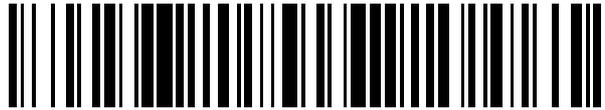


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 378**

51 Int. Cl.:

B01J 23/38 (2006.01)
C07C 45/58 (2006.01)
C07C 49/413 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01)
C07B 41/06 (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2014 E 14154590 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2772478**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de cetonas a partir de epóxidos**

30 Prioridad:

01.03.2013 DE 102013203470

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

12.09.2016

73 Titular/es:

**EVONIK INDUSTRIES AG (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**MICOINE, KÉVIN;
ROOS, MARTIN;
HANNEN, PETER;
HÄGER, HARALD y
BARTOSCH, KLAUS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 582 378 T3

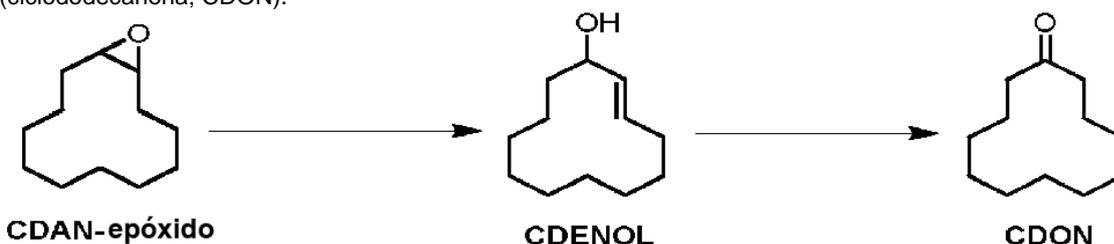
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 la preparación de cetonas a partir de epóxidos

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de una cetona a partir de un compuesto E alifático o cicloalifático que contiene por lo menos un grupo de epóxido, así como a un procedimiento para la síntesis de lactamas.

10 La apertura de anillos de oxirano con unos óxidos de carácter ácido o básico es conocida (V.S. Joshi, N.P. Damodaran, S. Dev, Tetrahedron **1971**, 27, 459-474; K. Arata, K. Tanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1980**, 53, 299-303; K. Arata, H. Nakamura, Y. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1994**, 67, 2351-2353). A partir de un compuesto que contiene grupos de epóxido tal como el monoepoxi-ciclododecano (CDAN-epóxido) se obtiene en primer lugar el alcohol alílico (3-ciclododecenol; CDENOL). A continuación, se efectúa la conversión química en la cetona (ciclododecanona; CDON).



15 En el caso de esta reacción de dos etapas se presenta el problema de que, junto al alcohol alílico cíclico, resultan unos dienos o dímeros deshidratados como productos secundarios.

20 Una conversión química selectiva del epóxido en la cetona fue informada por Chernyshkove y Mushenko (Chernyshkove, F.A.; Mushenko, D.V. Neftekhimiya 1976, 16, 250-4). A este fin, los epóxidos se llevaron a reaccionar en una atmósfera de hidrógeno por intermedio de unos catalizadores de paladio y rodio, que estaban soportados sobre óxido de aluminosilicato o carbón. Las cetonas se obtuvieron en el caso de una conversión química completa del educto con unos rendimientos de más que 80 %.

25 En el documento de solicitud de patente europea EP-A-1090900 se describe la reacción del CDNA-epóxido para dar una mezcla de CDON y ciclododecanol (CDOL). Para esto, se emplean unos metales del grupo de platino, un soporte inerte y un promotor. Las reacciones transcurren en una atmósfera de hidrógeno.

30 El documento EP-A-1018498 divulga la conversión química de unos epóxidos cíclicos con hidrógeno y unos metales del grupo de platino en el seno de una atmósfera de hidrógeno. De esta manera se obtiene asimismo una mezcla de una cetona y un alcohol. La presión del hidrógeno es de por lo menos 1 bar. Este documento enseña que unas presiones más pequeñas requerirían un período de tiempo de reacción demasiado largo.

35 Por consiguiente, subsistía la misión de adaptar la obtención de cetonas a partir de epóxidos de tal manera que se obtenga una alta proporción de la cetona junto con una pequeña proporción de alcoholes. Además, deberían resultar unos productos secundarios, en particular unos productos secundarios insaturados, en una concentración lo más pequeña que sea posible. Además de ello, la reacción debería ser menos costosa técnicamente en comparación con el estado de la técnica. En este caso, la reacción de dos etapas para dar la cetona debería poder efectuarse sin aislamiento del alcohol alílico. Los períodos de tiempo de reacción deberían corresponder a los períodos de tiempo del estado de la técnica.

