



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 289 925**

⑫ Número de solicitud: 200601117

⑬ Int. Cl.:
C07C 249/10 (2006.01)
C07C 251/44 (2006.01)
B01J 23/66 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑮ Fecha de presentación: **12.04.2006**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2008**

Fecha de la concesión: **30.07.2008**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **16.08.2008**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.08.2008

⑲ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia
CTT-Edif. I1 y I2, Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑳ Inventor/es: **Corma Canós, Avelino y
Serna Merino, Pedro**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Procedimiento para la preparación de oximas utilizando catalizadores de oro.**

㉓ Resumen:

Procedimiento para la preparación de oximas utilizando catalizadores de oro.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de oximas que comprende una hidrogenación catalítica del correspondiente compuesto nitro α,β -insaturado utilizando un catalizador de oro.

ES 2 289 925 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de oximas utilizando catalizadores de oro.

5 **Campo de la técnica**

La presente invención trata de un nuevo procedimiento para la producción de oximas mediante una hidrogenación selectiva del correspondiente compuesto nitro α,β -insaturado utilizando catalizadores de oro.

10 **Antecedentes**

Las oximas, en concreto, la oxima de ciclohexanona es un producto clave como intermedio en la producción de epsilon-caprolactama, precursor de nylon-6. Actualmente los procesos comerciales para la producción de oxima de ciclohexanona incluyen la reacción de ciclohexanona con sulfato de hidroxilamina y amoníaco. Dicho proceso está lejos de ser ideal, considerando el gran número de pasos que requiere y la generación de sulfatos como subproducto. Diversos procesos han sido planteados con tal de mejorar el proceso de producción de oxima de ciclohexanona. En la mayoría de los casos se plantea el uso directo de hidroxilamina o su generación *in situ* en el medio de reacción, asumiendo un grado de peligrosidad relativamente elevado por el alto índice de explosividad del producto.

En las patentes US-4,745,221; US-5,312,987; US-5,227,525; US-5,683,952; US-5,691,266, US-5,874,596 y CN-1,468,841 se divulgan diferentes usos de materiales titano-silicatos como catalizadores para la producción de oxima de ciclohexanona a partir de peróxido de hidrógeno y amoníaco. Dichos procesos se basan, a su vez, en el proceso de obtención de hidroxilamina a partir de H_2O_2 y NH_3 divulgado por SUMITOMO y ENICHEM en JP-7,070,781 y US-5,320,819, respectivamente.

Algunas variantes de los procesos anteriores para producir oxima de ciclohexanona divulgan distintas formas para la producción de peróxido de hidrógeno *in situ*, previamente a su reacción con amoníaco. La patente CN-1,472,197 se refiere a un proceso de producción de oxima de ciclohexanona por amoximación de ciclohexanona con amoníaco y H_2O_2 producido por el método de la antraquinona. En la patente US-5,599,987 se divulga la producción de oxima de ciclohexanona por un procedimiento similar, pero en el que el peróxido de hidrógeno se obtiene por oxidación de isopropanol con O_2 .

En todos los ejemplos mostrados anteriormente existen varios problemas comunes que limitan o dificultan su aplicación industrial. En primer lugar, el proceso de obtención de ciclohexanona, por deshidrogenación de ciclohexanol u oxidación directa de ciclohexano, presenta todavía numerosos inconvenientes, considerando los rendimientos de reacción y las enormes dificultades asociadas a posteriores procesos de separación. Por otra parte, la manipulación de hidroxilamina o la generación de peróxido de hidrógeno como paso previo a una amoxidación, presenta numerosas dificultades prácticas debido a la alta explosividad de las mezclas reactivas y a la gran complejidad de las operaciones implicadas.

