

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 479**

51 Int. Cl.:

B01J 31/02 (2006.01)
B01J 31/04 (2006.01)
C07C 29/50 (2006.01)
C07C 31/135 (2006.01)
C07C 45/33 (2006.01)
C07C 49/303 (2006.01)
C07C 407/00 (2006.01)
C07C 409/14 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2011 PCT/JP2011/071744**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12043419**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2011 E 11828975 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2623199**

54 Título: **Catalizador de oxidación para compuesto hidrocarburo, y método y aparato para producir óxido de compuesto hidrocarburo usando el mismo**

30 Prioridad:

08.09.2011 JP 2011195542
31.08.2011 JP 2011188167
01.10.2010 JP 2010223534

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.03.2019

73 Titular/es:

UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
1978-96, Oaza Kogushi
Ube-shi, Yamaguchi 755-8633, JP

72 Inventor/es:

KUROSAWA KAZUNORI;
FUNATSU JOJI;
KATAGIRI NAOYA y
KUGIMOTO JUNICHI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 704 479 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

Catalizador de oxidación para compuesto hidrocarburo, y método y aparato para producir óxido de compuesto hidrocarburo usando el mismo

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para oxidar un compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular para producir al menos uno de un alcohol, una cetona y un hidroperóxido y al uso de un catalizador de oxidación para oxidar un compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular para producir al menos uno de un alcohol, una cetona y un hidroperóxido. El método y el uso de acuerdo con la invención se definen en las reivindicaciones.

Técnica anterior

Durante años, se han estudiado las oxidaciones de un compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular, en particular con aire, y se divulgan un número de métodos. En la autooxidación de un compuesto hidrocarburo, la oxidación del ciclohexano es particularmente importante para la industria. La ciclohexanona y el ciclohexanol resultantes son compuestos muy importantes como materias primas para Nailon 6 o Nailon 6,6.

Las oxidaciones de un compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular prosiguen principalmente por medio de dos etapas. La primera etapa es una etapa en la que un compuesto hidrocarburo se oxida para formar un hidroperóxido, y la segunda etapa es una etapa en la que el hidroperóxido se descompone en una cetona y un alcohol. La reacción en la segunda etapa es una reacción de descomposición de radicales del hidroperóxido, y la selectividad para la cetona y el alcohol en la reacción es generalmente inferior que en la reacción de oxidación de la primera etapa. Para obtener una cetona y un alcohol de un compuesto hidrocarburo con rendimiento alto, es eficaz un método en el que se previene la descomposición del hidroperóxido formado por la reacción de oxidación del compuesto hidrocarburo y en el que el hidroperóxido se descompone selectivamente en otra etapa.

Por ejemplo, en la oxidación de ciclohexano, la conversión de ciclohexano generalmente se mantiene baja porque los productos, ciclohexanona y ciclohexanol, son productos que son más susceptibles a la oxidación que el ciclohexano y varios ácidos carboxílicos se producen como subproductos. Más preferentemente, se adopta un método en el que se previene la descomposición del producto intermedio, hidroperóxido de ciclohexilo, en la etapa de oxidación del ciclohexano, y en el que el hidroperóxido de ciclohexilo se descompone selectivamente en la siguiente etapa. Para la descomposición del hidroperóxido de ciclohexilo, se adopta generalmente un proceso en el que la solución de reacción obtenida por la reacción de oxidación del ciclohexano contacta con una solución acuosa de álcali tal como hidróxido de sodio.

Por otro lado, la energía de unión entre la cadena principal de carbono y el átomo de hidrógeno de un hidrocarburo alicíclico tal como ciclohexano (una energía de unión denominada C-H secundaria) es un valor elevado de 94 kcal/mol (documento no de patente 1), y el hidrocarburo alicíclico es menos susceptible a la oxidación con oxígeno molecular. Mientras que la reacción de oxidación del hidrocarburo alicíclico a una temperatura elevada rompiendo el enlace C-H del hidrocarburo alicíclico y oxidando el hidrocarburo alicíclico con oxígeno es posible, se requiere un gran equipo de alta presión.

Por consiguiente, existe un método común en el que el compuesto de metal de transición como un catalizador que es soluble en un compuesto hidrocarburo se usa como materia prima. Los compuestos de metales de transición tales como sales de ácido carboxílico de cadena larga de cobalto, por ejemplo, naftenato de cobalto, octilato de cobalto, laurilato de cobalto, palmitato de cobalto y estearato de cobalto se usan generalmente. Cuando se usa un compuesto de metal de transición, se descompone un hidroperóxido mediante la acción del metal de transición, y el radical alcoxi y radical peroxi resultantes aceleran la reacción de oxidación del compuesto hidrocarburo. Sin embargo, la selectividad de la reacción de oxidación no fue suficiente debido a la reacción secundaria como se describe a continuación y similares. Por lo tanto, se considera que el método en el que se usa un compuesto del metal de transición como un catalizador es incompatible con la idea tecnológica de que la descomposición del hidroperóxido de ciclohexilo se previene en la etapa de oxidación de ciclohexano como se ha descrito anteriormente, y después el hidroperóxido de ciclohexilo se descompone selectivamente en la siguiente etapa, y el método tiene un problema que los rendimientos de ciclohexanona y ciclohexanol se reducen.

Como el método en el que se previene la descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo en la etapa de oxidación de ciclohexano, se conocen un método de oxidación sin añadir un compuesto de metal de transición a propósito, y un método en el que se añade un agente estabilizador de hidroperóxido de ciclohexilo tal como el diéster de fosfato (documento de patente 1). Por otro lado, como el método en el que se acelera la reacción de oxidación, se conocen un método en el que se añade una imida de ácido N-hidroxi dicarboxílico tal como N-hidroxi ftalimida (documento de patente 2 y documento no de patente 2), y un método en el que un radical nitroso se oxida con cobre (II) para formar una sal de nitrosonio, y un alcohol se oxida con la sal de nitrosonio para formar un aldehído, y el radical nitroso se recicla (documento no de patente 3).

El documento de patente 5 divulga un sistema catalítico para oxidar la beta-isoforona (un hidrocarburo insaturado cíclico) para formar ketoisoforona con oxígeno molecular. Los sustratos de reacción de los catalizadores divulgados en el documento de patente 5 son compuestos hidrocarburos saturados no lineales o cíclicos.

5 El documento de patente 6 divulga complejos de metales de transición que comprenden ligandos de oxima como catalizadores blanqueadores. Los sustratos de reacción de los catalizadores divulgados en el documento de patente 6 son compuestos hidrocarburos saturados no lineales o cíclicos.

10 El documento no de patente 4 divulga un sistema catalítico no metálico que consiste en N-hidroxiftalimida y una oxima tal como dimetilglicoxima u oxima de ciclohexanona. Los sustratos de reacción de los catalizadores divulgados en el documento no de patente 4 son compuestos hidrocarburos saturados no lineales o cíclicos.

15 Además, el acero inoxidable usado generalmente para un reactor está compuesto por un metal de transición, tal como hierro, níquel, cromo. Por lo tanto, la pared del reactor se estima que acelera la descomposición de los hidroperóxidos. Por consiguiente, se adopta un método en el que la superficie de la unidad reactiva se inactiva con ácido pirofosfórico o una sal del mismo, o alternativamente, un método en el que una unidad reactiva para la reacción de oxidación se reviste con PFA (copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoroalquil vinil éter) para prevenir la descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo sobre la superficie de la unidad reactiva (documento de patente 3).

20 Documentos de la técnica anterior

DOCUMENTOS DE PATENTE

25 Documento de patente 1: Patente japonesa abierta a inspección pública N.º 62-120359
Documento de patente 2: Patente japonesa abierta a inspección pública N.º 8-38909
Documento de patente 3: Publicación internacional N.º 2011-054809
Documento de patente 4: Patente japonesa abierta a inspección pública N.º 2007-510724
Documento de patente 5: Documento EP 0 962 440 A1
Documento de patente 6: Documento EP 1 225 215 A2

30 DOCUMENTOS NO DE PATENTE

Documento no de patente 1: J. A. Kerr, Chem. Rev., 66, 465 (1966)
Documento no de patente 2: J. Org. Chem. 62, 6810 (1997)
35 Documento no de patente 3: J. Am. Chem. Soc. 106, 3374 (1984)
Documento no de patente 4: Adv. Synthesis & Catalysis, 351, 16 (2009)

Sumario de la invención

40 PROBLEMA A RESOLVER POR LA INVENCION

Sin embargo, los métodos como se describen en los documentos de patente 1 y 3 tienen una desventaja de que la velocidad de oxidación es lenta porque no se puede esperar un efecto acelerador sobre la oxidación por un radical alcoxi y un radical peroxi generados en la descomposición del hidroperóxido. La disminución de la velocidad de oxidación da como resultado la disminución de la productividad por un volumen de una unidad de reacción de oxidación, así como al aumento de la concentración de oxígeno en el gas residual, y el aumento de los riesgos de ignición y de explosión. Por lo tanto, se requiere el uso de una gran unidad de reacción que tiene una gran profundidad, o la reacción a alta temperatura. En particular, cuando la temperatura de oxidación se ajusta a una alta temperatura, la oxidación secuencial de un alcohol y cetona se acelera, y después, se reduce el rendimiento de un alcohol y/o una cetona. Además, puesto que la presión de vapor del compuesto hidrocarburo como materia prima aumenta, existe también un problema de que se requiere un reactor resistente a alta temperatura. Para evitar el problema, se concibe (documento de patente 4) un método en el que se monta una nueva zona reactiva para absorber y reaccionar el oxígeno no reaccionado. Sin embargo, mediante cualquier método como se ha descrito anteriormente, fueron inevitables la disminución de la selectividad para la cetona y el alcohol, o un enfoque que da como resultado el aumento del coste del aparato de oxidación.

La N-hidroxi ftalimida usada en el método como se describe en el documento de patente 2 y en el documento no de patente 2 es prácticamente insoluble en los hidrocarburos alicíclicos, tal como el ciclohexano. Por lo tanto, se debe usar un disolvente polar tal como el benzonitrilo, que es desfavorable para la aplicación industrial. En el método como se describe en el documento no de patente 3, un gran número de cobre debe ser reciclado, y el documento no de patente 3 no describe una aplicación para la autooxidación de los hidrocarburos alicíclicos.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un óxido de un compuesto hidrocarburo de manera segura y económica previniendo la descomposición de un hidroperóxido en la oxidación del compuesto hidrocarburo con el oxígeno molecular para mejorar el rendimiento del óxido del compuesto hidrocarburo, y resolviendo

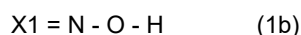
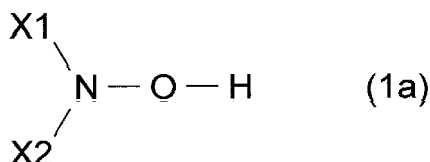
el problema de la disminución de la velocidad de oxidación asociada con la prevención de la descomposición del hidroperóxido.

Por lo tanto, un objeto de la primera realización de la presente invención se refiere a un método para oxidar un compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular para producir al menos uno de un alcohol, una cetona y un hidroperóxido que tiene el mismo número de carbonos que el compuesto hidrocarburo con alto rendimiento y alta productividad. Además, un objeto de la segunda realización de la presente divulgación es proporcionar un catalizador de oxidación que acelera la oxidación del compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular, y que mejora el rendimiento de al menos uno de un alcohol, una cetona y un hidroperóxido que tiene el mismo número de carbonos que el compuesto hidrocarburo. Además, un objeto de la tercera realización de la presente invención es prevenir que la descomposición del hidroperóxido en la etapa para oxidar el compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular y proporcionar un método para producir una cetona y/o un alcohol con alto rendimiento.

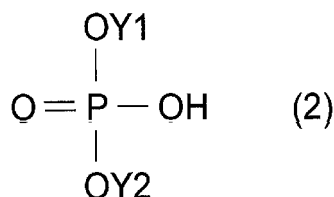
MEDIOS PARA RESOLVER EL PROBLEMA

La primera realización de la presente divulgación se refiere a:

1. un método de producción para oxidar un compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular para producir al menos uno de un alcohol, una cetona y un hidroperóxido que tiene el mismo número de carbonos que el compuesto hidrocarburo, en donde el método se lleva a cabo oxidando el compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular en presencia de un compuesto N-hidroxi representado por la siguiente fórmula general (1a) o fórmula general (1b) y de un éster de fosfato representado por la siguiente fórmula general (2):



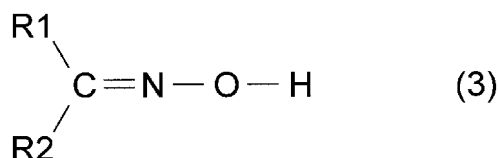
en donde, en las fórmulas generales (1a) y (1b), X1 y X2 son cada uno independientemente un grupo que tiene un átomo de boro, un átomo de carbono, un átomo de nitrógeno, un átomo de silicio, un átomo de fósforo, un átomo de azufre o un átomo de halógeno en el enlace terminal; y en la que, en la fórmula general (1a), X1 y X2 pueden enlazarse entre sí para formar un anillo;



en donde, en la fórmula general (2), Y1 y Y2 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 4 a 12, o un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbonos de 5 a 12, siempre que al menos uno de los mismos sea un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 4 a 12, o un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbonos de 5 a 12.

La segunda realización de la presente divulgación se refiere a:

2. un catalizador de oxidación para oxidar un compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular para producir al menos uno de un alcohol, una cetona y un hidroperóxido que tiene el mismo número de carbonos que el compuesto hidrocarburo, que comprende un compuesto de oxima representado por la siguiente fórmula general (3):



en donde, en la fórmula general (3), R1 y R2 son cada uno independientemente un grupo alquilo sustituido o sin sustituir, un grupo alqueno sustituido o sin sustituir, un grupo alquino sustituido o sin sustituir, un grupo cicloalquilo

sustituido o sin sustituir, un grupo cicloalqueno sustituido o sin sustituir, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, un grupo aralquilo sustituido o sin sustituir, un grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir, o un átomo de hidrógeno; o R1 y R2 se enlazan entre sí para ser un grupo orgánico divalente que forma un anillo no conjugado.

3. un método de oxidación de un compuesto hidrocarburo mediante la oxidación de un compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular en presencia del catalizador de oxidación de acuerdo con 2 como se ha descrito anteriormente.

4. un método de producción de un óxido de un compuesto hidrocarburo mediante la oxidación del compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular en presencia del catalizador de oxidación de acuerdo con 2 como se ha descrito anteriormente para producir al menos uno de un alcohol, una cetona y un hidroperóxido que tiene el mismo número de carbonos que el compuesto hidrocarburo.

La tercera realización de la presente divulgación se refiere a:

5. un método para oxidar un compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular para producir una cetona y/o un alcohol, que comprende:

(a) oxidar el compuesto hidrocarburo a una temperatura de 160 °C o menos para obtener el hidroperóxido correspondiente;

(b) descomponer el hidroperóxido para obtener la correspondiente cetona y alcohol; y

(c) transferir la solución de reacción obtenida por la etapa (a) a una unidad en la que se lleva a cabo la etapa (b);

en el que una unidad reactiva para llevar a cabo al menos la reacción del estadio final en la etapa (a) y una unidad de transferencia para la etapa (c) tienen una superficie interna formada por un material a partir del cual no se genera ningún ion metálico de transición.

EFFECTO DE LA INVENCION

De acuerdo con la primera realización de la invención, se puede oxidar un compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular para producir al menos uno de un alcohol, una cetona y un hidroperóxido que tiene el mismo número de carbonos que el compuesto hidrocarburo con alto rendimiento y alta productividad. La utilización de un catalizador de oxidación de acuerdo con la segunda realización de la invención, al menos uno de un alcohol, una cetona y un hidroperóxido que tiene el mismo número de carbonos que el compuesto hidrocarburo puede producirse con alto rendimiento. De acuerdo con la tercera realización de la divulgación, se puede prevenir la descomposición del hidroperóxido en la etapa para oxidar el compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular y se puede proporcionar un método para producir una cetona y/o un alcohol con alto rendimiento.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática que muestra una configuración de una unidad reactiva usada en los ejemplos 3-14 y 3-15 y los ejemplos comparativos 3-7.

La figura 2 es una vista esquemática que muestra una configuración de una unidad de transferencia usada en los ejemplos comparativos 3-8 y ejemplos 3-16.

MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

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

Las estructuras de los compuestos hidrocarburos usados en la presente invención no están particularmente limitadas. Ejemplos de compuestos hidrocarburos usados en la presente invención incluyen hidrocarburos saturados lineales, hidrocarburos lineales no saturados, hidrocarburos saturados cíclicos e hidrocarburos no saturados cíclicos.

El hidrocarburo saturado lineal es preferentemente un hidrocarburo saturado lineal que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 10. Ejemplos específicos del hidrocarburo saturado lineal que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 10 incluyen propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano y decano.

El hidrocarburo insaturado lineal es preferentemente un hidrocarburo insaturado lineal que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 6. Ejemplos específicos del hidrocarburo insaturado lineal que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 6 incluyen propileno, butileno, penteno y hexeno.

El hidrocarburo saturado cíclico es preferentemente un hidrocarburo saturado cíclico que tiene un número de átomos de carbono de 5 a 12. Ejemplos específicos del hidrocarburo saturado cíclico que tiene un número de átomos de carbono de 5 a 12 incluyen ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclodecano, cicloundecano y dodecano.

El hidrocarburo insaturado cíclico es preferentemente un hidrocarburo insaturado cíclico que tiene un número de átomos de carbono de 5 a 12. Ejemplos específicos del hidrocarburo insaturado cíclico que tiene un número de átomos de carbono de 5 a 12 incluyen hidrocarburos insaturados cíclicos alifáticos que pueden tener o no una cadena lateral, tal como ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno, cicoundeceno, ciclododeceno, ciclohexadieno, ciclooctadieno, ciclododecadieno y ciclododecatrieno; e hidrocarburos aromáticos que tienen una cadena lateral, tal como tolueno, xileno, isopropil benceno (cumeno), 1-metil-4-isopropilbenceno (p-cimeno), y ciclohexilbenceno.

Ejemplos de estos compuestos hidrocarburos incluyen sus isómeros constitucionales. Estos compuestos hidrocarburos pueden tener un grupo sustituyente. Ejemplos del grupo sustituyente incluyen grupos alquilo, grupos arilo, grupo carbonilo, grupo carboxilo, grupo amino, grupo nitro, grupo ciano, grupos alcoxi y átomos de halógeno. Preferentemente, el número de átomos de carbono total del compuesto hidrocarburo sustituido está en el intervalo según se ha descrito anteriormente.

De estos compuestos hidrocarburos, ejemplos de compuestos hidrocarburos importantes para la industria incluyen ciclohexano, ciclododecano, tolueno, xileno, isopropil benceno (cumeno) y ciclohexilbenceno.