40 En consecuencia, se encontró un procedimiento para la preparación de una cetona a partir de un compuesto E que contiene por lo menos un grupo de epóxido mediando empleo de una mezcla que comprende por lo menos un metal noble y por lo menos un óxido metálico como sistema de catalizador, conteniendo el óxido metálico dióxido de titanio, dióxido de zirconio o unas mezclas de los dos óxidos, o componiéndose de éstos. El dióxido de zirconio es el óxido metálico preferido.

45 El procedimiento conforme al invento constituye una catálisis heterogénea.

50 El compuesto E puede ser alifático o cicloalifático, prefiriéndose unos compuestos cicloalifáticos. De manera preferida, están contenidos de 4 a 20 átomos de C, preferiblemente de 6 a 16 átomos de C, de manera especialmente preferida de 8 a 14 átomos de C, de manera muy especialmente preferida de 10 a 12 átomos de C y en particular 12 átomos de C.

55 El compuesto E puede contener uno o varios grupos de epóxido, prefiriéndose los compuestos mono-epoxídicos.

Por lo demás, el compuesto puede ser saturado o insaturado. Por ejemplo, pueden estar contenidos uno o dos enlaces dobles.

5 Unos compuestos E preferidos son monoepoxi-cicloalcanos, monoepoxi-cicloalcanodienos y monoepoxi-cicloalquenos, prefiriéndose especialmente los monoepoxi-cicloalcanos. Un compuesto E muy especialmente preferido es el monoepoxi-ciclododecano (CDAN-epóxido).

10 Se ha puesto de manifiesto que la formación del correspondiente alcohol como un producto secundario depende de la presión del hidrógeno: Con una presión creciente aumenta la proporción del alcohol, de tal manera que disminuye la selectividad para la cetona.

15 El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo a una presión de hidrógeno de 0 a 0,9 bares, de manera muy especialmente preferida de 0 a 0,5 bares. El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo sin hidrógeno, pero para reprimir la formación de unos compuestos secundarios insaturados se prefiere disponer previamente por lo menos una pequeña proporción de hidrógeno. Ésta puede ser de 0,05 a 0,5 bares, de manera preferida de 0,1 a 0,4 bares.

20 Un procedimiento sin hidrógeno o respectivamente con una presión de hidrógeno de como máximo 0,9 bares se prefiere en particular para unos sistemas catalizadores que comprenden dióxido de titanio.

Los datos de presión precedentemente mencionados se refieren a la presión parcial de hidrógeno en el sistema. Usualmente, unos componentes de la mezcla de reacción, inclusive el disolvente, aire o unos gases inertes tales como el nitrógeno o argón, son otros componentes gaseosos del sistema.

25 Debido a las bajas presiones de hidrógeno, en comparación con el estado de la técnica es necesario un gasto técnico manifiestamente más pequeño, en particular en el caso del equipo adecuado, con el fin de poder trabajar con hidrógeno. La ventaja especial del invento consiste en que la cetona se puede obtener en unos altos rendimientos sin la presencia de hidrógeno.

30 La temperatura durante la reacción se ajusta de manera preferida a un intervalo de 100 a 350 °C, de manera preferida de 175 a 275 °C y de manera especialmente preferida de entre 200 y 250 °C. La reacción se puede llevar a cabo con un compuesto E, que en el estado de la técnica se encuentra en estado líquido o gaseoso.

35 El metal noble del sistema de catalizador se escoge de manera preferida entre rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, prefiriéndose rutenio, paladio y platino, y prefiriéndose especialmente paladio. El metal noble puede presentarse como un polvo (no soportado) o soportado. En la forma de polvo, son apropiados por ejemplo unos metales nobles elementales o sus óxidos.

40 Por lo demás, está contenido por lo menos un óxido metálico como otro componente del sistema de catalizador. El óxido metálico del sistema de catalizador comprende dióxido de titanio, dióxido de zirconio o unas mezclas de éstos, o se compone de por lo menos uno de los óxidos precedentemente mencionados. Dentro de éstos están comprendidos también unos materiales dopados o revestidos con dióxido de titanio o dióxido de zirconio, tales como óxido de aluminio o dióxido de silicio.

45 El óxido metálico del sistema de catalizador puede funcionar como un soporte para el metal noble del sistema de catalizador. El metal noble puede ser aplicado facultativamente sobre un soporte alternativo, que se escoge por ejemplo entre óxido de aluminio, dióxido de silicio o carbón activo. El dióxido de titanio o el dióxido de zirconio son los soportes preferidos.

