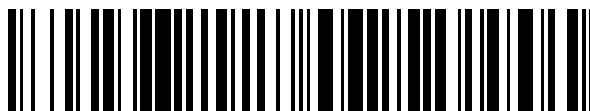


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 804**

51 Int. Cl.:

C07C 249/04 (2006.01)

C07C 251/32 (2006.01)

B01J 29/84 (2006.01)

B01J 29/85 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2008** **E 08775835 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013** **EP 2170812**

54 Título: **Proceso de amoxicación**

30 Prioridad:

03.07.2007 GB 0712903

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.02.2014

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF SOUTHAMPTON (100.0%)
CENTRE FOR ENTERPRISE & INNOVATION (CEI)
BUILDING 27
HIGHFIELD, SOUTHAMPTON SO17 1B, GB**

72 Inventor/es:

**RAJA, ROBERT y
THOMAS, JOHN MEURIG**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 441 804 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

Proceso de amoximación

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso de amoximación que usa un catalizador redox que comprende un aluminofosfato, comúnmente denominado como sistema "AIPO".

10 Los compuestos AIPO se conocen bien y se conoce su uso como tamices moleculares y como catalizadores para varios procesos, por ejemplo, como se describe en los documentos US 4567029, EP 0132708, US 5000931, US 4801364, US 5107052, US 4853197, EP 0293920, US 6293999 y US 6296688. Son sólidos nanoporosos con canales que permean por todo el material, proporcionando un área superficial muy sustancial al material, que se puede usar para catálisis. La estructura básica comprende átomos de aluminio y oxígeno, en los cuales parte de los
15 átomos de aluminio se han sustituido por uno o más de otros átomos, para proporcionar la actividad catalítica requerida.

J.M. Thomas & R. Raja, [Design of a "green" one-step catalytic production of ϵ -caprolactam (precursor of nylon-6), Proceedings Natl. Acad. Sci. EE.UU., 102, 13732-13736 (2005)]; R. Raja, G. Sankar & J. M. Thomas, [Bifuncional molecular sieve catalysts for the benign amoximación of cyclohexanone: One-step, solvent-free production of oxime and ϵ -caprolactam with a mixture of air and ammonia, J. Am. Chem. Soc. 123, 8153-8154 (2001)]; y Nature (Octubre 2005; Vol. 437; página 1243) describe un proceso para preparar determinados precursores de nailon, especialmente ϵ -caprolactama, usando dichos catalizadores de AIPO, específicamente catalizadores de AIPO que tienen al menos dos sitios activos, siendo uno de ellos un sitio redox, generalmente basado en átomos de Co(III), Mn(III) o Fe(III), y
25 siendo el otro un sitio de ácido Bronsted, generalmente basado en átomos de Zn(II), Mg(II) o Co(II). Los dos tipos de sitios están bien separados en la estructura tridimensional AIPO y operan por separado sobre la materia prima. Como resultado de ello, es posible convertir la materia prima de ciclohexanona en ϵ -caprolactama con una eficacia mayor de un 70 %, hasta aproximadamente un 80 %, en una etapa individual, en lugar de usar el procedimiento de multi-etapas usando actualmente - véase Nature (op cit).
30

No obstante, con fines comerciales, una conversión de un 70 % resulta inapropiada, y por ello, aunque la reacción propuesta en la bibliografía anterior es muy elegante y de considerable interés científico, actualmente es de poco valor comercial.

35 Además, existe un deseo de producir compuestos que puedan actuar como intermedios para otros productos útiles. Estos intermedios incluyen oximas, especialmente ciclohexanona-oximas.

Sorprendentemente, los inventores han descubierto que una modificación del catalizador usado en la reacción descrita anteriormente es capaz de llevar a cabo la amoximación con un rendimiento mejor de hasta una eficacia de un 100 %. Posteriormente, se puede convertir eficazmente la oxima resultante, usando reacciones bien conocidas, en una ϵ -caprolactama deseada. Sorprendentemente, la reacción de dos etapas es sustancialmente más eficaz que la reacción de una etapa descrita en los documentos anteriores.