El compuesto hidrocarburo usado en la presente invención se oxida con oxígeno molecular para ser al menos uno de un alcohol, una cetona y un hidroperóxido que tiene el mismo número de carbonos que el compuesto hidrocarburo. La susceptibilidad a la oxidación de los compuestos hidrocarburos es C-H primario < C-H secundario < C-H terciario. En el C-H primario, la oxidación de C-H del grupo metilo conectado a un anillo aromático es particularmente útil para la industria, y de este modo se obtiene un alcohol que tiene el mismo número de carbonos que el compuesto hidrocarburo. El alcohol se oxida eventualmente a un ácido carboxílico. En el caso de la oxidación de C-H secundario, se obtienen un alcohol, una cetona y un hidroperóxido que tiene el mismo número de carbonos que el compuesto hidrocarburo. En general, el hidroperóxido se descompone por álcali para generar un alcohol y una cetona. Por otro lado, en el caso de la oxidación de C-H terciario conectado a un anillo aromático, se obtiene de manera estable un hidroperóxido que tiene el mismo número de carbonos que el compuesto hidrocarburo. El hidroperóxido se descompone por ácido para generar fenol y una cetona.

Específicamente, se obtienen ciclohexanona, ciclohexanol, e hidroperóxido de ciclohexilo por la oxidación de ciclohexano, y después el hidroperóxido de ciclohexilo se descompone para obtener ciclohexanona y ciclohexanol. Ciclododecanona, ciclododecanol, e hidroperóxido de ciclododecilo se obtienen por la oxidación de ciclododecano y después el hidroperóxido de ciclododecilo se descompone para obtener ciclododecanona y ciclododecanol. El alcohol bencílico se obtiene por la oxidación de tolueno, y eventualmente se oxida a ácido benzoico. 1,4-benceno dimetanol (alcohol tereftalílico) se obtiene mediante la oxidación de xileno, y eventualmente se oxida a ácido tereftálico. Se obtiene hidroperóxido de cumilo mediante la oxidación de isopropil benceno y después se descompone para generar acetona y fenol eventualmente. Hidroperóxido de 1-fenilciclohexilo se obtiene mediante la oxidación de ciclohexilbenceno y después se descompone para generar ciclohexanona y fenol eventualmente.

<Primera realización de la presente invención>

El grado de dificultad de la oxidación de los compuestos hidrocarburos con oxígeno molecular depende de la energía de unión entre el átomo de carbono de la cadena principal y el átomo de hidrógeno. En general, la energía de unión C-H de los compuestos hidrocarburos aumenta en el orden del carbono terciario, carbono secundario y carbono primario. Un grupo sustituyente de retirada de electrones, un grupo sustituyente aromático y un doble enlace carbono-carbono tienen un efecto de reducir la energía de unión C-H de un carbono conectado al grupo sustituyente o un carbono vecino del grupo sustituyente y similares. Por lo tanto, los hidrocarburos lineales o hidrocarburos cíclicos que no tienen grupo sustituyente son menos susceptibles a la oxidación.

Por ejemplo, el ciclohexano tiene una energía de unión C-H elevada de 94 kcal/mol (documento no de patente 1) y es menos susceptible a la oxidación. Esta es la razón por la que la ciclohexanona y el ciclohexanol pueden obtenerse con alto rendimiento, aunque son compuestos importantes para la industria.

Para promover la oxidación de los compuestos hidrocarburos que son menos susceptibles a la oxidación, se realiza generalmente un método en el que un compuesto de metal de transición que es soluble en un compuesto hidrocarburo se añade como un catalizador de la oxidación.

El metal de transición contenido en el compuesto de metal de transición no se limita particularmente mientras que conecta con el oxígeno molecular para formar un complejo peroxi, y se recicla mediante una reacción redox. Ejemplos del metal de transición incluyen elementos lantanoides, vanadio, cromo, molibdeno, wolframio, hierro, rutenio, cobalto, rodio, níquel y cobre. De estos, cromo, molibdeno, hierro, rutenio y cobalto son excelentes. En particular, el cobalto es adecuado para la aplicación industrial.

El metal de transición puede usarse como un óxido, una sal de ácido orgánico, una sal de ácido inorgánico, un haluro, una sal de heteropoliácido, un compuesto de coordinación o similares. En vista de la solubilidad en un sustrato, el metal de transición puede usarse adecuadamente como una sal de carboxilato de cadena larga, un complejo de acetilacetato, un complejo de ciclopentadienilo, un complejo de triaril fosfina, un complejo de ftalocianina, y un

complejo de porfirina. Cuando se selecciona el cobalto (II) como el metal de transición, ejemplos específicos del compuesto de metal de transición incluyen óxido de cobalto (II), acetato de cobalto (II), propionato de cobalto (II), octilato de cobalto (II), estearato de cobalto (II), nitrato de cobalto (II), sulfato de cobalto (II), cloruro de cobalto (II), bromuro de cobalto (II), molibdato de cobalto (II), tungstato de cobalto (II), acetilacetato de cobalto (II), bis(ciclopentadienil) cobalto (II), dicloruro de trifenilfosfina de cobalto (II), ftalocianina de cobalto (II) y tetrakisfenilporfirina de cobalto (II).

Sin embargo, estos compuestos de metal de transición promueven una descomposición de radicales de un producto intermedio, hidroperóxido (denominado descomposición redox). Puesto que la selectividad para la cetona y el alcohol por la descomposición de radicales no es aceptablemente lo bastante elevada, los productos específicos, cetona y alcohol, eran difíciles de producir con altos rendimientos.

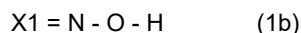
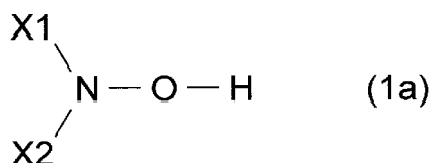
Como un método para resolver el problema, se adoptan un método sin añadir ningún catalizador de metal de transición (método de oxidación no catalítica) y un método en el que un agente estabilizador de hidroperóxido de ciclohexilo tal como el diéster de fosfato (documento de patente 1).

Como cabría esperar, en el método anteriormente mencionado, la velocidad de oxidación disminuye drásticamente y la productividad por un volumen de una unidad de reacción de oxidación disminuye, y se produce el problema de seguridad, por ejemplo, el problema de que la concentración de oxígeno en el gas residual aumenta para formar una fase de gas que tiene una composición de su región de explosión. Para evitar estos problemas, la mejora del aparato se llevó a cabo por un método en el que se adopta un reactor de flujo de tanque agitado para refinar las burbujas de aire y para aumentar la velocidad de absorción de oxígeno, o mediante un método en el que se adopta un reactor de columna y se monta una zona para absorber y reaccionar el oxígeno no reaccionado (documento de patente 4). Sin embargo, la temperatura de oxidación debe aumentarse eventualmente, y la reacción de oxidación debe llevarse a cabo a alta temperatura.

Cuando se lleva a cabo la reacción de oxidación a alta temperatura, la selectividad para una cetona y un alcohol mediante la reacción de oxidación se reduce, y la resistencia a la presión de la unidad de reacción de oxidación puede aumentarse, dando como resultado el aumento del coste del aparato. Además, la reacción se vuelve más intensiva en energía por la necesidad de calentar el medio a una temperatura más alta que el medio convencional.

Por lo tanto, hasta la fecha, no se ha encontrado el método en el que se previene la descomposición del hidroperóxido y se asegura la velocidad de la reacción de oxidación.

Los inventores investigaron seriamente y encontraron que al menos uno de un alcohol, una cetona y un hidroperóxido puede producirse sin acelerar la descomposición del hidroperóxido, y con la mejora de la velocidad de oxidación con alto rendimiento, y utilizando un pequeño aparato de forma segura mediante la oxidación de un compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular en presencia de un compuesto N-hidroxi representado por la fórmula general (1a) (no forma parte de la invención) o la fórmula general (no forma parte totalmente de la invención) y un éster de fosfato que representa la fórmula general (2) como se describe a continuación.



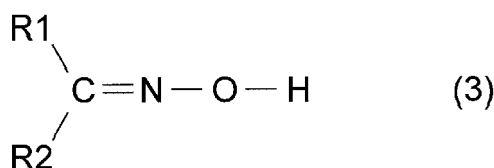
El compuesto N-hidroxi representado por la fórmula general (1a) o la fórmula general (1b) actúa como un agente acelerador de la oxidación. En la fórmula general (1a) y la fórmula general (1b), X1 y X2 son cada uno independientemente un grupo que tiene un átomo de boro, un átomo de carbono, un átomo de nitrógeno, un átomo de silicio, un átomo de fósforo, un átomo de azufre o un átomo de halógeno en el enlace terminal; y en la que, en la fórmula general (1a), X1 y X2 pueden enlazarse entre sí para formar un anillo. En otras palabras, el átomo de nitrógeno en el compuesto N-hidroxi representado por la fórmula general (1a) y la fórmula general (1b) se conecta con un átomo de boro, un átomo de carbono, un átomo de nitrógeno, un átomo de silicio, un átomo de fósforo, un átomo de azufre o un átomo de halógeno, que es todo o una parte de X1 y X2.

Los ejemplos específicos del grupo que tiene un átomo de carbono en el enlace terminal incluyen grupos alquilo, grupos alquénilo, grupos alquínilo, grupos cicloalquilo, grupos cicloalquénilo, grupos arilo, grupos aralquilo, grupo carbonilo, grupo ciano, grupos acilo, grupo formilo, y grupos heterocíclicos, y X1 y X2 se enlazan entre sí para ser un grupo orgánico divalente que forma un anillo no conjugado. Ejemplos específicos del compuesto N-hidroxi que tienen estos X1 y X2 incluyen dimetil hidroxil amina, metil etil hidroxil amina, dietil hidroxil amina, difenil hidroxil amina, dibencil hidroxil amina, N-hidroxi aziridina y N-hidroxi azetidina.

Los ejemplos específicos del grupo que tiene un átomo de nitrógeno en el enlace terminal incluyen el grupo amino, grupo imino, grupo hidrazida, grupo nitro, grupo nitroso y grupo nitrilo. Los ejemplos específicos del grupo que tiene un átomo de fósforo en el enlace terminal incluyen el grupo fosfino, grupo fosfinideno, grupo fosfono, grupo fosfinilo, grupo fosfonoilo, grupo fosforilo, grupo fosfo y grupo fosforo. Los ejemplos específicos del grupo que tiene un átomo de azufre en el enlace terminal incluyen el grupo sulfo, grupo sulfonilo y grupo mercapto. Los ejemplos específicos del grupo que tiene un átomo de silicio en el enlace terminal incluyen el grupo sililo. Los ejemplos específicos del grupo que tiene un átomo de boro en el enlace terminal incluyen el grupo borilo. Los ejemplos específicos del átomo de halógeno incluyen el átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo.

En el caso del compuesto N-hidroxi que tiene un grupo que tiene cualquier átomo distinto de un átomo de carbono en el enlace terminal como X1 o X2, se reduce la solubilidad del compuesto N-hidroxi en los compuestos hidrocarburos como materias primas. Por lo tanto, ya sea X1 o ya sea X2 es preferentemente un grupo orgánico.

En los compuestos N-hidroxi representados por la fórmula general (1a) o la fórmula general (1b), un compuesto de oxima representado por la fórmula general (3) es preferente porque el compuesto tiene un efecto acelerador notable en la oxidación. (solo la fórmula (3) como se define en la reivindicación 1 forma parte de la invención)



en donde, en la fórmula general (3), R1 y R2 son cada uno independientemente un grupo alquilo sustituido o sin sustituir, un grupo alquenilo sustituido o sin sustituir, un grupo alquinilo sustituido o sin sustituir, un grupo cicloalquilo sustituido o sin sustituir, un grupo cicloalquenilo sustituido o sin sustituir, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, un grupo aralquilo sustituido o sin sustituir, o un átomo de hidrógeno; o R1 y R2 se enlazan entre sí para ser un grupo orgánico divalente que forma un anillo no conjugado.

El grupo alquilo es preferentemente un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 20, es más preferentemente un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 12, y es preferentemente además un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 8. Los ejemplos específicos del grupo alquilo incluyen el grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo isopropilo, grupo butilo, grupo isobutilo, grupo s-butilo, grupo t-butilo, grupo pentilo, grupo isopentilo, grupo hexilo, grupo isohexilo, grupo heptilo, grupo octilo, grupo nonilo, grupo decilo, grupo dodecilo y grupo pentadecilo.

El grupo alquenilo es preferentemente un grupo alquenilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 20, es más preferentemente un grupo alquenilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 12, y es preferentemente además un grupo alquenilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 8. Ejemplos específicos del grupo alquenilo incluyen el grupo vinilo, grupo alilo, grupo 1-propenilo, grupo 1-butenilo, grupo 1-pentenilo y grupo 1-octenilo.

El grupo alquinilo es preferentemente un grupo alquinilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 20, es más preferentemente un grupo alquinilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 12, y es preferentemente además un grupo alquinilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 8. Los ejemplos específicos del grupo alquinilo incluyen el grupo etinilo y el grupo 1-propinilo.

El grupo cicloalquilo es preferentemente un grupo cicloalquilo que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 20, y es más preferentemente un grupo cicloalquilo que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 15. Los ejemplos específicos del grupo cicloalquilo incluyen el grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, grupo cicloheptilo, grupo ciclooctilo y grupo ciclododecilo.

El grupo cicloalquenilo es preferentemente un grupo cicloalquenilo que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 20, y es más preferentemente un grupo cicloalquenilo que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 15. Los ejemplos específicos del grupo cicloalquenilo incluyen el grupo ciclopentenilo, grupo ciclohexenilo y grupo ciclooctenilo.

El grupo arilo es preferentemente un grupo arilo que tiene un número de átomos de carbono de 6 a 18. Los ejemplos específicos del grupo arilo incluyen el grupo fenilo y el grupo naftilo.

El grupo aralquilo es preferentemente un grupo aralquilo que tiene un número de átomos de carbono de 7 a 14. Los ejemplos específicos del grupo aralquilo incluyen el grupo bencilo, grupo 2-feniletilo y grupo 3-fenilpropilo.

R1 y R2 pueden enlazarse entre sí para ser un grupo orgánico divalente que forma un anillo no conjugado. El anillo formado no está particularmente limitado siempre que sea un anillo no conjugado. El grupo orgánico divalente es

preferentemente un grupo alquileo lineal o ramificado, y es más preferentemente un grupo alquileo lineal. El anillo formado es preferentemente un anillo de 3 a 30 miembros, más preferentemente, un anillo de 4 a 20 miembros, y además preferentemente un anillo de 5 a 14 miembros.

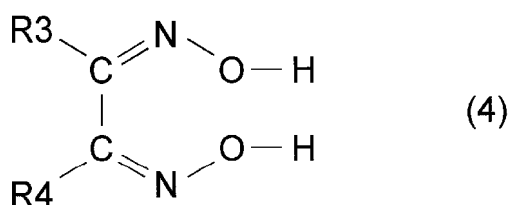
5 Como se usa en este documento, el anillo no conjugado significa un anillo distinto de los anillos que forman un conjugado de electrones π entre un doble enlace C=N de un grupo oxima y un doble enlace C=C en el anillo. Ejemplos específicos del compuesto de oxima que forman un anillo conjugado incluyen dioxima de benzoquinona, monooxima de benzoquinona (en equilibrio con nitrosofenol).

10 Estos grupos orgánicos pueden tener un grupo sustituyente, ya sea que los grupos orgánicos formen un anillo o no
mientras que no inhiben la reacción. Los ejemplos del grupo sustituyente incluyen, pero sin limitación, átomos de
halógeno, grupo oxo, grupo mercapto, grupos oxi sustituidos (por ejemplo, grupos alcoxi, grupos ariloxi y grupos
acioxo), grupos tio sustituidos (por ejemplo, grupos alquiltio, grupos ariltio y grupos aciltio), grupos oxicarbonilo
sustituidos (por ejemplo, grupos alquiloxicarbonilo y grupos ariloxicarbonilo), grupos carbamoilo sustituidos o sin
15 sustituir (por ejemplo, grupo carbamoilo, grupo N-alquilcarbamoilo, grupos N,N-dialquilcarbamoilo, grupos N-aril
oxicarbonilo y grupos N,N-diarilcarbamoilo), grupo ciano, grupo nitro, grupos aminoalquilo sustituidos o sin sustituir
(por ejemplo, grupos aminoalquilo, grupos N-alquilaminoalquilo, grupos N,N-dialquilaminoalquilo, grupos N-aril
aminoalquilo y grupos N,N-diaril aminoalquilo), grupos alquenilo, grupos alquilino, grupos cicloalquilo, grupos
cicloalquenilo, grupos arilo (por ejemplo, grupo fenilo y grupo naftilo), grupos aralquilo y grupos heterocíclicos.

Los ejemplos específicos del compuesto de oxima representados por la fórmula general (3) en la que R1 y R2 no forman un anillo incluyen oxima de acetona, oxima de 2-butanona (oxima de metil etil cetona), oxima de metil isopropil cetona, oxima de metil terc-butil cetona, oxima de di-terc-butil cetona, oxima de 2-pentanona, oxima de 3-pentanona, oxima de 1-ciclohexil-1-propanona, acetaldoxima, benzaldoxima, oxima de acetofenona, oxima de benzofenona y oxima de 4-hidroxí acetofenona.

Los ejemplos específicos del compuesto de oxima representados por la fórmula general (3) en la que R1 y R2 forman un anillo no conjugado incluyen oxima de ciclopropanona, oxima de ciclobutanona, oxima de ciclopentanona, oxima de ciclohexanona, oxima de cicloheptanona, oxima de ciclooctanona, oxima de ciclononanona, oxima de ciclodecanona, oxima de ciclododecanona, oxima de ciclotridecanona, oxima de ciclotetradecanona, oxima de ciclopentadecanona, oxima de ciclohexadecanona, oxima de ciclooctadecanona y oxima de ciclonadecanona.

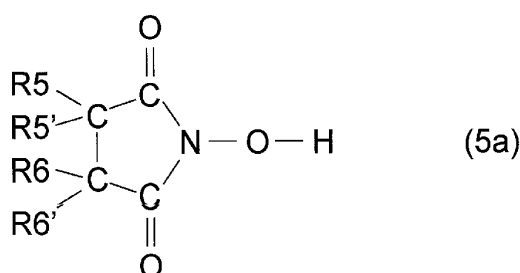
En los compuestos de oxima representados por la fórmula general (3), un compuesto de glioxima que tiene un grupo hidroxiimino en el carbono α representado por la fórmula general (4) es más preferente porque el compuesto tiene un efecto particularmente notable en la oxidación.

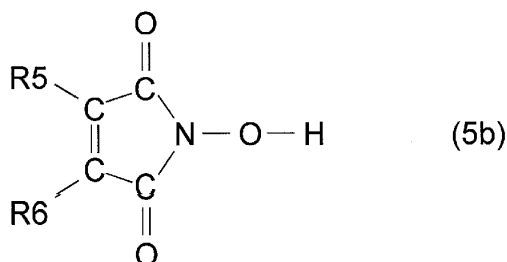


en donde, en la fórmula general (4), R3 y R4 son los mismos que R1 y R2 en la fórmula general (3).

Los ejemplos específicos del compuesto de glioxima representado por la fórmula general (4) incluyen glioxima de dimetil, glioxima de metil etilo, glioxima de dietilo y glioxima de difenilo.

