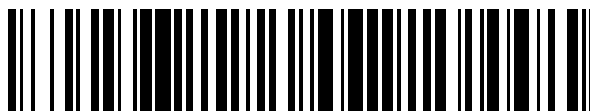


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 818**

51 Int. Cl.:

C07C 37/08	(2006.01) B01J 27/24	(2006.01)
C07C 39/04	(2006.01) B01J 35/10	(2006.01)
C07C 45/53	(2006.01) B01J 37/06	(2006.01)
C07C 49/403	(2006.01) B01J 23/75	(2006.01)
C07C 49/08	(2006.01) B01J 29/84	(2006.01)
C07C 29/132	(2006.01) B01J 29/03	(2006.01)
C07C 31/12	(2006.01) B01J 37/00	(2006.01)
C07C 35/08	(2006.01)	
B01J 37/08	(2006.01)	
B01J 23/26	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2015** **PCT/EP2015/077203**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2016** **WO16083256**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2015** **E 15797356 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019** **EP 3224228**

54 Título: **Proceso para la fabricación de alcohol y/o cetona a partir de hidroperóxidos**

30 Prioridad:

28.11.2014 EP 14306924

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

19.11.2019

73 Titular/es:

RHODIA OPERATIONS (100.0%)
25 rue de Clichy
75009 Paris, FR

72 Inventor/es:

CHOUZIER, SANDRA;
RASCON CRUZ, LUIS FERNANDO;
WECKHUYSEN, BERT y
MASTROIANNI, SERGIO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 731 818 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la fabricación de alcohol y/o cetona a partir de hidroperóxidos

5 La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de al menos un alcohol y/o al menos una cetona.

Determinados procesos para la síntesis de compuestos oxidados tales como ácidos, diácidos, alcoholes y cetonas, utilizan compuestos de peróxido orgánico como materias primas o como compuestos intermedios. Estos compuestos se deben descomponer/desperoxidar en una etapa específica para obtener uno o más productos oxidados tales como ácidos, diácidos, alcoholes y cetonas.

Uno de los principales procesos industriales que pertenecen a este grupo es el proceso para fabricar diácidos, más particularmente ácido adípico, mediante la oxidación de ciclohexano para dar hidroperóxido de ciclohexilo (CyOOH) y la posterior descomposición (también denominada desperoxidación) de este peróxido en alcohol y/o cetona. Estos últimos compuestos oxidados se convierten después en diácidos, principalmente ácido adípico, mediante oxidación con ácido nítrico. El ácido adípico es un intermedio químico importante que se utiliza en la fabricación de muchos polímeros, tales como poliamidas y poliuretanos, por ejemplo. Este compuesto también puede tener otras muchas aplicaciones.

20 Tras la oxidación del ciclohexano para dar CyOOH, después de eliminar opcionalmente el ciclohexano sin reaccionar y de lavar el medio de reacción con agua para recuperar y extraer determinados subproductos formados, el CyOOH se descompone/desperoxida para dar ciclohexanona y ciclohexanol, en presencia de un catalizador.

25 La descomposición de peróxidos orgánicos y especialmente de CyOOH puede llevarse a cabo en primer lugar mediante catálisis homogénea; es decir, en presencia de un catalizador disuelto en la mezcla de reacción.

Dichos catalizadores comprenden, como elemento catalítico principal, cromo, preferentemente en forma de compuestos de cromo de valencia VI tales como, por ejemplo, un éster de ácido crómico. Dichos catalizadores de cromo se describen en el documento US 3927105 y en el documento US 2012/0310012 A1. De entre los mismos, el cromato de di-terc-butilo es uno de los catalizadores de cromo preferidos para la descomposición de CyOOH.

Dichos catalizadores están basados en cromo con valencia VI y, por lo tanto, son CMR (carcinógenos, mutagénicos y reprotóxicos), siendo, además, catalizadores homogéneos, por lo que su uso implica adoptar precauciones de seguridad y también lidiar con la producción continua de efluentes tóxicos.

35 Otros catalizadores homogéneos que se han propuesto son catalizadores basados en osmio. Sin embargo, presentan las desventajas de estar constituidos por un metal que presenta problemas de disponibilidad y problemas de toxicidad. También se han propuesto catalizadores a base de rutenio, pero estos, aunque son activos, no son interesantes económicamente en comparación con los catalizadores basados en cromo.

40 También se han recomendado sistemas catalíticos más complejos, tales como complejos entre un metal y un ligando elegido de entre porfirina, ftalocianina, isoindolina, trifenilfosfina, amonio cuaternario, fosfonio o piridinio. No obstante, dichos sistemas no despiertan interés en aplicaciones industriales.