50 Los óxidos metálicos del sistema de catalizador así como los soportes alternativos se pueden presentar en forma de polvos o como unos cuerpos moldeados. Unos cuerpos moldeados apropiados son esferas, materiales extrudidos, tabletas, granulados y gránulos. Se prefiere que el soporte del metal noble se presente en forma de un cuerpo moldeado. Asimismo, se prefiere que el óxido metálico del sistema de catalizador, cuando no tenga la función de un soporte, se presente en forma de un cuerpo moldeado.

55 Independientemente de si el metal noble está soportado o no y de qué soporte pase a emplearse, es esencial para el invento que esté contenido por lo menos un óxido metálico del sistema de catalizador.

60 El sistema de catalizador puede presentarse como consecuencia de ello, independientemente uno de otro, como una de las siguientes formas de sistemas:

- I) El metal noble no está soportado; como óxido metálico del sistema de catalizador está contenido por lo menos dióxido de titanio o dióxido de zirconio;
- II) el metal noble está soportado, no conteniendo el soporte dióxido de titanio y/o dióxido de zirconio o no componiéndose de éstos. El sistema contiene adicionalmente por lo menos un óxido metálico, que se escoge entre dióxido de titanio o dióxido de zirconio.

65

- III) El metal noble está soportado sobre un óxido metálico, que se escoge entre dióxido de titanio y dióxido de zirconio.

Las formas de sistemas II y III son preferidas, prefiriéndose especialmente la forma de sistema III.

El dióxido de titanio apropiado como óxido metálico del sistema de catalizador se puede obtener mediante el procedimiento con sulfato, el procedimiento con cloruro o mediante una pirólisis a la llama (procedimiento pirógeno) de tetracloruro de titanio. Todos los procedimientos son conocidos por un experto en la especialidad. Unas modificaciones apropiadas son el rutilo y la anatasa, pudiendo contener el dióxido de titanio empleado unas mezclas de las mencionadas modificaciones.

El dióxido de titanio preparado mediante el procedimiento con sulfato o con cloruro puede reaccionar de manera ácida en agua, teniendo los compuestos usualmente un valor del pH de 3 o menos (el dióxido de titanio de carácter ácido). Asimismo, el dióxido de titanio de carácter ácido contiene en la mayoría de los casos más que 5 % en peso, referido al peso total del soporte de dióxido de titanio, de unas sustancias tales como sulfato de titanilo o hidróxido de titanilo. Un dióxido de titanio que está constituido sobre la base de un dióxido de titanio de carácter ácido, es obtenible comercialmente como Aerolyst 7750 (de Evonik, Alemania). El óxido de titanio de carácter ácido es menos preferido para el presente procedimiento. En otras palabras, se prefiere no emplear ningún dióxido de titanio de carácter ácido. Un apropiado dióxido de titanio de carácter no ácido, que es preferido, muestra en agua un valor del pH de 5 o más.

Un dióxido de titanio especialmente preferido se obtiene mediante una pirólisis a la llama, tal como se describe por ejemplo en el documento de solicitud de patente alemana DE-A-830786.

Un dióxido de titanio apropiado es obtenible bajo la denominación Aeroxid P25 Titandioxid (un polvo) o Aerolyst 7711 (un cuerpo moldeado) de la entidad Evonik, Alemania, así como la de Hombikat M234 (un cuerpo moldeado) de la entidad Sachtleben, Alemania.

El dióxido de zirconio (óxido de zirconio(IV)) es obtenible, por ejemplo, a partir de hidróxido de zirconio, siendo él calcinado a más de 200 °C, por ejemplo a 350 °C. El dióxido de zirconio puede estar dopado por ejemplo con óxido de itrio.

Un dióxido de zirconio apropiado es monoclinico o tetragonal. Son posibles unas mezclas de estas modificaciones.

El óxido metálico del sistema de catalizador puede tener una densidad aparente promedio de 0,5 a 2 g/cm³.

El óxido metálico del sistema de catalizador puede tener una superficie específica según BET de por lo menos 5 m²/g.

La proporción del metal noble, referida al peso total del metal noble y del soporte, puede ser de 0,01 a 5 % en peso, de manera preferida de 0,05 a 1,2 % en peso, y preferiblemente de 0,1 a 0,6 % en peso.

El metal noble puede estar distribuido sobre o dentro del soporte.