45 En los compuestos N-hidroxi representados por la fórmula general (1a) o la fórmula general (1b), un compuesto de imida de ácido N-hidroxi dicarboxílico representado por la fórmula general (5a) o la fórmula general (5b) también es preferente porque el compuesto tiene un efecto acelerador notable en la oxidación (no de acuerdo con la invención).





en donde, en las fórmulas generales (5a) y (5b), R5, R5', R6 y R6' son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo sustituido o sin sustituir, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, un grupo cicloalquilo sustituido o sin sustituir, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi sustituido o sin sustituir, un grupo carboxilo, un grupo alcóxicarbonilo sustituido o sin sustituir o un grupo acilo sustituido o sin sustituir; o R5 o R5' y R6 o R6' se enlazan entre sí para ser un grupo orgánico divalente que forma un anillo.

Los ejemplos específicos del átomo de halógeno incluyen el átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo. El grupo alquilo, el grupo arilo y el grupo cicloalquilo son los mismos que el grupo alquilo, el grupo arilo y el grupo cicloalquilo de R1 o R2 en la fórmula general (3), respectivamente. La porción alquilo del grupo alcoxi, el grupo alcóxicarbonilo y el grupo acilo son los mismos que el grupo alquilo de R1 o R2 en la fórmula general (3).

o R5 o R5' y R6 o R6' pueden enlazarse entre sí para ser un grupo orgánico divalente que forma un anillo. El anillo formado puede ser un anillo aromático o no aromático. El grupo orgánico divalente es preferentemente un grupo alquileo lineal o ramificado, y es más preferentemente un grupo alquileo lineal. El anillo formado es preferentemente un anillo de 3 a 30 miembros, más preferentemente, un anillo de 4 a 20 miembros, y además preferentemente un anillo de 5 a 14 miembros.

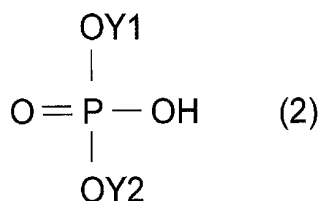
Estos grupos orgánicos pueden tener un grupo sustituyente, ya sea que los grupos orgánicos formen un anillo o no mientras que no inhiben la reacción. El grupo sustituyente puede ser el mismo que el grupo sustituyente que puede tener R1 o R2 en la fórmula general (3).

Los ejemplos específicos del compuesto N-hidroxi representado por la fórmula general (5a) o la fórmula general (5b) incluyen imida de ácido N-hidroxi succínico, imida de ácido N-hidroxi maleico, imida de ácido N-hidroxi hexahidro ftálico, imida de ácido N,N'-dihidroxi ciclohexano tetracarboxílico, imida de ácido N-hidroxi ftálico, imida de ácido N-hidroxi tetracloro ftálico, imida de ácido N-hidroxi tetrabromo ftálico, imida de ácido N-hidroxi HET, imida de ácido N-hidroxi hímico, imida de ácido N-hidroxi trimelfítico, imida de ácido N,N'-dihidroxi piromelfítico, imida de ácido N,N'-dihidroxi naftaleno tetracarboxílico e imida de ácido N,N'-dihidroxibifenil tetracarboxílico.

El compuesto N-hidroxi representado por la fórmula general (1a) o la fórmula general (1b) puede usarse solo o puede usarse en combinación con dos o más. La cantidad añadida del compuesto N-hidroxi (cuando se usa en combinación con dos o más, la cantidad total de los compuestos añadidos) es preferentemente de 0,000001 a 0,001 mol con respecto a 1 mol del compuesto hidrocarburo. A medida que aumenta la cantidad añadida del compuesto N-hidroxi, se vuelve notable un efecto del aumento de la velocidad de oxidación. Sin embargo, si la cantidad se ajusta a 0,001 mol o menos, es económico debido al ahorro en el coste. Por otro lado, si la cantidad añadida del compuesto N-hidroxi es 0,000001 mol o más, se estima que la velocidad de oxidación aumenta suficientemente.

Puesto que el compuesto N-hidroxi representado por la fórmula general (5a) o la fórmula general (5b) tiene frecuentemente una solubilidad extremadamente baja en los compuestos hidrocarburos como materias primas, el compuesto puede añadirse en forma disuelta como un disolvente. El disolvente no está particularmente limitado mientras que disuelva el compuesto de la fórmula general (5a) o la fórmula general (5b). Sin embargo, dado que el compuesto de la fórmula general (5a) o la fórmula general (5b) tiene una polaridad elevada, el disolvente es preferentemente un disolvente polar. Ejemplos específicos del disolvente incluyen nitrilos tales como acetonitrilo y benzonitrilo; compuestos nitro tales como nitrometano y nitrobenzono; hidrocarburos halogenados tales como 1,2-dicloroetano, clorobenceno y o-diclorobenceno; fenoles tales como fenol y p-clorofenol; y ácidos carboxílicos tales como el ácido fórmico, el ácido acético y el ácido cloroacético.

Por otro lado, el éster de fosfato representado por la fórmula general (2) actúa como un inhibidor de la descomposición de hidroperóxidos.

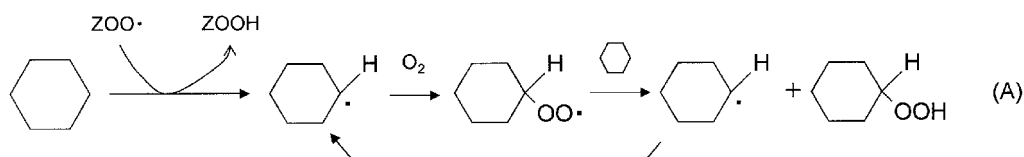


En la fórmula general (2), Y1 y Y2 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 4 a 12, o un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbonos de 5 a 12, siempre que al menos uno de Y1 e Y2 sea un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 4 a 12, o un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbonos de 5 a 12.

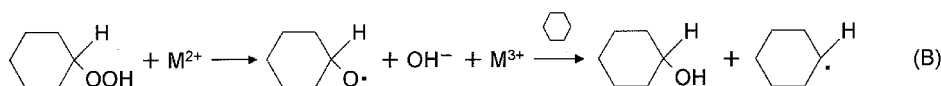
Los ejemplos específicos del éster de fosfato representado por la fórmula general (2) incluyen éster de fosfato de monobutilo, fosfato de dibutilo, fosfato de monohexilo, fosfato de dihexilo, fosfato de mono(2-etilhexilo), fosfato de di(2-etilhexilo), fosfato de monooctilo, fosfato de dioctilo, fosfato de monododecilo, fosfato de didodecilo, fosfato de monociclopentilo, fosfato de dicitoclopentilo, fosfato de monociclohexilo, fosfato de diciclohexilo, fosfato de monociclooctilo, fosfato de diciclooctilo, fosfato de monociclododecilo y fosfato de diciclododecilo.

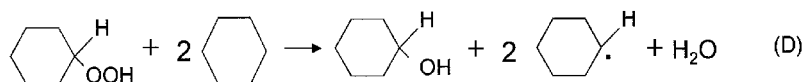
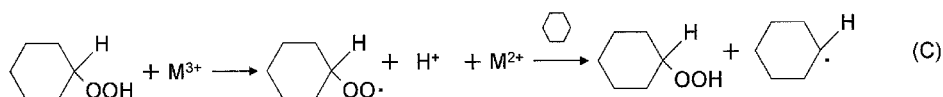
El éster de fosfato representado por la fórmula general (2) puede usarse solo o puede usarse en combinación con dos o más. La cantidad añadida del éster de fosfato (cuando se usa en combinación con dos o más, la cantidad total de los compuestos añadidos) varía dependiendo del tipo o de la cantidad de los compuestos hidrocarburos como materias primas y cuando un compuesto de metal de transición se usa además como un catalizador de oxidación, varía dependiendo del tipo o la cantidad del compuesto de metal de transición, pero es preferentemente de 0,00000001 a 0,0001 mol con respecto a 1 mol del compuesto hidrocarburo. Si la cantidad del éster de fosfato es demasiado baja, el éster puede no proporcionar un efecto de mejora de los rendimientos totales de una cetona, un alcohol, y un hidroperóxido comparado con el caso en el que no se añade el compuesto de éster de fosfato. Por otro lado, si la cantidad del éster de fosfato es demasiado elevada, el efecto de mejora es estable y puede ser demasiado costoso.

El mecanismo por el que los compuestos N-hidroxi aceleran la reacción de oxidación se describirá con referencia al ciclohexano como un ejemplo de compuesto hidrocarburo. Tal como se muestra en la fórmula (A), la oxidación del ciclohexano se inicia retirando un hidrógeno del ciclohexano con un radical del complejo de oxígeno generado por un metal de transición ($\text{ZOO}\cdot$, Z es un átomo de metal de transición o un complejo de un átomo de metal de transición) o con un radical $\text{HOO}\cdot$ generado retirando un hidrógeno de ciclohexano con un oxígeno singlete ($\text{ZOO}\cdot$, Z es un átomo de hidrógeno) para generar un radical ciclohexilo. El radical ciclohexilo se oxida después con oxígeno para generar un radical ciclohexil peroxi, y el radical retira un hidrógeno del ciclohexano para generar un radical ciclohexilo además de un hidroperóxido de ciclohexilo, y el radical se oxida adicionalmente.

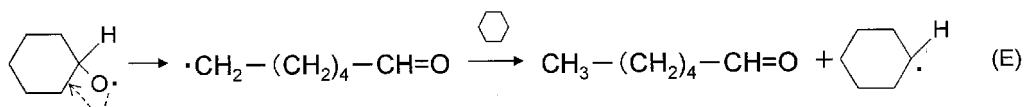


El hidroperóxido de ciclohexilo generado en la fórmula (A) se descompone catalíticamente por un metal de transición. En otras palabras, tal como se muestra en la fórmula (B), el hidroperóxido de ciclohexilo se descompone en un radical ciclohexil alcoxi y un ion hidróxido por un metal de transición con bajo estado de oxidación (M^{2+}), y el metal de transición se oxida a un estado de alta oxidación (M^{3+}). el radical ciclohexil alcoxi retira un hidrógeno del ciclohexano para generar un radical ciclohexilo además de un ciclohexanol. Por otro lado, tal como se muestra en la fórmula (C), el metal de transición con alto estado de oxidación (M^{3+}) descompone el hidroperóxido de ciclohexilo para generar un radical ciclohexil peroxi y un ion hidrógeno, y el metal de transición vuelve a su estado de baja oxidación (M^{2+}). El radical ciclohexil peroxi retira un hidrógeno del ciclohexano y vuelve al hidroperóxido de ciclohexilo y genera otro radical ciclohexilo. La reacción en combinación con la fórmula (B) y la fórmula (C) es que, tal como se muestra en la fórmula (D) a continuación, cuando el hidroperóxido de ciclohexilo se descompone en ciclohexanol, se generan dos radicales de ciclohexilo de dos moléculas de ciclohexano y se genera agua como un subproducto. En otras palabras, cuando se descompone el hidroperóxido de ciclohexilo, se genera un nuevo radical ciclohexilo y por lo tanto la reacción de oxidación se acelera.

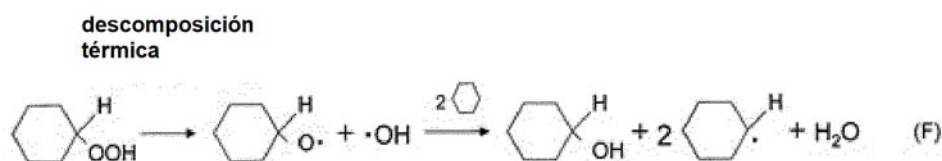




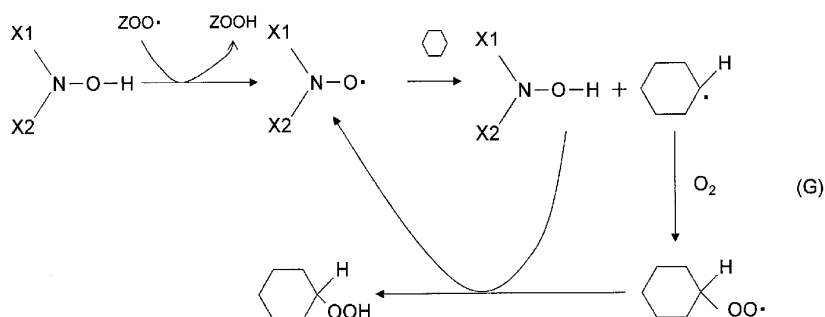
- 5 Sin embargo, el radical ciclohexil alcoxi es más susceptible a la reacción secundaria. Un ejemplo es una reacción de escisión del anillo β tal como se muestra en la fórmula (E). En la reacción, el enlace de carbono-carbono se escinde para generar un aldehído, y el aldehído se oxida adicionalmente para generar un ácido carboxílico.



- 10 El éster de fosfato reduce la reacción secundaria tal como una reacción de escisión del anillo β y mejora el rendimiento de la oxidación inactivando un ion de metal de transición y previniendo la reacción de las fórmulas (B) y (C). Sin embargo, la generación del radical ciclohexilo también se previene, y por lo tanto la velocidad de oxidación disminuye. Por lo tanto, para mantener la velocidad de oxidación requerida para la industria, la temperatura de reacción debe aumentarse.
- 15 Sin embargo, a alta temperatura, tal como se muestra en la fórmula (F) a continuación, el hidropéroxido de ciclohexilo se descompone térmicamente para generar un radical ciclohexil alcoxi y un radical hidroxilo, y los radicales retiran un hidrógeno de ciclohexano para generar un ciclohexanol y un agua, y para generar un radical ciclohexilo. La reacción es sustancialmente la misma que la reacción de la fórmula (E). Por lo tanto, incluso si se desactiva un ion de metal de transición, cuando la temperatura aumenta para garantizar la velocidad de reacción, se descompone el hidropéroxido mediante un radical alcoxi, y el rendimiento se reduce (Véase: Yoshio Kamiya, Organic oxidation Reaction (Yuuki Kagaku Hannou), GIHODO, publicado el 5 de agosto de 1973).
- 20



- 25 Por otro lado, tal como se muestra en la fórmula (G), un hidrógeno de un compuesto N-hidroxi se retira por $\text{ZOO}\cdot$ para generar un radical N-oxi, y el radical N-oxi retira un hidrógeno del ciclohexano para regenerar el compuesto N-hidroxi. En este momento, se genera un radical ciclohexilo. El radical ciclohexilo se oxida con oxígeno para ser un radical ciclohexil peroxi, y el radical retira un hidrógeno del compuesto N-hidroxi para generar un hidropéroxido de ciclohexilo y para generar un radical N-oxi de nuevo. Por lo tanto, en el caso de un compuesto N-hidroxi, puesto que se genera un radical ciclohexilo sin generar un radical ciclohexil alcoxi, la oxidación se puede acelerar sin que se reduzca el rendimiento de la oxidación.
- 30



- 35 El mecanismo que acelera la reacción de oxidación mediante compuestos N-hidroxi es independiente del mecanismo que acelera la oxidación que acompaña a la descomposición del hidropéroxido. En principio, el efecto de acelerar la oxidación por los compuestos N-hidroxi no se ve afectado por las cantidades utilizadas del éster de fosfato y el compuesto de metal de transición. Sin embargo, cuando se realiza la primera realización de la presente invención, la relación molar del compuesto N-hidroxi representado por la fórmula general (1a) o la fórmula general (1b) al éster fosfato representado por la fórmula general (2) es preferentemente 2 o más porque el efecto de acelerar la oxidación por el compuesto N-hidroxi es notable. Por otro lado, cuando se usa un compuesto de metal de transición como un
- 40

catalizador de oxidación, la relación molar del éster de fosfato representado por la fórmula general (2) al metal de transición es preferentemente 3 o más.

5 Por ejemplo, cuando el compuesto hidrocarburo es ciclohexano y se usa cobalto como el catalizador de la oxidación, la cantidad de cobalto es preferentemente de 0,00000002 a 0,000008 mol con respecto a 1 mol de ciclohexano, y la cantidad de éster de fosfato representado por la fórmula general (2) es preferentemente de 0,00000006 a 0,00007 mol con respecto a 1 mol de ciclohexano.

10 A medida que disminuye la temperatura de la reacción de oxidación, aumentan los rendimientos totales de la cetona, el alcohol, y el hidroperóxido. Sin embargo, puesto que el éster de fosfato representado por la fórmula general (2) previene la descomposición del hidroperóxido, la velocidad de la reacción disminuye en la reacción de oxidación a baja temperatura, y la concentración de oxígeno en el gas residual aumenta para dar como resultado un problema de seguridad. Además, el coste del aparato aumenta, por ejemplo, se requiere una gran unidad de reacción. Por lo tanto, por ejemplo, cuando el compuesto hidrocarburo es ciclohexano, la reacción de oxidación es preferentemente a 120 °C o más, y es más preferentemente a 130 °C o más.

20 Por otro lado, si la temperatura de la reacción de oxidación es demasiado alta, se producen reacciones secundarias indeseables tales como una oxidación secuencial de la cetona y alcohol, y la reacción de escisión del anillo β del hidroperóxido y después el rendimiento total de la cetona, el alcohol y el hidroperóxido se reduce. Sin embargo, cuando el compuesto hidrocarburo es ciclohexano, y la reacción se lleva a cabo usando un catalizador de metal de transición y un éster de fosfato representado por la fórmula general (2) en ausencia de un compuesto N-hidroxi, la reacción de oxidación debe realizarse a más de 165 °C para reaccionar el oxígeno en el gas residual dentro de un intervalo del nivel de seguridad usando una unidad de reacción económica que tiene una gran profundidad. Sin embargo, añadiendo un compuesto N-hidroxi representado por la fórmula general (1a) o la fórmula general (1b), la velocidad de oxidación puede aumentarse sin disminuir el rendimiento total de la cetona, el alcohol, y el hidroperóxido, y la reacción de oxidación podría realizarse a menos de 165 °C. Por lo tanto, la reacción de oxidación se lleva a cabo preferentemente a 160 °C o menos de modo que la ciclohexanona, el ciclohexanol y el hidroperóxido de ciclohexilo puedan obtenerse con alto rendimiento.

30 Como para la presión de la reacción de oxidación, al aumentar la presión parcial del oxígeno, la concentración del oxígeno disuelto en la solución de reacción aumenta, que también es ventajoso en vista de la reacción, velocidad y el rendimiento de la reacción. Sin embargo, el aumento de la presión de la reacción del oxígeno da como resultado el aumento del coste del aparato y el aumento de los riesgos de ignición y de explosión. Por lo tanto, es económico que la reacción de oxidación se lleve a cabo a una presión de 0,01 a 0,5 MPa más alta que la presión del vapor del ciclohexano a una temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción de oxidación.

40 El tiempo de la reacción de oxidación se determina dependiendo de la condición de la reacción y la conversión del compuesto hidrocarburo específico. Sin embargo, la condición de la reacción se selecciona para que el tiempo sea preferentemente 5 horas o menos, más preferentemente 3 horas o menos, y más preferentemente 2 horas o menos en vista de la eficacia económica.

45 En general, puesto que los productos específicos, cetonas y alcoholes, son más susceptibles a la oxidación que los hidrocarburos, se adopta un método en el que la conversión del ciclohexano se mantiene baja y el ciclohexano restante se recupera por destilación y el reciclaje. Por ejemplo, cuando el compuesto hidrocarburo es ciclohexano, la conversión del ciclohexano se establece preferentemente en 2 a 15 %, y más preferentemente se establece en 3 a 8 %.

