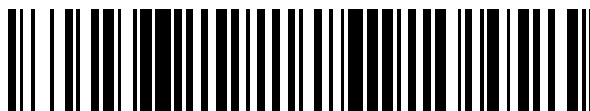


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 088**

51 Int. Cl.:

C07C 5/29 (2006.01)

B01J 27/12 (2006.01)

C07C 13/615 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

C07C 5/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2009 PCT/JP2009/058633**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2009 WO09139319**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2009 E 09746526 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2277843**

54 Título: **Proceso para la producción de adamantano**

30 Prioridad:

14.05.2008 JP 2008127209

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

27.02.2019

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(100.0%)
Mitsubishi Building 5-2, Marunouchi 2-chome,
Chiyoda-ku
Tokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**KAWAI TAKESHI y
KITAMURA MITSU HARU**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 702 088 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 para la producción de adamantano.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para producir en forma continua adamantano (triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decano) de una manera industrialmente ventajosa a partir de endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) junto con o sin exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) como material de partida usando un catalizador específico en ausencia de un disolvente. En lo sucesivo, endo-tetrahidrodiciclopentadieno y/ o exo-tetrahidrodiciclopentadieno se denominarán de forma ocasional simplemente como "tetrahidrodiciclopentadieno".

15 Antecedentes

Convencionalmente, se conocen muchas técnicas para producir adamantano por isomerización de tetrahidrodiciclopentadieno bajo un catalizador ácido (ver, por ejemplo, los documentos de patente 1 y 2). En especial, se conocen bien las técnicas para producir adamantano por isomerización de tetrahidrodiciclopentadieno usando un catalizador de HF y un catalizador de BF₃ (ver, por ejemplo, los documentos de patente 3, 4, 5 y 6 y el documento no patente 1). Sin embargo, las técnicas convencionales de uso de un catalizador de HF y un catalizador de BF₃ tienen los siguientes defectos. Cuando se genera una gran cantidad de adamantano, el adamantano se deposita como un sólido. A fin de obtener adamantano como un sólido, el reactor necesita ser abierto. En el caso en que deba evitarse abrir el reactor, el adamantano depositado necesita ser disuelto en un disolvente que debe formarse en una solución y así, el uso de un disolvente es inevitable.

Documento de patente 1: publicación de patente japonesa para oposición N.º S52-2909

Documento de patente 2: publicación de patente japonesa para oposición N.º H03-031182

Documento de patente 3: publicación de patente japonesa para oposición N.º S55-38935

Documento de patente 4: publicación de patente japonesa pendiente N.º 2001-151705

Documento de patente 5: US 2.937.211

Documento de patente 6: JP 2008 019201 A

Documento no patente 1: J. Org. Chem., Vol. 51, No. 26, 1986

40 Descripción de la invención

Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método para producir adamantano de forma continua e industrial por isomerización de tetrahidrodiciclopentadieno sin hacer que el adamantano se deposite como un sólido incluso en ausencia de un disolvente distinto de tetrahidrodiciclopentadieno, que es un material de partida.

Como resultado de acumular estudios activos acerca de una reacción de isomerización usando tetrahidrodiciclopentadieno, que es un material de partida, los presentes inventores hallaron un método para producir adamantano en forma continua e industrial sin necesidad de un disolvente distinto de tetrahidrodiciclopentadieno, que es un material de partida, controlando el rendimiento de adamantano y colocando un producto de reacción en una fase líquida y, así, lograron la presente invención.

La presente invención comprende las siguientes realizaciones.

(1) Un método para producir adamantano (triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decano) al realizar una reacción de isomerización en dos etapas usando endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) o endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) y exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) como material de partida, que comprende las etapas de:

uso de un catalizador de HF solo o dos catalizadores de un catalizador de HF y un catalizador de BF₃ en ausencia de un disolvente, en una reacción de isomerización en primera etapa a partir de endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) en exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano); y

uso de un catalizador de HF y un catalizador de BF₃ en ausencia de un disolvente, en una reacción de

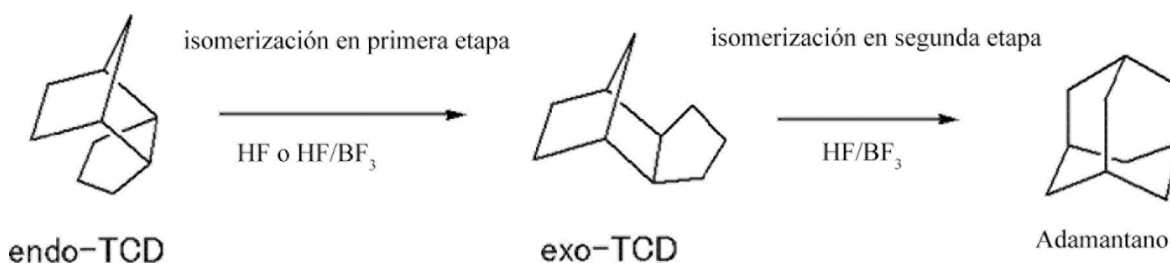
isomerización en segunda etapa a partir de exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) en adamantano (triciclo[3.3.1,1^{3,7}]decano); donde la temperatura se controla de modo tal que una temperatura de reacción (T1, unidad: °C) en la reacción de isomerización en primera etapa y una temperatura de reacción (T2, unidad: °C) en la reacción de isomerización en segunda etapa satisfacen las siguientes expresiones (1) y (2).

$$0 \leq T1 \leq 50 \quad (1)$$

$$T1 \leq T2 \leq T1 + 30 \quad (2),$$

donde se usan 1,5 partes en peso o menos del catalizador de HF respecto de 1 parte en peso de la cantidad total de endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) y exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) en el material de partida.