En la patente JP-2001-213,854 se propone una ruta alternativa para la producción de oxima de ciclohexanona en la que se utiliza benceno como producto de partida para formar ciclohexeno por deshidrogenación parcial con un catalizador. A continuación 1-nitro-1-ciclohexeno es obtenido mediante una reacción de nitración y como última etapa se utiliza un catalizador B para producir la oxima de ciclohexanona a través de la hidrogenación parcial del compuesto nitro α,β -insaturado. A pesar de que el proceso resulta potencialmente interesante, la falta de selectividad de los catalizadores propuestos hasta la fecha, basados principalmente en la química del paladio y platino, para la transformación de 1-nitro-1-ciclohexeno a oxima de ciclohexanona disminuye en gran medida la viabilidad del proceso.

La utilización de catalizadores oro soportado para la hidrogenación selectiva de 1-nitro-1-ciclohexeno a ciclohexanona oxima no ha sido contemplada hasta el momento en ninguno de los ejemplos anteriores. En la presente invención se ha encontrado sorprendentemente que el oro, por sí mismo, es un catalizador activo y selectivo para llevar a cabo este proceso, empleando H_2 u otra molécula donante de hidrógeno como agente reductor.

55 **Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de oximas caracterizado porque comprende una hidrogenación catalítica del correspondiente compuesto nitro α,β -insaturado utilizando un catalizador de oro.

En una realización preferente, la oxima es la oxima de ciclohexanona y el compuesto nitro es el 1-nitro-1-ciclohexeno. Según esta realización preferente, se trata de un procedimiento para la preparación de la oxima de ciclohexanona caracterizado porque comprende una hidrogenación catalítica de 1-nitro-1-ciclohexeno utilizando catalizadores de oro.

Los catalizadores de oro de la presente invención catalizan la hidrogenación selectiva de grupos nitro α,β -insaturados a la correspondiente oxima, evitando la hidrogenación directa del doble enlace para formar el compuesto nitro saturado.

En dicho procedimiento, el oro puede estar soportado en un soporte inorgánico. El oro, o el oro modificado, tal como se explica más adelante en esta memoria, se puede soportar con el fin de aumentar su dispersión y disminuir el

ES 2 289 925 B2

tamaño de partícula sobre soportes de naturaleza inorgánica o carbonácea, tal y como es conocido en el campo de los catalizadores metálicos.

5 El porcentaje en peso de oro respecto al soporte sólido en el que está soportado está preferentemente comprendido entre un 0.1 y un 15% de oro y más preferentemente entre un 0.5 y un 5% de oro.

Según lo expuesto anteriormente, el oro se puede aplicar en forma metálica o iónica en el soporte.

10 Según una realización particular, dicho soporte está seleccionado entre carbón activo, óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cerio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, gel de sílice, ácido silícico, óxido de lantano, alúmina, óxido de zinc, carbonato cálcico, fosfato cálcico, sulfato cálcico, sulfato de bario, óxido de plomo, sulfato de plomo, carbonato de plomo y combinaciones de los mismos.

15 De manera preferente, dicho soporte está seleccionado entre óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cerio, sílice y combinaciones de los mismos.

En el procedimiento de la presente invención, la relación molar entre el oro y el compuesto nitro (relación oro/nitro) se encuentra preferentemente entre 0.01 y 10% más preferentemente entre 0.05 y 3%.

20 Según una realización particular, el oro puede estar dopado con un segundo metal. Según esta realización particular, se introduce un metal distinto de oro como modificador o dopante, en el catalizador del procedimiento. Este metal modificador puede mejorar las propiedades catalíticas del material. Además, este oro dopado o modificado también puede estar soportado, tal y como se ha explicado anteriormente.

25 De manera preferente, el metal modificador está seleccionado entre paladio, platino, rodio, níquel, cobre, rutenio, plomo, mercurio, bismuto, germanio, cadmio, arsénico, antimonio, plata, hierro, manganeso, cobalto, rutenio y combinaciones de los mismos. Además, la relación en peso de oro a dicho metal modificador es preferentemente de 1:0.001 y más preferentemente de 1:0.5.