45 Finalmente, como los catalizadores mencionados anteriormente son catalizadores homogéneos, también presentan la desventaja de ser más difíciles de separar de los medios y de reciclar.

Por lo tanto, se ha propuesto descomponer los peróxidos orgánicos por medio de catalizadores heterogéneos; es decir, en presencia de un catalizador no disuelto en la mezcla de reacción.

50 El documento US 2003/0097025 describe un proceso para la descomposición de hidroperóxidos utilizando un catalizador de cromo soportado sobre un compuesto sólido poroso tal como silicio.

55 Se han descrito para dicha reacción catalizadores cualificados como catalizadores heterogéneos basados en rutenio, oro, plata o cromo. Sin embargo, algunos de los mismos presentan la desventaja de conducir a la lixiviación de metales. Por lo tanto, la catálisis se vuelve homogénea limitando el interés de estos sistemas. Algunos de estos catalizadores presentan también la desventaja de ser caros.

60 Por lo tanto, continúa siendo una necesidad encontrar un catalizador que permita la fabricación de al menos un alcohol y/o al menos una cetona partiendo de un compuesto de peróxido orgánico que no presente los inconvenientes indicados anteriormente. El solicitante ha encontrado en este contexto un nuevo tipo de sistema catalítico para dicha reacción que es económicamente beneficioso. Dicho sistema catalítico heterogéneo no presenta virtualmente ningún tipo de lixiviación de metales y puede recuperarse y reciclarse, por lo que no se producen efluentes que contengan cromo VI tóxico.

65

La presente invención se refiere, por lo tanto, a un proceso para la fabricación de al menos un alcohol y/o al menos una cetona que comprende una etapa durante la cual se pone en contacto al menos un compuesto de peróxido orgánico con al menos un catalizador que responde a la fórmula I

5 CrN_xO_y Fórmula I

en la que x es un número que varía de 0,10 a 1,00 e y es un número que varía de 0,00 a 1,50,

para producir el, al menos un, alcohol y/o la, al menos una, cetona.

10 Por la expresión "al menos un compuesto de peróxido orgánico" se entiende, para los fines de la presente invención, que pueden ponerse en contacto uno o más de un compuesto de peróxido orgánico con el o los catalizadores según la invención. Preferentemente, se pone en contacto (solo) un compuesto de peróxido orgánico con el o los catalizadores según la invención.

15 Por la expresión "al menos un catalizador que responde a la fórmula I" se entiende, para los fines de la presente invención, que el o los compuestos de peróxido orgánicos se ponen en contacto con uno o más de un catalizador que responde a la fórmula I.

20 Por la expresión "al menos un alcohol y/o al menos una cetona" se entiende, para los fines de la presente invención, uno o más de un alcohol y/o una o más de una cetona. Se puede obtener más de un alcohol y/o más de una cetona cuando se pone en contacto más de un compuesto de peróxido orgánico con el o los catalizadores según la invención. Preferentemente, el proceso según la invención es un proceso para la fabricación de (solo) un alcohol y/o (solo) una cetona. De forma más preferida, el proceso según la invención es un proceso para la fabricación de (solo) un alcohol y (solo) una cetona.

Las expresiones mencionadas anteriormente se utilizarán, indistintamente, en forma singular o en plural, en el texto expuesto a continuación en el presente documento.

30 El catalizador utilizado en el proceso según la invención responde a la fórmula I

CrN_xO_y Fórmula I

en la que x es un número que varía de 0,10 a 1,00 e y es un número que varía de 0,00 a 1,50.

35 La fórmula I debe entenderse, en el contexto de la presente invención, como la definición de la fórmula del catalizador que comprende un (1) átomo de cromo y en comparación con este átomo de cromo, x átomos de nitrógeno e y átomos de oxígeno. Esto significa que, por ejemplo, el catalizador de fórmula I que es $\text{CrN}_{0,50}$ es el mismo catalizador que el de fórmula Cr_2N .

40 En la fórmula I, x es un número que varía de 0,10 a 1,00, preferentemente de 0,20 a 1,00, de forma más preferida de 0,30 a 1,00, de la forma más preferida de 0,40 a 1,00 y de la forma particularmente más preferida de 0,50 a 1,00.

45 En la fórmula I, y es un número que varía de 0,00 a 1,50, preferentemente de 0,00 a 1,25, de forma más preferida de 0,00 a 1,00, de la forma más preferida de 0,0 a 0,80 y de la forma particularmente más preferida de 0,00 a 0,60.

En una forma de realización preferida de la fórmula I, x es un número que varía de 0,50 a 1,00 e y es un número que varía de 0,00 a 1,00.