[Fórmula química 1]



Esquema 1

(2) El método para producir adamantano de acuerdo con (1) anterior, donde se lleva a cabo la reacción de isomerización en primera etapa mientras que la relación de exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) en una solución producida por reacción obtenida por la reacción de isomerización en primera etapa es de 0,9 partes en peso o más con respecto a 1 parte en peso de una cantidad total de endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) y exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) en el material de partida;

(3) El método para producir adamantano de acuerdo con los puntos (1) o (2) anteriores, donde el catalizador de HF o los dos catalizadores del catalizador de HF y el catalizador de BF₃ se usan para la reacción de isomerización en primera etapa y el catalizador de BF₃ se añade luego para la reacción de isomerización en segunda etapa;

(4) El método para producir adamantano de acuerdo con cualquiera de los puntos (1) a (3) anteriores, donde se usan 0,02 a 0,5 partes en peso del catalizador de BF₃ con respecto a 1 parte en peso de la cantidad total de endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) y exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) en el material de partida;

(5) El método para producir adamantano de acuerdo con cualquiera de los puntos (1) a (4) anteriores, donde se recupera y se reutiliza exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) no isomerizado.

De acuerdo con el método para producir adamantano de la presente invención, para realizar la reacción de isomerización con el catalizador de HF solo o los dos catalizadores del catalizador de HF y el catalizador de BF₃ usando tetrahidrodiciclopentadieno como material de partida, el exo-tetrahidrodiciclopentadieno (en lo sucesivo denominado ocasionalmente en forma simple como "exo-TCD") se sintetiza primero, y luego se controla el rendimiento de adamantano para que sea igual o menor que el total de la solubilidad de adamantano en exo-TCD y la solubilidad de adamantano en endo-tetrahidrodiciclopentadieno (, en lo sucesivo denominado ocasionalmente en forma simple como "endo-TCD"). Debido a ello, el adamantano se puede producir en forma continua e industrial sin hacer que el adamantano generado sea depositado. El punto de fusión de exo-TCD es de -91 °C, y el exo-TCD es líquido a temperatura ambiente. Por ello, el exo-TCD tiene una espléndida característica como disolvente para disolver el adamantano generado. Por el contrario, el endo-TCD es sólido a temperatura ambiente y, así, tal característica de endo-TCD no es espléndida.

Por ejemplo, cuando un hidrocarburo alifático distinto de exo-TCD y/ o de endo-TCD, que es un material de partida, se usa como un disolvente, el disolvente se puede generar por medio de un catalizador de HF o un catalizador de BF₃, que son ambos un ácido superfuerte. Sin embargo, el método de acuerdo con la presente

invención no usa un disolvente distinto de exo-TCD y/ o de endo-TCD, que es un material de partida. Por ello, no hay necesidad de la etapa de remoción del disolvente o una sustancia degenerada de él, y, de este modo, el adamantano se puede producir ventajosamente en términos de costos.

5 **Breve descripción de los dibujos**

FIG. 1 es un gráfico que muestra los resultados de medición de la solubilidad de adamantano (en lo sucesivo ocasionalmente denominado en forma simple como "ADM") en TCD (% en moles = ADM mol/(exo-TCD+endo-TCD+ADM) mol x 100).

10

Mejor modo para llevar a cabo la invención

En lo sucesivo, se describirá la presente invención en detalle.

15

La presente invención se refiere a un método para producir adamantano (triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decano) al llevar a cabo una reacción de isomerización en dos etapas, usando endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) o una combinación de endo- y exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) como material de partida. Como se muestra en el siguiente esquema 1, en una reacción de isomerización en primera etapa a partir de endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) en exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano), se usan un catalizador de HF solo o dos catalizadores de un catalizador de HF y un catalizador de BF₃ en ausencia de un disolvente.

