

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 770**

51 Int. Cl.:

C07C 51/31 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2011 E 11791611 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.12.2014 EP 2640686**

54 Título: **Líquidos iónicos que contienen óxido nítrico como reactivos químicos**

30 Prioridad:

19.11.2010 GB 201019701

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

31.03.2015

73 Titular/es:

**INVISTA TECHNOLOGIES S.A R.L. (100.0%)
Zweigniederlassung St. Gallen,
Kreuzackerstrasse 9
9000 St. Gallen, CH**

72 Inventor/es:

**AKI, SUDHIR;
WHISTON, KEITH;
BELHOCINE, TAYEB y
SEDDON, KENNETH RICHARD**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 532 770 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).

Líquidos iónicos que contienen óxido nitroso como reactivos químicos**Descripción**

5 La invención se refiere al uso de un líquido iónico que contiene N_2O como un reactivo en una reacción química, concretamente como un agente oxidante. También se divulgan un proceso de reacción en el que los líquidos iónicos se usan para absorber óxido nitroso (en lo sucesivo referido como N_2O) de una mezcla de subproductos producidos durante el proceso de reacción y un proceso para la síntesis de ácido adípico usando ácido nítrico que emplea un líquido iónico para absorber N_2O de una mezcla de subproductos producidos durante la síntesis.

10 Es sabido que el N_2O se puede usar como un agente oxidante. Por ejemplo, la oxidación de un compuesto olefínico a un aldehído o una cetona por medio de N_2O se describe en la GB 649.680 o la Patente U.S. equivalente Nº 2.636.898. Ambos documentos divulgan de forma bastante general que la oxidación puede en principio ser efectuada en presencia de un catalizador de oxidación adecuado.

15 G.L. Panov et al., "Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide. 1. Oxidation of Cyclohexene to Cyclohexanone", React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 76, No. 2 (2002) p. 401-405; y K. A. Dubkov et al., "Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide. 2. Oxidation of Cyclopentene to Cyclopentanone", React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 77, No. 1 (2002) p. 197-205 describen igualmente oxidaciones de compuestos olefínicos con N_2O . "Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide to Carbonyl Compounds" por E. V. Starokon et al. in Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 268-274 también incluye un estudio de los mecanismos de la oxidación de alquenos con N_2O en la fase líquida.

20 La síntesis de los compuestos de carbonilo de alquenos con N_2O también se describe en varias solicitudes de patente internacional. Por ejemplo, la WO 03/078370 divulga un proceso para preparar compuestos de carbonilo de alquenos alifáticos con N_2O . La reacción se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 20° 350° C y presiones de desde 0,01 a 100 atm. La WO 03/078374 divulga un proceso correspondiente para preparar ciclohexano. De acuerdo con la WO 03/078372, se preparan cetonas cíclicas que tienen de 4 a 5 átomos de carbono. De acuerdo con la WO 03/078375, las cetonas cíclicas se preparan bajo estas condiciones de proceso de alquenos cíclicos que tienen de 7 a 20 átomos de carbono. La WO 03/078371 divulga un proceso para preparar cetonas sustituidas de alquenos sustituidos. La WO 04/000777 divulga un proceso para reaccionar di- y polialquenos con N_2O para dar los compuestos de carbonilo correspondientes.

25 Un estudio más reciente del uso del N_2O como un agente oxidante se puede encontrar en V.N. Parmon et al "Nitrous oxide in oxidation chemistry and catalysis: application and production", Catalysis Today, 100 (2005), 115-131.

30 Se conocen varios procesos de preparación para el N_2O en la técnica. Por ejemplo, la WO 98/25698 divulga un proceso para preparar N_2O por oxidación parcial catalítica de NH_3 con oxígeno. De acuerdo con la WO 98/25698, se usa un catalizador compuesto de óxido de manganeso, óxido de bismuto y óxido de aluminio, que lleva a N_2O con alta selectividad. Un sistema catalizador similar se describe también con detalle en un estudio científico (Noskov et al., Chem. Eng. J. 91 (2003) 235-242). La Patente U.S. Nº 5.849.257 divulga igualmente un proceso para preparar N_2O por oxidación de amoníaco. La oxidación tiene lugar en presencia de un catalizador de óxido de cobremanganeso. La WO 00/01654 divulga un proceso en el que el N_2O se prepara reduciendo una corriente de gas que comprende NO_x y amoníaco.

35 El N_2O también es obtenido como un subproducto en varios procesos químicos, especialmente en oxidaciones con ácido nítrico. Por ejemplo, en la industria, la síntesis del ácido adípico se lleva a cabo generalmente a través de la oxidación de ácido nítrico de ciclohexanol, ciclohexanona o una mezcla de los dos (referida comúnmente como aceite de cetona-alcohol o aceite de KA). El N_2O es el subproducto principal en la síntesis, junto con otros óxidos de nitrógeno, dióxido de carbono, y algunos ácidos dicarboxílicos de masa molecular más baja. También hay presentes en el KA algunos subproductos resultantes de impurezas.

40 Otros objetos de procesos en los que se obtiene N_2O como un subproducto son la oxidación de ciclododecanona y/o ciclododecanol con ácido nítrico para dar ácido dodecanodicarboxílico y la oxidación parcial de NH_3 a NO .

45 La formación de N_2O en estos procesos presente un número de problemas para la industria. Por ejemplo, como los procesos de recuperación y purificación no son generalmente rentables, la práctica habitual es declinar el N_2O como gas de desecho y no se deriva valor comercial de ello. Esto tiene consecuencias ya que el N_2O es un gas de efecto invernadero fuerte (al menos 100 veces la fuerza del CO_2) y la industria está bajo una presión creciente para reducir la emisión de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Por lo tanto, sería ventajoso si el N_2O producido en procesos industriales podría ser capturado y usado de una manera económica y eficiente, por ejemplo como un agente oxidante en una reacción química posterior, en lugar de ser simplemente declinado como un gas de

desecho.

La US 2008/0274032 describe un proceso para purificar y concentrar el N₂O que contienen los gases de salida obtenidos de varios procesos químicos. Sin embargo, el proceso requiere un número de pasos de absorción y desorción sucesivos y usa una combinación de solventes orgánicos y agua, para producir soluciones de N₂O. Así, la recuperación del N₂O purificado requiere pasos de refinación descendentes extensivos y caros. Además, no se contempla que las soluciones de N₂O obtenidas por los procesos puedan ser usadas directamente en un proceso de reacción adicional.

A.-L. Revelli et al., "Reducing of Nitrous Oxide Emissions Using Ionic Liquids", J. Phys. Chem. B Vol.114 (2010) p.8199-8206 divulga la capacidad de los líquidos iónicos para absorber N₂O de emisiones.

La WO 2010/094891 divulga un proceso de tratamiento de utensilios de cocina que incluyen un paso de oxidación, en donde el paso de oxidación puede llevarse a cabo en medio líquido iónico. El N₂O se divulga como un agente oxidante adecuado para el paso de oxidación.