50 La unidad de reacción no se limita particularmente y se puede usar cualquier reactor discontinuo, reactor semidiscontinuo y reactor continuo convencional. El reactor continuo es preferente porque tiene alta eficacia de producción. La forma de la unidad de reacción no está también particularmente limitada, se puede usar un reactor de tipo vertical, un reactor de tipo torre, un reactor de flujo de tanque agitado y un reactor de tipo cojín. En estos reactores, la solución de la reacción es preferente en un flujo de pistón por un método en el que un reactor de tipo cojín se secciona en una pluralidad de cámaras montando un divisor perpendicular al flujo de la solución, o mediante un método en el que una pluralidad de placas porosas se montó en un reactor de tipo torre para poner en contacto el gas con el líquido que fluye en la dirección opuesta secuencialmente.

55 El hidroperóxido generado en la solución de la reacción de oxidación se descompone en una cetona y un alcohol en la siguiente etapa, y después la cetona y el alcohol se puede obtener destilando y recuperando el compuesto hidrocarburo sin reaccionar.

60 Cuando el compuesto hidrocarburo es un hidrocarburo saturado cíclico, el hidroperóxido se descompone por una base tal como el hidróxido de sodio. Cuando el compuesto hidrocarburo es ciclohexano, la ciclohexanona y ciclohexanol se obtienen por medio del hidroperóxido de ciclohexilo. Cuando el compuesto hidrocarburo es ciclododecano, se obtienen la ciclododecanona y el ciclododecanol por medio del hidroperóxido de ciclododecilo.

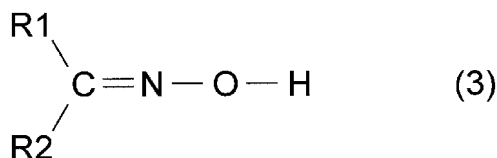
65 Cuando el compuesto hidrocarburo es un hidrocarburo aromático que tiene una cadena lateral, el hidroperóxido se descompone por un ácido tal como el ácido sulfúrico. Cuando el compuesto hidrocarburo es cumeno, se obtienen fenol

y acetona por medio de hidropéroxido de cumilo. Cuando el compuesto hidrocarburo es p-cimeno, se obtienen p-cresol y acetona por medio de hidropéroxido de cimeno. Cuando el compuesto hidrocarburo es ciclohexil benceno, se obtienen fenol y ciclohexanona por medio de hidropéroxido de 1-fenil ciclohexilo.

- 5 El ciclohexanol se deshidrogena para ser ciclohexanona, y después se purifica y se usa para producir ϵ -caprolactama. El ácido adípico y ácido oxicaprico generados como subproductos en la reacción de oxidación se usan también eficazmente como materiales precursores para 1,6-hexanodiol.

<Segunda realización de la presente divulgación>

- 10 El catalizador de la oxidación de acuerdo con la segunda realización de la presente divulgación contiene un compuesto N-hidroxi representado por la fórmula general (1a) y fórmula general (1b) como se describe anteriormente, y preferentemente contiene un compuesto de oxima representado por la fórmula general (3) como se describe anteriormente. El compuesto de oxima representado por la fórmula general (3) puede usarse solo, o puede usarse en combinación con dos o más. El catalizador de la oxidación de acuerdo con la segunda realización de la presente invención tiene un gran efecto acelerador en la oxidación de los compuestos hidrocarburos. Incluso si se usa una cantidad pequeña del catalizador de la oxidación, se pueden oxidar los compuestos hidrocarburos.



- 20 en donde, en la fórmula general (3), R1 y R2 son cada uno independientemente un grupo alquilo sustituido o sin sustituir, un grupo alquenoil sustituido o sin sustituir, un grupo alquinoil sustituido o sin sustituir, un grupo cicloalquilo sustituido o sin sustituir, un grupo cicloalquenoil sustituido o sin sustituir, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, un grupo aralquilo sustituido o sin sustituir, un grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir, o un átomo de hidrógeno; o R1 y R2 se enlazan entre sí para ser un grupo orgánico divalente que forma un anillo no conjugado.

- El grupo alquilo es preferentemente un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 20, es más preferentemente un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 12, y es preferentemente además un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 8. Los ejemplos específicos del grupo alquilo incluyen el grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo isopropilo, grupo butilo, grupo isobutilo, grupo s-butilo, grupo t-butilo, grupo pentilo, grupo isopentilo, grupo hexilo, grupo isohexilo, grupo heptilo, grupo octilo, grupo nonilo, grupo decilo, grupo dodecilo y grupo pentadecilo.

- El grupo alquenoil es preferentemente un grupo alquenoil que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 20, es más preferentemente un grupo alquenoil que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 12, y es preferentemente además un grupo alquenoil que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 8. Ejemplos específicos del grupo alquenoil incluyen el grupo vinilo, grupo alilo, grupo 1-propenilo, grupo 1-butenilo, grupo 1-pentenilo y grupo 1-octenilo.

- El grupo alquinoil es preferentemente un grupo alquinoil que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 20, es más preferentemente un grupo alquinoil que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 12, y es preferentemente además un grupo alquinoil que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 8. Los ejemplos específicos del grupo alquinoil incluyen el grupo etinilo y el grupo 1-propinilo.

- El grupo cicloalquilo es preferentemente un grupo cicloalquilo que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 20, y es más preferentemente un grupo cicloalquilo que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 15. Los ejemplos específicos del grupo cicloalquilo incluyen el grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, grupo cicloheptilo, grupo ciclooctilo y grupo ciclododecilo.

- El grupo cicloalquenoil es preferentemente un grupo cicloalquenoil que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 20, y es más preferentemente un grupo cicloalquenoil que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 15. Los ejemplos específicos del grupo cicloalquenoil incluyen el grupo ciclopentenilo, grupo ciclohexenilo y grupo ciclooctenilo.

- El grupo arilo es preferentemente un grupo arilo que tiene un número de átomos de carbono de 6 a 18. Los ejemplos específicos del grupo arilo incluyen el grupo fenilo y el grupo naftilo.

El grupo aralquilo es preferentemente un grupo aralquilo que tiene un número de átomos de carbono de 7 a 14. Los ejemplos específicos del grupo aralquilo incluyen el grupo bencilo, grupo 2-feniletilo y grupo 3-fenilpropilo.

El grupo heterocíclico es preferentemente un grupo heterocíclico que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 13. El grupo heterocíclico puede ser aromático o no aromático. Los ejemplos específicos del grupo heterocíclico incluyen el grupo 2-piridilo, el grupo 2-quinolilo, el grupo 2-furilo, el grupo 2-tienilo y el grupo 4-piperidilo.

R1 y R2 pueden enlazarse entre sí para ser un grupo orgánico divalente que forma un anillo no conjugado. El anillo formado no está particularmente limitado siempre que sea un anillo no conjugado. El grupo orgánico divalente es preferentemente un grupo alquileo lineal o ramificado, y es más preferentemente un grupo alquileo lineal. El anillo formado es preferentemente un anillo de 3 a 30 miembros, más preferentemente un anillo de 4 a 20 miembros, y más preferentemente un anillo de 5 a 14 miembros.

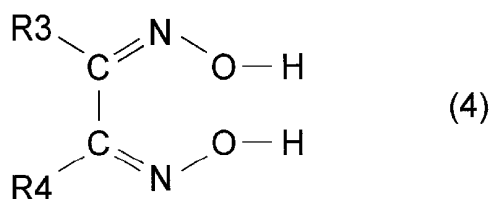
Como se usa en este documento, el anillo no conjugado significa un anillo distinto de los anillos que forman un conjugado de electrones π entre un doble enlace C=N de un grupo oxima y un doble enlace C=C en el anillo. Ejemplos específicos del compuesto de oxima que forman un anillo conjugado incluyen dioxima de benzoquinona, monooxima de benzoquinona (en equilibrio con nitrosofenol).

Estos grupos orgánicos pueden tener un grupo sustituyente, ya sea que los grupos orgánicos formen un anillo o no mientras que no inhiben la reacción. Los ejemplos del grupo sustituyente incluyen, pero sin limitación, átomos de halógeno, grupo oxo, grupo mercapto, grupos oxi sustituidos (por ejemplo, grupos alcoxi, grupos ariloxi y grupos acioxi), grupos tio sustituidos (por ejemplo, grupos alquiltio, grupos ariltio y grupos aciltio), grupos oxicarbonilo sustituidos (por ejemplo, grupos alquiloxicarbonilo y grupos ariloxicarbonilo), grupos carbamoilo sustituidos o sin sustituir (por ejemplo, grupo carbamoilo, grupo N-alquilcarbamoilo, grupos N,N-dialquilcarbamoilo, grupos N-aril oxicarbonilo y grupos N,N-diarilcarbamoilo), grupo ciano, grupo nitro, grupos aminoalquilo sustituidos o sin sustituir (por ejemplo, grupos aminoalquilo, grupos N-alquilaminoalquilo, grupos N,N-dialquilaminoalquilo, grupos N-aril aminoalquilo y grupos N,N-diaril aminoalquilo), grupos alqueno, grupos alquino, grupos cicloalquilo, grupos cicloalqueno, grupos arilo (por ejemplo, grupo fenilo y grupo naftilo), grupos aralquilo y grupos heterocíclicos.

Los ejemplos específicos del compuesto de oxima representados por la fórmula general (3) en la que R1 y R2 no forman un anillo incluyen oxima de acetona, oxima de 2-butanona (oxima de metil etil cetona), oxima de metilisopropil cetona, oxima de metil terc-butil cetona, oxima de di-terc-butil cetona, oxima de 2-pentanona, oxima de 3-pentanona, oxima de 1-ciclohexil-1-propanona, acetaldoxima, benzaldoxima, oxima de acetofenona, oxima de benzofenona y oxima de 4-hidroxi acetofenona.

Los ejemplos específicos del compuesto de oxima representados por la fórmula general (3) en la que R1 y R2 forman un anillo no conjugado incluyen oxima de ciclopropanona, oxima de ciclobutanona, oxima de ciclopentanona, oxima de ciclohexanona, oxima de cicloheptanona, oxima de ciclooctanona, oxima de ciclodecanona, oxima de cicloundecanona, oxima de ciclotridecanona, oxima de ciclohexadecanona, oxima de ciclooctadecanona y oxima de cicloundecanona.

En los compuestos de oxima representados por la fórmula general (3), un compuesto de glioxima que tiene un grupo hidroxiimino en el carbono α representado por la fórmula general (4) es más preferente puesto que el compuesto tiene un efecto particularmente notable en la oxidación.



en donde, en la fórmula general (4), R3 y R4 son los mismos que R1 y R2 en la fórmula general (3).

Los ejemplos específicos del compuesto de glioxima representado por la fórmula general (4) incluyen glioxima de dimetilo, glioxima de metil etilo, glioxima de dietilo y glioxima de difenilo.

La cantidad del compuesto de oxima representado por la fórmula general (3) es preferentemente de 0,000001 a 0,001 mol con respecto a 1 mol del compuesto hidrocarburo, y es más preferentemente de 0,00001 a 0,0001 mol. Si la cantidad del compuesto de oxima representado por la fórmula general (3) es demasiado baja, es difícil obtener un efecto de aceleración de la reacción de oxidación. Además, si la cantidad del compuesto de oxima representado por la fórmula general (3) es demasiado alta, es difícil obtener un efecto adicional de aceleración de la reacción de oxidación y el coste tiende a aumentar.

En la reacción de oxidación de un compuesto hidrocarburo usando el catalizador de la oxidación de acuerdo con la segunda realización de la presente divulgación, el siguiente ciclo de catálisis parece llevarse a cabo. En primer lugar, un oxígeno singlete activado retira un hidrógeno de un grupo oxima en los compuestos de oxima representados por la

fórmula general (3) para generar un radical N-oxi. A continuación, el radical N-oxi retira un hidrógeno de un compuesto hidrocarburo como un sustrato para generar un radical alquilo y el radical N-oxi vuelve al compuesto de oxima. El radical alquilo se oxida por el oxígeno molecular (oxígeno triplete) para ser un radical peroxi. El radical peroxi retira un hidrógeno de un grupo oxima en el compuesto de oxima representado por la fórmula general (3) para generar un hidroperóxido, y para regenerar un radical N-oxi.

Por lo tanto, las características deseadas de un compuesto de oxima usado como un catalizador de oxidación de un compuesto hidrocarburo es que un radical N-oxi se genera fácilmente, y el radical N-oxi generado tiene actividad elevada. El compuesto de oxima representado por la fórmula general (3) cumple con las características. Por otro lado, el compuesto de oxima en el que R1 y R2 en la fórmula general (3) forman un anillo conjugado no es preferente porque el radical N-oxi se estabiliza por su resonancia y termina la reacción a la inversa.

El cambio de la estructura del radical N-oxi por la retirada del hidrógeno intramolecular da como resultado la disminución de la rotación del catalizador. Por lo tanto, un compuesto de ketoxima es más adecuado que un compuesto de aldoxima como un compuesto de oxima usado para la segunda realización de la presente invención porque el compuesto de ketoxima es menos susceptible a la retirada del hidrógeno intramolecular, y el compuesto de aldoxima es más susceptible a la retirada del hidrógeno intramolecular. La oxima de benzofenona o similar es un compuesto de oxima particularmente preferente porque la oxima de benzofenona es extremadamente menos susceptible a la retirada del hidrógeno intramolecular.

El catalizador de la oxidación de acuerdo con la segunda realización de la presente divulgación puede contener un componente adicional como un cocatalizador distinto de un compuesto de oxima representado por la fórmula general (3). Por ejemplo, el catalizador de oxidación de acuerdo con la segunda realización de la presente divulgación puede contener una combinación de un compuesto de oxima representado por la fórmula general (3) y un compuesto de metal de transición. El compuesto de metal de transición puede usarse solo o puede usarse en combinación con dos o más. De acuerdo con la segunda realización de la presente divulgación, la reacción de oxidación se inicia por la retirada de un hidrógeno de un grupo oxima mediante un oxígeno singlete. Sin embargo, una barrera de energía desde un oxígeno triplete a un oxígeno singlete es alta. Por lo tanto, el rendimiento se puede mejorar añadiendo el compuesto de metal de transición para generar un radical de complejo de oxígeno y facilitar el inicio de la reacción.

El metal de transición contenido en el compuesto de metal de transición no se limita particularmente mientras que conecta con el oxígeno molecular para formar un complejo peroxi, y se recicla mediante una reacción redox. Ejemplos del metal de transición incluyen elementos lantanoides, vanadio, cromo, molibdeno, wolframio, hierro, rutenio, cobalto, rodio, níquel y cobre. De estos, cromo, molibdeno, hierro, rutenio y cobalto son excelentes. En particular, el cobalto es adecuado para la aplicación industrial. El compuesto de metal de transición puede contener un metal de transición o puede contener dos o más metales de transición.

El compuesto de metal de transición puede usarse como un óxido, una sal de ácido orgánico, una sal de ácido inorgánico, un haluro, un heteropoliácido, un compuesto de coordinación de estos metales de transición, o similares. Por ejemplo, cuando se selecciona el cobalto (II) como el metal de transición, ejemplos específicos del compuesto de metal de transición incluyen óxido de cobalto, acetato de cobalto, propionato de cobalto, octilato de cobalto, estearato de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, cloruro de cobalto, bromuro de cobalto, molibdato de cobalto, tungstato de cobalto, acetilacetato de cobalto, bis(ciclopentadienil) cobalto, dicloruro de trifenilfosfina cobalto, ftalocianina de cobalto y tetrakisfenilporfirina de cobalto. En vista de la solubilidad en un sustrato, se pueden usar adecuadamente sales de carboxilato de cadena larga, complejos de acetilacetato, complejos de ciclopentadienilo, complejos de triaril fosfina, complejos de ftalocianina, complejos de porfirina y similares.

Un compuesto de metal de transición se usa como un cocatalizador, la cantidad del mismo es preferentemente de 0,00000005 a 0,000010 mol del metal de transición con respecto a 1 mol del compuesto hidrocarburo, y es más preferentemente de 0,0000001 a 0,000005 mol del metal de transición. Si la cantidad del compuesto de metal de transición es demasiado baja, es difícil obtener un efecto de aceleración de la reacción de oxidación. Además, si la cantidad del compuesto de metal de transición es demasiado alta, es difícil obtener un efecto adicional de aceleración de la reacción de oxidación y el coste tiende a aumentar.

Los métodos para oxidar compuestos hidrocarburos pueden variar dependiendo de la estructura del compuesto hidrocarburo como un sustrato. Sin embargo, el compuesto hidrocarburo se oxida básicamente con oxígeno molecular en presencia del catalizador de la oxidación de acuerdo con la segunda realización de la presente invención. En lo sucesivo en este documento, se describirá como un ejemplo un método para oxidar ciclohexano, que es importante para la industria, pero que es difícil para la oxidación y que es difícil de mejorar el rendimiento de la oxidación.

En la oxidación de ciclohexano, puesto que los productos finales, ciclohexanona y ciclohexanol, son más susceptibles a la oxidación que el ciclohexano, se adopta un método en el que la oxidación termina con una conversión baja de ciclohexano, y el ciclohexano restante se recupera mediante la destilación y se recicla a un reactor para la reacción de oxidación. La conversión de ciclohexano se establece generalmente en 10 % o menos, y muchas plantas prácticas funcionan para que la conversión se establezca en 5 % o menos.

Además, el hidroperóxido de ciclohexilo, que es un precursor de ciclohexanona y ciclohexanol, es más susceptible a la descomposición térmica y por lo tanto el enlace carbono-carbono se escinde por la descomposición térmica para generar un aldehído lineal (descomposición por escisión del anillo β), y los rendimientos de ciclohexanona y ciclohexanol se reducen eventualmente. Para prevenir la descomposición térmica del hidroperóxido de ciclohexilo, se puede oxidar el ciclohexano a baja temperatura. Sin embargo, cuando el ciclohexano se oxida a baja temperatura, disminuye la velocidad de oxidación, y después se requiere un gran reactor para obtener ciclohexanona y ciclohexanol en los rendimientos deseados. Además, la disminución de la velocidad de oxidación no es preferente en vista de la seguridad porque da como resultado el aumento de la concentración de oxígeno en el gas residual, y el gas detonante también se genera para aumentar el riesgo de explosión.

Por el contrario, el catalizador de oxidación de acuerdo con la segunda realización de la presente divulgación permite oxidar el ciclohexano a baja temperatura, y mejora los rendimientos de ciclohexano y ciclohexanol. Por lo tanto, la reacción de oxidación puede llevarse a cabo en pequeños aparatos y resulta en la mejora de la seguridad.

La temperatura de la reacción de oxidación es preferentemente de 100 °C a 200 °C, más preferentemente de 120 °C a 180 °C, y más preferentemente de 130 °C a 160 °C. Si la temperatura de la reacción de oxidación es demasiado baja, la velocidad de reacción se vuelve lenta y por lo tanto puede requerirse una reacción a largo plazo para obtener un producto específico con el rendimiento deseado o un gran reactor. Además, si la temperatura de la reacción de oxidación es demasiado alta, el rendimiento del producto específico tiende a reducirse debido al aumento de los subproductos acompañado por la escisión del enlace carbono-carbono, el aumento de los subproductos mediante la reacción de condensación o la reacción de acoplamiento, y el aumento de los subproductos de oxidación secuencial.