45 La presente invención proporciona un proceso de amoximación redox en el que se hace reaccionar una cetona o un aldehído con amoníaco y oxígeno en presencia de un catalizador; donde el catalizador es un catalizador redox basado en aluminofosfato que tiene al menos dos sitios catalíticos redox que comprenden átomos diferentes de metal de transición. El catalizador, por ejemplo, puede estar representado por medio de la siguiente fórmula general cualitativa (I) o (II):



o
(II):



en las que: M^1 y M^2 son diferentes uno de otro y cada uno representa un átomo metálico que tiene capacidad catalítica redox, y algunos de los átomos de fósforo [P(V)] se pueden sustituir por otros átomos equivalentes. Debería apreciarse que estas fórmulas son puramente una indicación de la naturaleza de los átomos presentes y no representan sus proporciones relativas.
60

Ejemplos de metales que pueden venir representados por medio de M^1 y M^2 incluyen Co (III), Mn (III), Fe (III), Ti (IV), Cr (VI), Cu (III), V (V) y Ru (III).

65 Algunas combinaciones preferidas de catalizadores incluyen (pero sin limitarse a):

- (a) $M^1M^2\text{AIPO-5}$, en la que $M^1 \equiv \text{Mn (III)}$ y $M^2 \equiv \text{Co (III)}$ o Fe (III) o Ru (III)
 (b) $M^1M^2\text{SAPO-5}$, en la que $M^1 \equiv \text{Co (III)}$, $M^2 \equiv \text{Mn (III)}$ y opcionalmente P^V puede estar sustituido con Ti (IV) , Cr (VI) o V (V) ;
 (c) $M^1M^2\text{AIPO-36}$, en la que $M^1 \equiv \text{Co (III)}$ y $M^2 \equiv \text{Mn (III)}$ o Fe (III) o Ru (III) ;
 5 (d) $M^1M^2\text{SAPO-36}$, en la que $M^1 \equiv \text{Mn (III)}$, $M^2 \equiv \text{Fe (III)}$ adicionalmente P^V puede estar sustituido con Ti (IV) , Cr (VI) o V (V) ;
 (e) $M^1M^2\text{AIPO-31}$, en la que $M^1 \equiv \text{Fe (III)}$ y $M^2 \equiv \text{Co (III)}$ o Mn (III) o Ru (III) ;
 (f) $M^1M^2\text{SAPO-31}$, en la que $M^1 \equiv \text{Co (III)}$, $M^2 \equiv \text{Fe (III)}$ adicionalmente P^V puede estar sustituido con Ti (IV) , Cr (VI) o V (V) ;
 10 (g) $M^1M^2\text{AIPO-18}$, en la que $M^1 \equiv \text{Co (III)}$ y $M^2 \equiv \text{Mn (III)}$ y adicionalmente P^V puede estar sustituido con Ti (IV) , Cr (VI) o V (V) ;
 (h) $M^1M^2\text{SAPO-18}$, en la que $M^1 \equiv \text{Mn (III)}$, $M^2 \equiv \text{Co (III)}$ o Fe (III) o Ru (III) ;
 (i) $M^1M^2\text{SAPO-37}$, en la que $M^1 \equiv \text{Mn (III)}$, $M^2 \equiv \text{Co (III)}$ adicionalmente P^V puede estar sustituido con Ti (IV) , Cr (VI) o V (V) ;
 15 (j) $M^1M^2\text{AIPO-37}$, en la que $M^1 \equiv \text{Fe (III)}$ y $M^2 \equiv \text{Co (III)}$ o Fe (III) o Ru (III) .