50 En una forma de realización más preferida de la fórmula I, x es un número que varía de 0,50 a 1,00 e y es un número que varía de 0,00 a 0,60.

El catalizador utilizado en el proceso según la invención se elige de forma particularmente preferida de entre

55 • nitruros de cromo de fórmula CrN_x en la que x es un número que varía de 0,10 a 1,00, preferentemente de 0,20 a 1,00, de forma más preferida de 0,30 a 1,00, de la forma más preferida de 0,40 a 1,00 y de la forma particularmente más preferida de 0,50 a 1,00;

• mezclas que comprenden dichos nitruros de cromo;

60 • oxinitruros de cromo de fórmula CrN_xO_y en la que x es un número que varía de 0,10 a 1,00, preferentemente de 0,20 a 1,00, de forma más preferida de 0,30 a 1,00, de la forma más preferida de 0,40 a 1,00 y de la forma particularmente más preferida de 0,50 a 1,00, e y es un número que varía de 0,10 a 1,50, preferentemente de 0,10 a 1,25, de forma más preferida de 0,20 a 1,00, de la forma más preferida de 0,30 a 0,80 y de la forma particularmente más preferida de 0,40 a 0,60; y

- mezclas que comprenden dichos oxinitruros.

El catalizador utilizado en el proceso según la invención se elige de forma más particularmente preferida de entre

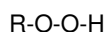
- nitruros de cromo de fórmula CrN_x en la que x es un número que varía de 0,50 a 1,00;
- mezclas que comprenden dichos nitruros de cromo;
- oxinitruros de cromo de fórmula CrN_xO_y en la que x es un número que varía de 0,50 a 1,00 e y es un número que varía de 0,40 a 0,60; y
- mezclas de dichos oxinitruros.

El catalizador que se utiliza en el proceso según la invención se elige de forma más particularmente preferida de entre nitruro de cromo que responde a la fórmula CrN , mezcla de nitruro de cromo que responde a la fórmula CrN y heminitruro de cromo que responde a la fórmula Cr_2N , y oxinitruro de cromo que responde a la fórmula $\text{CrN}_{0,73}\text{O}_{0,48}$.

El nitruro de cromo preferido de fórmula CrN es nitruro de cromo de alta superficie ($\text{CrN}(\text{hs})$).

Por la expresión "compuesto de peróxido orgánico" se entiende, para los fines de la invención, un compuesto orgánico cuya fórmula comprende la función $-\text{O}-\text{O}-$.

El compuesto de peróxido orgánico es ventajosamente un compuesto de hidroperóxido que responde a la fórmula II



Fórmula II

en la que R es un grupo hidrocarburo que comprende de 1 a 15, preferentemente de 2 a 12, de forma más preferida de 3 a 10, de la forma más preferida de 4 a 9, átomos de carbono, seleccionados ventajosamente de entre grupos alquilo y grupos arilo.

El compuesto de hidroperóxido se elige preferentemente del grupo que consiste en hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de etilbenceno, hidroperóxido de ciclohexilo, hidroperóxido de metilciclohexilo, hidroperóxido de tetralina (es decir, tetrahidronaftaleno), hidroperóxido de isobutilbenceno e hidroperóxido de etilnaftaleno.

El compuesto de hidroperóxido se elige de forma más preferida del grupo que consiste en hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de etilbenceno, hidroperóxido de ciclohexilo, hidroperóxido de metilciclohexilo, hidroperóxido de tetralina (es decir, tetrahidronaftaleno) e hidroperóxido de isobutilbenceno.

El compuesto de hidroperóxido se elige de la forma más preferida del grupo que consiste en hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de etilbenceno, hidroperóxido de ciclohexilo e hidroperóxido de metilciclohexilo.

El compuesto de hidroperóxido se elige de la forma más particularmente preferida del grupo que consiste en hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de ciclohexilo.

Se obtienen resultados muy interesantes con un compuesto de hidroperóxido elegido del grupo que consiste en hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de ciclohexilo.

En una alternativa particularmente preferida del proceso según la invención, el compuesto de hidroperóxido es hidroperóxido de ciclohexilo. En esta alternativa particularmente preferida, el, al menos un, alcohol y/o la, al menos una, cetona son, por lo tanto, ciclohexanol y/o ciclohexanona.

El compuesto de peróxido orgánico se utiliza ventajosamente en una solución en un alcano. Se puede utilizar cualquier alcano con preferencia por el ciclohexano. La concentración del compuesto de peróxido orgánico en la solución en un alcano, preferentemente en ciclohexano, está ventajosamente comprendida entre el 0,1% en peso y el 50% en peso, preferentemente entre el 2% en peso y el 10% en peso y de forma más preferida entre el 2,5% en peso y el 8% en peso.