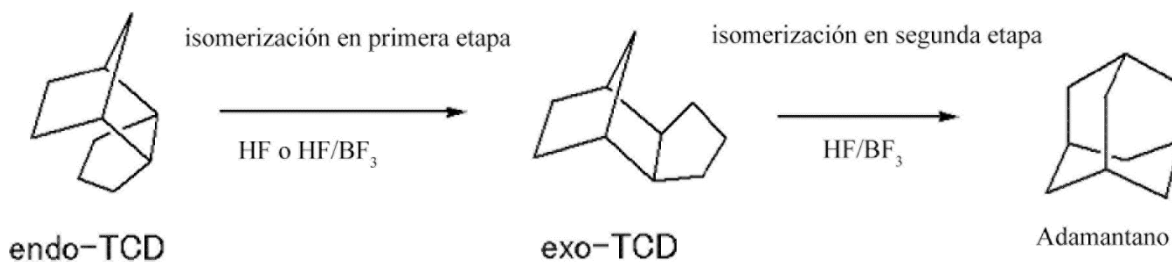
20

En una reacción de isomerización en segunda etapa a partir de exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) en adamantano (triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decano), se usan un catalizador de HF y un catalizador de BF₃ en ausencia de un disolvente.

25

[Fórmula química 2]

<Esquema de reacción 1>



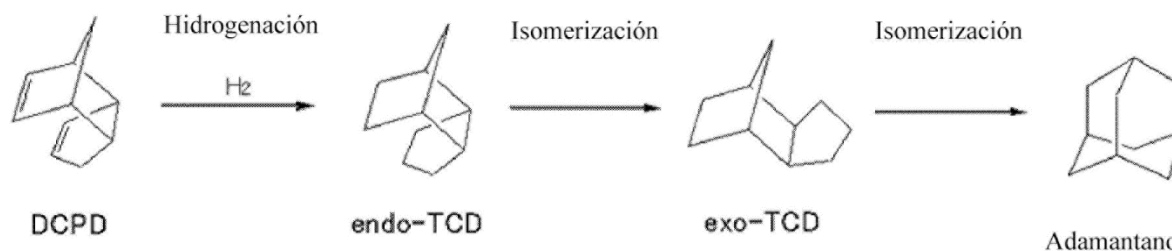
30

Hay dos tipos de estereoisómeros TCD (exo-TCD, endo-TCD). En la presente invención, endo-TCD solo o una mezcla de él con exo-TCD es de utilidad como material de partida. TCD se obtiene en general por reacción de diciclopentadieno por adición de hidrógeno (DCPD), que es un producto de reacción de Diels-Adler de ciclopentadieno. Por reacción de diciclopentadieno por adición de hidrógeno (DCPD), se obtiene endo-TCD con prioridad (endo-regla, esquema 2).

35

[Fórmula química 3]

<Esquema de reacción 2>



40

Sin embargo, el punto de fusión de endo-TCD es de 78 °C y a fin de tratar el 100 % de endo-TCD en una fase líquida, la temperatura necesita mantenerse en el punto de fusión o más alta. Por el contrario, se sabe que, cuando se usan un catalizador de HF solo o dos catalizadores de un catalizador de HF y un catalizador de BF₃,

se isomeriza el endo-TCD en exo-TCD que tiene un menor punto de fusión (-91 °C). Cuando esta reacción de isomerización se realiza por completo, el TCD restante en la solución de reacción es mayormente exo-TCD. En la presente, "realizado por completo" no significa que el TCD obtenga una alta conversión (isomerización de endo-TCD → exo-TCD o un cambio de TCD en otra sustancia) o que el adamantano se obtenga en un alto rendimiento, sino que significa que el rendimiento de adamantano obtenido en las condiciones de reacción de isomerización de acuerdo con la presente invención después de un tiempo de residencia suficiente es mayor que el rendimiento de adamantano esperable con tales condiciones.

La presente invención ha permitido que se produzca la reacción de isomerización en dos etapas en una fase líquida por isomerización de la mayor parte de endo-TCD en exo-TCD y control del rendimiento de adamantano y, de esta manera, que el adamantano se produjera en forma continua e industrial. La isomerización de la mayor parte de endo-TCD en exo-TCD significa específicamente que la relación de exo-TCD en la solución producida por reacción obtenida por la reacción de isomerización en primera etapa es de 0,9 partes en peso o más con respecto a 1 parte en peso de la cantidad total de endo-TCD y exo-TCD que es un material de partida.

Según las condiciones de reacción, es posible que el adamantano se genere a partir de exo-TCD más rápidamente que la isomerización del endo-TCD en exo-TCD y, como resultado, queda una gran cantidad de endo-TCD en la solución producida por reacción y, de esta manera, la fase líquida no se obtiene (endo-TCD tiene un punto de fusión de 78 °C y es un sólido a temperatura ambiente). La presente invención tiene una característica tecnológica de ser capaz de controlar tal progreso de la reacción de isomerización. En la solución producida por reacción, el exo-TCD que tiene un bajo punto de fusión actúa efectivamente como un disolvente. Por ello, cuando se recupera y se reutiliza el exo-TCD en la solución producida por reacción, incluso cuando el endo-TCD se proporciona nuevamente como material de partida, la relación de exo-TCD y endo-TCD necesita ser controlada, de manera tal que el adamantano generado a la temperatura de reacción se disuelva. A saber, a medida que la temperatura de reacción es menor y a medida que la cantidad coexistente de endo-TCD es mayor, la solución producida por reacción se puede mantener mejor en una fase líquida al incrementar la cantidad de exo-TCD por reacción de isomerización en primera etapa. Adicionalmente, al recuperar y reutilizar exo-TCD no isomerizado, se puede incrementar el rendimiento práctico de adamantano (cuando el rendimiento de adamantano se suprime para ser igual o menor que la solubilidad de adamantano en exo-TCD (por ejemplo, 15 al 20 % en moles), teniendo en cuenta el rendimiento de adamantano obtenido por la reacción de isomerización del exo-TCD recuperado, el rendimiento práctico de adamantano ≈ selectividad de adamantano).