Los catalizadores de este tipo se conocen y los procesos para su preparación también se conocen. Los catalizadores que contienen un sitio de catalizador redox se describen, por ejemplo, en el documento US-A 4.567.029, "Catalytically active centres in porous oxides: design and performance of highly selective new catalysts",
 20 J. M. Thomas and R. Raja, Chem. Comm., 2001, 675-687 y "Design of a green one-step catalytic production of ϵ -caprolactam (precursor of nylon-6)", J.M. Thomas and R. Raja, PNAS, Vol 102/39, 13732-13736. Se pueden preparar los catalizadores con dos sitios redox de manera similar. Los catalizadores con dos o más sitios redox se describen en los documentos US-A 4.9564165, US-A 4.917.876, US-A 4.801.364; y US-A 4.567.029.

25 En resumen el procedimiento es como se muestra a continuación: en primer lugar se mezclan la fuente de fósforo (típicamente, un 85 % de H_3PO_4) y la cantidad requisito de H_2O desionizada destilada, por ejemplo se agitan intensamente (400 rpm), por ejemplo usando un agitador mecánico en un autoclave revestido de Teflon. Sobre esto, se añade la fuente de aluminio (normalmente, Al(OH)_3), preferentemente de forma lenta. Se disuelven las dos fuentes de metal redox (M^1 y M^2) en agua y posteriormente se añaden, preferentemente de forma lenta, a la mezcla
 30 de $\text{Al-H}_3\text{PO}_4$ preparada (preferentemente bajo agitación). A continuación, se introduce una matriz apropiada (dependiendo del tipo-estructura deseado) (agente director de estructura), gota a gota, bajo agitación intensa (por ejemplo, a 1700 rpm) y se somete el gel a envejecimiento, por ejemplo, durante aproximadamente 1-2 horas a 298 K. Posteriormente, se calienta el gel con el fin de sintetizar el tipo-estructura deseado, por ejemplo, se puede sellar en el autoclave de acero inoxidable revestido con Teflon y se calienta hasta la temperatura deseada, bajo presión
 35 autógena, durante un período de tiempo requerido. Se aísla el producto sólido, preferentemente por medio de filtración o centrifugación (tras la cristalización), se lava con cantidades copiosas de agua destilada desionizada y se seca a vacío (90-120 °C). Se calcina el producto preparado de este modo por ejemplo a 550 °C, en primer lugar en nitrógeno durante 4 horas y posteriormente en oxígeno seco durante 16 horas, antes de su uso como catalizador.

40 Se puede confirmar la pureza de fase, la integridad estructural y la cristalinidad del catalizador final por medio del uso de una combinación de difracción de rayos-x en forma de polvo (XRD), espectroscopia de absorción de rayos-x (XAS) y tomografía de electrones de alta resolución. Se puede determinar la estequiometría precisa (con un error de aproximadamente $\pm 3 \times 10^{-3}$) por medio de análisis ICP (metal).

45 Por ejemplo, los catalizadores pueden ser, de tipo AIPO-5, 18, 31, 36 o 37, preferentemente de tipo $M^1M^2\text{AIPO-5}$, $M^1M^2\text{AIPO-18}$ o $M^1M^2\text{AIPO-36}$, pero preferentemente son de tipo $M^1M^2\text{AIPO-5}$. Ejemplos específicos preferidos de estos catalizadores para su uso en la amoximación de ciclohexanona son $\text{Co}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{AIPO-5}$, $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{AIPO-5}$ y $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{AIPO-5}$.