La proporción cuantitativa de sustancia del metal noble, referida a la cantidad de sustancia del compuesto E puede ser de 0,00001 a 0,1, de manera preferida de 0,0001 a 0,01.

La proporción cuantitativa de sustancia del óxido metálico del sistema de catalizador, referida a la cantidad de sustancia del compuesto E puede ser de 0,01 a 100, de manera preferida de 0,01 a 10.

El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo en el seno de disolventes orgánicos, prefiriéndose trabajar sin ningún disolvente, y por consiguiente, no emplear ningún disolvente orgánico. Unos apropiados disolventes son por ejemplo unos alcanos, tales como n-hexano, n-heptano, n-tetradecano y ciclohexano; unos éteres tales como tetrahidrofurano y dioxano; unos alcoholes tales como metanol, etanol y terc.-butanol; unos ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo. Los disolventes se pueden emplear por sí solos o en mezclas. El disolvente se emplea de manera preferida en una cantidad que es 20 veces mayor o más pequeña, de manera preferida 10 veces mayor o más pequeña, que el peso del compuesto E.

El procedimiento conforme al invento se puede realizar de manera continua o discontinua.

La purificación de la cetona se puede efectuar mediante destilación, cristalización o recristalización.

Se prefiere que el procedimiento conforme al invento se lleve a cabo sin ningún componente de promotor. El componente del promotor puede ser un miembro que se escoge entre los elementos del grupo VIII, del grupo Ib, del grupo IIb, del grupo IIIb, del grupo IVb, del grupo Vb, del grupo VIb y del grupo VIIb, entre elementos de los lantánidos así como entre compuestos de los elementos precedentemente mencionados. Unos correspondientes

componentes del promotor se describen en el documento EP-A-1090900. Los óxidos metálicos anteriormente mencionados del sistema de catalizador o respectivamente de soportes alternativos no son considerados como componentes del promotor.

5 En una forma de realización preferida del invento, el CDAN-epóxido se convierte químicamente en la CDON sin ningún disolvente a unas temperaturas de 200 a 250 °C, empleándose como catalizador un dióxido de paladio y zirconio con una proporción de paladio de 0,1 a 0,6 % en peso, referida al peso total del catalizador. En el caso de la reacción se emplean como máximo 0,9 bares de hidrógeno, de manera especialmente preferida como máximo 0,5 bares.

10 Otro objeto del invento es un sistema de catalizador que comprende un metal noble y un óxido metálico,
 I) no estando soportado el metal noble; y estando contenido como el óxido metálico del sistema de catalizador por lo menos dióxido de titanio o dióxido de zirconio;
 15 II) estando soportado el metal noble y no conteniendo el soporte nada de dióxido de titanio y/o nada de dióxido de zirconio o no componiéndose de éstos; conteniendo el sistema adicionalmente por lo menos un óxido metálico, que se escoge entre dióxido de titanio o dióxido de zirconio.

Otro objeto del invento es la utilización de por lo menos un sistema de catalizador para la catálisis de una reacción, en cuyo caso por lo menos un compuesto E se convierte químicamente en el correspondiente derivado de cetona.

20 El sistema de catalizador que se debe de utilizar conforme al invento comprende un metal noble y un óxido metálico,
 I) no estando soportado el metal noble; y estando contenido como un óxido metálico del sistema de catalizador por lo menos dióxido de titanio o dióxido de zirconio;
 25 II) estando soportado el metal noble y no conteniendo el soporte nada de dióxido de titanio y/o nada de dióxido de zirconio o no componiéndose de éstos; conteniendo el sistema adicionalmente por lo menos un óxido metálico, que se escoge entre dióxido de titanio o dióxido de zirconio;
 III) estando soportado el metal noble sobre un óxido metálico, que se escoge entre dióxido de titanio y dióxido de zirconio.

30 En el sistema de catalizador III se prefiere el dióxido de zirconio.

Otro objeto del invento es un procedimiento para la síntesis de lactamas (el procedimiento de lactama conforme al invento), en cuyo caso se recurre al procedimiento conforme al invento precedentemente mencionado para la preparación de cetonas. El compuesto E se escoge de manera preferida entre unos monoepoxi-cicloalcanos alifáticos, unos monoepoxi-cicloalcanodienos alifáticos y unos monoepoxi-cicloalquenos alifáticos, prefiriéndose los monoepoxi-cicloalcanos.