Como se muestra por los esquemas 1 y 2, la reacción de isomerización se produce en el orden de endo-TCD → exo-TCD → adamantano. La reacción de isomerización de endo-TCD → adamantano no se produce. En un estado de coexistencia, en el que se pierde exo-TCD que tiene una alta capacidad de disolución de adamantano y en el que queda endo-TCD que tiene una baja capacidad de disolución de adamantano, se incrementa el riesgo de causar el problema de que el adamantano se deposite como un sólido. La presente invención tiene una característica tecnológica de que, cuando se completa la reacción de isomerización en primera etapa de endo-TCD → exo-TCD (la relación de exo-TCD es de 0,9 partes en peso o más) y luego se lleva a cabo la reacción de isomerización en segunda etapa de exo-TCD → adamantano, se puede evitar el problema de que el adamantano se deposite como un sólido.

Cuando la temperatura de reacción es demasiado elevada, la tasa de reacción de isomerización en adamantano se incrementa. En este caso, el adamantano se genera en una cantidad excesivamente grande y se deposita como un sólido. En consecuencia, la temperatura de reacción necesita estar en un nivel en el que la reacción de isomerización en dos etapas se mantiene en una fase líquida y el rendimiento de adamantano queda suprimido para abajo. A fin de mantener la reacción de isomerización en dos etapas en una fase líquida, el rendimiento de adamantano necesita ser suprimido para abajo. La isomerización en primera etapa es principalmente la etapa de isomerización de la mayor parte del endo-TCD en exo-TCD y la isomerización en segunda etapa es principalmente la etapa de isomerización de exo-TCD en adamantano. Específicamente, la temperatura de reacción para la primera etapa (T1) es de 0 a 50 °C y es preferentemente de 20 a 40 °C. La temperatura de reacción para la segunda etapa (T2) es superior que la temperatura de reacción para la primera etapa (T1) de 0 a 30 °C.

$$0 \leq T1 \leq 50 \quad (1)$$

$$T1 \leq T2 \leq T1 + 30 \quad (2),$$

Cuando la temperatura de reacción para la segunda etapa es igual o mayor en 0 a 30 °C que la temperatura de reacción para la primera etapa, se incrementa la tasa de reacción y, así, se mejora el rendimiento del adamantano. Por el contrario, cuando la temperatura de reacción para la segunda etapa es demasiado alta, el adamantano se deposita como un sólido. A fin de evitar que el adamantano se deposite, el tiempo de reacción (tiempo de residencia) necesita controlarse para ser corto, que es industrialmente difícil e impráctico. Además, la selectividad de adamantano se puede reducir. Por consiguiente, no es preferible una temperatura de reacción excesivamente alta para la segunda etapa.

El tiempo de reacción (tiempo de residencia) de acuerdo con la presente invención es preferentemente de 1 a 15 horas y, con mayor preferencia, de 3 a 12 horas. Cuando el tiempo de reacción es más corto que este intervalo, la reacción de isomerización de endo-TCD en exo-TCD no avanza lo suficiente y, de este modo, no se incrementa el rendimiento del adamantano. Cuando el tiempo de reacción es más largo que este intervalo, el rendimiento de adamantano se incrementa y así, el riesgo del problema de que el adamantano se deposite como un sólido es mayor.

El catalizador de HF se usa en el intervalo de 1,5 partes en peso o menos con respecto a 1 parte en peso de la cantidad total de endo-TCD y exo-TCD en el material de partida y se usa preferentemente en el intervalo de 0,3 a 1,2 partes en peso. Cuando se usa el catalizador de HF en una relación que excede 1,5 partes en peso, se obtiene adamantano con un rendimiento mayor, pero el riesgo de que el adamantano se deposite como un sólido es mayor y la separación y recuperación del catalizador de HF es costosa. Por consiguiente, una relación del catalizador de HF que excede 1,5 partes en peso no es práctica desde un punto de vista industrial.

El catalizador de BF_3 se usa preferentemente en el intervalo de 0,02 a 0,5 partes en peso con respecto a 1 parte en peso de la cantidad total de endo-TCD y exo-TCD en el material de partida y, con mayor preferencia, se usa en el intervalo de 0,05 a 3 partes en peso. Cuando se usa el catalizador de BF_3 en una relación que excede las 0,5 partes en peso, el rendimiento de adamantano se incrementa, pero el riesgo de que el adamantano se deposite como un sólido es mayor y se genera una gran cantidad de compuesto de alto punto de ebullición como un subproducto, teniendo en cuenta el costo requerido para la etapa de separación y purificación, una relación del catalizador de BF_3 que excede 0,5 partes en peso no es práctica desde un punto de vista industrial.