50 En el proceso de la presente invención se hace reaccionar una cetona o aldehído con amoníaco y oxígeno. La cetona o aldehído puede ser cualquier cetona o aldehído, por ejemplo, una cetona $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ o un aldehído $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, y puede ser lineal, ramificado o cíclico. Las cetonas preferidas son cetonas cíclicas, por ejemplo, cetonas cíclicas $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, siendo las cetonas C_6 y C_{12} las más preferidas. Los aldehídos preferidos contienen un anillo cíclico o aromático, especialmente un anillo C_6 . Un aldehído preferido es benzaldehído. La cetona o aldehído puede ser sustituido o no
 55 sustituido, por ejemplo por medio de un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o alqueno, -OH o halógeno. El amoníaco puede estar en forma de un gas o disuelto en un disolvente tal como agua. Preferentemente, está en forma de hidróxido de amonio acuoso. Además del agua presente procedente del hidróxido de amonio acuoso, normalmente no se requiere disolvente adicional pero se puede usar si se desea. El oxígeno se proporciona en forma de un gas, por ejemplo, como O_2 o aire.

60 Generalmente, el producto de reacción es una oxima que corresponde al material de partida de cetona o aldehído. De este modo, por ejemplo, la presente invención se puede usar para la amoximación de ciclohexanona hasta ciclohexanona-oxima, que es un precursor de ϵ -caprolactama, siendo la propia ϵ -caprolactama un precursor importante de nailon-6, para el cual existe un mercado grande y creciente, y por eso esta reacción es
 65 particularmente preferida. También se puede usar para la amoximación de benzaldehído para dar benzaldehído-

oxima. En esta reacción, se hace reaccionar ciclohexanona o benzaldehído con amoníaco (generalmente y preferentemente en forma de hidróxido de amonio acuoso) y oxígeno (que se puede proporcionar en forma de oxígeno puro o aire) en presencia del catalizador.

5 La reacción tiene lugar en un amplio intervalo de temperaturas y presiones, y la temperatura exacta y la presión escogidas no son críticas para la presente invención. No obstante, generalmente, los inventores prefieren llevar a cabo la reacción con calentamiento, por ejemplo, a una temperatura dentro del intervalo de 50 a 95 °C, más preferentemente de 70 a 90 °C. Preferentemente, se usa una presión, por ejemplo, de 1 a 500 atmósferas, más preferentemente de 1 a 100 atmósferas y del modo más preferido de 1 a 10 atmósferas.

10 La oxima producida se puede convertir en otros compuestos, por ejemplo una lactama. Un método apropiado se describe en PNAS 102 (39) 13732-13736 usando un re-ordenamiento de Beckmann que emplea ácido sulfúrico fumante seguido de un ácido tal como ácido sulfúrico.

15 El proceso de la presente invención proporciona el producto de oxima con una tasa de conversión inesperadamente elevada y una buena selectividad. El dato de la Tabla 1 de J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 8153-4 muestra una tasa de conversión a 6 horas de hasta un 20 %. El proceso de la presente invención logra una tasa de conversión de al menos un 50 %, preferentemente al menos un 70 %, como se describe en los Ejemplos siguientes.

20 Ejemplos

Preparación experimental general y protocolos analíticos

25 Se llevaron a cabo reacciones catalíticas en un reactor catalítico de acero inoxidable (100 ml, Parr) revestido con Poli Éter Éter Cetona (PEEK). Posteriormente, se introdujeron el sustrato (ciclohexanona), amoníaco (hidróxido de amonio de un 28 % en agua desionizada y doblemente destilada), un patrón interno apropiado (adamantano) y el catalizador (por ejemplo, $\text{Co}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{AlPO-5}$, que se insertó en el interior de la esfera de reacción usando un sistema de suministro de catalizador especialmente diseñado) en el reactor, que posteriormente se selló. Se purgó tres veces el reactor y los puertos de entrada con nitrógeno y se secó antes de la reacción. A continuación, se presurizó el reactor con el oxidante (aire seco u oxígeno puro bajo presión dinámica) y se calentaron los contenidos hasta la temperatura deseada bajo agitación constante.