Los inventores han descubierto que el uso de un líquido iónico permite al N₂O producido en procesos industriales ser absorbido fácil y selectivamente y por lo tanto capturado para su uso posterior, evitando así la declinación desfavorable del N₂O gaseoso en la atmósfera. El líquido iónico que contiene N₂O así obtenido tiene propiedades particularmente ventajosas como estabilidad térmica y baja presión de vapor lo que permite que el N₂O sea recuperado relativamente fácil, si se desea. Los líquidos iónicos también son buenos solventes para una serie de otros sustratos, y esto permite que los líquidos iónicos que contienen N₂O obtenidos sean usados directamente como agentes oxidantes en procesos químicos adicionales.

Además, se ha descubierto que los líquidos iónicos que contienen N₂O como agentes oxidantes dan conversión favorable de reactantes a los productos, y llevan a selectividad más alta para el producto deseado que las reacciones correspondientes en ausencia de un líquido iónico. Así, el uso de líquidos iónicos que contienen N₂O da rendimientos más altos y conversión más alta a los productos de la reacción deseados.

La invención proporciona el uso de un líquido iónico que contiene N₂O como un reactivo en una reacción química como un agente oxidante de acuerdo con la reivindicación 1, El líquido iónico que contiene N₂O puede ser usado como un reactivo en un número de reacciones diferentes, por ejemplo como un agente de epoxidación, en reacciones de deshidrogenación oxidativa y como un catalizador.

En un aspecto, la invención proporciona el uso de un líquido iónico que contiene N₂O como un reactivo en una reacción química para el propósito de mejorar el rendimiento y conversión de la reacción en comparación con una reacción realizada en ausencia de un líquido iónico. En otro aspecto, la invención proporciona el uso de un líquido iónico que contiene N₂O como un reactivo en una reacción química para el propósito de mejorar la selectividad de la reacción para el producto deseado en comparación con una reacción realizada en ausencia de un líquido iónico.

En otros aspectos, la invención también proporciona un método correspondiente al uso descrito en la presente. Por lo tanto, la invención proporciona un método de realizar una reacción química, el método comprende poner en contacto uno o más reactantes con un líquido iónico que contiene N₂O.

Como se usa en la presente, un líquido iónico que contiene N₂O describe una composición en la que un líquido iónico y N₂O están asociados entre sí. Por ejemplo, en una realización el líquido iónico que contiene N₂O es una solución de N₂O en un líquido iónico. Sin embargo, los líquidos iónicos que contienen N₂O de la invención no están limitados a dichas interacciones solvente-soluto físicas entre el líquido iónico y el N₂O y también abarcan relaciones en las que hay alguna interacción química entre el N₂O y el líquido iónico, por ejemplo la formación de un aducto ácido/base de Lewis, o la reacción química del N₂O y el líquido iónico para formar derivados de N₂O y líquido iónico que a su vez están asociados entre sí por ejemplo la formación de un compuesto de peróxido o epóxido intermedio de la reacción del N₂O.

El líquido iónico que contiene N₂O se usa como un agente oxidante. El líquido iónico que contiene N₂O se obtiene por el proceso de reacción descrito en la reivindicación 1.

El líquido iónico que contiene N₂O puede ser usado como un agente oxidante en una variedad de diferentes reacciones de oxidación. Por ejemplo, en un aspecto, el uso o método comprende oxidar benceno para producir fenol o oxidar ciclohexano a ciclohexanol, ciclohexanona o una mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona. En otro aspecto el uso o método comprende la deshidrogenación oxidativa de un alcohol a una cetona o la deshidrogenación oxidativa de buteno a 1,3-butadieno.

En un aspecto, el líquido iónico que contiene N₂O se usa como un agente de epoxidación. Por ejemplo, el líquido iónico que contiene N₂O se hace reaccionar con una olefina para producir un epóxido.

En otro aspecto, el uso del líquido iónico que contiene N₂O, o el método para realizar una reacción química, comprende la oxidación de ciclopenteno a ciclopentanona.

5 En todavía otro aspecto, el uso del líquido iónico que contiene N₂O, o el método para realizar una reacción química, comprende la oxidación de ciclododeceno (CDDC) a ciclododecanona (CDDK).

10 Los líquidos iónicos o sales derretidas a baja temperatura son conocidos en la técnica como solventes de muy baja volatilidad adecuados para llevar a cabo una variedad de procesos químicos. Por ejemplo, se ha investigado la solubilidad del N₂O en ciertas líquidos iónicos ("Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids", J.Phys.Chem.B 2005, 109, 6366-6374, Brennecke et al.).

15 Sin embargo no se ha divulgado anteriormente que los líquidos iónicos puedan ser empleados como solventes selectivos para la absorción de N₂O de una mezcla de subproductos producida en un proceso de oxidación, particularmente, un proceso de síntesis de ácido adípico. Además, el uso de un líquido iónico que contiene N₂O como un reactivo en una reacción química no se ha investigado anteriormente.

20 Un líquido iónico es un líquido que contiene esencialmente solo iones, es decir, sales fundidas, aunque algunos líquidos iónicos están en un equilibrio dinámico en donde la mayoría del líquidos está formado de especies iónicas en lugar de moleculares. En la técnica, el término "líquido iónico" se usa para referirse a dichas sales cuyo punto de fusión está por debajo de 100° C. Tales líquidos iónicos también son referidos algunas veces como líquidos iónicos de temperatura ambiente (RTIL). Los líquidos iónicos son típicamente sales de cationes orgánicos asimétricos y voluminosos. Por ejemplo, la US 7.157.588 enseña composiciones basadas en pirrolidonas N-sustituidas que tienen un catión de amonio colgante separado del anillo de pirrolidona por un separador de alquilo de longitud variable. La WO 2006/136529 enseña alquilsulfatos de pirazolio y un método para su producción. La WO 2008/150842 describe una clase amplia de líquidos iónicos que comprende cationes que contiene nitrógeno heterocíclico.

30 El término "líquido iónico" como se usa en el contexto de la invención se refiere a una sal cuyo punto de fusión está por debajo de alrededor de 100° C. Opcionalmente, los líquidos iónicos usados en la invención comprenden un catión orgánico. Los cationes orgánicos son cationes que contienen al menos un átomo de carbono. Típicamente, el catión orgánico contiene al menos un grupo alquilo. Convenientemente, el líquido iónico comprende un catión que contiene nitrógeno orgánico asimétrico. En un aspecto, los líquidos iónicos usados en la invención comprenden un anión orgánico. Los aniones orgánicos son aniones que contienen al menos un átomo de carbono. Típicamente, los aniones orgánicos son aniones que contienen al menos un átomo de carbono pero excluyendo los aniones de carbonato o los aniones de bicarbonato. En otros aspecto, los líquidos iónicos usados en la invención comprenden un catión orgánico y un anión orgánico, en donde el catión y anión orgánicos son como se ha definido anteriormente. En todavía otro aspecto, los líquidos iónicos usados en la invención comprenden un anión inorgánico.

40 El uso y método de la presente invención puede utilizar un único líquido iónico o una mezcla de dos o más líquidos iónicos. Típicamente, uno o dos, y típicamente se usa sólo un líquido iónico.