40 Siempre y cuando que la cetona se presente en una mezcla con el correspondiente derivado de alcohol, se puede efectuar una deshidrogenación del alcohol para dar la cetona. A continuación, la cetona se puede oximar. En la etapa sucesiva se puede efectuar la transposición de Beckmann para dar la lactama, pudiéndose efectuar la transposición mediante ácido sulfúrico o cloruro cianúrico. Las lactamas se pueden transformar en poliamidas mediando una policondensación.

45 La deshidrogenación, la oximación, la transposición de Beckmann, así como la reacción de condensación son conocidas por un experto en la especialidad.

50 En una forma de realización preferida del procedimiento de lactama conforme al invento, a partir del monoepoxi-ciclododecano (o respectivamente del ciclododecano-epóxido o 1,2-ciclododecano-epóxido) se prepara la laurino-lactama.

Dentro del marco del procedimiento de lactama preferido se puede obtener el ciclododecano-epóxido mediante las siguientes etapas de reacción: el 1,3-butadieno se convierte químicamente en ciclododecatrieno mediante una ciclotrimerización. A continuación, se efectúa una hidrogenación para dar el ciclododeceno. Mediante una subsiguiente epoxidación se obtiene el ciclododecano-epóxido. Un experto en la especialidad en el sector de la síntesis de compuestos orgánicos puede preparar otros compuestos E alifáticos y cicloalifáticos de una manera análoga a la síntesis del ciclododecano-epóxido.

60 A continuación, el presente invento se ilustra más detalladamente con ayuda de unos Ejemplos. Unas formas de realización alternativas del presente invento son obtenibles de una manera análoga.

Ejemplos

65 El dato porcentual en el caso de los catalizadores indica la proporción en peso del metal noble, referida al peso total del catalizador que comprende un metal noble y un soporte. La abreviatura "calc." representa "calcinado". Las

abreviaturas de las sustancias son: CDAN: ciclododecano; CDEN: ciclododeceno; ECD: epoxi-ciclododecano; CDON: ciclododecanona; CDOL: ciclododecanol; CDENOL: ciclododecen-3-ol.

Ejemplo 1: Soporte de óxido de aluminio (estado de la técnica)

La reacción se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo con una capacidad de 500 ml, provisto de un sistema de agitación mecánica. El calentamiento del reactor se efectuó con un bloque eléctrico de calefacción de aluminio y la temperatura interna se controló con un sensor térmico. El matraz se cargó con 50 ml del 1,2-ciclododecano-epóxido y 10 g del catalizador, soportado sobre óxido de aluminio en forma de un cuerpo moldeado. El lecho de catalizador estaba situado junto al fondo del matraz y la mezcla líquida de reacción se agitó por encima del lecho. El matraz se inertizó a continuación con nitrógeno y se calentó hasta una temperatura interna de 215 °C. La temperatura se mantuvo durante 5 horas.

Tabla 1. Composición (% de superficie, GC) de la mezcla de reacción (5 h)

Catalizador	Soporte	Grado de conversión (%)	Selectividad (%)				
			CDAN	CDEN	CDON	CDOL	CDENOL
Ru/Al ₂ O ₃ 1,5 %	γ -Al ₂ O ₃	99	0,2	5	71	7	1,3
Pd/Al ₂ O ₃ 0,5 %	γ -Al ₂ O ₃	100	1	4	75	6	0

Ejemplo 2: Diferentes metales y soportes (conforme al invento)

La reacción se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo con una capacidad de 500 ml, provisto de un sistema de agitación mecánica. El calentamiento del reactor se efectuó con un bloque eléctrico de calefacción de aluminio y la temperatura interna se controló con un sensor térmico. El matraz se cargó con 50 ml de 1,2-ciclododecano-epóxido y 10 g del sistema de catalizador III (un metal noble soportado sobre dióxido de titanio o respectivamente dióxido de zirconio, en cada caso en forma de un cuerpo moldeado). El lecho de catalizador estaba situado junto al fondo del matraz y la mezcla líquida de reacción se agitó por encima del lecho. El matraz se inertizó a continuación con nitrógeno y se calentó hasta una temperatura interna de 215 °C. La temperatura se mantuvo durante 5 horas.

