_3Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$, o un compuesto estratificado que comprende aniones entre estratos cargados positivamente compuestos de metales divalentes y trivalentes. Los ejemplos del compuesto estratificado incluyen típicamente un compuesto en el que el metal divalente es magnesio, el metal trivalente es aluminio y un anión interestrato es un ión carbonato (hidrotalcita), así como un compuesto en el que el metal divalente es zinc, el metal trivalente es aluminio y un anión interestrato es un ión nitrato.

- 30 Cuando el compuesto heteropoliácido se usa soportado sobre el soporte como un catalizador soportado, la cantidad soportada de cobalto total puede ser de 0,01 a 4 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 2 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del catalizador soportado completo, es decir, la suma del compuesto heteropoliácido y el soporte. El compuesto heteropoliácido se puede someter a un pretratamiento tal como tratamiento de reducción y tratamiento de calcinación, si fuera necesario, antes de utilizarlo para las reacciones.

- La reacción de oxidación se puede realizar permitiendo poner en contacto el oxígeno molecular con el cicloalcano en presencia del compuesto heteropoliácido. La cantidad del compuesto heteropoliácido puede ser de 0,001 a 10 partes en peso, preferiblemente de 0,01 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de cicloalcano cuando el compuesto heteropoliácido se usa sin soportarlo sobre el soporte. Cuando el compuesto heteropoliácido se soporta sobre el soporte, la cantidad de uso del mismo puede ser de 0,01 a 50 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de cicloalcano en términos del catalizador soportado completo, es decir, la suma del compuesto heteropoliácido y el soporte.

- 45 La temperatura de la reacción de oxidación puede ser de 0 a 170°C, preferiblemente de 50 a 150°C y la presión de reacción puede ser de 0,1 a 10 MPa, preferiblemente de 0,1 a 2 MPa. Se puede usar un disolvente de reacción, si fuera necesario, y los ejemplos de los mismos incluyen un disolvente de tipo nitrilo tal como acetonitrilo y benzonitrilo y un disolvente de tipo ácido carboxílico tal como ácido acético y ácido propiónico.

- 50 Un tratamiento posterior opcional después de la reacción de oxidación no está particularmente restringido y los ejemplos del tratamiento posterior incluyen un método en el que la mezcla de reacción se filtra para separar el compuesto heteropoliácido, seguido de lavado con agua y destilación. Cuando la mezcla de reacción contiene un hidroperóxido de cicloalquilo que se corresponde con el cicloalcano como un material de partida, el compuesto se puede convertir en el cicloalcohol o cicloalcanona deseados mediante un tratamiento alcalino, un tratamiento de reducción o similares.

El cicloalcohol resultante se puede convertir en cicloalcanona mediante un método conocido y la cicloalcanona se usa como un material de partida para producir oxima o lactama.

60 Ejemplos

- La presente invención se describe con más detalle mediante los siguientes Ejemplos que no se deberían interpretar como una restricción al alcance de la presente invención. Se realizaron análisis de ciclohexano, ciclohexanona, ciclohexanol e hidroperóxido de ciclohexilo en una mezcla de reacción mediante cromatografía de gases. Basándose en los resultados de los análisis se determinaron la conversión de ciclohexano y las selectividades respectivas para ciclohexanona, ciclohexanol e hidroperóxido de ciclohexano.

Ejemplo de Referencia 1

*Preparación del catalizador**(a) Preparación del compuesto heteropoliácido*

Se cargó un matraz de fondo redondo de 500 ml con 19,8 g (0,06 mol) de tungstato sódico dihidrato y 40 g de agua, para preparar una solución acuosa del mismo, mientras se agitaba a temperatura ambiente. Después de ajustar el pH de la solución acuosa a pH 7 añadiendo 4,1 g de ácido acético, la solución resultante se calentó a reflujo. Se añadió gota a gota durante 20 minutos a esta solución calentada a reflujo una solución acuosa de 2,5 g de acetato de cobalto (II) tetrahidrato disuelto en 13 g de agua, seguido del calentamiento a reflujo durante 15 minutos más. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y, después de retirar por filtración los sólidos precipitados, el filtrado se calentó de nuevo a reflujo. Se añadió al filtrado calentado a reflujo una solución acuosa preparada disolviendo 13 g de cloruro potásico en 25 g de agua y la mezcla resultante se calentó continuamente a reflujo durante 15 minutos más. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se cristalizó el producto de reacción manteniendo la mezcla a 5°C durante 24 horas y después se aislaron por filtración 16,6 g de cristales de la mezcla. A partir de los resultados de los análisis elementales, análisis de difracción de rayos X, análisis de espectroscopía IR y análisis de espectroscopía UV-visible se confirmó que los cristales obtenidos eran una sal potásica del heteropoliácido de Keggin $K_7H[Co^{II}W_{11}Co^{II}(H_2O)O_{39}]\cdot 14H_2O$ que contenía cobalto como un elemento central y tungsteno y cobalto como elementos estructurales.