45 Así en una realización el líquido iónico comprende un catión seleccionado de uno o más de 1-alquilpiridinio (N- alquilpiridinio); alquil- o polialquil-piridinio; alquil- o polialquil-guanidinio (en particular tetraalquilguanidinio; fosfonio (PR₄+); alquil- o polialquil-fosfonio (en particular, tetraalquilfosfonio); imidazolio, alquil- o polialquilimidazolio (particularmente 1,3-dialquilimidazolio); amonio (NR₄+), alquil- o polialquil-amonio (en particular tetraalquilamonio); alquil- o polialquil- pirazolio; alquil- o polialquil-pirrolidinio (particularmente dialquilpirrolidinio); alquil- o polialquil-piperidinio (en particular 3-metil-piperidinio); alquil- o polialquilazepanio, alquilo o polialquil-azepinio, alquiloxonio, y alquilsulfonio. Cada grupo R de los cationes de fosfonio y amonio pueden ser seleccionados independientemente de hidrógeno, hidroxilo, alquilo, éteres de alquilo, ésteres de alquilo, amidas de alquilo, ácidos carboxílicos de alquilo, o sulfonato. Los ejemplos incluyen N-etilpiridinio; N-metil-N-alquilpirrolidinio como N-butil-N-metilpirrolidinio; N-metil-N-(butil-4-ácido sulfónico) pirrolidinio; 1-alquil-3-alquilimidazolio como 1-butil-3-metilimidazolio (bmim) y N-metil-N'-etilimidazolio; trimetil- (2-hidroxietil)amonio; y tetradeciltrihexilfosfonio ([CAS# 258864-54-9], referido en la presente como [P₆₆₆₁₄]).

55 Se pueden emplear un número de diferentes aniones, incluyendo aniones inorgánicos y aniones orgánicos grandes. En una realización, el anión del líquido(s) iónico es seleccionado de uno o más de un haluro (convenientemente cloruro, bromuro o yoduro), nitrato, un alquilsulfonato o alquilo polialcoxisulfonato, hidrogenosulfonato, hexafluorofosfato y tetrafluoroborato, y otros aniones basados en nitrógeno, fósforo, azufre, boro, silicio, selenio, telurio, galio, indio, halógenos, y oxoaniones de metales. Los aniones adecuados incluyen, pero no están limitados a tetrafluoroborato (BF₄-), bis(trifluorometilsulfonil)imida (NTf₂-), hidrogenosulfato (HSO₄-), metilsulfonato, trifluorometilsulfonato, metoxietilsulfonato, 2-metoxietilsulfonato, etoxietilsulfonato, 2-etoxietilsulfonato, (metoxipropoxi)propilsulfonato, 1- (1-metoxipropoxi) -propilsulfonato, (metoxietoxi) -etilsulfonato, 1-(1-metoxietoxi) -etilsulfonato, metil(dietoxi)etilsulfonato, 1-metil(dietoxi)etilsulfonato, tolueno-4-sulfonato, trifluorometilsulfonilo, carboxilato, formiato, acetato, dicianimida, trifluoroacetato, bis(trifluorometanosulfonil)imida, [Ga₂Cl₇] [InCl₄] y

[In₂Cl₇].

5 Cuando se usa una mezcla de dos o más líquidos iónicos, el catión y/o el anión de cada uno de los líquidos iónicos presentes en la mezcla puede ser el mismo o diferente. En una realización, el o cada líquido iónico comprende al menos un grupo alquilo C₂-C₆. El grupo alquilo C₂-C₆ puede ser un sustituyente ya sea en el anión o el catión del líquido(s) iónico. opcionalmente, el grupo alquilo C₂-C₆ es un sustituyente en el catión del líquido(s) iónico.

10 En una realización, el líquido iónicos es seleccionado de 1-n-butil-3-metilimidazolio [Ga₂Cl₇], 1-n-butil-3-metilimidazolio [In₂Cl₇], 1-n-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida, tetradeciltrihexilfosfonio [Ga₂Cl₇] tetradeciltrihexilfosfonio [InCl₄] y tetradeciltrihexilfosfonio bis(trifluorometilsulfonilo)imida.

15 La invención también proporciona un proceso de reacción que comprende los pasos, (a) poner en contacto un reactivo con un reactante con un reactivo para producir un producto y una mezcla de subproductos que comprenden N₂O; y (b) poner en contacto la mezcla de subproductos con un líquido iónico para absorber el N₂O para producir un líquido iónico que contiene N₂O.

20 El proceso de la reacción puede ser cualquiera en el que se produce N₂O. Por lo tanto, el reactivo puede ser un agente oxidante, un agente reductor, un catalizador, un nucleófilo o un electrófilo. En un aspecto, la reacción es una reacción de oxidación, el reactivo es un agente oxidante y el producto es un producto oxidado.

25 Así, el N₂O presente en una mezcla de subproductos producidos en un proceso de reacción, por ejemplo un proceso de oxidación, puede absorberse, por ejemplo selectivamente, en un líquido iónico para formar un líquido iónico que contiene N₂O. Esto proceso por lo tanto permite al N₂O ser recuperado y usado, en lugar de ser declinado en la atmósfera.

30 En un aspecto, la invención proporciona un proceso de oxidación como se describe anteriormente, en donde el agente oxidante es un agente oxidante que contiene nitrógeno. Por ejemplo, el agente oxidante es N₂O o ácido nítrico. Típicamente, el agente oxidante es ácido nítrico.

35 En el aspecto de la invención donde el agente oxidante es N₂O, el N₂O presente en la mezcla de subproductos representa la porción del N₂O usado como agente oxidante que no es consumido durante la reacción de oxidación. Así, en esta realización, el N₂O no reaccionado puede ser recuperado y reutilizado en otro proceso de oxidación, o reciclado de vuelta en el mismo proceso de oxidación.

40 En un aspecto, la invención proporciona un proceso de oxidación que comprende los pasos (a) y (b) descritos anteriormente, en donde el reactante es seleccionado de ciclohexanol, ciclohexanona o una mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona. En una realización el producto oxidado formado en el paso (a) es ácido adípico. En una realización preferida, el agente oxidante es ácido nítrico, el reactante es seleccionado de ciclohexanol, ciclohexanona o una mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona y el producto oxidado es ácido adípico. Así, el proceso de oxidación preferido de la invención representa la síntesis de ácido adípico, en el que se produce una mezcla de subproductos que comprenden N₂O, la mezcla de subproductos siendo puesta en contacto con un líquido iónico para absorber el N₂O para producir un líquido iónico que contiene N₂O. Así, en esta realización, la síntesis de ácido adípico se hace más económica y respetuosa con el medio ambiente, ya que el subproducto N₂O se recupera para uso adicional y no se declina en la atmósfera.

45 Las diferencias entre los procesos de síntesis de ácido adípico comerciales están principalmente en la fabricación del aceite de KA. En la mayoría de los procesos los seis átomos de carbono de la estructura del ácido adípico vienen del benceno. En un proceso el benceno es hidrogenado a ciclohexano y el ciclohexano es oxidado para dar aceite de KA. En un proceso alternativo, el benceno es primero oxidado a fenol, el fenol siendo después hidrogenado para dar el aceite de KA.

50 Por lo tanto, en un aspecto del proceso de oxidación de la invención, el reactante es producido por la oxidación de ciclohexano y el ciclohexano es producido por la hidrogenación del benceno.