La reacción de oxidación se realiza normalmente en un aparato de presión. Por ejemplo, se usan una unidad de reacción discontinua, una unidad de reacción de flujo de gas y una unidad de reacción de flujo de líquido-gas. Cuando se usa la unidad de reacción discontinua, la presión de reacción no se limita particularmente. Sin embargo, cuando se usa la unidad de reacción del flujo de gas o la unidad de reacción del flujo de líquido-gas, se usa aire como un gas que contiene oxígeno y se usa ciclohexano como un compuesto hidrocarburo, la reacción se lleva a cabo típicamente a una presión de 0,01 a 1 MPa más alta que la presión de vapor de ciclohexano, y más prácticamente de 0,1 a 0,5 MPa más alta que la presión de vapor de ciclohexano. Si la presión es demasiado baja, la velocidad de reacción tiene a disminuir porque la presión parcial del oxígeno disminuye. Además, si la presión es demasiado alta, el coste del aparato se vuelve costoso debido a que se requiere que la pared del reactor sea gruesa. Para la aplicación industrial, es adecuada la unidad de reacción de flujo de líquido-gas. El gas que contiene oxígeno puede seleccionarse de oxígeno puro, aire, gas mezclado diluyendo oxígeno puro con gas inerte, si es necesario. Típicamente, se usa aire porque es el menos costoso.

La unidad de reacción puede seleccionarse de cualquier tipo que tenga forma común convencional, si es necesario. Los ejemplos específicos de la unidad de reacción incluyen el reactor en forma de cojinete, el reactor en forma de barril, el reactor en forma de torre y el reactor agitado.

Mediante la reacción de oxidación, se puede producir al menos uno de un alcohol, una cetona y un hidroperóxido que tiene el mismo número de carbonos que el compuesto hidrocarburo como un sustrato. Por ejemplo, cuando se usa ciclohexano como sustrato, se obtienen ciclohexanol, ciclohexanona e hidroperóxido de ciclohexilo.

Después de la reacción de oxidación, se pueden obtener una cetona y alcohol (denominado aceite de KA) descomponiendo el hidroperóxido de acuerdo con un método establecido y destilar y recuperar la materia prima sin reaccionar.

<Tercera realización de la presente divulgación>

En la tercera realización de la presente divulgación, se oxida un compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular (generalmente denominado autooxidación) para generar el hidroperóxido correspondiente. Además, se descompone el hidroperóxido para producir la cetona y/o alcohol correspondientes.

En este caso, las cetonas y alcoholes son más susceptibles a la oxidación que los hidrocarburos como materias primas, y por lo tanto generan más productos oxidados tales como el ácido carboxílico. Por lo tanto, se adoptan generalmente un método de oxidación sin añadir compuesto de metal de transición que se usa generalmente como un catalizador de la oxidación tal como un compuesto de cobalto (denominado método de oxidación no catalítica), y un método en el que un agente estabilizador de hidroperóxido tal como diéster de fosfato se añade para prevenir la descomposición del hidroperóxido en la etapa de oxidación (documento de patente 1), y el hidroperóxido se descompone después en la siguiente etapa bajo una atmósfera de no oxidación (denominada etapa de descomposición de hidroperóxido).

Después, se estima que la descomposición de hidroperóxido se acelera por las sales de metal de transición que se usa como un catalizador de la oxidación, el ácido carboxílico generado como subproductos, así como el acero inoxidable que generalmente es un material para un reactor. Por consiguiente, se divulga un método en el que la superficie del reactor se inactiva con sal de ácido pirofosfórico y similar, o un método en el que una unidad de reacción

para la reacción de oxidación se reviste con PFA (copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoroalquil vinil éter) (documento de patente 3).

Sin embargo, en estos métodos, puesto que la velocidad de oxidación es lenta, la temperatura en la etapa de oxidación debe aumentarse. La etapa de oxidación a alta temperatura tuvo un problema de que el rendimiento ($\frac{[\text{cantidad molar de la cetona específica generada}] + [\text{cantidad molar del alcohol específico generado}] + [\text{cantidad molar del hidroperóxido específico generado}]}{[\text{cantidad molar del compuesto hidrocarburo consumido como una materia prima}]} \times 100 (\%)$) se reduce, y un problema de que el hidroperóxido se descompone durante la transferencia a un aparato para descomponer el hidroperóxido en la solución de la reacción de oxidación y después no se puede mantener el rendimiento de hidroperóxido.

Por otro lado, en el método en el que se usa un catalizador de la oxidación y se lleva a cabo la reacción de oxidación a baja temperatura, el rendimiento no aumentó suficientemente a pesar de la disminución de la velocidad de reacción.

La sal del metal de transición que es soluble en un compuesto hidrocarburo usado generalmente como un catalizador de la oxidación se conecta a un ácido dibásico generado como un subproducto en la reacción de oxidación para disminuir la solubilidad en el compuesto hidrocarburo y para transferirse al agua generado como un subproducto en la reacción de oxidación. Por lo tanto, mientras que prosigue la reacción de oxidación, la acción de la descomposición del hidroperóxido por la sal del metal de transición se reduce rápidamente. A partir del hecho, se supone principalmente que la descomposición del hidroperóxido después de que prosiga la reacción de oxidación, se acelera por la superficie de la pared de un reactor que incluye un metal de transición, o una pequeña cantidad de iones de metales de transición eluidos de la superficie del reactor.

Por lo tanto, formando la superficie interna de una unidad de reacción durante al menos el estadio final en la etapa de oxidación y la superficie interna de una unidad de transferencia para transferir la solución de reacción obtenida por la etapa de oxidación de la unidad de descomposición para descomponer el hidroperóxido con un material a partir del cual no se genera ningún ion de metal de transición, se estima que la descomposición del hidroperóxido y la aparición de la reacción secundaria que acompaña a la descomposición pueden prevenirse y los rendimientos de los productos específicos finales, cetona y/o alcohol, pueden aumentarse.

Como la unidad de reacción, se puede usar cualquier unidad de reacción convencional tales como las unidades de reacción de tipo discontinuo, las unidades de reacción de flujo de tanque continuo y las unidades de reacción de columna continua. La solución de reacción en la unidad de reacción puede agitarse mediante un agitador, o agitarse utilizando el efecto de elevación del aire del gas de inyección sin usar un agitador. Aunque la unidad de reacción puede ser única, cuando la unidad de reacción es continua, la unidad de reacción es preferentemente una unidad de reacción en varios estadios en serie en la que una pluralidad de tanques se conecta en serie. Como alternativa, se puede usar la unidad de reacción en varios estadios en serie en la que un reactor único se secciona en una pluralidad de cámaras junto con el flujo de la solución.

Cuando se usa la unidad de reacción en varios estadios en serie, todos los tanques pueden tener una superficie interna formada por un material a partir del cual no se genera ningún ion de metal de transición; sin embargo, una unidad de reacción para reaccionar al menos el estadio final necesita tener una superficie interna formada por un material a partir del cual no se genera ningún ion de metal de transición, y una unidad de reacción (unidades de reacción) aguas abajo del primer reactor de la unidad de reacción de varios estadios en serie tiene (tienen) preferentemente una superficie interna formada por el material a partir del cual no se genera ningún ion de metal de transición.

La superficie interna de la unidad de reacción incluye toda la porción en contacto con una solución, tal como la pared de la unidad, una boquilla de pulverización de gas, una cuchilla agitadora, un deflector y un divisor.

La unidad de transferencia se refiere a todos los aparatos, dispositivos y tuberías posicionados entre la salida del reactor y la posición en la que se añade una solución alcalina acuosa para la descomposición de un hidroperóxido o un catalizador de la descomposición (en lo sucesivo denominado "posición de partida de la descomposición"). En otras palabras, la superficie interna de la unidad de transferencia incluye, por ejemplo, una bomba de alimentación, una válvula, una tubería posicionada entre las secciones, y cuando una columna o tanque se presenta en la sección, incluye también una porción en contacto con una solución de la columna o tanque. Dado que la unidad de transferencia tiene un área en contacto con una solución más grande que la de la unidad de reacción, y por lo tanto se acelera la descomposición del hidroperóxido, la inactivación de la superficie de la unidad de transferencia es particularmente importante.

La unidad que tiene una superficie interna formada por un material a partir del cual no se genera ningún ion de metal de transición puede ser un aparato formado por un material a partir del cual no se genera ningún ion de metal de transición, por ejemplo, un aparato en el que la superficie interna hecha de acero inoxidable se reviste con un material a partir del cual no se genera ningún ion de metal de transición. El material a partir del cual no se genera ningún ion de metal de transición no está limitado particularmente siempre que no contenga un metal de transición, y es térmica y químicamente estable a la temperatura de la reacción de oxidación. Los ejemplos del mismo incluyen materiales de resistencia al calor, tales como resinas de poliimida; polvos cerámicos tales como sílice, alúmina, carburo de silicio y

nitruro de boro, o películas inorgánicas obtenidas por sus precursores; resinas de flúor, tales como politetrafluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoroalquil vinil éter, policlorotrifluoroetileno y Teflon (marca registrada); y vidrio. De estos, la resina de flúor o el vidrio son preferentes. Los ejemplos del método para revestir estos materiales incluyen la aplicación, cocción, recubrimiento y revestimiento de colorante. En particular, en vista de la simplicidad de la aplicación, la resistencia al calentamiento y química, y la durabilidad mecánica, el recubrimiento de resina de flúor o el revestimiento de vidrio son preferentes.

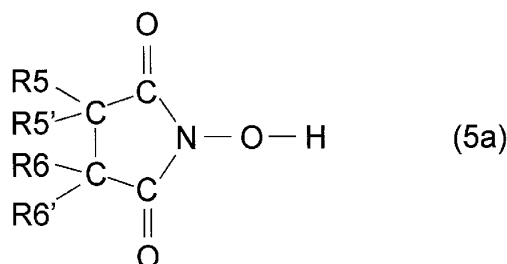
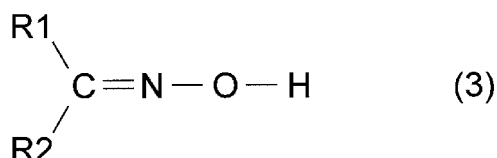
La etapa de oxidación puede llevarse a cabo sin ningún catalizador o puede no usarse ningún catalizador. La reacción de oxidación sin ningún catalizador tiene la ventaja de que se previene la descomposición del hidroperóxido, y el rendimiento ($[(\text{cantidad molar de la cetona específica generada}) + (\text{cantidad molar del alcohol específico generada}) + (\text{cantidad molar del hidroperóxido específico generada})] / [\text{cantidad molar del compuesto hidrocarburo consumido como materia prima}] \times 100 (\%)$) es alto. Sin embargo, puesto que la velocidad de oxidación, en particular, la velocidad del inicio de la oxidación, es notablemente más baja que el método en el que se añade un catalizador, se debe aumentar la temperatura de un tanque para iniciar la oxidación (cuando el tanque es un reactor de tipo discontinuo, la temperatura al inicio de la reacción). Por ejemplo, cuando el compuesto hidrocarburo es ciclohexano, puesto que se debe reducir la concentración de oxígeno en el gas residual en vista del problema de seguridad, y a su vez, la concentración de oxígeno para la oxidación debe reducirse, la temperatura de un tanque para iniciar la oxidación debe ser de 165 °C o más, dependiendo de la forma de la unidad de reacción. Además, la temperatura en la salida de la etapa de oxidación es típicamente mayor que la temperatura del tanque para iniciar la oxidación. En este caso, se descompone térmicamente el hidroperóxido entre la salida del tanque para la oxidación y la posición de partida de la descomposición, lo que reduce el rendimiento de la oxidación.

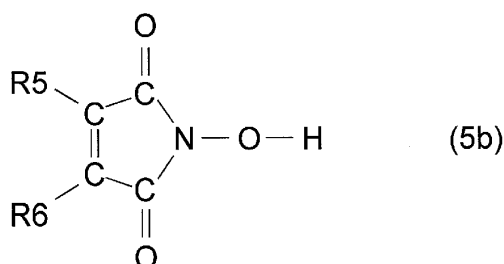
Por lo tanto, de acuerdo con la tercera realización de la divulgación, la temperatura de la reacción en la etapa de oxidación debe estar a 160 °C o menos, y preferentemente 155 °C o menos mediante cualquier método de enfriamiento tal como el enfriamiento en cada tanque de oxidación obligatoriamente.

Por otro lado, a medida que disminuye la temperatura de reacción de la etapa de oxidación, aumenta el rendimiento en la etapa de oxidación. Sin embargo, la velocidad de la reacción disminuye, y la concentración de oxígeno en el gas residual aumenta para dar como resultado un problema de seguridad. Además, el coste del aparato aumenta, por ejemplo, se requiere una gran unidad de producción. Por lo tanto, en particular, cuando el compuesto hidrocarburo es ciclohexano, la temperatura de reacción de la etapa de oxidación es preferentemente 120 °C o más en vista de la seguridad y la economía.

Cuando se usa un catalizador, la reacción de oxidación puede iniciarse a una temperatura más baja que en una reacción sin ningún catalizador. El catalizador de oxidación se puede seleccionar de cualquier catalizador de metal de transición convencional, si es necesario. Los ejemplos del metal de transición contenido en el compuesto de metal de transición incluyen vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, molibdeno y rutenio. Por ejemplo, el metal de transición se usa como una sal o complejo de carboxilato de cadena larga que es soluble en un compuesto hidrocarburo, tal como una sal de naftenato, una sal de octilato, una sal de laurilato, una sal de palmitato, una sal de estearato, una sal de linolato, un complejo de acetilacetato, un complejo de dicitopentadienilo, un complejo de porfirina y un complejo de ftalocianinilo. Cuando el compuesto hidrocarburo es ciclohexano, el catalizador del metal de transición se usa generalmente como un naftenato de cobalto o un octilato de cobalto.

En la tercera realización de la presente divulgación, la velocidad de oxidación puede aumentarse sin disminuir el rendimiento de la oxidación añadiendo un compuesto de N-hidroxi representado por cualquiera de la fórmula general (3), la fórmula general (5a), y la fórmula general (5b), con o sin el uso de un catalizador.





en donde, en la fórmula general (3), R1 y R2 son cada uno independientemente un grupo alquilo sustituido o sin sustituir, un grupo alquenilo sustituido o sin sustituir, un grupo alquinilo sustituido o sin sustituir, un grupo cicloalquilo sustituido o sin sustituir, un grupo cicloalquenilo sustituido o sin sustituir, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, un grupo aralquilo sustituido o sin sustituir, un grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir, o un átomo de hidrógeno; o R1 y R2 se enlazan entre sí para ser un grupo orgánico divalente que forma un anillo no conjugado.

El grupo alquilo es preferentemente un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 20, es más preferentemente un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 12, y es preferentemente además un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 8. Los ejemplos específicos del grupo alquilo incluyen el grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo isopropilo, grupo butilo, grupo isobutilo, grupo s-butilo, grupo t-butilo, grupo pentilo, grupo isopentilo, grupo hexilo, grupo isohexilo, grupo heptilo, grupo octilo, grupo nonilo, grupo decilo, grupo dodecilo y grupo pentadecilo.

El grupo alquenilo es preferentemente un grupo alquenilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 20, es más preferentemente un grupo alquenilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 12, y es preferentemente además un grupo alquenilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 8. Ejemplos específicos del grupo alquenilo incluyen el grupo vinilo, grupo alilo, grupo 1-propenilo, grupo 1-butenilo, grupo 1-pentenilo y grupo 1-octenilo.

El grupo alquinilo es preferentemente un grupo alquinilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 20, es más preferentemente un grupo alquinilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 12, y es preferentemente además un grupo alquinilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 8. Los ejemplos específicos del grupo alquinilo incluyen el grupo etinilo y el grupo 1-propinilo.

El grupo cicloalquilo es preferentemente un grupo cicloalquilo que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 20, y es más preferentemente un grupo cicloalquilo que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 15. Los ejemplos específicos del grupo cicloalquilo incluyen el grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, grupo cicloheptilo, grupo ciclooctilo y grupo ciclododecilo.

El grupo cicloalquenilo es preferentemente un grupo cicloalquenilo que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 20, y es más preferentemente un grupo cicloalquenilo que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 15. Los ejemplos específicos del grupo cicloalquenilo incluyen el grupo ciclopentenilo, grupo ciclohexenilo y grupo ciclooctenilo.

El grupo arilo es preferentemente un grupo arilo que tiene un número de átomos de carbono de 6 a 18. Los ejemplos específicos del grupo arilo incluyen el grupo fenilo y el grupo naftilo.

El grupo aralquilo es preferentemente un grupo aralquilo que tiene un número de átomos de carbono de 7 a 14. Los ejemplos específicos del grupo aralquilo incluyen el grupo bencilo, grupo 2-feniletilo y grupo 3-fenilpropilo.

El grupo heterocíclico es preferentemente un grupo heterocíclico que tiene un número de átomos de carbono de 3 a 13. El grupo heterocíclico puede ser aromático o no aromático. Los ejemplos específicos del grupo heterocíclico incluyen el grupo 2-piridilo, el grupo 2-quinolilo, el grupo 2-furilo, el grupo 2-tienilo y el grupo 4-piperidinilo.

R1 y R2 pueden enlazarse entre sí para ser un grupo orgánico divalente que forma un anillo no conjugado. El anillo formado no está particularmente limitado siempre que sea un anillo no conjugado. El grupo orgánico divalente es preferentemente un grupo alquilenilo lineal o ramificado, y es más preferentemente un grupo alquilenilo lineal. El anillo formado es preferentemente un anillo de 3 a 30 miembros, más preferentemente, un anillo de 4 a 20 miembros, y además preferentemente un anillo de 5 a 14 miembros.

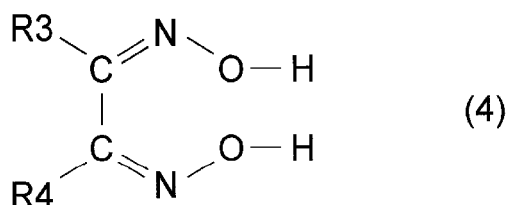
Como se usa en este documento, el anillo no conjugado significa un anillo distinto de los anillos que forman un conjugado de electrones π entre un doble enlace C=N de un grupo oxima y un doble enlace C=C en el anillo. Ejemplos específicos del compuesto de oxima que forman un anillo conjugado incluyen dioxima de benzoquinona, monooxima de benzoquinona (en equilibrio con nitrosofenol).

Estos grupos orgánicos pueden tener un grupo sustituyente, ya sea que los grupos orgánicos formen un anillo o no mientras que no inhiben la reacción. Ejemplos del grupo sustituyente incluyen átomo de halógeno, grupo oxo, grupo mercapto, grupos oxi sustituidos (por ejemplo, grupos alcoxi, grupos ariloxi y grupos acioxi), grupos tio sustituidos (por ejemplo, grupos alquiltio, grupos ariltio y grupos aciltio), grupos oxicarbonilo sustituidos (por ejemplo, grupos alquiloxicarbonilo y grupos ariloxicarbonilo), grupo carbamoilo sustituido o sin sustituir (por ejemplo, grupo carbamoilo, grupo N-alquilcarbamoilo, grupos N,N-dialquilcarbamoilo, grupos N-aril oxicarbonilo y grupos N,N-diarilcarbamoilo), grupo ciano, grupo nitro, grupos aminoalquilo sustituidos o sin sustituir (por ejemplo, grupos aminoalquilo, grupos N-alquilaminoalquilo, grupos N,N-dialquilaminoalquilo, grupos N-aril aminoalquilo y grupo N,N-diaril aminoalquilo), grupos alquenoilo, grupos alquinoilo, grupos cicloalquilo, grupos cicloalquenoilo, grupos arilo (por ejemplo, grupo fenilo y grupo naftilo), grupos aralquilo y grupos heterocíclicos.