De acuerdo con la presente invención, es preferible usar un catalizador de HF solo o dos catalizadores de un catalizador de HF y un catalizador de BF_3 para la reacción de isomerización en primera etapa y añadir un catalizador de BF_3 para la reacción de isomerización en segunda etapa. El catalizador de HF usado para la reacción de isomerización en primera etapa también actúa como un catalizador de HF sin cambio en la reacción de isomerización en segunda etapa.

De acuerdo con la presente invención, es preferible que haya instalaciones para volver a suministrar exo-TCD no isomerizado obtenido en la etapa de separación y purificación de vuelta al reactor.

Después de terminar la reacción de isomerización, el producto de reacción aún se mantiene para ser separado en dos capas de una capa orgánica que contiene adamantano y una capa de catalizador de HF- BF_3 que contiene un compuesto de alto punto de ebullición generado como un subproducto. En consecuencia, es preferible que haya instalaciones para realizar la separación de líquido-líquido. Alternativamente, el producto de reacción se puede proporcionar a una columna de destilación en la que se calienta a reflujo un hidrocarburo como heptano o similares, para recuperar así los catalizadores de HF y BF_3 de una parte de ápice de la columna y un componente orgánico que contiene adamantano de una parte inferior de la columna, sin realizar la separación de líquido-líquido.

De acuerdo con la presente invención, a fin de permitir que se produzca la reacción de isomerización en dos etapas en una fase líquida, es preferible que el rendimiento (cantidad de generación) de adamantano después de la reacción de isomerización en dos etapas sea igual o menor que el total de su solubilidad en exo-TCD y su solubilidad en endo-TCD.

Los presentes inventores confirmaron por medio de experimentos que la solubilidad de ADM en exo-TCD (S exo) es mayor en la medida en que la concentración de exo-TCD es mayor (ver la FIG. 1) y hallaron que tal solubilidad de ADM satisface la siguiente expresión (3) junto con la temperatura de reacción (T, unidad: °C).

$$S_{\text{exo}} = 0,169 \times T + 7,4 \quad (3)$$

Los presentes inventores también hallaron que la solubilidad de ADM en endo-TCD (S endo) satisface la siguiente expresión (4) junto con la temperatura de reacción (T, unidad: °C); y que la expresión (3) y la expresión (4) tienen aditividad, a saber, solubilidad total de ADM = solubilidad de ADM (S exo) + solubilidad de ADM (S endo).

$$S_{\text{endo}} = 0,071 \times T + 3,6 \quad (4)$$

Específicamente, a 80 °C, con respecto a la pureza del 80 % de TCD mixto que contiene exo-TCD del 99 % y endo-TCD del 1 % (denominado en lo sucesivo simplemente como "exo-TCD (99)"), la solubilidad total de ADM es del 20 % en moles. A 50 °C, con respecto a la pureza del 84 % de exo-TCD (99), la solubilidad total de ADM es del 16 % en moles. A 25 °C, con respecto a la pureza del 89 % de exo-TCD (99), la solubilidad total de ADM es del 11 % en moles. A 80 °C, con respecto a la pureza del 81,5 % de TCD mixto que contiene exo-TCD del

71 % y endo-TCD del 29 % (de ahora en más en la presente, mencionado simplemente como "exo-TCD (71)"), la solubilidad total de ADM es del 18,5 % en moles. A 50 °C, con respecto a la pureza del 86,1 % de exo-TCD (71), la solubilidad total de ADM es del 13,9 % en moles. A 25 °C, con respecto a la pureza del 90,4 % de exo-TCD (71), la solubilidad total de ADM es del 9,6 % en moles. Es preferible controlar el rendimiento (cantidad de generación) de adamantano para que sea igual o menor que tal nivel de solubilidad de ADM.

La solución producida por reacción se obtiene como una mezcla de adamantano, exo-TCD, endo-TCD, un compuesto de alto punto de ebullición como un subproducto y un líquido que contiene un catalizador de HF y un catalizador de BF₃. Como se describió con anterioridad, la solución producida por reacción, después de mantenerse quieta, se separa en dos capas de una capa orgánica que contiene adamantano y una capa de catalizador de HF-BF₃ que contiene un compuesto de alto punto de ebullición como un subproducto. De esta manera, la capa orgánica se puede obtener por separación de líquido-líquido. La capa de catalizador de HF-BF₃ separada se puede recuperar térmicamente al proporcionarla en una columna de destilación en la que se calienta a reflujo un hidrocarburo (por ejemplo, benceno, tolueno, hexano, heptano). En este caso, el catalizador de BF₃ se obtiene de una parte de ápice de la columna y el catalizador de HF se obtiene de un condensador en una parte inferior de la columna.

De modo similar, el componente orgánico que contiene adamantano se obtiene proporcionando la totalidad de la solución producida por reacción a una columna de destilación en la que se calienta un hidrocarburo a reflujo. En este caso, se obtiene una solución que contiene el hidrocarburo de la parte inferior de la columna.