30 Al final de la reacción, se apagó el calentamiento y se enfriaron los contenidos del reactor (se inactivaron). Se despresurizó el reactor y se llevó a cabo el cálculo de balance de masas en esta etapa para comprobar las pérdidas por manipulación y masa. Cuando se estudiaron los efectos cinéticos y de velocidad, se empleó una válvula de toma de muestras líquidas con mini-robot para retirar pequeñas alícuotas (0,1 μl) de la muestra (fases acuosas y orgánica) durante el trascurso de la reacción. Se analizaron los productos bien en modo directo (usando una unidad controlada robóticamente con un sistema directo controlado por ordenador que estaba unido a un GC y/o LCMS) o en modo indirecto (usando un patrón interno apropiado) por medio de cromatografía de gases (GC, Varian, Modelo 3400 CX) empleando una columna capilar HP-1 (25 m x 0,32 mm) y un detector de ionización a la llama usando un programa de temperatura con rampa variable (de 50 °C a 300 °C). En el método de análisis en modo indirecto, se separaron los productos y se secó la fase orgánica usando sulfato de magnesio antes del análisis GC. En primer lugar, se confirmaron las identidades de los productos usando patrones autenticados y se determinaron sus factores de respuesta individuales usando un patrón interno apropiado (adamantano) por medio del método de calibración. Se normalizaron los rendimientos totales con respecto a los factores de respuesta (GC) obtenidos como se ha comentado anteriormente.

45 Se determinaron las conversiones y las selectividades como se define por medio de las ecuaciones siguientes y se normalizaron los rendimientos con respecto a los factores de respuesta obtenidos como se ha comentado anteriormente:

$$\% \text{ de Conversión} = \frac{[(\text{moles de sustrato inicial} - \text{moles de sustrato residual}) / (\text{moles de sustrato inicial})] \times 100}{100}$$

$$55 \quad \% \text{ de Selectividad} = \frac{[(\text{moles de producto individual}) / (\text{moles de productos totales})] \times 100}{100}$$

Para el método GC de patrón interno, se calculó el factor de respuesta (RF) y el % en moles de los productos individuales usando las siguientes ecuaciones:

$$60 \quad \text{RF} = (\text{moles de producto} / \text{moles de patrón}) \times (\text{Área de patrón} / \text{área de producto})$$

$$\% \text{ de Producto en moles} = \text{RF} \times \text{Moles de patrón} \times (\text{Área de producto} / \text{área de patrón}) \times 100 / \text{moles de muestra}$$

65 Se confirmó de manera adicional la identidad de los productos usando LCMS (Shimadzu LCMS-QP8000), que se empleó de nuevo bien en modo directo o bien en modo indirecto. Se llevaron a cabo, de forma independiente, los

experimentos de filtración en caliente y las mediciones de ICP de las mezclas acuosa y orgánica para comprobar la aparición de lixiviado.

EJEMPLO 1

5

Amoximación de ciclohexanona usando Co^{III}Mn^{III}AIPO-5

Se llevó a cabo este experimento usando el protocolo descrito anteriormente usando 25 g de ciclohexanona, 14,6 g de amoníaco, 0,5 g de adamantano (el patrón interno), 0,75 de Co^{III}Mn^{III}AIPO-5 (0,10), 30 bares de aire seco a 353 K durante 6 horas.

10

Se calculó que la conversión de ciclohexanona para dar lugar a los productos oxidados era de un 77 % y la selectividad para la oxima de ciclohexanona fue de un 88 %.

EJEMPLO 2

Amoximación de ciclohexanona usando Co^{III}Mn^{III}AIPO-5

Se llevó a cabo este experimento usando el protocolo descrito anteriormente usando 25 g de ciclohexanona, 14,6 g de amoníaco, 0,5 g de adamantano (el patrón interno), 0,75 de Co^{III}Mn^{III}AIPO-5 (0,10), 15 bares de oxígeno puro a 353 K durante 6 horas.

20

Se calculó que la conversión de ciclohexanona para dar lugar a los productos oxidados era de un 71 % y la selectividad para la oxima de ciclohexanona fue de un 84 %.