Los ejemplos específicos del compuesto de N-hidroxi representados por la fórmula general (3) en la que R1 y R2 no forman un anillo incluyen oxima de acetona, oxima de 2-butanona (oxima de metil etil cetona), oxima de metilisopropil cetona, oxima de metil terc-butil cetona, oxima de di-terc-butil cetona, oxima de 2-pentanona, oxima de 3-pentanona, oxima de 1-ciclohexil-1-propanona, acetaldoxima, benzaldoxima, oxima de acetofenona, oxima de benzofenona y oxima de 4-hidroxi acetofenona.

Los ejemplos específicos del compuesto de N-hidroxi representados por la fórmula general (3) en la que R1 y R2 forman un anillo no conjugado incluyen oxima de ciclopropanona, oxima de ciclobutanona, oxima de ciclopentanona, oxima de ciclohexanona, oxima de cicloheptanona, oxima de ciclooctanona, oxima de ciclononanona, oxima de ciclodecanona, oxima de ciclododecanona, oxima de ciclotridecanona, oxima de ciclotetradecanona, oxima de ciclopentadecanona, oxima de ciclohexadecanona, oxima de ciclooctadecanona y oxima de ciclononadecanona.

En los compuestos de oxima representados por la fórmula general (3), un compuesto de glioxima que tiene un grupo hidroxiimino en el carbono α representado por la fórmula general (4) es más preferente porque el compuesto tiene un efecto particularmente notable en la oxidación.



en donde, en la fórmula general (4), R3 y R4 son los mismos que R1 y R2 en la fórmula general (3).

Los ejemplos específicos del compuesto de glioxima representado por la fórmula general (4) incluyen glioxima de dimetilo, glioxima de metil etilo, glioxima de dietilo y glioxima de difenilo.

En las fórmulas generales (5a) y (5b), R5, R5', R6 y R6' son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo sustituido o sin sustituir, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, un grupo cicloalquilo sustituido o sin sustituir, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi sustituido o sin sustituir, un grupo carboxilo, un grupo alcóxicarbonilo sustituido o sin sustituir o un grupo acilo sustituido o sin sustituir; o R5 o R5' y R6 o R6' se enlazan entre sí para ser un grupo orgánico divalente que forma un anillo.

Los ejemplos específicos del átomo de halógeno incluyen el átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo. El grupo alquilo, el grupo arilo y el grupo cicloalquilo son los mismos que el grupo alquilo, el grupo arilo y el grupo cicloalquilo como R1 o R2 en la fórmula general (3), respectivamente. La porción alquilo del grupo alcoxi, el grupo alcóxicarbonilo y el grupo acilo son los mismos que el grupo alquilo como R1 o R2 en la fórmula general (3).

o R5 o R5' y R6 o R6' pueden enlazarse entre sí para ser un grupo orgánico divalente que forma un anillo. El anillo formado puede ser un anillo aromático o no aromático. El grupo orgánico divalente es preferentemente un grupo alquilenos lineal o ramificado, y es más preferentemente un grupo alquilenos lineal. El anillo formado es preferentemente un anillo de 3 a 30 miembros, más preferentemente, un anillo de 4 a 20 miembros, y además preferentemente un anillo de 5 a 14 miembros.

Estos grupos orgánicos pueden tener un grupo sustituyente, ya sea que los grupos orgánicos formen un anillo o no mientras que no inhiben la reacción. El grupo sustituyente es el mismo que el grupo sustituyente que puede tener R1 o R2 en la fórmula general (3).

Los ejemplos específicos del compuesto N-hidroxi representado por la fórmula general (5a) o la fórmula general (5b) incluyen imida de ácido N-hidroxi succínico, imida de ácido N-hidroxi maleico, imida de ácido N-hidroxi hexahidro ftálico, imida de ácido N,N'-dihidroxi ciclohexano tetracarboxílico, imida de ácido N-hidroxi ftálico, imida de ácido N-hidroxi tetraclo ftálico, imida de ácido N-hidroxi tetrabromo ftálico, imida de ácido N-hidroxi HET, imida de ácido N-hidroxi

hímico, imida de ácido N-hidroxi trimelítico, imida de ácido N,N'-dihidroxi piromelítico, imida de ácido N,N'-dihidroxi naftaleno tetracarboxílico e imida de ácido N,N'-dihidroxibifenil tetracarboxílico.

La cantidad añadida del compuesto de N-hidroxi representado por la fórmula general (3), la fórmula general (5a), o la fórmula general (5b) es preferentemente de 0,000001 a 0,001 mol con respecto a 1 mol del compuesto hidrocarburo. A medida que aumenta la cantidad añadida del compuesto N-hidroxi, se vuelve notable un efecto del aumento de la velocidad de oxidación. Sin embargo, si la cantidad se ajusta a 0,001 mol o menos, es económico debido al ahorro en el coste. Por otro lado, si la cantidad añadida del compuesto N-hidroxi es 0,000001 mol o más, se estima que la velocidad de oxidación aumenta suficientemente.

Puesto que el compuesto N-hidroxi representado por la fórmula general (5a) o la fórmula general (5b) tiene frecuentemente una solubilidad extremadamente baja en los compuestos hidrocarburos como materias primas, el compuesto puede añadirse en forma disuelta como un disolvente. El disolvente no está particularmente limitado mientras que disuelva el compuesto de la fórmula general (5a) o la fórmula general (5b). Sin embargo, dado que el compuesto de la fórmula general (5a) o la fórmula general (5b) tiene una polaridad elevada, el disolvente es preferentemente un disolvente polar. Los ejemplos específicos del disolvente incluyen nitrilos, tales como acetonitrilo y benzonitrilo; compuestos nitro, tal como nitrometano y nitrobenceno; hidrocarburos halogenados, tal como 1,2-dicloroetano, clorobenceno y o-diclorobenceno; fenoles, tal como fenol y p-clorofenol; y ácidos carboxílicos, tal como el ácido fórmico, el ácido acético y el ácido cloroacético.

El hidroperóxido obtenido en la etapa de oxidación se descompone en la siguiente etapa. Se pueden obtener una cetona y/o un alcohol destilando y recuperando la materia prima sin reaccionar, y después destilando y purificando adicionalmente el material.

Cuando el compuesto hidrocarburo es un hidrocarburo saturado cíclico, el hidroperóxido obtenido en la etapa de oxidación se descompone por una base tal como una solución de hidróxido de sodio acuoso para obtener una cetona y/o un alcohol. Cuando el compuesto hidrocarburo es ciclohexano, se obtienen la ciclohexanona y/o el ciclohexanol mediante hidroperóxido de ciclohexilo. Cuando el compuesto hidrocarburo es ciclododecano, se obtienen la ciclododecanona y el ciclododecanol por medio del hidroperóxido de ciclododecilo.

Cuando el compuesto hidrocarburo es un hidrocarburo aromático que tiene una cadena lateral, el hidroperóxido obtenido en la etapa de oxidación se descompone por un ácido tal como ácido sulfúrico para obtener una cetona y/o un alcohol. Cuando el compuesto hidrocarburo es cumeno, se obtiene fenol y/o acetona por medio de hidroperóxido de cumeno. Cuando el compuesto hidrocarburo es p-cimeno, se obtienen p-cresol y/o acetona por medio de hidroperóxido de cimeno. Cuando el compuesto hidrocarburo es ciclohexil benceno, se obtienen fenol y/o ciclohexanona por medio de hidroperóxido de 1-fenil ciclohexilo.

De estos, el ciclohexanol se deshidrogena para ser ciclohexanona, y después se purifica y se usa para producir ϵ -caprolactama. El ácido adípico y ácido oxicaproico generados como subproductos en la reacción de oxidación se usan eficazmente como materiales precursores para 1,6-hexanodiol.

Ejemplos

En lo sucesivo en este documento, la presente invención se describirá en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos; sin embargo, la presente invención no está limitada de ninguna manera por los ejemplos.

<Ejemplos de acuerdo con la primera realización de la presente invención>

[Ejemplo 1-1]

A un autoclave SUS316L de 500 ml se añadieron 250 g de ciclohexano, 293 mg de solución al 0,1 % en peso de octilato de cobalto en ciclohexano (0,2 ppm en peso como metal Co), 7 g de solución al 1 % en peso de oxima de metil etil cetona en ciclohexano, y 2,4 g de solución al 1,05 % en peso de fosfato de butilo en ciclohexano (10 ppm en peso), y la temperatura interna aumentó a 157 °C mientras se introducía nitrógeno desde una boquilla de inyección de gas. Después de que la temperatura interna alcanzó 157 °C, el gas inyectado se cambió a aire. Mientras que se inyectaba aire a una velocidad de 1 l/min, se oxidó el ciclohexano durante 68 min.

Después se condensó el ciclohexano en el gas residual con un tubo de enfriamiento y se dejó caer en el reactor, se midieron las concentraciones de monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂) en el gas residual restante y las cantidades de CO y CO₂ evolucionadas se acumularon. Además, la solución de reacción resultante se analizó por cromatografía de gases (GC), y después se cuantificaron la ciclohexanona, el ciclohexanol, el hidroperóxido de ciclohexilo, y los subproductos (denominados subproductos detectados por GC).

Además, los subproductos de ácidos carboxílicos se extrajeron con una solución alcalina acuosa débil. La medición del carbono orgánico total (TOC) en fase de agua se convirtió al número de moles de ciclohexano al restar la cantidad

de subproductos detectados por GC. Para el ácido adípico y el ácido oxicaprico, se trataron por separado con gas diazometano para convertir sus ésteres metílicos y se cuantificaron por GC.

La conversión del ciclohexano y los rendimientos de los productos se calcularon mediante las siguientes ecuaciones.

Conversión de ciclohexano (%) = [cantidad molar convertida de ciclohexano de aquella de todos los productos] / [cantidad molar de ciclohexano cargado] × 100

Rendimiento de producto (%) = [cantidad molar convertida de ciclohexano de aquella del producto] / [cantidad molar convertida de ciclohexano de aquella de todos los productos] ×

100

[Cantidad molar convertida de ciclohexano de aquella de todos los productos] = [suma de la cantidad molar de los productos detectados por GC (en el caso de subproductos detectados por GC, cantidad molar convertida de ciclohexano)] + [cantidad molar convertida de ciclohexano del TOC] + [cantidad molar convertida de ciclohexano de aquella de CO y CO₂]

El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue 4,6 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 10,9 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 21,7 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 53,9 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 1,6 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 5,1 %.

[Ejemplo 1-2]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 94 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 8,8 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 16,5 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 27,0 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 33,8 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 2,9 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 5,3 %.

[Ejemplo 1-3]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que la cantidad añadida de solución al 1 % en peso de oxima de metil etil cetona en ciclohexano se cambió a 2,5 g, y que el tiempo de reacción se cambió a 81 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 4,6 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 11,2 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 20,2 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 55,2 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 1,4 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 5,2 %.

[Ejemplo 1-4]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-3 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 106 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 9,0 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 17,0 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 27,1 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 33,2 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 2,5 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 5,6 %.

[Ejemplo 1-5]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que 0,33 g de una solución al 21,2 % en peso de N-hidroxisuccinimida en ácido acético se añadió en vez de 7 g de solución al 1 % en peso de oxima de metil etil cetona en ciclohexano, y que el tiempo de reacción cambió a 70 min. El resultado mostró que la conversión de ciclohexano fue del 4,3 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 10,3 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 20,6 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 56,2 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 1,5 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 5,0 %.

[Ejemplo 1-6]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-5 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 97 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 9,1 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 17,7 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 27,6 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 32,0 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 2,7 %, y el rendimiento de ácido oxicaaproico fue 5,3 %.

[Ejemplo 1-7]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que se añadió 0,07 g de N-hidroxisuccinimida como un sólido en vez de 7 g de una solución al 1 % en peso de oxima de metil etil cetona en ciclohexano, y que el tiempo de reacción se cambió a 77 min. El resultado mostró que la conversión de ciclohexano fue del 4,6 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 9,5 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 19,9 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 56,9 %.

[Ejemplo 1-8]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-7 excepto que la cantidad añadida de N-hidroxisuccinimida se cambió a 0,025 g, y que el tiempo de reacción se cambió a 90 min. El resultado mostró que la conversión de ciclohexano fue del 4,5 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 9,5 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 19,1 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 57,9 %.

[Ejemplo 1-9]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que se añadieron 7 g del 1 % en peso de dibencil hidroxil amina en vez de 7 g de solución al 1 % en peso de oxima de metil etil cetona en ciclohexano, y que el tiempo de reacción se cambió a 85 min. El resultado mostró que la conversión de ciclohexano fue del 4,7 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 11,5 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 20,8 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 54,0 %.

[Ejemplo 1-10]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que se añadió 0,07 g de glioxima de dimetilo como un sólido en vez de 7 g de solución al 1 % en peso de oxima de metil etil cetona en ciclohexano, y que el tiempo de reacción se cambió a 56 min. El resultado mostró que la conversión de ciclohexano fue del 4,4 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 9,3 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 19,0 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 58,5 %.

[Ejemplo 1-11]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que se añadió 0,07 g de glioxima de difenilo como un sólido en vez de 7 g de una solución al 1 % en peso de oxima de metil etil cetona en clohexano, y que el tiempo de reacción se cambió a 62 min. El resultado mostró que la conversión de ciclohexano fue del 4,5 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 9,6 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 19,3 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 57,8 %.

[Ejemplo 1-12]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-5 excepto que no se añadió una solución al 0,1 % en peso de otilato de cobalto en ciclohexano, y que el tiempo de reacción se cambió a 101 min. El resultado mostró que la conversión de ciclohexano fue del 4,7 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 9,5 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 17,4 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 60,5 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 0,9 %, y el rendimiento de ácido oxicaaproico fue 4,3 %.

[Ejemplo 1-13]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-12 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 126 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 8,5 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 14,9 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 24,7 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 38,2 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 2,2 %, y el rendimiento de ácido oxicaaproico fue 6,1 %.

[Ejemplo Comparativo 1-1]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que no se añadieron una solución al 1,05 % en peso de fosfato de dibutilo en ciclohexano y una solución al 1 % en peso de oxima de metil etil cetona en ciclohexano, y que el tiempo de reacción se cambió a 21 min. El resultado mostró que la conversión del

ciclohexano fue del 3,9 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 16,4 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 34,2 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 30,2 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 1,8 %, y el rendimiento de ácido oxicaipoico fue 4,5 %.

5 [Ejemplo Comparativo 1-2]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1-1 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 44 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 7,9 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 24,2 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 38,6 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 12,8 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 2,4 %, y el rendimiento de ácido oxicaipoico fue 3,0 %.

[Ejemplo Comparativo 1-3]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que no se añadió una solución al 1 % en peso de oxima de metil etil cetona en ciclohexano, y que el tiempo de reacción se cambió a 107 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 3,9 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 10,9 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 18,9 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 58,8 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 0,7 %, y el rendimiento de ácido oxicaipoico fue 3,7 %.

[Ejemplo Comparativo 1-4]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1-3 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 142 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 8,6 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 15,4 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 26,1 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 36,0 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 2,1 %, y el rendimiento de ácido oxicaipoico fue 5,4 %.

[Ejemplo Comparativo 1-5]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto que no se añadieron una solución al 0,1 % en peso de octilato de cobalto en ciclohexano, una solución al 1 % en peso de oxima de metil etil cetona en ciclohexano, y una solución al 1,05 % en peso de fosfato de dibutilo en ciclohexano y que el tiempo de reacción se cambió a 107 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 4,7 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 15,9 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 24,2 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 44,4 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 1,3 %, y el rendimiento de ácido oxicaipoico fue 4,5 %.

[Ejemplo Comparativo 1-6]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1-5 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 138 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 8,7 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 19,0 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 27,8 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 29,1 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 2,7 %, y el rendimiento de ácido oxicaipoico fue 5,3 %.

[Ejemplo Comparativo 1-7]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1-12 excepto que no se añadió una solución al 21,2 % en peso de N-metilsuccinimida en ácido acético y que el tiempo de reacción se cambió a 116 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 2,4 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 5,3 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 12,4 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 74,2 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 0,4 %, y el rendimiento de ácido oxicaipoico fue 3,0 %.

[Ejemplo Comparativo 1-8]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1-7 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 164 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 8,4 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 13,1 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 23,9 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 40,8 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 1,9 %, y el rendimiento de ácido oxicaipoico fue 5,8 %.

Las condiciones de la reacción y los resultados de la reacción de los ejemplos 1-1 a 1-13 y ejemplos comparativos 1-1 a 1-8 están mostrados en la TABLA 1. Además, el tiempo de reacción y el rendimiento total en el que la conversión de ciclohexano alcanza el 4 % se calcularon con el método de interpolación o el método de extrapolación a partir de los resultados obtenidos en los ejemplos o ejemplos comparativos en los que solo la conversión del ciclohexano es

diferente, y los resultados calculados se muestran también en la TABLA 1 (Ej. 1-5 - Ej. 1-9, Ej. 1.12 y Ej. 1-13 son ejemplos de referencia).