El componente orgánico obtenido o la capa orgánica que contiene adamantano se neutraliza y se enjuaga con agua para obtener una solución que contiene adamantano. Opcionalmente, después de remover el disolvente por destilación, el adamantano se puede purificar por medios comunes de enfriamiento y cristalización o similares para separar y obtener adamantano.

Ejemplos

Ahora, la presente invención se describirá específicamente a modo de ejemplo. La presente invención no está limitada a ninguno de los siguientes ejemplos. Los productos de reacción se analizaron cada uno por medio de un dispositivo de cromatografía de gas (dispositivo GC) en las siguientes condiciones.

Dispositivo: GC-17A (producido por SHIMADZU Kabushiki Kaisha)

Columna: HR-1 (producida por Shinwa Chemical Industries, Ltd.)

Condiciones de análisis: temperatura de inyección: 310 °C; temperatura del detector: 310 °C

Temperatura de la columna: mantenida a 100 °C durante 0 minutos → elevada hasta 320 °C a 5 °C/min. → mantenida a 320 °C durante 0 minutos

Detector: detector de ionización a llama de hidrógeno (FID)

Método: la solución producida por reacción se extrajo en un receptor de polipropileno que contenía agua pura (preparada por la empresa de los presentes inventores) y heptano (reactivo: producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). En esta etapa, como la cantidad de agua, se podía usar cualquier cantidad suficiente con respecto al catalizador de HF. El estándar para la cantidad de heptano era de tres veces el peso de TCD. A continuación, se mantuvo tranquila la sustancia en el receptor de polipropileno para provocar la separación de líquido-líquido. De esta manera, se removió una capa orgánica que contenía adamantano, se lavó una vez con una solución acuosa al 2 % de hidróxido de sodio (hidróxido de sodio: reactivo producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; agua pura: preparada por la empresa de los presentes inventores) y se lavó dos veces con agua caliente. A 1 g de la capa orgánica obtenida, se añadieron 0,1 g de dibencilo (reactivo: producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), que era el estándar interno, y la sustancia resultante se inyectó en el dispositivo de GC. La conversión de TCD, el rendimiento de adamantano y la selectividad de adamantano se hallaron en base a las siguientes expresiones.

$$\text{Conversión de TCD (\% en moles)} = 100 - \text{TCD sin reaccionar (exo-TCD + endo-TCD)}$$

$$\text{Rendimiento de adamantano (\% en moles)} = \text{cantidad de generación de adamantano}$$

$$\text{Selectividad de adamantano (\% en moles)} = \text{rendimiento de adamantano} / \text{conversión de TCD} \times 100$$

(Ejemplo 1)

Se llevó a cabo una reacción de isomerización de TCD usando un reactor continuo en dos etapas incluyendo dos autoclaves hastelloy conectados entre sí. Cada autoclave tiene un volumen interno de 0,5 L e incluye un

agitador electromagnético, un calentador, un orificio de suministro de gas y de líquido y un orificio de descarga de producto de reacción. En el reactor de primera etapa, se colocaron 300 g de catalizador de HF (reactivo: producido por Morita Chemical Industries, Co., Ltd.) y en el reactor de segunda etapa, se colocaron 300 g de catalizador de HF. El reactor de primera etapa se calentó hasta 30 °C y el reactor de segunda etapa se calentó hasta 50 °C con el calentador. A continuación, al reactor de primera etapa, se suministraron por separado las siguientes sustancias: TCD con una relación isomérica exo/endo de 0,285 y una pureza del 99,2 % (preparado por la empresa de los presentes inventores) en una relación de 2,80 g/min., el catalizador de HF en una relación de 2,06 g/min. y un catalizador de BF₃ (reactivo: producido por Stella Chemifa Corporation) en una relación de 0,14 g/min. La cantidad del catalizador de HF correspondía a 0,74 partes en peso y la cantidad del catalizador de BF₃ correspondía a 0,05 partes en peso, con respecto a 1 parte en peso de TCD como el material de partida. El tiempo de residencia medio era de 1 hora.

A continuación, mientras que la superficie del líquido en el reactor de primera etapa se mantenía constante, el líquido comenzó a ser transferido desde el reactor de primera etapa al reactor de segunda etapa. Al mismo tiempo, la tasa de flujo se controló para mantener constante la superficie del líquido en el reactor de segunda etapa. 4,5 horas después de que el material de partida y los catalizadores comenzaron a suministrarse al reactor de primera etapa (correspondiente a 4,5 veces el tiempo de residencia medio), se llevó a cabo el muestreo. La composición de la solución producida por reacción en el reactor de primera etapa era exo-TCD: 86 % en moles; adamantano: 9 % en moles; y endo-TCD: 0,5 % en moles. Con respecto a 1 parte en peso de TCD como el material de partida, la relación de exo-TCD era de 0,99 partes en peso ($86/(86+0,5)=0,99$) y la relación de endo-TCD era de 0,006 partes en peso ($0,5/(86+0,5)=0,006$). La composición de la solución producida por reacción en el reactor de segunda etapa era exo-TCD: 75 % en moles; adamantano: 15,5 % en moles; y endo-TCD: 0,5 % en moles. Con respecto a 1 parte en peso de TCD como el material de partida, la relación de exo-TCD era de 0,99 partes en peso ($75/(75+0,5)=0,99$) y la relación de endo-TCD era de 0,007 partes en peso ($0,5/(75+0,5)=0,007$). En base a la composición de la solución producida por reacción después de la reacción continua de isomerización en dos etapas, la conversión de TCD era de $100 - (75 + 0,5) = 24,5$ % en moles, el rendimiento de adamantano era del 15,5 % en moles y la selectividad de adamantano era de $15,5/24,5 \times 100 = 63,2$ % en moles.

