



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 980**

51 Int. Cl.:  
**C07C 249/04** (2006.01)  
**C07C 249/08** (2006.01)  
**C07C 251/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04820833 .4**  
86 Fecha de presentación : **02.08.2004**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1663955**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Coamoximación de cetonas.**

30 Prioridad: **25.09.2003 DE 103 44 469**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2008**

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

72 Inventor/es: **Herwig, Jürgen;**  
**Roos, Martin;**  
**Oenbrink, Georg;**  
**Günzel, Bernd y**  
**Kuppert, Dirk**

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

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

Coamoximación de cetonas.

5 La presente invención se refiere a un proceso para la coamoximación, es decir para la amoximación simultánea de cetonas, particularmente de cetonas cíclicas como ciclododecanona y ciclohexanona. En este contexto se entiende como amoximación la preparación de oximas a partir de cetonas o aldehídos con peróxido de hidrógeno y amoníaco y con un catalizador, que está constituido esencialmente por sílice, titanio y oxígeno, como por ejemplo titaniosilicalita.

10 La amoximación de compuestos de carbonilo ha sido descrita a menudo en la bibliografía. Así, en el documento EP 0 208 311 se describe un proceso para la preparación de ciclohexanonoxima a partir de ciclohexanona, amoníaco, peróxido de hidrógeno y una titaniosilicalita como catalizador. En este documento se emplea únicamente ciclohexanona como compuesto de carbonilo.

15 En el documento EP 0 496 385 se describe un proceso en varias etapas para la preparación de oximas a partir de compuestos de carbonilo por amoximación en fase líquida. De hecho se emplean aisladamente diferentes compuestos de carbonilo como por ejemplo ciclohexanona, acetofenona o ciclododecanona, pero no se hace indicación de ningún género para el empleo de mezclas de compuestos de carbonilo.

20 En el documento EP 0 564 040 se describe un proceso en dos etapas para la amoximación de compuestos de carbonilo en fase líquida. También en este caso se reivindica, sin embargo, únicamente la amoximación de un compuesto de carbonilo, y no se hace indicación alguna acerca de mezclas eventualmente posibles de compuestos de carbonilo.

25 En el documento DE-OS 2 111 792 se describe exclusivamente un proceso para la preparación de una mezcla ciclohexanonoxima/ciclododecanonoxima. En este caso la formación de oxima no se realiza por amoximación, sino por la formación clásica de oxima mediante transformación de las cetonas con hidroxilamina en forma del sulfato de hidroxilamina. El proceso de oximación se realiza en dos etapas, donde la primera etapa de reacción se lleva a cabo a un pH de 3-4,5 y a 80-90°C y la segunda etapa de reacción a un pH de 5-6 y a 90-110°C. Este procedimiento en  
30 dos etapas se describe como ventajoso para la minimización de la descomposición de la hidroxilamina por los iones hierro, que en otras condiciones podrían conducir a pérdidas elevadas de la materia prima hidroxilamina, relativamente cara. Inconvenientes de este proceso son entre otros el empleo del sulfato de hidroxilamina relativamente caro y el procedimiento costoso en dos etapas así como el mantenimiento exacto de las condiciones de pH con consumo adicional inherente de productos químicos en forma de base a aportar continuamente, p.ej. de amoníaco para la neutralización (ejemplo). Asimismo es un inconveniente la producción forzosa de sal sulfato ligada al empleo de sulfato de hidroxilamina, que debe evacuarse con costes elevados.  
35

Los procesos de amoximación conocidos que parten de las materias básicas sencillas amoníaco y peróxido de hidrógeno se refieren exclusivamente al empleo de compuestos de carbonilo individuales que se preparan según un  
40 proceso optimizado individualmente para cada componente.

En la bibliografía no se describe, sin embargo, en parte alguna la preparación de una mezcla de cetoximas diferentes como ciclododecanonoxima y ciclohexanonoxima según un proceso moderno de amoximación directamente a partir de las materias básicas simples amoníaco y peróxido de hidrógeno.

45 Un proceso de este tipo tendría sin embargo la ventaja de que se podría utilizar para el producto cuantitativamente menos importante en este caso por ejemplo ciclododecanonoxima el efecto de escala del producto más importante cuantitativamente, ciclohexanonoxima, por tanto sin mayores inversiones adicionales; p.ej. en una instalación de caprolactama existente podría producirse simultáneamente ciclododecanonoxima además de ciclohexanonoxima.

50 Persistía por tanto el objetivo de encontrar un proceso que permita la amoximación de mezclas de cetonas, particularmente de las cetonas técnicamente importantes ciclohexanona y ciclododecanona (CDON) según un proceso de amoximación moderno inmediatamente a partir de las materias básicas sencillas amoníaco y peróxido de hidrógeno, y de un catalizador apropiado y evite los inconvenientes de los procesos conocidos hasta ahora.