25

EJEMPLO 3

Amoximación de ciclohexanona usando Co^{III}Fe^{III}AIPO-5

Se llevó a cabo este experimento usando el protocolo descrito anteriormente usando 25 g de ciclohexanona, 14,6 g de amoníaco, 0,5 g de adamantano (el patrón interno), 0,5 de Co^{III}Fe^{III}AIPO-5 (0,10), 30 bares de aire seco a 353 K durante 6 horas.

30

Se calculó que la conversión de ciclohexanona para dar lugar a los productos oxidados era de un 56 % y la selectividad para la oxima de ciclohexanona fue de un 8,9 %.

35

EJEMPLO 4

Amoximación de ciclohexanona usando Mn^{III}Fe^{III}AIPO-5

40

Se llevó a cabo este experimento usando el protocolo descrito anteriormente usando 25 g de ciclohexanona, 14,6 g de amoníaco, 0,5 g de adamantano (el patrón interno), 0,5 de Mn^{III}Fe^{III}AIPO-5 (0,10), 30 bares de aire seco a 353 K durante 6 horas.

Se calculó que la conversión de ciclohexanona para dar lugar a los productos oxidados era de un 78 % y la selectividad para la oxima de ciclohexanona fue de un 92 %.

45

EJEMPLO 5

Amoximación de ciclohexanona usando Co^{III}Mn^{III}AIPO-5

50

Se llevó a cabo este experimento usando el protocolo descrito anteriormente usando 15 g de ciclohexanona, 14,6 g de amoníaco, 0,5 g de adamantano (el patrón interno), 0,75 de Co^{III}Mn^{III}AIPO-5 (0,10), 30 bares de aire seco a 373 K durante 6 horas.

55

Se calculó que la conversión de ciclohexanona para dar lugar a los productos oxidados era de un 91 % y la selectividad para la oxima de ciclohexanona fue de un 86 %.

EJEMPLO 6

60

Amoximación de ciclohexanona usando Co^{III}Mn^{III}AIPO-5

Se llevó a cabo este experimento usando el protocolo descrito anteriormente usando 15 g de ciclohexanona, 29,2 g de amoníaco, 0,5 g de adamantano (el patrón interno), 1,0 de Co^{III}Mn^{III}AIPO-5 (0,10), 30 bares de aire seco a 353 K durante 6 horas.

65

Se calculó que la conversión de ciclohexanona para dar lugar a los productos oxidados era de un 95 % y la selectividad para la oxima de ciclohexanona fue de un 84 %.

EJEMPLO 7

5

Amoximación de ciclohexanona usando Co^{III}Mn^{III}AIPO-5

Se llevó a cabo este experimento usando el protocolo descrito anteriormente usando 14,6 g de amoníaco, 0,5 g de adamantano (el patrón interno), 0,75 de Co^{III}Mn^{III}AIPO-5 (0,10), 30 bares de aire seco a 353 K durante 6 horas.

10

Al final de la reacción, se apagó el calentamiento y se enfriaron los contenidos del reactor (se inactivaron). Se despresurizó el reactor y se llevó a cabo un cálculo de balance de masas en esta etapa para comprobar las pérdidas por manipulación y masa. Posteriormente, se añadieron 15 g de ciclohexanona, disueltos en 20 g de tolueno a la mezcla de reacción anterior y se agitaron los contenidos durante otros 60 minutos a 298 K en nitrógeno (5 bar) en el mismo reactor. A continuación, se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente antes de la despresurización. Se llevó a cabo un análisis de balance de masas en la etapa para comprobar las pérdidas por manipulación y masa. Posteriormente, se separaron los componentes orgánicos y se secaron usando sulfato de magnesio. A continuación, se llevó a cabo el análisis como se ha descrito anteriormente en el protocolo anterior.