(Ejemplo 2)

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto porque TCD se usó endo-TCD que tenía una pureza del 99,5 % como material de partida. La composición de la solución producida por reacción en el reactor de primera etapa era exo-TCD: 87 % en moles; adamantano: 9 % en moles; y endo-TCD: 0,8 % en moles. Con respecto a 1 parte en peso de TCD como el material de partida, la relación de exo-TCD era de 0,99 partes en peso ($87/(87+0,8)=0,99$) y la relación de endo-TCD era de 0,009 partes en peso ($0,8/(87+0,8)=0,009$). La composición de la solución producida por reacción en el reactor de segunda etapa era exo-TCD: 75 % en moles; adamantano: 15,2 % en moles; y endo-TCD: 0,5 % en moles. Con respecto a 1 parte en peso de TCD como el material de partida, la relación de exo-TCD era de 0,99 partes en peso ($75/(75+0,5)=0,99$) y la relación de endo-TCD era de 0,007 partes en peso ($0,5/(75+0,5)=0,007$). En base a la composición de la solución producida por reacción después de la reacción continua de isomerización en dos etapas, la conversión de TCD era de $100 - (75 + 0,5) = 24,5$ % en moles, el rendimiento de adamantano era del 15,2 % en moles y la selectividad de adamantano era de $15,2/24,5 \times 100 = 62,0$ % en moles.

(Ejemplo 3)

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto porque se usó TCD que era exo-TCD que tenía una pureza del 99,4 % como material de partida. La composición de la solución producida por reacción en el reactor de primera etapa era exo-TCD: 86 % en moles; y adamantano: 10 % en moles. Con respecto a 1 parte en peso de TCD como el material de partida, la relación de exo-TCD era de 1,00 parte en peso ($86/(86+0)=1,00$). La composición de la solución producida por reacción en el reactor de segunda etapa era exo-TCD: 75 % en moles; y adamantano: 15,6 % en moles. En base a la composición de la solución producida por reacción después de la reacción continua de isomerización en dos etapas, la conversión de TCD era de $100 - 75 = 25$ % en moles, el rendimiento de adamantano era del 15,2 % en moles y la selectividad de adamantano era de $15,2/25 \times 100 = 60,8$ % en moles.

(Ejemplo 4)

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto porque se usó TCD que se recuperó de exo-TCD que tenía una pureza del 98,0 % como material de partida. La composición de la solución producida por reacción en el reactor de primera etapa era exo-TCD: 84 % en moles; y adamantano: 10 % en moles. Con respecto a 1 parte en peso de TCD como el material de partida, la relación de exo-TCD era de 1,00 parte en peso ($84/(84+0)=1,00$). La composición de la solución producida por reacción en el reactor de segunda etapa era exo-TCD: 72 % en moles; y adamantano: 15,4 % en moles. En base a la composición de la solución producida por reacción después de la reacción continua de isomerización en dos etapas, la conversión de TCD era de $100 - 72 = 28$ % en moles, el rendimiento de adamantano era del 15,2 % en moles y la selectividad de

adamantano era de $15,2/28 \times 100 = 54,3 \%$ en moles.

(Ejemplo 5)