55 En otro aspecto del proceso de oxidación de la invención, el reactante es producido por la hidrogenación del fenol y el fenol es producido por la oxidación de benceno.

60 El ácido adípico es un ácido dicarboxílico alifático comercialmente importante. Su aplicación principal es en la producción de nylon 6,6. Así, en un aspecto, la invención proporciona un proceso para la fabricación de nylon 6,6 del ácido adípico producido por el proceso de oxidación descrito anteriormente. Por lo tanto, el proceso de la invención permite una síntesis más económica y respetuosa con el medioambiente del nylon, debido a la recuperación y reutilización del N₂O producido en la síntesis del ácido adípico intermedio.

65 En un aspecto, además del N₂O, la mezcla de subproductos obtenida en el paso (a) del proceso de la invención contiene uno o más componentes seleccionados de óxidos de carbono (por ejemplo, monóxido de carbono

y dióxido de carbono), nitrógeno, óxidos de nitrógeno (por ejemplo, NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄ y N₂O₅ - conocidos colectivamente como NO_x) y ácidos dicarboxílicos C₁-C₅. El N₂O se separa de los otros componentes de la mezcla de subproductos debido a la absorción selectiva del N₂O en el líquido iónico para formar el líquido iónico que contiene N₂O. La solubilidad del NO_x en líquidos iónicos es muy baja (ver J. Phys. Chem. B 2007, 111, 7778-7785) que da una solubilidad de 2,5 g/kg de EMIM NTf₂ en comparación con 50 a 100 g/Kg para el N₂O. El monóxido de carbono y el nitrógeno son muy insolubles en líquidos iónicos típicos (ver J. Phys. Chem. B 2005, 109, 6366-6374 en el que los autores informan solubilidad indetectable para el monóxido de carbono en líquidos iónicos). El dióxido de carbono tiene una solubilidad similar al N₂O en líquidos iónicos, pero su presencia como un inerte en el sistema oxidante no es un problema para la invención.

En una realización, el proceso de oxidación de la invención comprende además un paso (c) de usar el líquido iónico que contiene N₂O producido en el paso (b) como un agente oxidante. opcionalmente, el uso del líquido iónico que contiene N₂O comprende la oxidación de benceno para producir fenol.

En un aspecto, el líquido iónico que contiene N₂O producido en el paso (b) se recicla y usa como un agente oxidante para oxidar benceno a fenol, dicho fenol siendo posteriormente hidrogenado para producir el reactante usado en el paso (a) del proceso de la invención. Así, en un aspecto, el subproducto N₂O es recuperado y reciclado de vuelta al proceso.

Por ejemplo, en el caso de la síntesis del ácido adípico descrito anteriormente, el material de partida benceno es oxidado para producir fenol, y el fenol es hidrogenado para producir el aceite de KA. El aceite de KA es después puesto en contacto con ácido nítrico, de acuerdo con la realización descrita anteriormente, para producir ácido adípico y una mezcla de subproductos que contienen N₂O. La mezcla de subproductos que contienen N₂O se pone en contacto con un líquido iónico para absorber el N₂O para producir un líquido iónico que contiene N₂O. El líquido iónico que contiene N₂O así obtenido es después reciclado de vuelta en la síntesis y usado como un agente oxidante en la oxidación del material de partida benceno para producir fenol. Así, la invención aumenta en gran medida la economía del proceso, ya que el N₂O, que es considerado convencionalmente como un subproducto de desecho, puede ser ahora utilizado como un agente oxidante en la síntesis.

En un aspecto, la invención proporciona un proceso de oxidación descrito anteriormente, que comprende adicionalmente el paso de recuperar el N₂O del líquido iónico que contiene N₂O por desorción del N₂O. Por ejemplo, el N₂O es recuperado por desorción térmica o desorción con presión oscilante. Conveniente, el N₂O es recuperado por desorción térmica. Los líquidos iónicos usados en la presente invención son adecuados para el proceso debido a su alta capacidad para la absorción reversible del N₂O. Es decir, el N₂O es fácilmente absorbido en los líquidos iónicos pero también es fácilmente desadsorbido por calentamiento o disminución de la presión. Típicamente, la temperatura del paso de desorción está en o por debajo de 200° C. Preferiblemente, la temperatura está en o por debajo de 150° C, más preferiblemente en o por debajo de 100° C, más preferiblemente, en o por debajo de 50° C.

Las solubilidades de saturación típicas para los líquidos iónicos que contienen N₂O de la presente invención a temperatura ambiente son aproximadamente 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 ó 0,9% en mol% para una constante de Henry de 30. A presión más alta y a temperatura más baja se pueden conseguir solubilidades por encima de 1 mol%. Más preferiblemente, se pueden conseguir solubilidades por encima de 5 mol%, más preferiblemente por encima de 10 mol%, más preferiblemente por encima de 15 mol%.

En ciertas realizaciones el líquido iónico que contiene N₂O se obtiene de una síntesis de ácido adípico comercial. Dichas síntesis de ácido adípico se describen por M.T Musser, Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, 5ª Edición, A1, 259, incorporada en la presente por referencia. La síntesis de ácido adípico resulta en la producción de N₂O como un subproducto. Por consiguiente, poner en contacto el N₂O con un líquido iónico permite obtener un líquido iónico que contiene N₂O como una forma de producto adicional útil de la síntesis de ácido adípico.

En una realización adicional el N₂O puede ser obtenido como un subproducto en el gas evacuado de un proceso de producción de ácido nítrico. en una realización adicional el N₂O puede ser producido como un subproducto de un proceso de producción de hidroxilamina.

La invención se ilustra por las realizaciones no limitativas descritas a continuación, en las que las siguientes figuras se refieren a:

La **Figura 1** muestra el análisis GC de la mezcla de la reacción para la reacción de CDDC con N₂O a 30 bar, 200° C durante 12 horas, en ausencia de un líquido iónico.

La **Figura 2** muestra el análisis GC de la capa orgánica de la mezcla de la reacción para la reacción de CDDC con N₂O que contiene líquido iónico [bmim][NTf₂], a 30 bar, 200° C durante 12 horas.

La **Figura 3** muestra el análisis ¹H NMR de la capa de líquido iónico de la mezcla de la reacción para la reacción de CDDC con N₂O que contiene líquido iónico [bmim][NTf₂], a 30 bar, 200° C durante 12 horas.

La **Figura 4** muestra el análisis ¹H NMR de la capa de líquido iónico de la mezcla de la reacción para la reacción de CDDC con N₂O que contiene líquido iónico [P₆₆₆₁₄][NTf₂], a 30 bar, 200° C durante 12 horas.

La **Figura 5** muestra un resumen del % de conversión de CDDC para la reacción de CDDC con N₂O y varios líquidos iónicos que contienen N₂O a 200° C, 45 bar durante 12 horas.

La **Figura 6** muestra una curva de calibración GC para CDDC.

La **Figura 7** muestra una curva de calibración GC para CDDK.