55 Estos objetivos, así como otros no mencionados explícitamente, que sin embargo pueden deducirse o inferirse de las ideas expuestas en esta memoria, se resuelven por un proceso según la reivindicación 1. Realizaciones y modificaciones convenientes del proceso correspondiente a la invención se ponen bajo protección en las reivindicaciones subordinadas referidas a la reivindicación 1.

60 De este modo, utilizando para la coamoximación de al menos dos cetonas un proceso en el cual una mezcla de al menos una cetona cíclica y al menos otra cetona se hace reaccionar en un solo paso en presencia de un disolvente con amoníaco, peróxido de hidrógeno y un catalizador que está constituido esencialmente por silicio, titanio y oxígeno para dar una mezcla correspondiente de cetoximas, se consigue resolver los inconvenientes de la técnica anterior  
65 descritos anteriormente con mayor detalle.

Como catalizador se emplea preferiblemente titaniosilicalita.

Para el proceso correspondiente a la invención puede emplearse una mezcla de al menos dos cetonas, por ejemplo una mezcla de una cetona cíclica y una cetona no cíclica. Así, pueden emplearse por ejemplo mezclas de acetona y ciclododecanona o acetofenona y ciclododecanona, pero también mezclas de otras cetonas, que pueden servir como sustratos para la amoximación.

Sin embargo, se emplea preferiblemente una mezcla de dos o más cetonas cíclicas seleccionadas del grupo de cetonas cíclicas con 5 a 20 átomos C, seleccionadas particularmente del grupo de cetonas cíclicas con 6 a 12 átomos C, como por ejemplo ciclohexanona y ciclooctanona.

De acuerdo con la invención, se emplea de modo extraordinariamente preferible, sin embargo, una mezcla de ciclohexanona y ciclododecanona. En este caso, se emplean preferiblemente mezclas de ciclohexanona y ciclododecanona en una relación de 10:1 a 1:10 partes en volumen, particularmente de 5:1 a 1:5 partes en volumen.

La presente invención se refiere por tanto a un proceso para la producción de mezclas de oximas, preferiblemente oximas cíclicas, en particular mezclas de ciclododecanonoxima y ciclohexanonoxima a partir de las cetonas correspondientes, con peróxido de hidrógeno y amoniaco en presencia de un sistema catalizador, donde el sistema catalizador se compone preferiblemente de al menos dos componentes, estando constituido un componente a base de titanio, silicio y oxígeno, preferiblemente en forma de una titaniosilicalita, y opcionalmente un componente adicional se compone de al menos una sal de amonio como cocatalizador.

Adicionalmente pueden estar contenidos en el sistema al menos un disolvente o al menos un promotor de separación de fases como p.ej. uno o más agentes tensioactivos.

El catalizador que contiene titanio, silicio y oxígeno puede utilizarse en forma sólida tanto cristalino como en polvo o también como cuerpos moldeados. Si el catalizador se emplea en forma de cuerpos moldeados, pueden estar presentes otros componentes, particularmente sólidos neutros o ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como óxido de aluminio u óxido de silicio, que actúan en el cuerpo moldeado como aglomerante. El catalizador puede emplearse de modo habitual para los expertos en un sistema de reacción discontinuo o un sistema continuo, p.ej. un reactor de lecho fijo que es recorrido continuamente, y la coamoximación se realiza respectivamente de modo discontinuo o continuo.

Como cocatalizador homogéneo para el proceso correspondiente a la invención pueden emplearse todas las sales de amonio que son suficientemente solubles en la mezcla de reacción y cuyos aniones no se comportan desfavorablemente en el transcurso de la reacción. Ejemplos no limitantes son sales amónicas de ácidos minerales fuertes, como p.ej. cloruro de amonio, sulfato de amonio, silicato de amonio o nitrato de amonio, así como sales amónicas de ácidos carboxílicos mono- o polibásicos, como p.ej. formiato de amonio, acetato de amonio, propionato de amonio, citrato de amonio o benzoato de amonio. La cantidad de la sal de amonio puede seleccionarse dentro de límites amplios. Preferiblemente, la sal de amonio se emplea en una concentración de 0,001 mol/kg hasta 1 mol/kg en la mezcla de reacción. La sal de amonio se añade preferiblemente o bien de manera directa a la mezcla de reacción o al peróxido de hidrógeno empleado en la reacción.