15

20

Se calculó que la conversión de ciclohexanona en productos oxidados fue de un 86 % y que la selectividad para oxima de ciclohexanona fue de un 100 %.

EJEMPLO 8

25

Amoximación de ciclohexanona usando Co^{III}Mn^{III}AIPO-5

Se llevó a cabo este experimento usando el protocolo descrito anteriormente usando 29,2 g de amoníaco, 0,5 g de adamantano (el patrón interno), 0,75 de Co^{III}Mn^{III}AIPO-5 (0,10), 30 bares de aire seco a 353 K durante 6 horas.

30

Al final de la reacción, se apagó el calentamiento y se enfriaron los contenidos del reactor (se inactivaron). Se despresurizó el reactor y se llevó a cabo un cálculo de balance de masas en esta etapa para comprobar las pérdidas por manipulación y masa. Posteriormente, se añadieron 15 g de ciclohexanona, disueltos en 20 g de tolueno a la mezcla de reacción anterior y se agitaron los contenidos durante otros 60 minutos a 298 K en nitrógeno (5 bar) en el mismo reactor. A continuación, se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente antes de la despresurización. Se llevó a cabo un análisis de balance de masas en la etapa para comprobar las pérdidas por manipulación y masa. Posteriormente, se separaron los componentes orgánicos y se secaron usando sulfato de magnesio. A continuación, se llevó a cabo el análisis como se ha descrito anteriormente en el protocolo anterior.

35

40

Se calculó que la conversión de ciclohexanona en productos oxidados fue de un 88 % y que la selectividad para oxima de ciclohexanona fue de un 100 %.

EJEMPLO 9

45

Amoximación de ciclohexanona usando Co^{III}Fe^{III}AIPO-5

Se llevó a cabo este experimento usando el protocolo descrito anteriormente usando 14,6 g de amoníaco, 0,5 g de adamantano (el patrón interno), 0,75 de Co^{III}Fe^{III}AIPO-5 (0,10), 30 bares de aire seco a 353 K durante 6 horas.

50

Al final de la reacción, se apagó el calentamiento y se enfriaron los contenidos del reactor (se inactivaron). Se despresurizó el reactor y se llevó a cabo un cálculo de balance de masas en esta etapa para comprobar las pérdidas por manipulación y masa. Posteriormente, se añadieron 15 g de ciclohexanona, disueltos en 20 g de tolueno a la mezcla de reacción anterior y se agitaron los contenidos durante otros 60 minutos a 298 K en nitrógeno (5 bar) en el mismo reactor. A continuación, se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente antes de la despresurización. Se llevó a cabo un análisis de balance de masas en la etapa para comprobar las pérdidas por manipulación y masa. Posteriormente, se separaron los componentes orgánicos y se secaron usando sulfato de magnesio. A continuación, se llevó a cabo el análisis como se ha descrito anteriormente en el protocolo anterior.

55

60

Se calculó que la conversión de ciclohexanona en productos oxidados fue de un 81 % y que la selectividad para oxima de ciclohexanona fue de un 100 %.

EJEMPLO 10

65

Amoximación de ciclohexanona usando Co^{III}Fe^{III}AIPO-5

Se llevó a cabo este experimento usando el protocolo descrito anteriormente usando 14,6 g de amoníaco, 0,5 g de adamantano (el patrón interno), 0,75 de Co^{III}Fe^{III}AIPO-5 (0,10), 30 bares de aire seco a 353 K durante 6 horas.