Tabla 2. Composición (% de superficie, GC) de la mezcla de reacción (5 h)

Catalizador	Soporte	Grado de conversión (%)	Selectividad (%)				
			CDAN	CDEN	CDON	CDOL	CDENOL
Ru/TiO ₂ 1,0 %	<i>Aerolyst® 7711</i>	89	0	3	86	4	0,6
Pd/TiO ₂ 0,5 %	<i>Aerolyst® 7711</i>	93	0,4	1	90	3	0
Pd/ZrO ₂ 0,5 %	<i>a partir de Zr(OH)₄ calc. a 350 °C</i>	90	0	0	96	3	0
Pd/ZrO ₂ 0,5 %	<i>t-ZrO₂, 8 % Y₂O₃</i>	94 ^(a)	0,2	0	94	3	0,3

(a) 30 g del catalizador y T = 235 °C

Ejemplo 3: Mezcla de catalizadores (conforme al invento)

La reacción se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo con una capacidad de 500 ml provisto de un sistema de agitación mecánica. El calentamiento del reactor se efectuó con un bloque eléctrico de calefacción de aluminio y la temperatura interna se controló con un sensor térmico. El matraz se cargó con 50 ml de 1,2-ciclododecano-epóxido, 10 g de un metal noble soportado (0,5 % en peso de paladio sobre dióxido de silicio en forma de un cuerpo moldeado) y 10 o respectivamente 20 g de un óxido metálico del sistema de catalizador (un cuerpo moldeado) (sistema de catalizador II). El lecho de catalizador estaba situado junto al fondo del matraz y la mezcla líquida de reacción se agitó por encima del lecho. El matraz se inertizó a continuación con nitrógeno y se calentó hasta una temperatura interna de 215 °C. La temperatura se mantuvo durante 5 horas.

Tabla 3. Composición (% de superficie, GC) de la mezcla de reacción (5 h)

Catalizador (10 g)	Óxido	Grado de conversión (%)	Selectividad (%)				
			CDAN	CDEN	CDON	CDOL	CDENOL
Pd/SiO ₂ 0,5 %	---	7	0	0	97	0	0
	10 g de TiO ₂ <i>Aerolyst® 7711</i>	>99	0,3	2	90	2	0
	10 g de TiO ₂ <i>Hombikat M234</i>	>99	0,6	12	77	0,7	0
	20 g de m-ZrO ₂ <i>m-ZrO₂</i>	68	<0,1	0	98	1	0
	20 g de ZrO ₂ a <i>a partir de Zr(OH)₄ calc. a 350 °C</i>	>99	0	0	95	3	0

* no conforme al invento

Ejemplo 4: Reacción con un grado de conversión completo (conforme al invento)

La reacción se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo con una capacidad de 500 ml provisto de un sistema de agitación mecánica. El calentamiento del reactor se efectuó con un bloque eléctrico de calefacción de aluminio y la temperatura interna se controló con un sensor térmico. El matraz se cargó con 50 ml de 1,2-ciclododecano-epóxido y con el catalizador (paladio sobre dióxido de titanio en forma de un cuerpo moldeado o respectivamente sobre dióxido de zirconio en forma de un cuerpo moldeado; sistema de catalizador III). El lecho de catalizador estaba situado junto al fondo del matraz y la mezcla líquida de reacción se agitó por encima del lecho. El matraz se inertizó a continuación con nitrógeno y se calentó hasta la temperatura interna deseada. La temperatura se mantuvo durante el período de tiempo establecido hasta que se hubo alcanzado un grado de conversión completo del epóxido.

Tabla 4. Composición (% de superficie, GC) de la mezcla de reacción (5 h)

Catalizador	Soporte	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)				CDON + CDOL
				CDAN	CDEN	CDON	CDOL	
20 g de Pd/TiO ₂ 0,5 %	Aerolyst® 7711	215	5	0,7	1,7	92,1	2,1	94,2
10 g de Pd/TiO ₂ 0,5 %	Aerolyst® 7711	215	10*	1,8	0	95,7	2,5	98,2
30 g de Pd/ZrO ₂ 0,5 %	<i>t</i> -ZrO ₂ , con 8 % en peso de Y ₂ O ₃	235	10	0,2	0	96,2	3,4	99,6
30 g de Pd/ZrO ₂ 0,5 %	<i>a partir de Zr(OH)₄ calc. a 350 °C</i>	235	5	0,5	0,5	93,5	5,5	99
10 g de Pd/ZrO ₂ 0,5 %	<i>a partir de Zr(OH)₄ calc. a 350 °C</i>	235	10	0,3	0,1	95,3	2,9	98,2

* Una mezcla de H₂/N₂ (1 bar con 90 % en volumen de H₂ y 10 % en volumen de N₂) se alimentó durante la última hora de la reacción

Ejemplo 5: Reacción con diferentes presiones de hidrógeno (conforme al invento)

La reacción se llevó a cabo en un autoclave con una capacidad de 100 ml provisto de un agitador magnético. El calentamiento del reactor se efectuó con un baño de aceite a 200 °C. El autoclave se cargó con 20 ml de 1,2-ciclododecano-epóxido y 4 g del sistema de catalizador III (paladio, soportado sobre un polvo de dióxido de titanio (un soporte de Aerolyst® 7711 triturado con un mortero)). El se inertizó con nitrógeno, se calentó a la temperatura interna deseada y a continuación se añadió a presión hidrógeno hasta la presión deseada. La temperatura del aceite se mantuvo durante 24 h.