TABLA 1

	agente acelerador de la oxidación		Cocatalizador (ppm)	fosfato de dibutilo (ppm)	tiempo de reacción (min)	Conversión de Cx (%)	rendimiento (%)				en la conversión de Cx del 4 %	
	agente acelerador de la oxidación/disolvente	(ppm)					ON	OL	CHP	total	tiempo (min)	rendimiento (%)
Ej. 1-1	oxima de metil etil cetona/Cx	280	0,2	10	68	4,6	10,9	21,7	53,9	86,5	64,3	87,8
Ej. 1-2	oxima de metil etil cetona/Cx	280	0,2	10	94	8,8	16,5	27,0	33,8	77,3		
Ej. 1-3	oxima de metil etil cetona/Cx	100	0,2	10	81	4,6	11,2	20,2	55,2	86,6	77,6	87,9
Ej. 1-4	oxima de metil etil cetona/Cx	100	0,2	10	106	9,0	17,0	27,1	33,2	77,3		
Ej. 1-5	N-metilsuccinimida/ácido acético	280	0,2	10	70	4,3	10,3	20,6	56,2	87,1	68,3	87,7
Ej. 1-6	N-metilsuccinimida/ácido acético	280	0,2	10	97	9,1	17,7	27,6	32,0	77,3		
Ej. 1-7	N-metilsuccinimida / -	280	0,2	10	77	4,6	9,5	19,9	56,9	86,3	-	-
Ej. 1-8	N-metilsuccinimida / -	100	0,2	10	90	4,5	9,5	19,1	57,9	86,5	-	-
Ej. 1-9	dibencil hidroxil amina/Cx	280	0,2	10	85	4,7	11,5	20,8	54,0	86,3	-	-
Ej. 1-10	dimetil ploxima / -	280	0,2	10	56	4,4	9,3	19,0	58,5	86,8	-	-
Ej. 1-11	difenil ploxima / -	280	0,2	10	62	4,5	9,6	19,3	57,8	86,7	-	-
Ej. 1-12	N-metilsuccinimida/ácido acético	280	0	10	101	4,7	9,5	17,4	60,5	87,4	96,4	89,2
Ej. 1-13	N-metilsuccinimida/ácido acético	280	0	10	126	8,5	14,9	24,7	38,2	77,8		
Ej. Comp. 1-1	-	0	0,2	0	21	3,9	16,4	34,2	30,2	80,8	21,6	80,7
Ej. Comp. 1-2	-	0	0,2	0	44	7,9	24,2	38,6	12,8	75,6		
Ej. Comp. 1-3	-	0	0,2	10	107	3,9	10,9	18,9	58,8	88,6	107,7	88,4
Ej. Comp. 1-4	-	0	0,2	10	142	8,6	15,4	26,1	36,0	77,5		
Ej. Comp. 1-5	-	0	0	0	107	4,7	15,9	24,2	44,4	84,5	101,6	86
Ej. Comp. 1-6	-	0	0	0	138	8,7	19,0	27,8	29,1	75,9		
Ej. Comp. 1-7	-	0	0	10	116	2,4	5,3	12,4	74,2	91,9	128,8	88,1
Ej. Comp. 1-8	-	0	0	10	164	8,4	13,1	23,9	40,8	77,8		

abreviaturas Cx: ciclohexano, ON: ciclohexanona, OL: ciclohexanol, CHP: hidropéroxido de ciclohexilo

<Ejemplos de acuerdo con la segunda realización de la presente invención>

[Ejemplo 2-1]

5 A un autoclave agitado de 50 ml se añadieron 4,87 g de ciclohexano, 0,14 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de metil etil cetona en ciclohexano (relación de oxima de metil etil cetona / ciclohexano: 0,000027 (mol/mol)). Después de eso, se selló el autoclave bajo aire, y la temperatura interna aumentó hasta 140 °C. Después de que la temperatura interna alcanzó 140 °C, se comprimió el autoclave con aire hasta una presión total de 1,4 MPa, y se llevó a cabo una agitación durante 120 min para oxidar el ciclohexano. Se analizó la solución de reacción por medio de cromatografía de gases. El resultado mostró que el rendimiento de ciclohexanona fue 2,0 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 2,0 %, el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 0,4 %, y el rendimiento total de estos tres componentes fue 4,4 %. Se observa que en los ejemplos de acuerdo con la segunda realización de la presente invención (ejemplos 2-1 a ejemplo 2-12) y los ejemplos comparativos (ejemplo comparativo 2-1 a ejemplo comparativo 2-6), el rendimiento de cada producto se calculó mediante la siguiente ecuación porque la cantidad de la solución de reacción fue pequeña y la determinación cuantitativa de todos los productos fue difícil.

$$\text{Rendimiento de producto (\%)} = [\text{cantidad molar de producto}] / [\text{cantidad molar de ciclohexano introducida en el reactor}] \times 100$$

[Ejemplo 2-2]

20 La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-1 excepto que 0,14 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de metil etil cetona en ciclohexano se sustituyó por 0,17 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de ciclohexanona en ciclohexano (relación de oxima de ciclohexanona/ciclohexano: 0,000026 (mol/mol)). El resultado mostró que el rendimiento de ciclohexanona fue 1,7 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 1,6 %, el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 0,4 %, y el rendimiento total de estos tres componentes fue 3,7 %.

[Ejemplo 2-3]

30 La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-1 excepto que 0,14 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de metil etil cetona se sustituyó por 0,30 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de ciclododecanona en ciclohexano (relación de oxima de ciclododecanona/ciclohexano: 0,000026 (mol/mol)). El resultado mostró que el rendimiento de ciclohexanona fue 1,7 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 1,3 %, el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 0,3 %, y el rendimiento total de estos tres componentes fue 3,3 %.

[Ejemplo 2-4]

40 La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-1 excepto que 0,14 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de metil etil cetona en ciclohexano se sustituyó por 0,31 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de benzofenona en ciclohexano (relación de oxima de benzofenona/ciclohexano: 0,000025 (mol/mol)). El resultado mostró que el rendimiento de ciclohexanona fue 1,8 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 1,6 %, el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 0,5 %, y el rendimiento total de estos tres componentes fue 3,9 %.

[Ejemplo Comparativo 2-1]

45 La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-1 excepto que no se añadió una solución al 0,1 % en peso de oxima de metil etil cetona en ciclohexano. El resultado mostró que el rendimiento de ciclohexanona fue 0,8 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 0,3 %, el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 0,2 %, y el rendimiento total de estos tres componentes fue 1,3 %.

[Ejemplo 2-5]

55 La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-4 excepto que la cantidad añadida de ciclohexano se cambió a 4,41 g, y que se añadió adicionalmente 0,30 g de una solución al 0,01 % en peso de octilato de cobalto en ciclohexano (relación de oxima de benzofenona/ciclohexano: 0,000026 (mol/mol), y relación de octilato de cobalto/ciclohexano: 0,0000015 (mol/mol)). El resultado mostró que el rendimiento de ciclohexanona fue 2,3 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 3,1 %, el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 0,3 %, y el rendimiento total de estos tres componentes fue 5,7 %.

60

[Ejemplo 2-6]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-1 excepto que la cantidad añadida de ciclohexano se cambió a 4,59 g, y que se añadió adicionalmente 0,30 g de una solución al 0,01 % en peso de octilato de cobalto en ciclohexano (relación de oxima de metil etil cetona/ciclohexano: 0,000027 (mol/mol), y relación de octilato de cobalto/ciclohexano: 0,0000015 (mol/mol)). El resultado mostró que el rendimiento de ciclohexanona fue 1,9 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 2,9 %, el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 0,1 %, y el rendimiento total de estos tres componentes fue 4,9 %.

[Ejemplo 2-7]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-2 excepto que la cantidad añadida de ciclohexano se cambió a 4,55 g, y que se añadió adicionalmente 0,30 g de una solución al 0,01 % en peso de octilato de cobalto en ciclohexano (relación de oxima de ciclohexanona/ciclohexano: 0,000025 (mol/mol), y relación de octilato de cobalto/ciclohexano: 0,0000015 (mol/mol)). El resultado mostró que el rendimiento de ciclohexanona fue 2,1 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 2,2 %, el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 0,3 %, y el rendimiento total de estos tres componentes fue 4,6 %.

[Ejemplo 2-8]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-3 excepto que la cantidad añadida de ciclohexano se cambió a 4,41 g, y que se añadió adicionalmente 0,30 g de una solución al 0,01 % en peso de octilato de cobalto en ciclohexano (relación de oxima de ciclododecanona/ciclohexano: 0,000026 (mol/mol), y relación de octilato de cobalto/ciclohexano: 0,0000015 (mol/mol)). El resultado mostró que el rendimiento de ciclohexanona fue 2,1 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 2,2 %, el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 0,3 %, y el rendimiento total de estos tres componentes fue 4,6 %.

[Ejemplo 2-9]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-8 excepto que la cantidad añadida de ciclohexano se cambió a 4,61 g, y que 0,14 g de una solución al 0,01 % en peso de oxima de ciclododecanona en ciclohexano se sustituyó por 0,11 g de una solución del 0,01 % en peso de oxima de acetona en ciclohexano (relación de oxima de acetona/ciclohexano: 0,000025 (mol/mol), y relación de octilato de cobalto/ciclohexano: 0,0000015 (mol/mol)). El resultado mostró que el rendimiento de ciclohexanona fue 1,8 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 2,1 %, el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 0,4 %, y el rendimiento total de estos tres componentes fue 4,3 %.

[Ejemplo 2-10]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-8 excepto que la cantidad añadida de ciclohexano se cambió a 4,46 g, y que 0,14 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de ciclododecanona en ciclohexano se sustituyó por 0,22 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de acetofenona en ciclohexano (relación de oxima de acetofenona/ciclohexano: 0,000028 (mol/mol), y relación de octilato de cobalto/ciclohexano: 0,0000015 (mol/mol)). El resultado mostró que el rendimiento de ciclohexanona fue 1,9 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 2,6 %, el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 0,3 %, y el rendimiento total de estos tres componentes fue 4,8 %.

[Ejemplo 2-11]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-8 excepto que la cantidad añadida de ciclohexano se cambió a 4,58 g, y que 0,14 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de ciclododecanona en ciclohexano se sustituyó por 0,13 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de butilaldehído en ciclohexano (relación de oxima de butilaldehído/ciclohexano: 0,000025 (mol/mol), y relación de octilato de cobalto/ciclohexano: 0,0000015 (mol/mol)). El resultado mostró que el rendimiento de ciclohexanona fue 1,9 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 2,2 %, el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 0,3 %, y el rendimiento total de estos tres componentes fue 4,4 %.

[Ejemplo 2-12]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-8 excepto que la cantidad añadida de ciclohexano se cambió a 4,51 g, y que 0,14 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de ciclododecanona en ciclohexano se sustituyó por 0,20 g de una solución al 0,1 % en peso de benzaldoxima en ciclohexano (relación de benzaldoxima/ciclohexano: 0,000028 (mol/mol), y relación de octilato de cobalto/ciclohexano: 0,0000015 (mol/mol)). El resultado mostró que el rendimiento de ciclohexanona fue 1,9 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 2,4 %, el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 0,4 %, y el rendimiento total de estos tres componentes fue 4,7 %.

[Ejemplo Comparativo 2-2]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 2-1 excepto que la cantidad añadida de ciclohexano se cambió a 4,7 g, y que se añadió adicionalmente 0,30 g de una solución al 0,01 % en peso de octilato de cobalto en ciclohexano (relación de octilato de cobalto/ciclohexano: 0,0000015 (mol/mol)). El resultado mostró que el rendimiento de ciclohexanona fue 1,7 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 1,8 %, el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 0,3 %, y el rendimiento total de estos tres componentes fue 3,8 %.

Estos resultados se resumen en la TABLA 2. (Ej. 2-1 - Ej. 2-1 -Ej. 2.4 son ejemplos de referencia)

TABLA 2

	catalizador		rendimiento (%)			
	compuesto de oxima	catalizador que contiene metal de transición	ON	OL	CHP	total
Ej. 2-1	oxima de metil etil cetona	ninguno	2,0	2,0	0,4	4,4
Ej. 2-2	oxima de ciclohexanona	ninguno	1,7	1,6	0,4	3,7
Ej. 2-3	oxima de ciclododecanona	ninguno	1,7	1,3	0,3	3,3
Ej. 2-4	oxima de benzofenona	ninguno	1,8	1,6	0,5	3,9
Ej. 2-5	oxima de benzofenona	octilato de cobalto	2,3	3,1	0,3	5,7
Ej. 2-6	oxima de metil etil cetona	octilato de cobalto	1,9	2,9	0,1	4,9
Ej. 2-7	oxima de ciclohexanona	octilato de cobalto	2,1	2,2	0,3	4,6
Ej. 2-8	oxima de ciclododecanona	octilato de cobalto	2,1	2,2	0,3	4,6
Ej. 2-9	oxima de acetona	octilato de cobalto	1,8	2,1	0,4	4,3
Ej. 2-10	oxima de acetofenona	octilato de cobalto	1,9	2,6	0,3	4,8
Ej. 2-11	oxima de butiraldehído	octilato de cobalto	1,9	2,2	0,3	4,4
Ej. 2-12	benzaloxima	octilato de cobalto	1,9	2,4	0,4	4,7
Comp. Ej. 2-1	ninguno	ninguno	0,8	0,3	0,2	1,3
Comp. Ej. 2-2	ninguno	octilato de cobalto	1,7	1,8	0,3	3,8

abreviaturas ON: ciclohexanona, OL: ciclohexanol, CHP: hidroperóxido de ciclohexilo

[Ejemplo Comparativo 2-3]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-8 excepto que la cantidad añadida de ciclohexano se cambió a 4,45 g, y que 0,14 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de ciclododecanona en ciclohexano se sustituyó por 0,21 g de una solución al 0,1 % en peso de dioxima de 1,4-benzoquinona en ciclohexano (relación de dioxima de 1,4-benzoquinona/ciclohexano: 0,000026 (mol/mol), relación de octilato de cobalto/ciclohexano: 0,0000015 (mol/mol)). Sin embargo, puesto que la absorción de oxígeno no se observó, se detuvo la reacción después de 40 min. La solución de reacción resultante se analizó por medio de cromatografía de gases, y no se detectó ciclohexanona, ciclohexanol ni hidroperóxido de ciclohexilo.

[Ejemplo Comparativo 2-4]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-8 excepto que la cantidad añadida de ciclohexano se cambió a 4,45 g, y que 0,14 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de ciclododecanona en ciclohexano se sustituyó por 0,20 g de una solución al 0,1 % en peso de para-nitrosfenol en ciclohexano (relación de dioxima de 1,4-nitrosfenol/ciclohexano: 0,000028 (mol/mol), relación de octilato de cobalto/ciclohexano: 0,0000015 (mol/mol)). Sin embargo, puesto que la absorción de oxígeno no se observó, se detuvo la reacción después de 40 min. La solución de reacción resultante se analizó por medio de cromatografía de gases, y no se detectó ciclohexanona, ciclohexanol ni hidroperóxido de ciclohexilo.

[Ejemplo Comparativo 2-5]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-8 excepto que la cantidad añadida de ciclohexano se cambió a 4,45 g, y que 0,14 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de ciclododecanona en ciclohexano se sustituyó por 0,27 g de una solución al 0,1 % en peso de 1-nitroso-2-naftol en ciclohexano (relación de dioxima de 1,4-benzoquinona/ciclohexano: 0,000026 (mol/mol), relación de octilato de cobalto/ciclohexano: 0,0000015 (mol/mol)). Sin embargo, puesto que la absorción de oxígeno no se observó, se detuvo la reacción después de 40 min. La solución de reacción resultante se analizó por medio de cromatografía de gases, y no se detectó ciclohexanona, ciclohexanol ni hidroperóxido de ciclohexilo.

[Ejemplo Comparativo 2-6]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2-8 excepto que la cantidad añadida de ciclohexano se cambió a 4,45 g, y que 0,14 g de una solución al 0,1 % en peso de oxima de ciclododecanona en ciclohexano se sustituyó por 0,27 g de una solución al 0,1 % en peso de 2-nitroso-1-naftol en ciclohexano (relación de dioxima de 1,4-benzoquinona/ciclohexano: 0,000026 (mol/mol), y relación de octilato de cobalto/ciclohexano: 0,000015 (mol/mol)). Sin embargo, puesto que la absorción de oxígeno no se observó, se detuvo la reacción después de 40 min. La solución de reacción resultante se analizó por medio de cromatografía de gases, y no se detectó ciclohexanona ni hidroperóxido de ciclohexilo, y solo se detectó una cantidad pequeña de ciclohexanol (rendimiento: 0,05 %)

<Ejemplos de acuerdo con la tercera realización de la presente divulgación>

[Ejemplo 3-1]

A un reactor de 500 ml en el que la superficie interna de un autoclave SUS316L se cubrió con un recubrimiento de Teflon (marca registrada) (todos los instrumentos internos incluyendo una tapa superior, un ala de agitador, una boquilla de inyección de gas y una funda de termómetro), se añadieron 250 g de ciclohexano y 293 mg de una solución al 0,1 % en peso de octilato de cobalto en ciclohexano (0,2 ppm en peso como metal de Co). La temperatura interna se aumentó hasta 140 °C mientras que se introducía nitrógeno desde una boquilla de inyección de gas. Después de que la temperatura interna alcanzó 140 °C, el gas inyectado se sustituyó con aire. Mientras que se inyectaba aire a una velocidad de 1 l/min, se oxidó el ciclohexano durante 113 min.

Después se condensó el ciclohexano en el gas residual con un tubo de enfriamiento y se dejó caer en el reactor, se midieron las concentraciones de monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂) en el gas residual restante y las cantidades de CO y CO₂ evolucionadas se acumularon. Por otro lado, la solución de reacción resultante se analizó por cromatografía de gases (GC), y después se cuantificaron la ciclohexanona, el ciclohexanol, el hidroperóxido de ciclohexilo, y los subproductos (denominados subproductos detectados por GC).

Además, los subproductos de ácidos carboxílicos se extrajeron con una solución alcalina acuosa débil. La medición del carbono orgánico total (TOC) en fase de agua se convirtió a la cantidad molar de ciclohexano al restar la cantidad de subproductos detectados por GC. Para el ácido adípico y el ácido oxicaproico, se trataron por separado con gas diazometano para convertir su éster metílico y se cuantificaron por GC.

La conversión del ciclohexano y el rendimiento de los productos se calcularon mediante las siguientes ecuaciones.

Conversión de ciclohexano (%) = [cantidad molar convertida de ciclohexano de aquella de todos los productos] / [cantidad molar de ciclohexano cargado] × 100

Rendimiento de producto (%) = [cantidad molar convertida de ciclohexano de aquella del

producto] / [cantidad molar convertida de ciclohexano de aquella de todos los productos] × 100

[Cantidad molar convertida de ciclohexano de aquella de todos los productos] = [suma de la cantidad molar de los productos detectados por GC (en el caso de subproductos detectados por GC, cantidad molar convertida de ciclohexano)] + [cantidad molar convertida de ciclohexano del TOC] + [cantidad molar convertida de ciclohexano de aquella de CO y CO₂]

El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue 3,0 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 13,5 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 28,6 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 45,0 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 2,5 %, y el rendimiento de ácido oxicaproico fue 4,7 %.

[Ejemplo 3-2]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-1 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 146 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 6,2 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 22,3 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 37,6 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 20,5 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 3,7 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 5,0 %.

[Ejemplo 3-3]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-1 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 159 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 8,6 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 27,5 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 36,6 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 12,0 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 5,1 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 4,7 %.

[Ejemplo Comparativo 3-1]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-1 excepto que un autoclave SUS316L (sin un recubrimiento de superficie) se usó como el reactor, y que el tiempo de reacción se cambió a 104 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 2,5 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 17,6 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 29,3 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 39,0 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 1,4 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 2,3 %.

[Ejemplo Comparativo 3-2]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 3-1 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 145 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 7,3 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 28,2 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 35,8 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 11,4 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 5,0 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 4,2 %.

[Ejemplo 3-4]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-1 excepto que la temperatura de reacción se cambió a 157 °C, y que el tiempo de reacción se cambió a 23 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 3,9 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 14,4 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 32,4 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 34,5 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 2,0 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 4,7 %.

[Ejemplo 3-5]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-4 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 39 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 8,3 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 21,5 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 38,6 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 15,2 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 2,5 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 3,8 %.

[Ejemplo 3-6]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-4 excepto que un autoclave de vidrio se usó como reactor, y que el tiempo de reacción se cambió a 22 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 3,4 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 14,2 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 33,4 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 34,5 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 2,6 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 4,9 %.

[Ejemplo 3-7]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-6 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 43 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 7,3 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 21,3 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 40,6 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 16,3 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 2,2 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 3,2 %.

