

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 062**

51 Int. Cl.:
C07C 45/33 (2006.01)
C07C 29/50 (2006.01)
C07C 409/14 (2006.01)
C07C 51/31 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03007537 .8**
96 Fecha de presentación: **01.04.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1350783**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.10.2003**

54 Título: **Procedimiento para oxidar ciclohexano**

30 Prioridad:
03.04.2002 JP 2002101001

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.04.2012

73 Titular/es:
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED
27-1, SHINKAWA 2-CHOME
CHUO-KU, TOKYO 104-8260, JP

72 Inventor/es:
Tani, Nobuhiro y
Murata, Shuzo

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 379 062 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 oxidar ciclohexano

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para oxidar ciclohexano.

10 Antecedentes de la invención

10 En la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público N° 9-87215 (1997) se ha descrito un procedimiento para oxidar cicloalcanos permitiendo que los cicloalcanos reaccionen con gas que contiene oxígeno en presencia de un compuesto de imida y un compuesto de rutenio, y en el documento WO9940055 se ha descrito un procedimiento de permitir que el ciclohexano reaccione bajo una atmósfera de oxígeno en presencia del catalizador que comprende el compuesto metálico soportado sobre un portador de compuesto inorgánico.

15 El procedimiento tal como se da a conocer en la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público N° 9-87215 (1997) usa un catalizador de imida caro y por lo tanto no es satisfactorio en cuanto al coste. El procedimiento tal como se da a conocer en el documento WO9940055 implica la etapa de preparar el catalizador sólido y por lo tanto no es eficaz.

20 El documento US 3.351.657 da a conocer un procedimiento para la producción de compuestos orgánicos que contienen oxígeno a partir de cicloparafinas en presencia de una sal de cobalto en el que se emplean aldehídos como co-oxidantes.

25 El documento US 4.508.923 da a conocer un procedimiento para oxidar un hidrocarburo para producir una mezcla de reacción que contiene el hidroperóxido orgánico correspondiente del hidrocarburo y descomponer el hidroperóxido para proporcionar una mezcla que contiene productos de reacción de la reacción de descomposición, incluyendo productos de cetona y/o alcohol, en el que la oxidación y/o descomposición se efectúa en presencia de un sistema de catalizador compuesto por rutenio y cromo.

30 El documento EP 0063931 da a conocer la oxidación catalítica de cicloparafinas líquidas en presencia de un compuesto de cobalto específico y un compuesto de cromo específico.

35 Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, puede producirse ciclohexano oxigenado de forma económica y eficaz.

40 La presente invención proporciona un procedimiento para producir un compuesto oxigenado a partir de un compuesto de cicloalcano, que comprende poner en contacto un compuesto de cicloalcano con oxígeno en presencia de un compuesto de cobalto y un compuesto de rutenio en el que el compuesto de cicloalcano es ciclohexano, el compuesto oxigenado es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ciclohexanona, ciclohexanol e hidroperóxido de ciclohexilo, el compuesto de cobalto se selecciona del grupo que consiste en acetato de cobalto, octilato de cobalto, naftenato de cobalto, acetilacetato de cobalto, cloruro de cobalto y bromuro de cobalto, y el compuesto de rutenio se selecciona del grupo que consiste en acetilacetato de rutenio, dodecacarbonil-trirruteno, óxido de rutenio, dióxido de rutenio y cloruro de rutenio.

Descripción detallada de la invención

50 La presente invención se describe en detalle tal como sigue. El compuesto de cicloalcano de acuerdo con la presente invención es ciclohexano.

55 El compuesto de cobalto de acuerdo con la invención se selecciona del grupo que consiste en acetato de cobalto, octilato de cobalto, naftenato de cobalto, acetilacetato de cobalto, cloruro de cobalto y bromuro de cobalto. El compuesto de rutenio de acuerdo con la invención se selecciona del grupo que consiste en acetilacetato de rutenio, dodecacarbonil-trirruteno, óxido de rutenio, dióxido de rutenio y cloruro de rutenio. Pueden usarse dos o más de los compuestos de cobalto o los compuestos de rutenio en combinación, si es necesario.