- Al final de la reacción, se apagó el calentamiento y se enfriaron los contenidos del reactor (se inactivaron). Se despresurizó el reactor y se llevó a cabo un cálculo de balance de masas en esta etapa para comprobar las pérdidas por manipulación y masa. Posteriormente, se añadieron 15 g de ciclohexanona, disueltos en 20 g de tolueno a la mezcla de reacción anterior y se agitaron los contenidos durante otros 60 minutos a 298 K en nitrógeno (5 bar) en el mismo reactor. A continuación, se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente antes de la despresurización. Se llevó a cabo un análisis de balance de masas en la etapa para comprobar las pérdidas por manipulación y masa. Posteriormente, se separaron los componentes orgánicos y se secaron usando sulfato de magnesio. A continuación, se llevó a cabo el análisis como se ha descrito anteriormente en el protocolo anterior.
- 10 Se calculó que la conversión de ciclohexanona en productos oxidados fue de un 94 % y que la selectividad para oxima de ciclohexanona fue de un 100 %.

EJEMPLO 11

15 Amoximación de ciclohexanona usando Co^{III}Mn^{III}AIPO-5

Se llevó a cabo este experimento usando el protocolo descrito anteriormente usando 29,2 g de amoníaco, 0,5 g de adamantano (el patrón interno), 0,75 de Co^{III}Mn^{III}AIPO-5 (0,10), 30 bares de aire seco a 373 K durante 8 horas.

- 20 Al final de la reacción, se apagó el calentamiento y se enfriaron los contenidos del reactor (se inactivaron). Se despresurizó el reactor y se llevó a cabo un cálculo de balance de masas en esta etapa para comprobar las pérdidas por manipulación y masa. Posteriormente, se añadieron 15 g de ciclohexanona, disueltos en 20 g de tolueno a la mezcla de reacción anterior y se agitaron los contenidos durante otros 60 minutos a 298 K en nitrógeno (5 bar) en el mismo reactor. A continuación, se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente antes de la despresurización. Se llevó a cabo un análisis de balance de masas en la etapa para comprobar las pérdidas por manipulación y masa. Posteriormente, se separaron los componentes orgánicos y se secaron usando sulfato de magnesio. A continuación, se llevó a cabo el análisis como se ha descrito anteriormente en el protocolo anterior.
- 25
- 30 Se calculó que la conversión de ciclohexanona en productos oxidados fue de un 97 % y que la selectividad para oxima de ciclohexanona fue de un 94 %.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de amoximación redox en el que se hace reaccionar una cetona o aldehído con amoníaco y oxígeno en presencia de un catalizador; donde
 5 el catalizador es un catalizador redox basado en aluminofosfato que tiene al menos dos sitios catalíticos redox diferentes que comprende átomos de metal de transición diferentes.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el catalizador tiene la fórmula general cualitativa (I) o (II):
 10 M^1M^2AIPO (I)
 o
 15 M^1M^2SAIPO (II)
 en las que: M^1 y M^2 son diferentes uno de otro y cada uno representa un átomo de metal de transición que tiene capacidad catalítica redox, y algunos de los átomos de fósforo se pueden sustituir por otros átomos equivalentes.
- 20 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2 donde M^1 y M^2 representan cada uno un átomo seleccionado entre Co(III), Mn(III), Fe (III), Ti (IV), Cr (VI), Cu (III), V (V) y Ru (III).
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, donde M^1 y M^2 representan cada uno un átomo diferente
 25 seleccionado entre Co (III), Mn (III) y Fe (III).
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el catalizador es de tipo $M^1M^2AIPO-5$, $M^1M^2AIPO-18$ o $M^1M^2AIPO-36$.
- 30 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, donde el catalizador es de tipo $M^1M^2AIPO-5$.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde el catalizador es $Co^{III}Mn^{III}AIPO-5$, $Co^{III}Mn^{III}AIPO-5$ o $Mn^{III}Fe^{III}AIPO-5$.
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el amoníaco está en forma de
 35 hidróxido de amonio acuoso.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 50 a 95 °C.
- 40 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, que se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 70 a 90 °C.
11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material de partida es
 45 una cetona.
12. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el producto de reacción es una oxima.
- 50 13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, donde la ciclohexanona se convierte en ciclohexanona-oxima.
14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, donde la oxima se convierte en una ϵ -caprolactama.