- 5 Se llevó a cabo una reacción de isomerización usando instalaciones similares a aquellas del Ejemplo 1. En el reactor de primera etapa, se colocaron 300 g de catalizador de HF (reactivo: producido por Morita Chemical Industries, Co., Ltd.) y se el reactor de segunda etapa, se colocaron 300 g de catalizador de HF. El reactor de primera etapa se calentó hasta $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y el reactor de segunda etapa se calentó hasta $50 \text{ }^\circ\text{C}$ con el calentador. A continuación, al reactor de primera etapa, se suministraron las siguientes sustancias: TCD con una relación isomérica exo/endo de 0,285 y una pureza del 99,2 % (preparado por la empresa de los presentes inventores)
- 10 en una relación de 1,11 g/min. y el catalizador de HF en una relación de 0,50 g/min. La cantidad del catalizador de HF correspondía a 4,4 partes en peso con respecto a 1 parte en peso de TCD como el material de partida. El tiempo de residencia medio era de 8,2 horas.
- 15 A continuación, mientras se mantenía constante la superficie del líquido en el reactor de primera etapa, el líquido comenzó a ser transferido del reactor de primera etapa al reactor de segunda etapa. Se suministró un catalizador de BF_3 (reactivo: producido por Stella Chemifa Corporation) en una relación de 0,01 g/min. (correspondiente a 0,01 partes en peso de BF_3 con respecto a 1 parte en peso de TCD como el material de partida; el tiempo de residencia medio: 8,2 horas). Al mismo tiempo, la tasa de flujo se controló para mantener constante la superficie del líquido en el reactor de segunda etapa. 12 horas después de que el material de partida y el catalizador comenzaran a ser suministrados al reactor de primera etapa (correspondiente a 1,5 veces el tiempo de residencia medio), se llevó a cabo el muestro. La composición de la solución producida por reacción en el reactor de primera etapa era exo-TCD: 86 % en moles; adamantano: 0,3 % en moles; y endo-TCD: 8,9 % en moles. Con respecto a 1 parte en peso de TCD como el material de partida, la relación de exo-TCD era de 0,91 partes en peso ($86/(86+8,9) = 0,91$) y la relación de endo-TCD era de 0,094 partes en peso ($8,9/(86+8,9) = 0,094$). La composición de la solución producida por reacción en el reactor de segunda etapa era exo-TCD: 76 % en moles; adamantano: 14,9 % en moles; y endo-TCD: 0,5 % en moles. Con respecto a 1 parte en peso de TCD como el material de partida, la relación de exo-TCD era de 0,99 partes en peso ($76/(76+0,5) = 0,99$) y la relación de endo-TCD era de 0,007 partes en peso ($0,5/(76+0,5) = 0,007$). En base a la composición de la solución producida por reacción después de la reacción continua de isomerización en dos etapas, la conversión de TCD era de $100 - (76 + 0,5) = 23,5 \%$ en moles, el rendimiento de adamantano era del 14,9 % en moles y la selectividad de adamantano era de $14,9/23,5 \times 100 = 63,4 \%$ en moles.

(Ejemplo comparativo 1)

- 35 El procedimiento se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 excepto porque la reacción de isomerización se llevó a cabo usando sólo el reactor de segunda etapa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sin usar el reactor de primera etapa. Como resultado, 1 hora después de que el material de partida y los catalizadores comenzaran a suministrarse al reactor, se obstruyó el orificio de salida del reactor de segunda etapa. El orificio de salida del reactor se abrió y se analizó la solución producida por reacción. La composición de la solución producida por reacción era exo-TCD: 45,0 % en moles; rendimiento de adamantano: 15,0 % en moles; y endo-TCD: 30,5 % en moles. La solubilidad total de adamantano con respecto a TCD calculada en base a las expresiones (3) y (4) es del 12,3 % en moles. Los resultados anteriores muestran que el rendimiento (cantidad de generación) de adamantano excedía esta solubilidad y, así, se depositó como un sólido y obstruyó el orificio.
- 40
- 45

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir adamantano (triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decano) al llevar a cabo una reacción de isomerización en dos etapas usando endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) o endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) y exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) como material de partida; que comprende las etapas de:

uso de un catalizador de HF solo o dos catalizadores de un catalizador de HF y un catalizador de BF₃ en ausencia de un disolvente, en una reacción de isomerización en primera etapa de endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) en exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano); y

uso de un catalizador de HF y un catalizador de BF₃ en ausencia de un disolvente, en una reacción de isomerización en segunda etapa de exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) en adamantano (triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decano), donde la temperatura se controla de modo tal que la temperatura de reacción T1 en la reacción de isomerización en primera etapa y la temperatura de reacción T2 en la reacción de isomerización en segunda etapa satisfagan las siguientes expresiones (1) y (2):

$$0^{\circ}\text{C} \leq T1 \leq 50^{\circ}\text{C} \quad (1)$$

$$T1 \leq T2 \leq T1 + 30^{\circ}\text{C} \quad (2),$$

y

donde se usan 1,5 partes en peso o menos del catalizador de HF con respecto a 1 parte en peso de la cantidad total de endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) y exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) en el material de partida.

2. El método para producir adamantano de acuerdo con la reivindicación 1, donde el catalizador de HF o los dos catalizadores del catalizador de HF y el catalizador de BF₃ se usan para la reacción de isomerización en primera etapa y el catalizador de BF₃ se añade luego para la reacción de isomerización en segunda etapa.
3. El método para producir adamantano de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, donde el catalizador de HF se usa en el intervalo de 0,3 a 1,2 partes en peso con respecto a 1 parte en peso de la cantidad total de endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) y exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) en el material de partida.
4. El método para producir adamantano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde se usan 0,02 a 0,5 partes en peso del catalizador de BF₃ con respecto a 1 parte en peso de la cantidad total de endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) y exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) en el material de partida.
5. El método para producir adamantano de acuerdo con la reivindicación 4, donde el catalizador de BF₃ se usa en el intervalo de 0,05 a 0,3 partes en peso con respecto a 1 parte en peso de la cantidad total de endo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) y exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) en el material de partida.
6. El método para producir adamantano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde se recupera y se reutiliza exo-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano) no isomerizado.
7. El método para producir adamantano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la temperatura de reacción T1 en la reacción de isomerización en primera etapa es de 20 a 40 °C.

Fig. 1