60 Cada uno del compuesto de cobalto y el compuesto de rutenio se usa habitualmente en una cantidad del 0,1 % en moles o menos, preferiblemente el 0,05 % en moles o menos, más preferiblemente el 0,01 % en moles o menos, por mol del compuesto de cicloalcano. El límite inferior de la cantidad del compuesto de cobalto o el compuesto de rutenio es generalmente el 0,000001 % en moles o más, preferiblemente el 0,00001 % en moles o más por mol del compuesto de cicloalcano.

65 La cantidad total del compuesto de cobalto y el compuesto de rutenio es preferiblemente desde el 0,000001 hasta el 0,1 % en moles, más preferiblemente desde el 0,00001 hasta el 0,01 % en moles por mol del compuesto de

cicloalcanos de sustrato.

La razón molar de Co/Ru es generalmente de 1/99 a 99/1, preferiblemente de 50/50 a 99/1, más preferiblemente de 80/20 a 99/1.

5 La reacción puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente. Los ejemplos del disolvente incluyen nitrilos tales como benzonitrilo y acetonitrilo; ácidos orgánicos tales como ácido fórmico y ácido acético; nitrocompuestos orgánicos tales como nitrometano y nitrobenzenceno; e hidrocarburos clorados tales como clorobenceno y 1,2-dicloroetano, y una mezcla de los mismos. Los ejemplos preferidos de los mismos incluyen, por ejemplo, los nitrilos y los ácidos orgánicos.

10 El disolvente puede usarse por 100 partes en peso del compuesto de cicloalcano en una cantidad de generalmente 1 parte en peso o más, preferiblemente 10 partes en peso o más en cuanto a la velocidad de reacción, y generalmente 80 partes en peso o menos, preferiblemente 50 partes en peso o menos en cuanto a la eficacia del volumen de reactor.

15 Generalmente, el compuesto de cicloalcano se pone en contacto con oxígeno, que es normalmente oxígeno molecular, mediante el burbujeo de gas que contiene oxígeno en la disolución de reacción que contiene el compuesto de cicloalcano, el compuesto de cobalto y el compuesto de rutenio. Por ejemplo, procedimiento de este tipo puede llevarse a cabo usando un tubo que introduce gas o aberturas de soplado en el interior de un reactor.

20 Los ejemplos del gas que contiene oxígeno incluyen oxígeno, aire, o un gas de mezcla en el que se diluye oxígeno o aire con un gas inerte tal como nitrógeno y helio. El gas que contiene oxígeno puede alimentarse a una velocidad de generalmente 0,001 a 1 mol/hora en cuanto a oxígeno, preferiblemente de 0,01 a 0,5 moles/hora en cuanto al oxígeno, por 1 mol del compuesto de cicloalcano.

25 La temperatura de reacción es generalmente de 70 °C o superior, preferiblemente de 90 °C o superior, más preferiblemente de 120 o superior en cuanto a la velocidad de reacción, y generalmente de 170 °C o inferior, preferiblemente de 160 °C o inferior. La presión de reacción es generalmente de desde 0,1 hasta 3 MPa, preferiblemente desde 0,5 hasta 2 MPa. La reacción puede llevarse a cabo en un procedimiento continuo o discontinuo. En cuanto a la capacidad de funcionamiento, se prefiere el procedimiento continuo en el que el compuesto de cicloalcano, el compuesto de cobalto, el compuesto de rutenio, y el gas que contiene oxígeno se alimentan al sistema de reacción mientras que la disolución de reacción y el gas de escape se retiran del sistema de reacción.

30 El compuesto oxigenado de acuerdo con la presente invención que resulta de la oxigenación del compuesto de cicloalcano es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ciclohexanona, ciclohexanol e hidroperóxido de ciclohexilo.