30 El procedimiento de la presente invención comprende, además, una fuente de hidrógeno que puede ser cualquier molécula donante de hidrógeno.

35 Según una realización preferente, la fuente de hidrógeno está seleccionada entre formiato amónico, ácido fórmico, decaborano, ciclohexeno, ciclohexadieno, ácido fosfórico y combinaciones de los mismos. Según esta realización, el procedimiento se lleva a cabo preferentemente a presión atmosférica y a una temperatura entre 25°C y 120°C.

40 Según otra realización preferente, la fuente de hidrógeno es hidrógeno molecular. Este procedimiento se lleva a cabo preferentemente a una presión entre 1 y 100 bares y a una temperatura entre 20°C y 250°C, y de manera más preferente a una presión entre 5 y 50 bares y a una temperatura entre 100°C y 150°C.

45 En este procedimiento, la reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo con o sin disolvente. Una ventaja particularmente interesante del uso de oro, de acuerdo con la presente invención, consiste en que la elección del disolvente de reacción no es crítica. Es posible utilizar disolventes que normalmente no son inertes en presencia de catalizadores de paladio y platino.

50 En caso de que el procedimiento se realice con disolvente, éste está preferentemente seleccionado entre agua, alcoholes preferentemente seleccionados entre metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, butanoles isoméricos, ciclohexanol y combinaciones de los mismos; éteres preferentemente seleccionados entre dietil éter, metil tert-butil éter, tetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano y combinaciones de los mismos; ésteres preferentemente seleccionados entre etil acetato, butil acetato y combinaciones de los mismos; cetonas preferentemente seleccionadas entre butirolactona, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona y combinaciones de las mismas; ácidos carboxílicos preferentemente seleccionados entre ácido acético, ácido propiónico y combinaciones de los mismos; disolventes dipolares apróticos preferentemente seleccionados entre dimetilformamida, N-metilpirrolidina, dimetilacetamida, sulfolano, dimetil sulfóxido, acetonitrilo y combinaciones de los mismos; disolventes apolares preferentemente seleccionados entre tolueno, xileno y combinaciones de los mismos; hidrocarburos aromáticos dorados, cloruro de metileno, alcanos C3-C7, ciclohexano y combinaciones de los mismos. Dicho disolvente sirve como medio de disolución o para facilitar los procesos de separación.

60 De manera preferente, dicho disolvente está seleccionado entre tolueno, xileno, tetrahidrofurano, dioxano, metil etil cetona, metanol, etanol y combinaciones de los mismos.

65 El procedimiento de la presente invención puede además realizarse en presencia de uno o más co-disolventes. Dicho co-disolvente está preferentemente seleccionado entre etanol, acetona, acetonitrilo y combinaciones de los mismos.

Según una realización particular, el procedimiento se lleva a cabo en ausencia de disolvente. Según esta realización, los reactivos que se hidrogenan durante el procedimiento se encuentran preferentemente en fase líquida, gaseosa o en coexistencia de ambas.

ES 2 289 925 B2

El procedimiento de la presente invención, se puede llevar a cabo en fase gas-sólido (catalizador) o en un sistema gas-líquido-sólido (catalizador).

Además, dicho procedimiento se puede llevar a cabo en un reactor en modo discontinuo o continuo, y la recuperación del catalizador puede realizarse mediante recirculación o regeneración.

De acuerdo con la presente invención, el uso de oro como catalizador puede ser complementado con cualquier aditivo promotor.

El proceso de la presente invención se describe a continuación utilizando ejemplos, los cuales son únicamente ilustrativos y no deben limitar el ámbito de aplicación de la presente invención.