5

Experimentales

Materiales

10 Se compró ciclododeceno (CDDC) (mezcla *cis/trans*) de sigma-Aldrich. El análisis por ¹H NMR y GC-MS muestra que el contenido de la mezcla es del 25,5% de *cis* y 71,6% de *trans*. Se sintetizó [bmim][NTf₂] en el laboratorio. Se preparó [bmim][Ga₂Cl₇] reaccionando [bmim]Cl con GaCl₃ (2 eq.). Se hizo [P₆₆₆₁₄][Ga₂Cl₇] del cloruro [P₆₆₆₁₄]Cl correspondiente usando GaCl₃ en el laboratorio. El [P₆₆₆₁₄]InCl₄ se hizo del cloruro [P₆₆₆₁₄]Cl correspondiente usando InCl₃ en el laboratorio. El [P₆₆₆₁₄][NTf₂] se hizo en el laboratorio de [P₆₆₆₁₄]Cl. El óxido nitroso se adquirió de Air liquide.

15

Reacciones puras

Procedimiento general

20

Se cargó inicialmente un autoclave de 20 cm³ con 1 g de ciclododeceno (6,01 mmol), se selló y se enjuagó con argón. Posteriormente, se inyectó N₂O (10 a 45 bar) al autoclave y la temperatura se aumentó a 200° C. Después de 12 horas de reacción, el autoclave se enfrió y descomprimió. Después de la dilución en ciclohexano, se analizó una muestra por medio de GC cuantitativo (ver **figura 1**). Los diferentes resultados se resumen en la Tabla 1.

25

Tabla 1

Presión de N ₂ O inyectado (bar) a 20 °C	Temperatura (°C)	Presión máxima en el autoclave	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad-CDDK (%)
10	200	16	12	8	≥ 99
20	200	38	12	15	98*
30	200	53	12	18	96*
45	200	78	12	28	93*

40

* se observó también la formación de epóxido y otros productos por GC-MS

Reacción con líquido iónico que contiene N₂O

Procedimiento general

45

Se cargó inicialmente un autoclave de 20 cm³ con 1 g de ciclododeceno (6,01 mmol) y 1 g de líquido iónico, se selló y se enjuagó con argón. Posteriormente, se inyectó N₂O (10 a 30 bar) al autoclave y la temperatura se aumentó a 200° C. Después de 12 horas de reacción, el autoclave se enfrió y descomprimió. Se obtuvo un sistema bifásico en este caso. La capa orgánica (capa superior) se analizó por medio de GC cuantitativo (ver **figura 2**) mientras la capa de líquido iónico se analizó por ¹H NMR (ver **figura 3**). Los diferentes resultados se resumen en la Tabla 2. La conversión de ciclododeceno se basa en el análisis GC ya que sólo se observó una pequeña cantidad de ciclododecanona en la capa de líquido iónico (los valores de conversión reales deberían ser ligeramente más altos que los representados en la Tabla 2).

50

55

60

65

Tabla 2

Solvente	Presión de N2O inyectado (bar) a 20 °C	Temperatura (°C)	Presión máxima en el autoclave	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad-CDDK (%)
[bmim][NTf ₂]	10	200	15	12	4	≥ 99
[bmim][NTf ₂]	20	200	35	12	10	≥ 99
[bmim][NTf ₂]	30	200	50	12	16	≥ 99
[bmim][NTf ₂]	45	200	75	12	24	98
[bmim][Ga ₂ Cl ₇]	30	200	50	12	16	≥ 99
[bmim][In ₂ Cl ₇]	30	200	47	12	4	≥ 99

Se llevaron a cabo reacciones adicionales usando líquidos iónicos de fosfonio de una manera análoga a las reacciones llevadas a cabo anteriormente para los líquidos iónicos [bmim]. Los resultados se muestran en la Tabla 3 a continuación y la **figura 4** (análisis NMR).

Tabla 3

Solvente	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Presión máxima en el autoclave	Tiempo (h)	Conversión (%) (¹ H NMR)	Selectividad-CDDK (%)
P ₆₆₆₁₄][NTf ₂]	30	200	47	12	40	
[P ₆₆₆₁₄][NTf ₂]	45	200	74	12	40	98
[P ₆₆₆₁₄][Ga ₂ Cl ₇]	30	200	50	12	Solución viscosa negra *	
[P ₆₆₆₁₄][Ga ₂ Cl ₇]	30	200	50	3	*	
[P ₆₆₆₁₄][Ga ₂ Cl ₇]	30	20	30	3	*	
[P ₆₆₆₁₄][Ga ₂ Cl ₇]	0	200	0	3	*	
[P ₆₆₆₁₄][InCl ₄]	30	200	50	12	35	
[P ₆₆₆₁₄][InCl ₄]	45	200	75	12	50	90

* El ¹H NMR muestra que no se deja CDDC en la solución sin embargo no se observa formación de CDDK

Método GC

Instrumento: Agilent 6890N GC
 Columna: HP-5 (5% fenilo)- metilsiloxano

Programa Uven

Temperatura inicial: 40 °C

Desniveles: tasa (°C/min)	Temperatura final	Tiempo final (min)
15	200	0.00
50	320	2.00

Las curvas de calibración GC se muestran en las **Figuras 6 y 7**.
 Las mediciones NMR se llevaron a cabo en un instrumento de 300 Mhz Bruker Avance DPX

Reivindicaciones

- 5 **1.** El uso de un líquido iónico que contiene N_2O como un reactivo en una reacción química en donde el líquido iónico que contiene N_2O se usa como un agente oxidante, y en donde el líquido iónico que contiene N_2O se obtiene por un proceso de reacción que comprende los pasos de:
- 10 (a) poner en contacto un reactante con un reactivo para producir un producto y una mezcla de subproductos que comprende N_2O ; y
 (b) poner en contacto la mezcla de subproductos con un líquido iónico para absorber el N_2O para producir un líquido iónico que contiene N_2O .
- 15 **2.** El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la reacción para obtener el líquido iónico que contiene N_2O es una reacción de oxidación, el reactivo en el paso (a) es un agente oxidante y el producto en el paso (a) es un producto oxidado.
- 20 **3.** El uso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el agente oxidante es ácido nítrico.
- 4.** El uso de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, en donde el reactante en el paso (a) es seleccionado de ciclohexanol, ciclohexanona o una mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona y el producto oxidado es ácido adípico.
- 25 **5.** El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el reactante en el paso (a) es producido por la hidrogenación de fenol.
- 6.** El uso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el fenol es producido por la oxidación de benceno.
- 30 **7.** El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el uso comprende oxidar benceno para producir fenol.
- 8.** El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el uso comprende la deshidrogenación oxidativa de un alcohol a una cetona.
- 35 **9.** El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el uso comprende la deshidrogenación oxidativa de buteno a 1,-3-butadieno.
- 10.** El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el uso comprende la oxidación de ciclohexeno a ciclohexanol, ciclohexanona o una mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona.
- 40 **11.** El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el uso comprende la oxidación de ciclododeceno a ciclododecanona.
- 12.** EL uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el líquido iónico que contiene N_2O comprende un catión de imidazolio.
- 45 **13.** El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el líquido iónico que contiene N_2O comprende un catión de N-metil-N'-butilimidazolio.
- 14.** El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el líquido iónico que contiene N_2O comprende un catión de fosfonio.
- 50 **15.** El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el líquido iónico que contiene N_2O comprende un catión de tetradeciltrihexil-fosfonio.