Tabla 5. Composición (% de superficie, GC) de la mezcla de reacción (5 h)

Catalizador (4 g)	Presión de H ₂ (bares)	Grado de conversión (%)	Selectividad (%)				
			CDAN	CDEN	CDON	CDOL	CDENOL
Pd/TiO ₂ 0,5 %	0	83	0,4	0	97	2	0
	3*	91	0,8	0	87	12	0
	5*	94	1,6	0	67	31	0
	7*	89	1,1	0	59	39	0

*no conforme al invento

Ejemplo 6: Mezcla de un polvo de Pd y de TiO₂ (conforme al invento)

La reacción se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo con una capacidad de 500 ml provisto de un sistema de agitación mecánica. El calentamiento del reactor se efectuó con un bloque eléctrico de calefacción de aluminio y la temperatura interna se controló con un sensor térmico. El matraz se cargó con 50 ml de 1,2-ciclododecano-epóxido, 10 g de un polvo de TiO₂ y un polvo de óxido de paladio(II) como el metal noble (sistema de catalizador I). El lecho de catalizador estaba situado junto al fondo del matraz y la mezcla líquida de reacción se agitó por encima del lecho. El matraz se inertizó a continuación con nitrógeno y se calentó a una temperatura interna de 215 °C. La temperatura se mantuvo durante 5 horas.

Tabla 6. Composición (% de superficie, GC) de la mezcla de reacción (5 h)

Óxido metálico	Metal noble	Grado de conversión (%)	Selectividad (%)				
			CDAN	CDEN	CDON	CDOL	CDENOL
	0,12 g de PdO (polvo)		ninguna conversión				
10 g de TiO ₂ Aerolyst® 7711	ninguno	90	0	6	3	0	84
10 g de TiO ₂ Aerolyst® 7711	0,12 g de PdO polvo	79	0	5	46	0	22
10 g de TiO ₂ Aerolyst® 7711	0,76 g de PdO polvo	91	0	9	68	3	1

* no conforme al invento

Ejemplo 7: Reacción con un polvo de ZrO₂ (conforme al invento)

- 5 La reacción se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo con una capacidad de 500 ml provisto de un sistema de agitación mecánica. El calentamiento del reactor se efectuó con un bloque eléctrico de calefacción de aluminio y la temperatura interna se controló con un sensor térmico. El matraz se cargó con 50 ml de 1,2-ciclododecano-epóxido y con el sistema de catalizador. El lecho de catalizador de Pd/SiO₂ estaba situado - siempre y cuando que estuviese presente - junto al fondo del matraz. La mezcla líquida de reacción, que estaba soportada con un polvo de ZrO₂ o
10 respectivamente de Pd sobre ZrO₂ (polvo), se agitó por encima del lecho. El matraz se inertizó a continuación con nitrógeno y se calentó a una temperatura interna de 215 °C. La temperatura se mantuvo durante 5 horas.

Tabla 7. Composición (% de superficie, GC) de la mezcla de reacción (5 h)

Sistema de catalizador	Grado de conversión (%)	Selectividad (%)				
		CDAN	CDEN	CDON	CDOL	CDENOL
10 g de Pd/SiO ₂ al 0,5 % (material extrudido) + 20 g de ZrO ₂ (polvo, calcinado a 300 °C) (sistema II)	> 99	0	0	95	3	0
10 g de Pd/SiO ₂ al 0,5 % (material extrudido) + 10 g de ZrO ₂ (polvo, calcinado a 300 °C) (sistema II)	75	0	0	92	2	0
10 g de Pd/ZrO ₂ al 0,5 % (polvo, calcinado a 300 °C) (sistema III)	75	0	0	96	2	0

Ejemplo 8: Procedimiento continuo (conforme al invento)