35 Por ejemplo, un grupo metileno del cicloalcano se convierte en un grupo carbonilo, se produce de ese modo el correspondiente compuesto de cetona (cicloalcanona), o el grupo metileno se convierte en un grupo metileno hidroxilado (-CH(OH)-), de ese modo que produce el compuesto de alcohol correspondiente (cicloalcanol), o se convierte en un grupo metileno hidroperoxidado (-CH(OOH)-), de ese modo se produce el compuesto de hidroperóxido correspondiente.

40 El procedimiento de oxidación de la presente invención puede realizarse con la presencia conjunta del compuesto de alcohol o de cetona tal como cicloalcanol o compuesto de cicloalcanona que resulta de la oxidación del compuesto de cicloalcano. En el procedimiento de oxidación del compuesto de cicloalcano junto con el compuesto de cicloalcanol y/o compuesto de cicloalcanona, el compuesto de cicloalcanol y/o de cicloalcanol se toman en cuenta como el sustrato que va a oxidarse.

45 Por ejemplo, el cicloalcanol, que puede estar presente junto con el compuesto de cicloalcano en el presente procedimiento de oxidación, se oxida tal como sigue.

50 El grupo metileno hidroxilado del cicloalcanol se convierte en un grupo carbonilo para producir el compuesto de cetona correspondiente.

55 Tras completarse la reacción, pueden llevarse a cabo la concentración, el lavado, el tratamiento con álcali y el tratamiento con ácido. Si fuera necesario, pueden llevarse a cabo dos o más de los mismos en combinación. Por ejemplo, el tratamiento con álcali se lleva a cabo de modo que los ésteres de alcoholes y ácidos carboxílicos que pueden formarse durante la reacción puedan saponificarse para dar los alcoholes y los ácidos carboxílicos, y los hidroperóxidos pueden convertirse en cetonas y/o alcoholes. La destilación o cristalización se usa generalmente para purificar el/los productos(s) deseados, si fuera necesario.

60 El procedimiento oxidante de la presente invención proporciona normalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuesto de cetona, de alcohol y de hidroperóxido a partir del compuesto de cicloalcano

como material de partida y se aplica preferiblemente para producir los compuestos de cicloalcanona y de cicloalcanol. El cicloalcanol a medida que se produce o se separa puede reciclarse en el presente procedimiento de oxidación junto con el compuesto de cicloalcano. El cicloalcanol se oxida normalmente en el presente procedimiento para producir el compuesto de cetona. Por lo tanto, cuanto más compuesto de cicloalcanol está contenido en el material de partida, más compuesto de cetona se produce como el producto en el presente procedimiento de oxidación.

El ciclohexano se usa como el material de partida para producir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ciclohexanona, ciclohexanol, y ciclohexil-hidroperóxido. El ciclohexanol se convierte normalmente para producir ciclohexanona.

En la oxidación del compuesto de cicloalcano, el compuesto de cobalto y el compuesto de rutenio se usan juntos para proporcionar los productos deseados en un buen rendimiento. La concentración del producto intermedio de reacción hidroperóxido puede mantenerse a un intervalo inferior tal como el 1 % o menos. El procedimiento de la presente invención es por lo tanto ventajoso desde un punto de vista industrial.

Ejemplos

A continuación se describen los ejemplos de la presente invención.

En los siguientes ejemplos, el gas que contiene oxígeno usado fue aire o aire diluido en nitrógeno, que se sopló a través de un tubo de introducción de gas. La descarga de gas se llevó a cabo a través de un tubo de refrigeración y una válvula permanente, y se usó agua a 8 °C como refrigerante en el tubo de refrigeración. Se analizaron ciclohexano, ciclohexanona, ciclohexanol y ciclohexil-hidroperóxido mediante cromatografía de gases, y el ácido adipico se analizó mediante cromatografía iónica. Basándose en los resultados del análisis, se calcularon los rendimientos de reacción.