55

60

65

FIG. 1

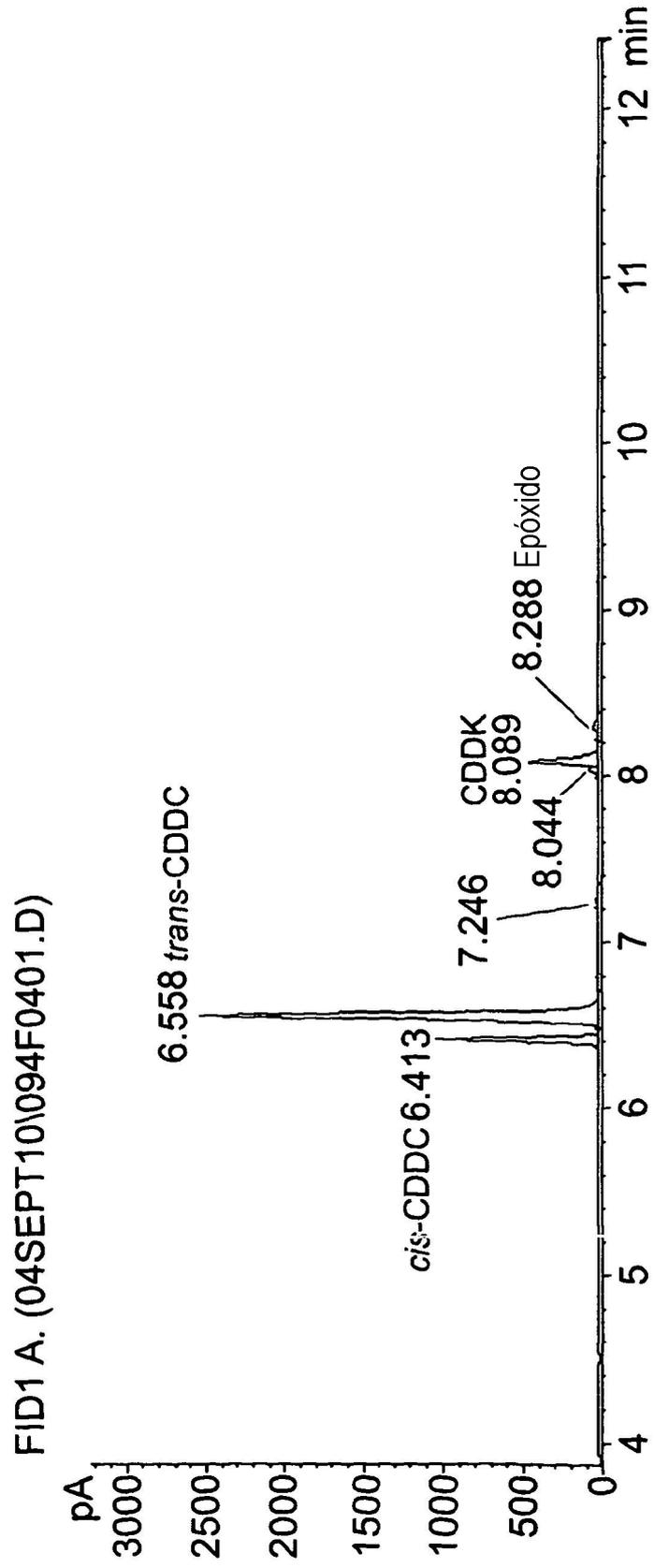


FIG. 2

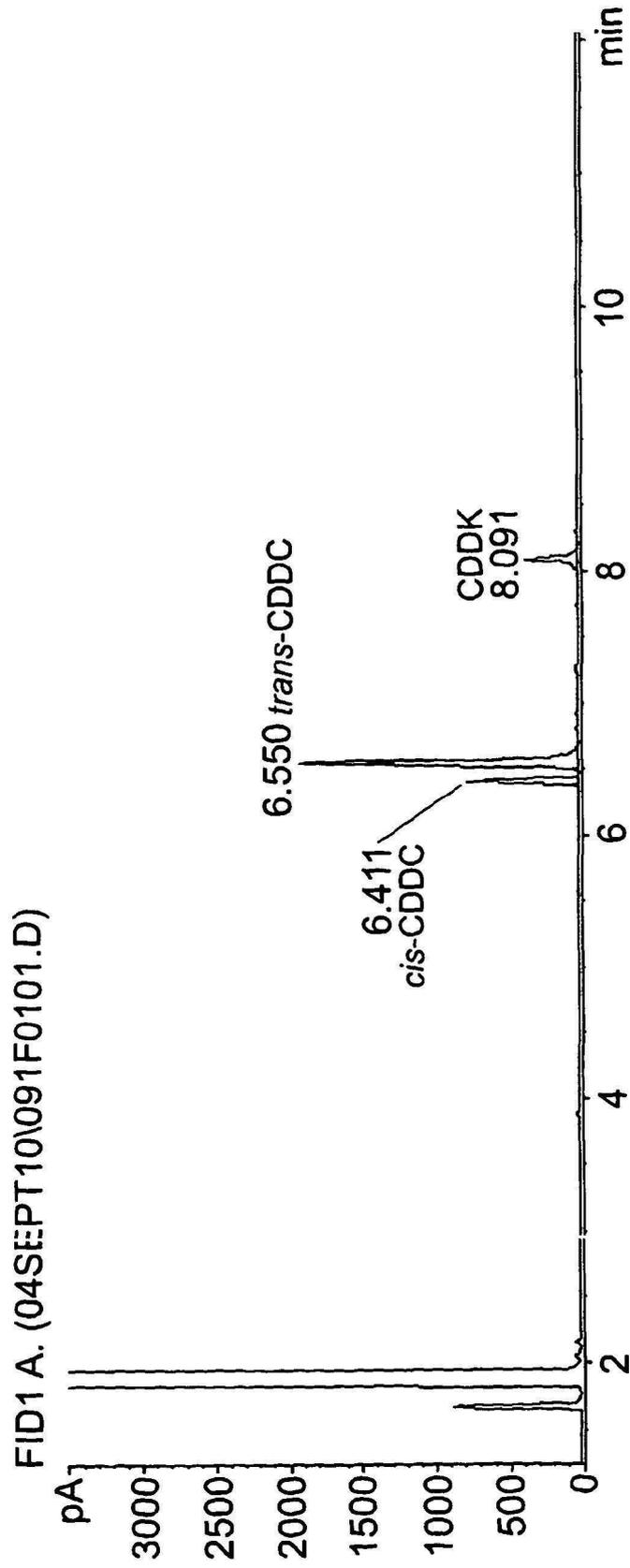


FIG. 3