- 15 La reacción se llevó a cabo en una instalación que se hacía funcionar continuamente. La instalación se componía de un reactor de lecho fijo (con una carga a granel del catalizador de aproximadamente 100 ml) y un recipiente colector de acero (1 l) con una medición del nivel. El reactor de lecho fijo se cargó con 100 g de Pd/ZrO₂ (al 0,5 %, sistema III) y el recipiente se cargó con 950 g de CDAN-epóxido. El líquido se bombeó en circulación desde el colector
20 atravesando el lecho de catalizador de vuelta al colector de carga mediante una bomba de recirculación (21 l/h). El reactor se calentó hasta la deseada temperatura interna en la mezcla de reacción con una calefacción eléctrica. Después de que se hubo alcanzado un grado de conversión de 80 %, se añadió dosificadamente una alimentación fresca (CDAN-epóxido) a la instalación. El producto se descargó continuamente desde la instalación, de tal manera que el nivel de llenado en el recipiente colector permaneció constante. La mezcla de reacción se condujo con
25 nitrógeno a través del lecho fijo y del recipiente. La reacción se llevó a cabo sin hidrógeno (Tabla 8, línea 1) y con hidrógeno (presión parcial 0,25 bares; Tabla 8, línea 2).

Tabla 8. Composición (% de superficie, GC) de la mezcla de reacción (5 h)

Presión	Tem p (°C)	Alimentación (g/h)	Grado de conversión (%)	Selectividad (%)				
				CDAN + CDEN	CDON	CDOL	CDEN-ON	CDENOL
1,1 bares de N ₂ 0 bares de H ₂	215	12	80,4	3,2	89	1,7	3,2	2,1
1,4 bares de N ₂ 0,25 bares de H ₂	205	34	84,7	9,2	84	5,1	0	0,1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la preparación de una cetona a partir de un compuesto E, que contiene por lo menos un grupo de epóxido, mediando empleo de una mezcla que comprende por lo menos un metal noble y por lo menos un óxido metálico como sistema de catalizador, **caracterizado por que** el óxido metálico del sistema de catalizador se escoge entre dióxido de titanio, dióxido de zirconio o unas mezclas de los dos óxidos y llevándose a cabo el procedimiento a 0 hasta 0,9 bares de hidrógeno.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el compuesto E es cicloalifático.
3. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el metal noble se escoge entre rutenio, paladio y platino.
- 15 4. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el compuesto E comprende de cuatro hasta 20 átomos de C.
5. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el procedimiento se lleva a cabo a 0 hasta 0,5 bares de hidrógeno.
- 20 6. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el sistema de catalizador se escoge entre uno de los sistemas I, II o III,
- I. no estando soportado el metal noble; estando contenido como el óxido metálico del sistema de catalizador por lo menos dióxido de titanio o dióxido de zirconio; o
- 25 II. estando soportado el metal noble y no conteniendo el soporte nada de dióxido de titanio y/o nada de dióxido de zirconio o no componiéndose de éstos; conteniendo el sistema adicionalmente por lo menos un óxido metálico, que se escoge entre dióxido de titanio o dióxido de zirconio; o
- III. estando soportado el metal noble sobre un óxido metálico, que se escoge entre dióxido de titanio o dióxido de zirconio.
- 30 7. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el procedimiento se lleva a cabo sin hidrógeno.
8. Un sistema de catalizador que comprende un metal noble y un óxido metálico,
- 35 I. no estando soportado el metal noble; estando contenido como el óxido metálico del sistema de catalizador por lo menos dióxido de titanio o dióxido de zirconio; o
- II. estando soportado el metal noble y no conteniendo el soporte nada de dióxido de titanio y/o nada de dióxido de zirconio o no componiéndose de éstos; conteniendo el sistema adicionalmente por lo menos un óxido metálico, que se escoge entre dióxido de titanio o dióxido de zirconio.
- 40 9. Utilización de un sistema de catalizador que comprende un metal noble y un óxido metálico para la catálisis de una reacción, en la que un compuesto E, que contiene por lo menos un grupo de epóxido, se convierte químicamente en el correspondiente derivado de cetona,
- I. no estando soportado el metal noble; estando contenido como el óxido metálico del sistema de catalizador por lo menos dióxido de titanio o dióxido de zirconio; o
- 45 II. estando soportado el metal noble y no conteniendo el soporte nada de dióxido de titanio y/o nada de dióxido de zirconio o no componiéndose de éstos; conteniendo el sistema adicionalmente por lo menos un óxido metálico, que se escoge entre dióxido de titanio o dióxido de zirconio; o
- III. estando soportado el metal noble sobre dióxido de zirconio como el óxido metálico.
- 50 10. Un procedimiento para la síntesis de lactamas, en el que se utiliza un procedimiento para la preparación de cetonas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** como el compuesto E se emplea 1,2-ciclododecano-epóxido.