Ejemplo 1

A un autoclave de vidrio de 1 litro se le añadieron 252,6 g (3 moles) de ciclohexano, 0,00032 g (0,00000043 moles) de octilato de cobalto (II) que contenía el 8 % en peso de cobalto, 0,00010 g (0,00000025 moles) de acetilacetato de rutenio (III), 0,52 g (0,0053 moles) de ciclohexanona, y 0,52 g (0,0052 moles) de ciclohexanol y se mantuvo a una temperatura de 140 °C a una presión de 1,05 MPa en una atmósfera de nitrógeno. Con la temperatura y la presión mantenidas, el gas que contiene oxígeno con una concentración de oxígeno del 10 % en volumen se sopló en el interior del autoclave de vidrio a una velocidad de 500 ml/minuto durante 1 hora. El gas que contiene oxígeno se cambió entonces a aire que soplab a una velocidad de 250 ml/minuto, y la velocidad de flujo se incrementó gradualmente hasta 500 ml/minuto. Cuando el gas que contiene oxígeno se cambió a aire, una disolución que contenía octilato de cobalto (II) a una concentración de 0,11 ppm en peso en cuanto a acetilacetato de rutenio (III) y cobalto a una concentración de 0,11 ppm en peso en cuanto a rutenio en ciclohexano se empezó a alimentar a una velocidad de 8,2 g/minuto, y la alimentación de la disolución de ciclohexano que contenía el 3,1 % en peso de ciclohexanona y el 3,1 % en peso de ciclohexanol se inició a una velocidad de 0,75 g/minuto a la vez. Mientras se mantenía la presión y la temperatura, la disolución de reacción se retiró sustancialmente a la misma velocidad que la velocidad de alimentación, y la reacción se llevó a cabo durante 4 horas en un procedimiento continuo con un tiempo de residencia de 0,5 horas. El gas descargado contenía oxígeno a una concentración promedio del 0,1 % en volumen. La cantidad total del líquido suministrado contenía ciclohexano a una concentración del 99 % en peso, ciclohexanona a una concentración del 0,3 % en peso, ciclohexanol a una concentración del 0,3 % en peso, octilato de cobalto (II) a una concentración de 0,10 ppm en peso en cuanto a cobalto, y acetilacetato de rutenio (III) a una concentración de 0,10 ppm en peso en cuanto a rutenio.

El análisis de la disolución de reacción reveló que contenía ciclohexanona a una concentración del 2,1 % en peso, ciclohexanol a una concentración del 1,9 % en peso, y ciclohexil-hidroperóxido a una concentración del 0,2 % en peso.

La tasa de conversión de ciclohexano fue del 4,0 %, y el rendimiento total de ciclohexanona, ciclohexanol, y ciclohexil-hidroperóxido fue del 3,2 % (selectividad del 80,2 %).

Ejemplo 2

A un autoclave de vidrio de 1 litro se le añadieron 253,0 g (3 moles) de ciclohexano, 0,00032 g (0,00000043 moles) de octilato de cobalto (II) que contenía cobalto al 8 % en peso, 0,00010 g (0,00000025 moles) de acetilacetato de rutenio (III), 0,54 g (0,0055 mol) de ciclohexanona, y 0,56 g (0,0056 mol) de ciclohexanol y se mantuvo a una temperatura de 140 °C a una presión de 1,05 MPa en una atmósfera de nitrógeno. Mientras se mantenía la temperatura y la presión, el gas que contiene oxígeno con una concentración de oxígeno del 10 % en volumen se sopló en el interior del autoclave de vidrio a una velocidad de 400 ml/minuto durante 1 hora. El gas que contiene oxígeno se cambió entonces a aire y se sopló a una velocidad de 250 ml/minuto, y la velocidad de flujo se incrementó gradualmente hasta 275 ml/minuto. Cuando el gas se cambió a aire, se inició la alimentación de

ciclohexano que contenía octilato de cobalto (II) a una concentración de 0,10 ppm en peso en cuanto a acetilacetato de rutenio (III) y cobalto a una concentración de 0,10 ppm en peso en cuanto a rutenio, ciclohexano que contenía el 0,2 % en peso de ciclohexanona y el 0,2 % en peso de ciclohexanol a una velocidad de 4,5 g/minuto. Con la presión y la temperatura mantenidas, la disolución de reacción se retiró a casi la misma velocidad que la velocidad de alimentación, y la reacción se llevó a cabo durante 6 horas en un procedimiento continuo con un tiempo de residencia de 1,0 hora. El gas descargado contenía oxígeno a una concentración promedio de no más del 0,1 % en volumen. El análisis de la disolución de reacción mostró que contenía ciclohexanona a una concentración del 2,3 % en peso, ciclohexanol a una concentración del 1,5 % en peso, e hidroperóxido de ciclohexilo a una concentración del 0,5 % en peso.