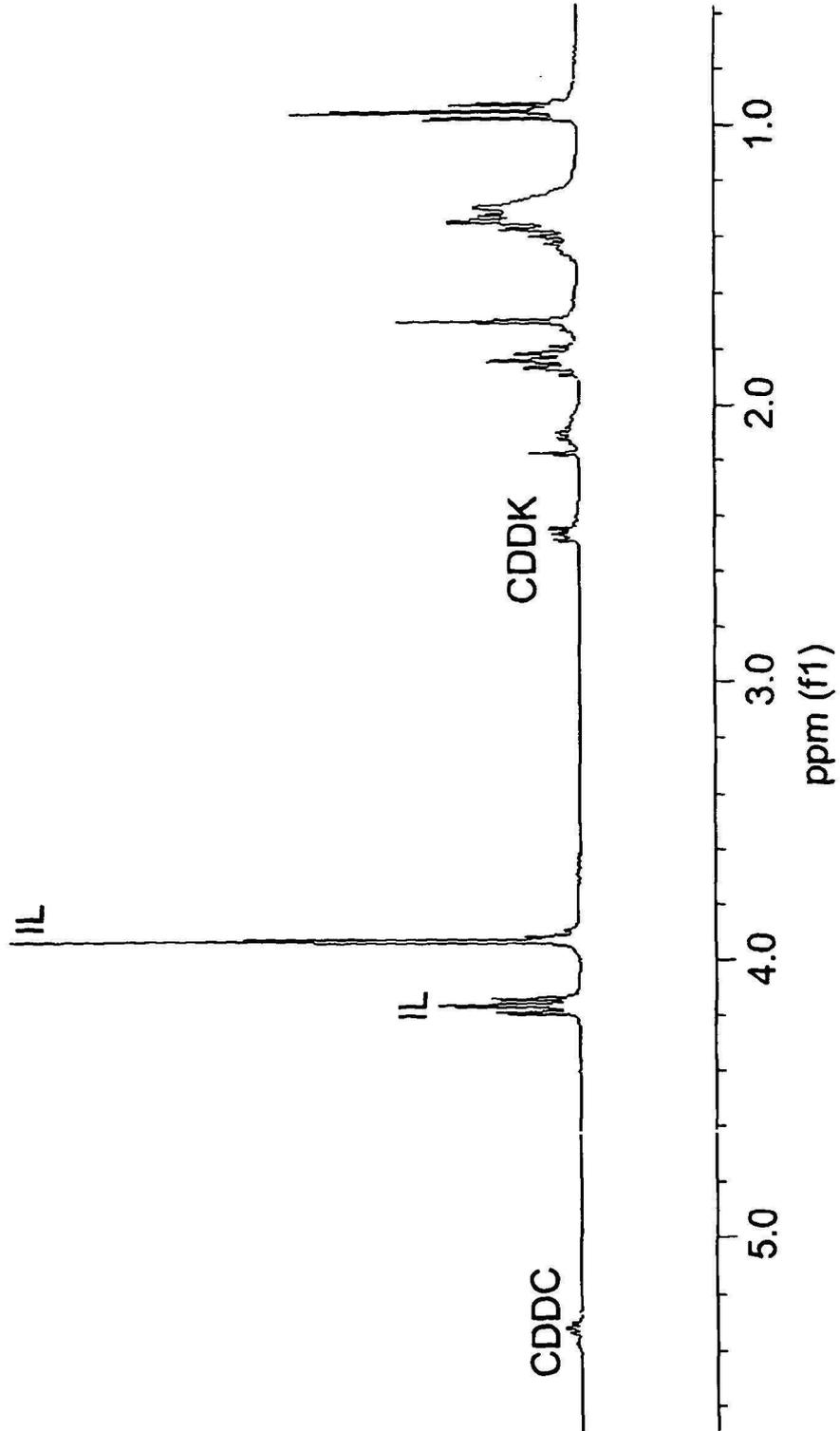


FIG. 4

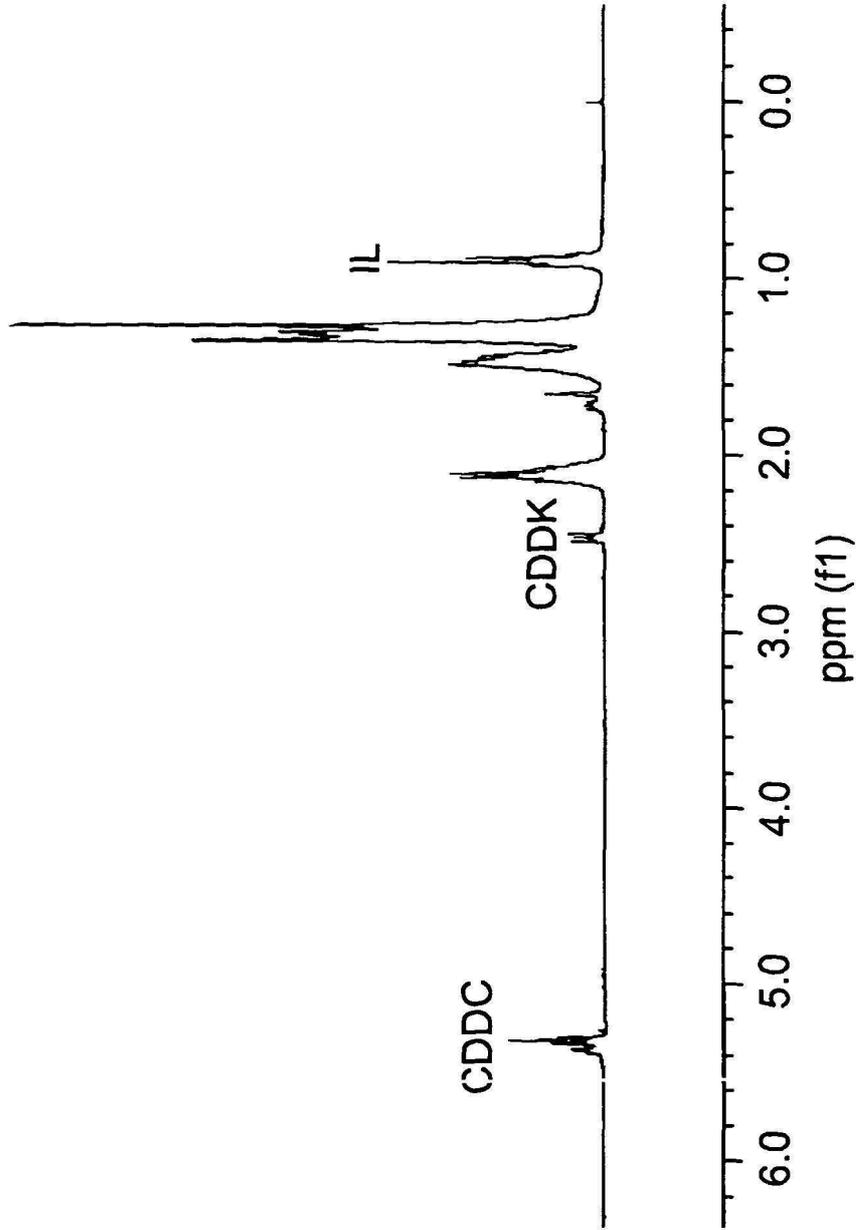


FIG. 5

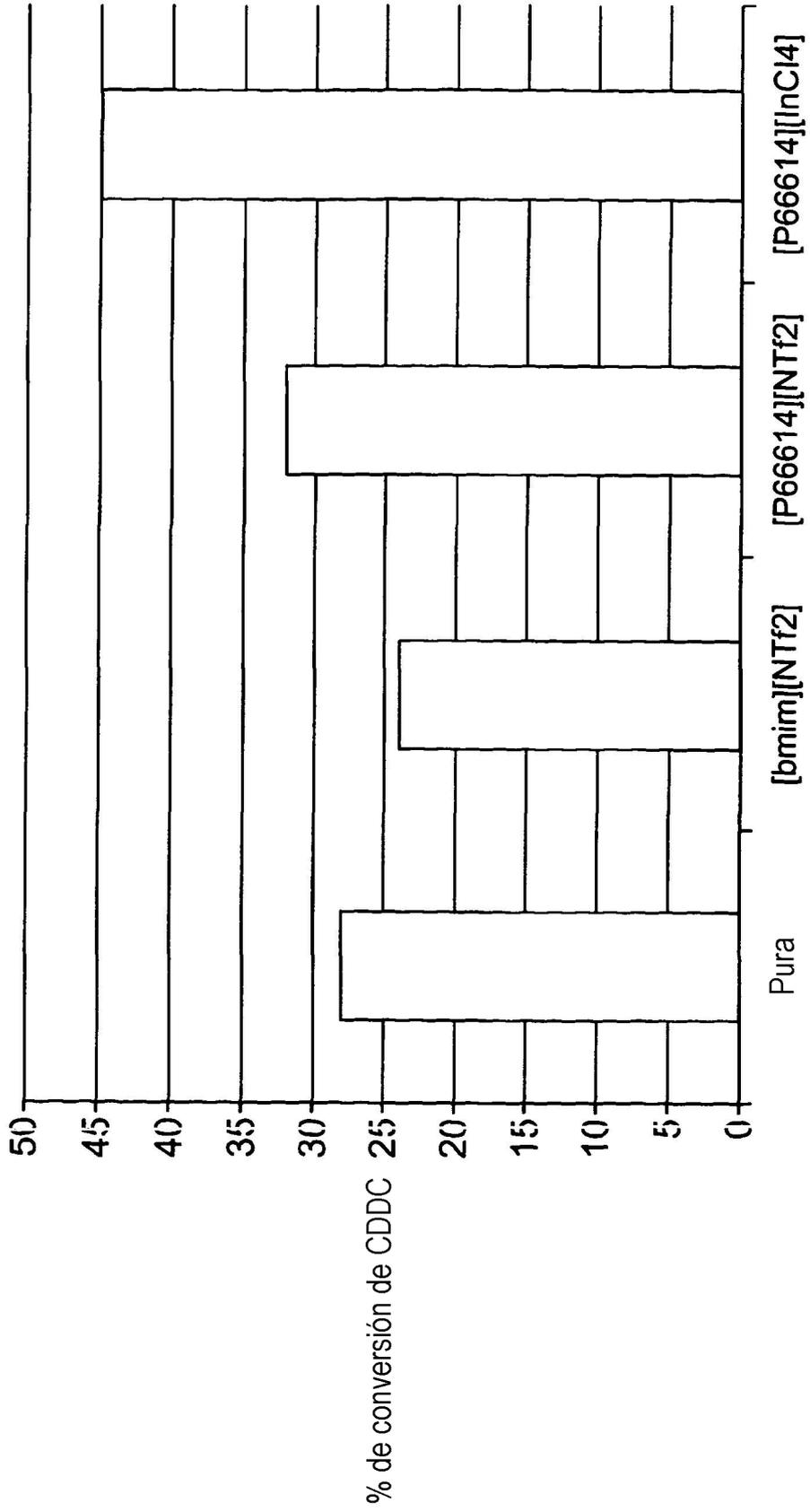