En una forma de realización adicional de la invención, la sal de amonio empleada como cocatalizador en la mezcla de reacción se produce *in situ* a partir de un ácido de Brønsted y del amoniaco empleado para la reacción. Ejemplos no limitantes de ácidos de Brønsted apropiados son ácidos minerales, como p.ej. ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido silícico y ácido nítrico y ácidos carboxílicos mono- o polibásicos, como p.ej. ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido glutárico, ácido cítrico o ácido benzoico. El ácido de Brønsted se añade en este caso preferiblemente o bien de manera directa a la mezcla de reacción, o al peróxido de hidrógeno empleado para la reacción. El cocatalizador queda en la fase acuosa después de la reacción.

Como disolvente pueden utilizarse disolventes al menos parcialmente miscibles con el agua, tales como alcoholes alifáticos, p.ej. etanol, propanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, terc-butanol, en forma pura o en forma de mezclas. En este caso se forma luego una fase líquida. Pueden emplearse adicionalmente disolventes inmiscibles con el agua, por ejemplo hidrocarburos aromáticos tales como tolueno o hidrocarburos alicíclicos C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, en cuyo caso se forman luego dos fases líquidas. Como disolventes inmiscibles con el agua se prefieren entre ellos ciclooctano, ciclododecano y hexahidrocumeno o mezclas de los mismos. Una ventaja de los disolventes mencionados en último lugar es que los mismos son resistentes al ácido sulfúrico.

Para la aceleración de la reacción pueden emplearse -particularmente en el caso de la utilización de disolventes inmiscibles con el agua- promotores de separación de fases.

Como promotores de separación de fases pueden emplearse todos los agentes tensioactivos y catalizadores de transferencia de fase, con tal que los mismos sean estables, y por tanto no se oxiden *in situ*. Ejemplos de tales promotores de separación de fases son alcano-sulfonatos, como p.ej. Marlon PS 30 de la firma Sasol. Otros posibles promotores de separación de fases son sales de amonio cuaternario del tipo [NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, donde los restos R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> pueden ser, independientemente unos de otros, restos de hidrocarburos alifáticos desde C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, y X<sup>-</sup> representa un anión como p.ej. cloruro, bromuro, yoduro o hidrogenosulfato.

En este contexto pueden emplearse ventajosamente, por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, cloruro de metiltributilamonio o cloruro de metiltricaprilamonio.

## ES 2 295 980 T3

Como promotor de separación de fases se emplean preferiblemente alcanosulfonatos y/o sales de amonio cuaternario en una concentración de 0,01-5% en peso referida a la mezcla de reacción total.

El peróxido de hidrógeno se emplea como solución acuosa en concentraciones habituales en el mercado, preferiblemente en el campo de 10% a 70%, y particularmente al menos 30%. El amoníaco se añade al reactor, o bien como solución acuosa concentrada (al menos al 20%) o preferiblemente como amoníaco puro en forma gaseosa o forma condensada. Se obtienen ventajas en el caso de la dosificación de amoníaco gaseoso o condensado y en el caso de soluciones de peróxido altamente concentradas a partir de la pequeña cantidad de agua incorporada, que debe separarse durante la elaboración de la mezcla de reacción.

La temperatura de reacción de la amoximación está comprendida en el intervalo de 20 a 150°C, preferiblemente en el intervalo de 50 a 120°C y de modo particularmente preferible en el intervalo de 60 a 100°C. La reacción se lleva a cabo o bien a la "presión normal", es decir a la presión de vapor del disolvente respectivo a la temperatura de reacción o con sobrepresión, preferiblemente entre 1 y 10 bar. La sobrepresión puede ajustarse con amoníaco o con un gas inerte. Cuando se cierra el reactor, la presión aumenta por formación de productos de descomposición gaseosos en reacciones secundarias (sobre todo nitrógeno y oxígeno) durante la reacción. Es ventajoso hacer funcionar el reactor en condiciones isobáricas, en cuyo caso los productos de descomposición gaseosos pueden desprenderse en una ligera corriente de gas residual de modo controlado, por ejemplo con un contador de burbujas a escala de laboratorio o un regulador de presión técnico, y el amoníaco consumido puede postdosificarse opcionalmente.

Durante la reacción de amoximación pueden dosificarse respectivamente los compuestos de carbonilo y el peróxido de hidrógeno de manera discontinua o continua. Dado que se producen siempre al mismo tiempo reacciones de descomposición del  $H_2O_2$ , se hace necesario, para una conversión completa de la cetona, un exceso de solución de peróxido, que puede minimizarse por una conducción adecuada de la reacción y de los sistemas catalizadores correspondientes a la invención. En los ensayos se ha comprobado que es ventajoso, o bien cargar inicialmente el compuesto de carbonilo al comienzo de la reacción, o dosificar el mismo en cantidades equimolares paralelamente al peróxido de hidrógeno, y post-dosificar el exceso necesario de peróxido después de finalizada la adición del carbonilo de acuerdo con el consumo.