Ejemplo-1

Preparación del catalizador 1,5% Au/TiO₂

El catalizador de oro soportado sobre óxido de titanio fue preparado por la técnica de deposición-precipitación. La deposición-precipitación del oro fue llevada a cabo adicionando el soporte a una disolución acuosa de H₂AuCl₄ (0,01M), previamente ajustada a un pH 7 con NaOH. Para preparar 1 g de catalizador, 75 mg de H₂AuCl₄ deben ser utilizados. La mezcla se mantuvo agitando a 343 K bajo agitación vigorosa durante 2 horas, controlando el pH a un valor de 7. A continuación la muestra fue filtrada, lavada con agua desionizada hasta que los cloruros fueron eliminados, secada a vacío a 353 K y calcinada a 673 K en aire.

Ejemplo-2

Preparación de ciclohexanona oxima con H₂ utilizando el catalizador 1,5% Au/TiO₂

En un autoclave, 2.6 g de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 1, son añadidos a una disolución de 13 g de 3-nitroestireno en 100 mL de tolueno, y 1.1 g de o-xileno es usado como patrón interno de la reacción. El contenido del autoclave se calienta hasta 120°C y se presuriza con 9 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La evolución de la reacción fue seguida en relación al consumo de gas (presión en el interior del reactor) y mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 6 horas de reacción, 3-aminoestireno fue producido con un rendimiento del 94%.

Ejemplo-3

Preparación de ciclohexanona oxima con formiato amónico utilizando el catalizador 1,5% Au/TiO₂

En un autoclave, 2.6 g de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 1, son añadidos a una disolución de 13 g de 3-nitroestireno en 100 mL de tolueno, y 1.1 g de o-xileno es usado como patrón interno de la reacción. El contenido del autoclave se calienta hasta 120°C y se presuriza con 9 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La evolución de la reacción fue seguida en relación al consumo de gas (presión en el interior del reactor) y mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 6 horas de reacción, 3-aminoestireno fue producido con un rendimiento del 94%.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de oximas **caracterizado** porque comprende una hidrogenación catalítica del correspondiente compuesto nitro α,β -insaturado utilizando un catalizador de oro.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la oxima es la oxima de ciclohexanona y el compuesto nitro es el 1-nitro-1-ciclohexeno.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el oro se encuentra soportado en un soporte inorgánico.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el oro está presente en un porcentaje en peso comprendido entre un 0.1 y un 15% de oro respecto al soporte inorgánico en el que está soportado.
5. Un procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el oro está presente en un porcentaje en peso comprendido entre un 0.5 y un 5% de oro respecto al soporte inorgánico en el que está soportado.
6. Un procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el oro se aplica en forma metálica o iónica en el soporte inorgánico.
7. Un procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el soporte inorgánico está seleccionado entre carbón activo, óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cerio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, gel de sílice, ácido silícico, óxido de lantano, alúmina, óxido de zinc, carbonato cálcico, fosfato cálcico, sulfato cálcico, sulfato de bario, óxido de plomo, sulfato de plomo, carbonato de plomo y combinaciones de los mismos.
8. Un procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el soporte inorgánico está seleccionado entre óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cerio, sílice y combinaciones de los mismos.
9. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la relación molar oro/nitro se encuentra entre 0.01 y 10%.
10. Un procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la relación molar oro/nitro se encuentra entre 0.05 y 3%.
11. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se introduce además del oro un metal distinto de oro como modificador en el catalizador.
12. Un procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque la relación en peso de oro a metal modificador es de 1:0.001.
13. Un procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque la relación en peso de oro a metal modificador es de 1:0.5.
14. Un procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el metal modificador está seleccionado entre paladio, platino, rodio, níquel, cobre, rutenio, plomo, mercurio, bismuto, germanio, cadmio, arsénico, antimonio, plata, hierro, manganeso, cobalto, rutenio y combinaciones de los mismos.
15. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la hidrogenación se realiza con una fuente de hidrógeno que es una molécula donante de hidrógeno.
16. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque la fuente de hidrógeno está seleccionada entre formiato amónico, ácido fórmico, decaborano, ciclohexeno, ciclohexadieno, ácido fosfórico y combinaciones de los mismos.
17. Un procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura entre 25°C y 120°C.
18. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque la fuente de hidrógeno es hidrógeno molecular.
19. Un procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque se lleva a cabo a una presión entre 1 y 100 bares y a una temperatura entre 20°C y 250°C.
20. Un procedimiento según la reivindicación 19, **caracterizado** porque se lleva a cabo a una presión entre 5 y 50 bares y a una temperatura entre 100°C y 150°C.

21. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se lleva a cabo en presencia de un disolvente seleccionado entre agua, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, ácidos carboxílicos, disolventes dipolares apróticos, disolventes apolares, hidrocarburos aromáticos clorados, cloruro de metileno, alcanos C3-C7, ciclohexano y combinaciones de los mismos.
22. Un procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque el disolvente es un alcohol seleccionado entre metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, butanoles isoméricos, ciclohexanol y combinaciones de los mismos.
23. Un procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque el disolvente es un éter seleccionado entre dietil éter, metil tert-butil éter, tetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano y combinaciones de los mismos.
24. Un procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque el disolvente es un éster seleccionado entre etil acetato, butil acetato y combinaciones de los mismos.
25. Un procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque el disolvente es una cetona seleccionada entre, butirolactona, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona y combinaciones de las mismas.
26. Un procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque el disolvente es un ácido carboxílico seleccionado entre ácido acético, ácido propiónico y combinaciones de los mismos.
27. Un procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque el disolvente es un disolvente dipolar aprótico seleccionado entre dimetilformamida, N-metilpirrolidina, dimetilacetamida, sulfolano, dimetil sulfóxido, acetonitrilo y combinaciones de los mismos.
28. Un procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque el disolvente es un disolvente apolar seleccionado entre tolueno, xileno y combinaciones de los mismos.
29. Un procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque el disolvente empleado está seleccionado entre tolueno, xileno, tetrahidrofurano, dioxano, metil etil cetona, metanol, etanol y combinaciones de los mismos.
30. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se lleva a cabo en presencia de un disolvente y de uno o más co-disolventes.
31. Un procedimiento según la reivindicación 30, **caracterizado** porque el co-disolvente está seleccionado entre etanol, acetona, acetonitrilo y combinaciones de los mismos.
32. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo en ausencia de disolvente.
33. Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la reacción de hidrogenación se lleva a cabo en fase gas-sólido.
34. Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la reacción de hidrogenación se lleva a cabo en un sistema gas-líquido-sólido.
35. Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se lleva a cabo en un reactor en modo discontinuo.
36. Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque se lleva a cabo en un reactor en modo continuo.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 289 925

⑫ Nº de solicitud: 200601117

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 12.04.2006

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Base de datos WPI (Thomson), número de acceso 2001-650716(75) & JP 2001213854 A (ASAHI KASEI KOGYO) 07.08.2001. Recuperado de EPOQUENET on line, resumen.	1-36
A	KABALKA et al., Synthetic Communications 1990, vol. 20, nº 16, páginas 2453-2458. "The palladium assisted transfer reduction of a,b-unsaturated nitroalkenes to oximes using ammonium formate", ver experimental, tabla compuesto 1.	1-36
A	SEUNG HWAN LEE et al., Organic and Biomolecular Chemistry 2003, vol. 1, nº 7, páginas 1099-1100. Catalytic transfer hydrogenation of conjugated nitroalkenes using decaborane: synthesis of oximes", resumen; tabla 1 compuesto 14.	1-36
A	EP 346674 A1 (MITSUBISHI KASEI CORP) 20.12.1989, resumen; reivindicaciones.	1-36

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

13.06.2007

Examinador

P. Fernández Fernández

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C 249/10 (2006.01)

C07C 251/44 (2006.01)

B01J 23/66 (2006.01)