FIG. 6
Curva de calibración CDDC-GC

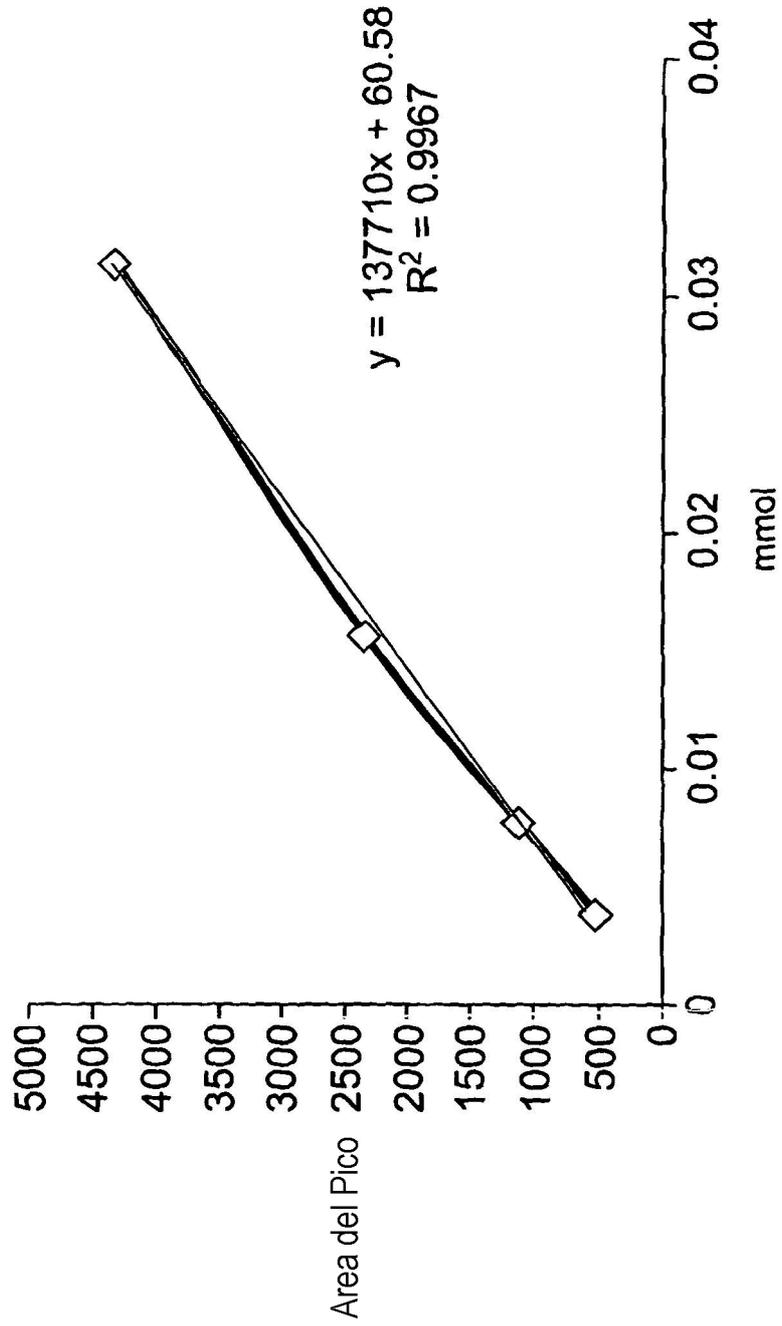


FIG. 7

Curva de calibración CDDK-GC