[Ejemplo Comparativo 3-3]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 3-1 excepto que la temperatura de reacción se cambió a 157 °C, y que el tiempo de reacción se cambió a 21 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 3,9 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 16,4 %, el rendimiento de

ciclohexanol fue 34,2 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 30,2 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 1,8 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 4,5 %.

[Ejemplo Comparativo 3-4]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 3-3 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 44 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 7,9 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 24,2 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 38,6 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 12,8 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 2,4 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 3,0 %.

[Ejemplo Comparativo 3-5]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-1 excepto que la temperatura de reacción se cambió a 162 °C, y que el tiempo de reacción se cambió a 16 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 4,0 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 18,0 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 38,0 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 21,5 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 1,5 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 3,0 %.

[Ejemplo 3-8]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-1 excepto que 280 ppm en peso de oxima de metil etil cetona se añadieron a la solución de reacción, y que el tiempo de reacción se cambió a 63 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 2,9 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 13,6 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 28,7 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 45,2 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 2,4 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 4,8 %.

[Ejemplo 3-9]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-8 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 107 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 8,2 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 27,8 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 37,0 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 12,1 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 6,4 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 4,4 %.

[Ejemplo 3-10]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-8 excepto que la temperatura de reacción se cambió a 150 °C, y que el tiempo de reacción se cambió a 22 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 3,3 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 13,4 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 28,3 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 44,5 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 2,6 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 5,5 %.

[Ejemplo 3-11]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-10 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 53 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 8,6 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 27,3 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 36,4 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 11,9 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 4,7 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 3,9 %.

[Ejemplo 3-12]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-1 excepto que una solución de imida del ácido N-hidroxisuccínico en ácido acético se añadió a la solución de reacción (la cantidad añadida de imida del ácido N-hidroxisuccínico: 280 ppm en peso, y la cantidad añadida de ácido acético: 1320 ppm en peso), y que el tiempo de reacción se cambió a 48 min. El resultado mostró que la conversión de ciclohexano fue 2,7 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 13,6 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 28,9 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 45,4 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 4,1 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 5,9 %.

[Ejemplo 3-13]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-12 excepto que el tiempo de reacción se cambió a 88 min. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue del 7,0 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 28,6 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 38,0 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 12,5 %. Además, el rendimiento de ácido adípico fue 6,1 %, y el rendimiento de ácido oxicaprico fue 4,4 %.

5 Las condiciones de la reacción y los resultados de la reacción de los ejemplos 3-1 a 3-13 y ejemplos comparativos 3-1 a 3-5 están mostrados en la TABLA 3. Además, el tiempo de reacción y el rendimiento total en el que la conversión de ciclohexano alcanza el 4 % se calcularon con el método de interpolación o el método de extrapolación a partir de los resultados obtenidos en los ejemplos o ejemplos comparativos en los que solo la conversión del ciclohexano es diferente, y los resultados calculados se muestran también en la TABLA 3. (ejemplos de referencia)

TABLA 3

	tratamiento superficial	concentración de catalizador Co/ppm	aditivo		disolvente añadido		temperatura de reacción (°C)	tiempo de reacción (min)	Conversión de Cx (%)	rendimiento (%)				en la conversión de Cx del 4 %	
			compuesto	ppm	compuesto	ppm				ON	OL	CHP	total	tiempo (min)	rendimiento (%)
Ej. 3-1	TC	0,2					140	113	3,0	13,5	28,61	45,0	87,1		
Ej. 3-2	TC	0,2					140	146	6,2	22,3	37,61	20,5	80,4	123	85,0
Ej. 3-3	TC	0,2					140	159	8,6	27,5	36,61	12,0	76,1		
Ej. Comp. 3-1	ningún tratamiento	0,2					140	104	2,5	17,6	29,31	39,0	85,9		
Ej. Comp. 3-2	ningún tratamiento	0,2					140	145	7,3	28,2	35,81	11,4	75,4	117	82,6
Ej. 3-4	TC	0,2					157	23	3,9	14,4	32,41	34,5	81,3		
Ej. 3-5	TC	0,2					157	39	8,3	21,5	38,61	15,2	75,3	23	81,2
Ej. 3-6	GL	0,2					157	22	3,4	14,2	33,41	34,5	82,1		
Ej. 3-7	GL	0,2					157	43	7,3	21,3	40,6	16,3	78,2	25	81,5
Ej. Comp. 3-3	ningún tratamiento	0,2					157	21	3,9	16,4	34,21	30,2	80,8		
Ej. Comp. 3-4	ningún tratamiento	0,2					157	44	7,9	24,2	38,61	12,8	75,6	22	80,7
Ej. Comp. 3-5	TC	0,2					162	16	4,0	18,0	38,01	21,5	77,5	16	77,5
Ej. 3-8	TC	0,2	MEKO	280			140	63	2,9	13,6	28,7	45,2	87,5		
Ej. 3-9	TC	0,2	MEKO	280			140	107	8,2	27,8	37,0	12,1	76,9	72	85,3
Ej. 3-10	TC	0,2	MEKO	280			150	22	3,3	13,4	28,3	44,5	86,2		
Ej. 3-11	TC	0,2	MEKO	280			150	53	8,6	27,3	36,4	11,9	75,7	26	84,8
Ej. 3-12	TC	0,2	NHSI	280	ácido acético	1320	140	48	2,7	13,6	28,9	45,4	87,9	60	85,2
Ej. 3-13	TC	0,2	NHSI	280	ácido acético	1320	140	88	7,0	28,6	38,0	12,5	79,0		

TC de tratamiento superficial: recubrimiento de Teflon (marca registrada), GL: revestimiento de vidrio, ningún tratamiento: superficie de SUS316L sin tratar
abreviaturas MEKO: oxima de metil etil cetona, NHSI: imida del ácido N-hidroxisuccínico, Cx: ciclohexano,
ON: ciclohexanona. OL: CHP de ciclohexanol: hidropéroxido de ciclohexilo

[Ejemplo 3-14]

Como se muestra en la figura 1, tres reactores de tipo columna hechos de SUS316L que tienen una superficie interna con revestimiento de vidrio se conectaron en serie (la primera torre 10: volumen 1066 ml, profundidad 785 mm; la segunda torre 20: volumen 863 ml, profundidad 635 mm; la tercera columna 30: volumen 863 ml, profundidad 635 mm). El ciclohexano que contenía 0,1 ppm de otilato de cobalto en equivalente de Co se transfirió con una bomba de transferencia 11 desde un tanque de almacenamiento de ciclohexano 1 y se precalentó a 161,5 °C mediante un precalentador 3, y después se transfirió a la primera columna 10 a una velocidad de 3000 g/h. En la primera columna 10, se oxidó el ciclohexano inyectando aire desde un tanque de aire 4 a una velocidad de 109 NL/h con un controlador de flujo de masa 12. En este momento, el ciclohexano a temperatura ambiente se transfirió adicionalmente con bombas de transferencia 21 y 31 desde un tanque de almacenamiento de ciclohexano 2 hasta la segunda columna 20 a una velocidad de 370 g/h y hasta la tercera columna 30 a una velocidad de 390 g/h mientras que se inyectaba aire con los controladores de flujo de masa 22 y 32 desde un tanque de aire 4 hasta la segunda columna 20 y la tercera columna 30 a una velocidad de 85 NL/h. Además, se controló la temperatura de reacción montando condensadores 13, 23 y 33 en el tubo de gas residual de cada tanque. La temperatura de reacción de la primera columna fue 160 °C, la de la segunda columna fue 155 °C, y la de la tercera columna fue 150 °C. Toda la solución de reacción resultante se recogió en un receptor 5, y se analizó por el mismo método que en el ejemplo 3-1. Se observa que un tubo de ecualización 6 se conectó entre el receptor 5 y la tercera columna 30. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue 4,8 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 26,1 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 36,8 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 18,0 %.

[Ejemplo 3-15]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-14 excepto que un reactor de tipo columna SUS316L sin revestimiento de vidrio se usó como la primera columna. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue 4,9 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 26,3 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 37,1 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 17,3 %.

[Ejemplo Comparativo 3-6]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-14 excepto que los reactores de tipo columna SUS316L sin revestimiento de vidrio se usaron como la primera, segunda y tercera columnas. El resultado mostró que la conversión del ciclohexano fue 5,3 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 26,4 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 38,0 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 13,3 %.

[Ejemplo Comparativo 3-7]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3-14 excepto que la temperatura de reacción de la primera columna disminuyó hasta 155 °C, que la adición adicional de ciclohexano a la segunda y tercera columna no se llevó a cabo, y que la velocidad de la inyección de aire a la primera, segunda y tercera columna se cambió a 45 NL/h, 38 NL/h y 38 NL/h, respectivamente. En este caso, la temperatura de reacción de la segunda columna aumentó hasta 160,4 °C, y la temperatura de reacción de la tercera columna aumentó hasta 165,5 °C. El resultado mostró que la conversión de ciclohexano fue 5,2 %, el rendimiento de ciclohexanona fue 23,0 %, el rendimiento de ciclohexanol fue 47,5 %, y el rendimiento de hidroperóxido de ciclohexilo fue 7,1 %.

[Ejemplo Comparativo 3-8]

Como se muestra en la figura 2, una solución de reacción de oxidación en un reactor de oxidación 40 se transfirió a un aparato experimental 50 para descomponer el hidroperóxido separado 50 metros desde el reactor de oxidación 40 a un caudal de 900 l/h. La tubería conectada entre el reactor de oxidación 40 y el aparato experimental 50 para descomponer el hidroperóxido era de SUS316, y el diámetro interno del revestimiento fue 3/4 pulgadas (19,05 milímetros). Una bomba de transferencia 41 se montó en el medio de la tubería. Cuando se tomó una solución de reacción de oxidación antes de la transferencia desde una boquilla de muestreo 42, la solución tuvo una temperatura de 150 °C, y contenía 0,82 % en peso de hidroperóxido de ciclohexilo. Por otro lado, un tanque de solución alcalina acuosa 45 se conectó a la entrada del aparato experimental 50 para descomponer el hidroperóxido. En una solución de reacción de oxidación tomada desde una boquilla de muestreo 43 aguas arriba del tanque de solución alcalina acuosa 45, la concentración de hidroperóxido de ciclohexilo fue 0,31 % en peso. Por lo tanto, 62,2 % de hidroperóxido de ciclohexilo contenido en la solución de reacción de oxidación se descompuso en la tubería de la unidad de transferencia.

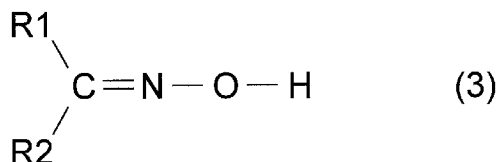
[Ejemplo 3-16]

La oxidación de ciclohexano se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 8 excepto que la parte interna de la bomba de transferencia se revistió con Teflon (marca registrada), y la tubería se sustituyó por un tubo interno de Teflon (marca registrada) que tenía un diámetro interno de 3/4 pulgadas (19,05 milímetros). El resultado mostró que la concentración de hidroperóxido de ciclohexilo en una solución de reacción de oxidación tomada justo

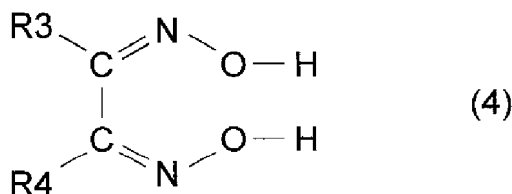
antes de la entrada del aparato experimental para descomponer el hidróperóxido fue 0,68 % en peso, y la velocidad de descomposición en la unidad de transferencia fue 17,1 %.

REIVINDICACIONES

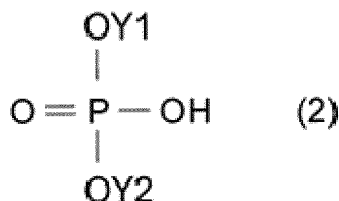
1. Un método para oxidar un compuesto hidrocarburo saturado lineal o cíclico con oxígeno molecular para producir al menos uno de un alcohol, una cetona y un hidropéroxido que tiene el mismo número de carbonos que el compuesto hidrocarburo, en donde el método se lleva a cabo oxidando el compuesto hidrocarburo con oxígeno molecular en presencia de un compuesto de oxima representado por la siguiente fórmula general (3) o fórmula general (4) y un compuesto de metal de transición como un catalizador de la oxidación, y de un éster de fosfato representado por la siguiente fórmula general (2):



en donde, en la fórmula general (3), R1 y R2 son cada uno independientemente un grupo alquilo sin sustituir, un grupo alqueno sin sustituir, un grupo alquino sin sustituir, un grupo cicloalquilo sin sustituir, un grupo cicloalqueno sin sustituir, un grupo arilo sin sustituir, un grupo aralquilo sin sustituir, o un átomo de hidrógeno; o R1 y R2 se enlazan entre sí para ser un grupo alqueno lineal o ramificado;

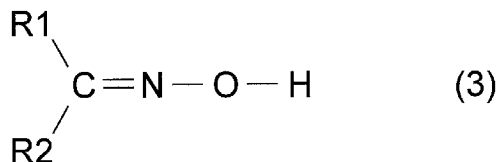


en donde, en la fórmula general (4), R3 y R4 son cada uno independientemente un grupo alquilo sin sustituir, un grupo alqueno sin sustituir, un grupo alquino sin sustituir, un grupo cicloalquilo sin sustituir, un grupo cicloalqueno sin sustituir, un grupo arilo sin sustituir, un grupo aralquilo sin sustituir, o un átomo de hidrógeno; o R3 y R4 se enlazan entre sí para ser un grupo alqueno lineal o ramificado;

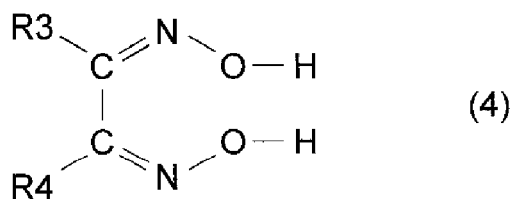


en donde, en la fórmula general (2), cada uno de Y1 y Y2 es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 4 a 12, o un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbonos de 5 a 12, siempre que al menos uno de los mismos sea un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 4 a 12, o un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbonos de 5 a 12.

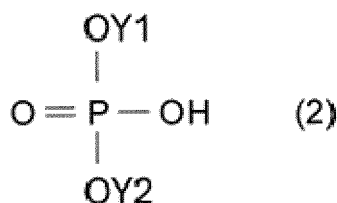
2. Uso de un catalizador de oxidación que comprende un compuesto de oxima representado por la siguiente fórmula general (3) o fórmula general (4) y un compuesto de metal de transición en presencia de un éster de fosfato representado por la siguiente fórmula general (2):



en donde, en la fórmula general (3), R1 y R2 son cada uno independientemente un grupo alquilo sin sustituir, un grupo alqueno sin sustituir, un grupo alquino sin sustituir, un grupo cicloalquilo sin sustituir, un grupo cicloalqueno sin sustituir, un grupo arilo sin sustituir, un grupo aralquilo sin sustituir, o un átomo de hidrógeno; o R1 y R2 se enlazan entre sí para ser un grupo alqueno lineal o ramificado;



en donde, en la fórmula general (4), R3 y R4 son cada uno independientemente un grupo alquilo sin sustituir, un grupo alquenilo sin sustituir, un grupo alquinilo sin sustituir, un grupo cicloalquilo sin sustituir, un grupo cicloalquenilo sin sustituir, un grupo arilo sin sustituir, un grupo aralquilo sin sustituir, o un átomo de hidrógeno; o R3 y R4 se enlazan entre sí para ser un grupo alquileo lineal o ramificado;



en donde, en la fórmula general (2), cada uno de Y1 y Y2 es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 4 a 12, o un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbonos de 5 a 12, siempre que al menos uno de los mismos sea un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 4 a 12, o un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbonos de 5 a 12, para oxidar un compuesto hidrocarburo saturado lineal o cíclico con oxígeno molecular para producir al menos uno de un alcohol, una cetona y un hidroperóxido que tiene el mismo número de carbonos que el compuesto hidrocarburo.

3. El uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el catalizador de la oxidación comprende el compuesto de oxima representado por la fórmula general (3) y un compuesto de metal de transición.

Fig. 1

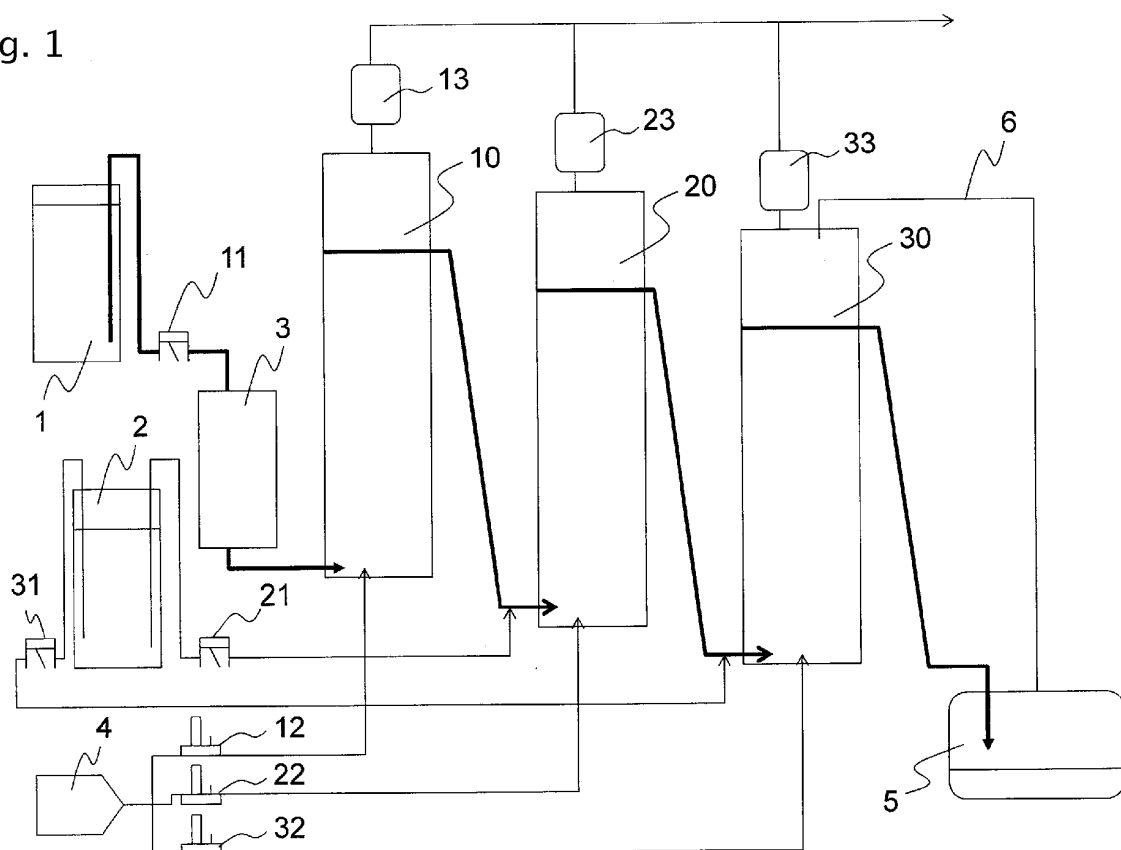


Fig. 2