(b) Purificación del compuesto heteropoliácido

Se añadieron a 10 ml de una solución en la que se disolvieron 0,05 g de ácido acético en agua los cristales (3,0 g) de la sal del heteropoliácido obtenidos en la etapa anterior (a). Después de calentar la solución resultante a 100°C se retiraron por filtración los compuestos no disueltos para obtener un filtrado. El filtrado se enfrió a temperatura ambiente. Además, se añadió al filtrado una solución acuosa saturada de cloruro potásico (10 ml), y el producto en el filtrado se cristalizó permitiendo al filtrado mantenerse a 5°C durante 24 horas, seguido de la separación de 1,68 g de los cristales por filtración. A partir de los resultados de los análisis elementales, análisis de difracción de rayos X, análisis de espectroscopía IR y análisis de espectroscopía UV-visible se confirmó que los cristales obtenidos eran una sal potásica del heteropoliácido de Keggin $K_7H[Co^{II}W_{11}Co^{II}(H_2O)O_{39}]\cdot 14H_2O$ que contenía cobalto como un elemento central y tungsteno y cobalto como elementos estructurales. Se confirmó que se mantenía la composición y estructura de la sal del heteropoliácido obtenida en la etapa anterior (a).

(c) Preparación del compuesto análogo a la hidrotalcita

Se añadieron en un matraz de fondo redondo de 500 ml nitrato sódico (18,9 g), hidróxido sódico (10,6 g) y agua (82 g), para preparar una solución acuosa de los mismos, mientras se agitaba a temperatura ambiente. Se añadió gota a gota a un caudal de 60 ml/h a la solución acuosa preparada anteriormente una solución acuosa preparada disolviendo 32,7 g de nitrato de zinc tetrahidrato y 15,6 g de nitrato de aluminio en 63 g de agua. Después de retirar el agua de la mezcla resultante por evaporación a 60°C durante 18 horas, el sólido precipitado se separó por filtración. El sólido filtrado se lavó repetidamente con agua hasta que el agua obtenida tras el lavado mostraba un pH de 7. El sólido se secó a 60°C durante 24 horas para obtener 16,5 g del sólido. A partir de los resultados de los análisis de difracción de rayos X se confirmó que el sólido era un compuesto análogo a la hidrotalcita.

(d) Soporte del compuesto heteropoliácido sobre un compuesto análogo a la hidrotalcita

Se añadieron a 74 g de agua en una atmósfera de nitrógeno los cristales (2,0 g) de la sal del heteropoliácido obtenidos repitiendo varias veces la etapa anterior (b) y se disolvieron calentando a 60°C. Se añadió a la solución en una atmósfera de nitrógeno el compuesto análogo a la hidrotalcita (3,9 g) obtenido en la etapa anterior (c), para obtener una mezcla del mismo, mientras se agitaba a 60°C durante 22 horas. Se separó un sólido de la mezcla por filtración y se secó después del lavado con 27,1 g de agua calentada a 60°C, para obtener 3,8 g de un sólido. A partir de los resultados de los análisis elementales, análisis de difracción de rayos X, análisis de espectroscopía IR y análisis de espectroscopía UV-visible se confirmó que el sólido era la sal del heteropoliácido soportada sobre el compuesto análogo a la hidrotalcita.

Ejemplo 1

Se cargó un autoclave de 134 ml con 34 g (0,40 mol) de ciclohexano y 0,20 g del sólido obtenido en la etapa anterior (d) como un catalizador. Después de aumentar la presión en el autoclave con oxígeno, la presión se ajustó a 0,5 MPa usando una válvula de contra-presión. Después se aumentó la temperatura en el autoclave a 130°C, mientras se hacía circular oxígeno, y se realizó una reacción a 130°C durante 24 horas en una corriente de oxígeno. Los resultados del análisis de la solución de reacción mostraron que la conversión de ciclohexano era del 5,5%, la selectividad para ciclohexanona era del 59,7%, la selectividad para ciclohexanol era del 29,1% y la selectividad para hidroperóxido de ciclohexilo era del 4,1%.

ES 2 327 746 T3

Ejemplo Comparativo 1

Se usó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que la reacción se realizó sin usar ningún catalizador. La conversión de ciclohexano era del 2,5%, la selectividad para ciclohexanona era del 63,1%, la selectividad para
5 ciclohexanol era del 25,7% y la selectividad para hidroperóxido de ciclohexilo era del 7,9%.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para producir cicloalcanol y/o cicloalcanona oxidando cicloalcano con oxígeno molecular en presencia de un compuesto heteropoliácido que comprende un átomo de cobalto como un elemento central y un átomo de cobalto como un elemento estructural, en el que el compuesto heteropoliácido tiene un anión heteropoliácido cuya composición se representa en la fórmula (1) a continuación:



10 en la que Co representa un átomo de cobalto, X representa un átomo de tungsteno y/o molibdeno, y O representa un átomo de oxígeno.

15 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto heteropoliácido está soportado sobre un soporte.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el soporte es un compuesto análogo a la hidrotalcita.

20 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el cicloalcano es ciclohexano.

25

30

35

40

45

50

55

60

65