Las mezclas de cetonoximas diferentes preparadas de este modo pueden separarse a continuación en sus componentes individuales de manera conocida como p.ej. por cristalización, opcionalmente destilación, etc. No obstante es igualmente posible conducir las mezclas a una etapa de reacción subsiguiente y separar luego las mezclas de productos que se forman en tal caso con los métodos de separación mencionados.

### Ejemplo

En un reactor de vidrio de 1,5 l se introdujeron 450 g de una solución con 12,5% en peso de ciclohexanona (574 mmol) y 12,5% en peso de ciclododecanona (309 mmol), 241 g de solución de amoníaco al 25% (3,5 mol), 0,39 g de Marlon PS30 y 7 g de acetato de amonio. La solución se bombeó a través de un lecho sólido externo, que contiene 100 g de un catalizador constituido por 80% de titaniosilicalita(TS1) y 20% de óxido de aluminio, con una velocidad de 300 ml/min.

La mezcla se calentó a 85°C y se bombearon luego durante 8 h 90 g de solución de peróxido de hidrógeno al 50% (1,32 mmol); pasado este tiempo, la transformación de ciclohexanona en ciclohexanonoxima era completa y la conversión de ciclododecanona a ciclododecanonoxima era 96,5%.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la coamoximación de al menos dos cetonas,

**caracterizado** porque,

se hace reaccionar en un solo paso una mezcla de al menos una cetona cíclica y al menos otra cetona con amoníaco, peróxido de hidrógeno, un catalizador que está constituido esencialmente por silicio, titanio y oxígeno para dar una mezcla correspondiente de cetoximas.

2. Proceso según la reivindicación 1,

**caracterizado** porque,

se hace reaccionar una mezcla de al menos una cetona cíclica y al menos otra cetona con amoníaco, peróxido de hidrógeno, un catalizador que está constituido esencialmente por silicio, titanio y oxígeno, en presencia de un disolvente en un solo paso para dar una mezcla respectiva de cetoximas.

3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2,

**caracterizado** porque,

se utiliza adicionalmente al menos una sal de amonio como cocatalizador.

4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

**caracterizado** porque,

se emplea una mezcla de dos o más cetonas cíclicas seleccionadas del grupo de las cetonas cíclicas con 5 a 20 átomos C.

5. Proceso según la reivindicación 4,

**caracterizado** porque,

se emplea una mezcla de dos o más cetonas cíclicas seleccionadas del grupo de cetonas cíclicas con 6 a 12 átomos C.

6. Proceso según la reivindicación 5,

**caracterizado** porque

como mezcla de cetonas cíclicas se emplea una mezcla de ciclohexanona y ciclododecanona.

7. Proceso según al menos una de las reivindicaciones que anteceden,

**caracterizado** porque,

se emplea amoníaco en concentraciones de al menos 20% en agua o amoníaco puro.

8. Proceso según al menos una de las reivindicaciones anteriores,

**caracterizado** porque,

se emplea peróxido de hidrógeno acuoso en concentración de 10-70%.

9. Proceso según al menos una de las reivindicaciones anteriores,

**caracterizado** porque,

se emplea como catalizador titaniosilicalita.

10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

**caracterizado** porque,

como cocatalizador se emplea una sal de amonio de un ácido mineral y/o de un ácido carboxílico.

## ES 2 295 980 T3

11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9,

**caracterizado** porque,

el cocatalizador se obtiene *in situ* en la mezcla de reacción a partir de un ácido de Brönsted y amoníaco.

12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11,

**caracterizado** porque,

la sal de amonio está contenida en una concentración de 0,001 a 1 mol/kg en la mezcla de reacción.

13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

**caracterizado** porque,

como disolvente se utiliza un disolvente al menos parcialmente miscible con el agua o un disolvente inmiscible con el agua.

14. Proceso según la reivindicación 13,

**caracterizado** porque,

en el caso de la utilización de un disolvente inmiscible con el agua se emplea adicionalmente un promotor de separación de fases.

15. Proceso según la reivindicación 14,

**caracterizado** porque,

como promotor de separación de fases se emplean alcanosulfonatos y/o sales de amonio cuaternario en una concentración de 0,01 a 5% en peso, referido a la mezcla de reacción total.

16. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

**caracterizado** porque,

la temperatura de reacción está comprendida en el intervalo de 20 a 150°C.

17. Proceso según la reivindicación 16,

**caracterizado** porque,

la temperatura de reacción está comprendida en el intervalo de 50 a 120°C, preferiblemente en el intervalo de 60 a 100°C.

18. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

**caracterizado** porque,

la coamoximación se lleva a cabo en un sistema de reacción continuo o discontinuo.

19. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

**caracterizado** porque,

la reacción se lleva a cabo a una presión de 1 a 10 bar.