La tasa de conversión de ciclohexano fue del 4,1 %, y el rendimiento total de ciclohexanona, ciclohexanol, y ciclohexil-hidroperóxido fue del 3,3 % (selectividad del 81,4 %).

Ejemplos 3 a 7

En el ejemplo 3, el experimento se realizó de una manera similar que en el ejemplo 2 excepto en que se usaron 0,00057 g (0,00000078 mol) de octilato de cobalto (II) con un contenido en cobalto del 8 % en peso, y 0,000020 g (0,000000050 mol) de acetilacetato de rutenio (II), y el contenido en cobalto y el contenido en rutenio fueron 0,18 ppm y 0,02 ppm. En los ejemplos 4 a 7 los experimentos se realizaron de una manera similar que en el ejemplo 2 excepto en que se usaron compuestos de rutenio tal como se enumeran en la tabla 1 en lugar de acetilacetato de rutenio (II).

Tabla 1

Ejemplo	Compuesto de rutenio	A/B/C (% en peso)	Conv. (%)	Rendim. (%)	Select. (%)
3	-	2,2/1,5/0,5	3,9	3,2	82,8
4*	Octilato de rutenio	2,2/1,7/0,4	4,1	3,3	81,2
5	Cloruro de rutenio	2,1/1,9/0,3	4,1	3,3	81,5
6*	Bis(isoheptadionato)-norbornadieno rutenio	2,2/1,6/0,3	3,9	3,2	81,9
7*	Rutenoceno	2,2/1,6/0,4	4,0	3,2	81,4

A/B/C: concentración en % en peso de ciclohexanona, ciclohexanol e hidroperóxido de ciclohexilo respectivamente.
 Conv.: tasa de conversión de ciclohexano.
 Rendim.: rendimiento total de ciclohexanona, ciclohexanol e hidroperóxido de ciclohexilo.
 *No dentro del alcance de la presente invención

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para producir un compuesto oxigenado a partir de un compuesto de cicloalcano, que comprende poner en contacto un compuesto de cicloalcano con oxígeno en presencia de un compuesto de cobalto y un compuesto de rutenio
- 10 en el que el compuesto de cicloalcano es ciclohexano, el compuesto oxigenado es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ciclohexanona, ciclohexanol e hidropéroxido de ciclohexilo, el compuesto de cobalto se selecciona del grupo que consiste en acetato de cobalto, octilato de cobalto, naftenato de cobalto, acetilacetato de cobalto, cloruro de cobalto, y bromuro de cobalto, y el compuesto de rutenio se selecciona del grupo que consiste en acetilacetato de rutenio, dodecacarbonil-trirrutenio, óxido de rutenio, dióxido de rutenio, y cloruro de rutenio.
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la razón molar entre Co y Ru es de 1/99 a 99/1.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la razón molar entre Co y Ru es de 50/50 a 99/1.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la razón molar entre Co y Ru es de 80/20 a 99/1.
- 20 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto de cobalto y el compuesto de rutenio se usan en una cantidad total del 0,000001 al 0,1 % en moles por mol del compuesto de cicloalcano.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto de cobalto y el compuesto de rutenio se usan en una cantidad total del 0,00001 al 0,01 % en moles por mol del compuesto de cicloalcano.
- 25 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la puesta en contacto del compuesto de cicloalcano con oxígeno se realiza a un intervalo de temperatura de 70 a 170 °C.
- 30 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la puesta en contacto del compuesto de cicloalcano con oxígeno se realiza a un intervalo de temperatura de 120 a 160 °C.