La cantidad de catalizador implicado puede variar ampliamente, especialmente dependiendo de las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso. En general, la cantidad de catalizador expresada como porcentaje molar de metal activo con respecto al compuesto de peróxido orgánico que se va a descomponer representa del 0,0001% al 10000% y preferentemente del 0,01% al 100%. No obstante, la cantidad de catalizador con respecto al compuesto de peróxido orgánico puede ser mucho mayor, en particular dentro del contexto de una operación continua del proceso.

Según un modo preferido de la alternativa particularmente preferida, el hidroperóxido de ciclohexilo se genera por reacción de ciclohexano con un generador de oxígeno.

5 El generador de oxígeno puede ser oxígeno molecular puro, aire, aire enriquecido con oxígeno, aire empobrecido de oxígeno o, alternativamente, oxígeno diluido con un gas inerte. El generador de oxígeno es preferentemente oxígeno molecular o aire. El generador de oxígeno es de forma más preferida aire.

10 En la puesta en práctica de la invención, el catalizador puede ponerse en contacto con un compuesto de peróxido orgánico mediante formulación en un lecho catalítico, que está dispuesto para proporcionar un contacto íntimo entre el catalizador y el compuesto de peróxido orgánico. Alternativamente, el catalizador puede suspenderse con el compuesto de peróxido orgánico utilizando técnicas conocidas en la técnica.

15 El proceso según la invención puede ser un proceso en lotes o continuo y es preferentemente un proceso continuo.

El proceso se puede realizar en una amplia diversidad de condiciones, como será evidente para los expertos.

20 El contacto entre el peróxido y el catalizador se realiza ventajosamente a una temperatura de 20 °C a 200 °C, preferentemente de 50 °C a 180 °C y de forma más preferida de 70 °C a 120 °C.

El contacto entre el peróxido y el catalizador se realiza ventajosamente a una presión de 0,1 MPa (1 bar) a 1,5 MPa (15 bares), preferentemente de 0,1 MPa (1 bar) a 1 MPa (10 bares) y de forma más preferida de 0,1 MPa (1 bar) a 0,3 MPa (3 bares).

25 El tiempo de residencia varía generalmente en relación inversa a la temperatura de reacción, y generalmente está comprendido entre 10 y 180 minutos.

Al final de la reacción, el compuesto de interés se purifica ventajosamente mediante procedimientos bien conocidos en el sector técnico, tales como la destilación.

30 Ejemplos

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención sin limitar, no obstante, el alcance de la misma.

35 Análisis

Yodometría

40 Se cuantificó hidroperóxido de ciclohexilo (CyOOH) mediante yodometría que consistió en hacer reaccionar CyOOH con yoduro de potasio para producir ciclohexanol y yodo. La cantidad de yodo formado se estimó mediante potenciometría por reacción de yodo con tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

45 Se pesó aproximadamente 1 g de una solución que contenía CyOOH en un matraz Erlenmeyer. Después, se introdujeron 20 ml de ácido acético al 80%, aproximadamente 1 g de hidrogenocarbonato de sodio (NaHCO_3) y aproximadamente 1 g de yoduro de potasio. El NaHCO_3 es una base débil y reaccionó con el ácido acético para producir dióxido de carbono, de forma que se expulsó oxígeno. De hecho, la presencia de oxígeno indujo un error en la evaluación de la cantidad de CyOOH.

50 Después de un mezclado, el matraz Erlenmeyer se almacenó 20 minutos en la oscuridad. El matraz Erlenmeyer se lavó con agua destilada y acetonitrilo (que evita la formación de espuma). La solución se dosificó con una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 N) gracias a un potenciómetro equipado con una sonda de Pt (ref. 60451100 Metrohm).

Cromatografía de gases (CG)

55 La mezcla de reacción que contiene ciclohexano, CyOOH, ciclohexanol, ciclohexanona y pequeñas cantidades de otros subproductos (ácidos carboxílicos, etc.) se cuantificó mediante CG utilizando una columna polar específica (Permabond FFAP longitud 20 m, espesor de la película 0,10 μm) después de la calibración con diferentes soluciones de CyOOH de concentraciones conocidas establecidas por yodometría.

60 Los análisis elementales (EA) se realizaron mediante espectroscopia de masa con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) o mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS).

La fisisorción de dinitrógeno para la cuantificación del área BET se realizó en un analizador de área y porosidad Tristar de Micromeritics a 77 K. Los análisis de BET permitieron determinar el área superficial de los catalizadores.

65

Materiales

Solución purificada de hidroperóxido de ciclohexilo (CyOOH)

- 5 Se extrajo CyOOH a partir de un oxidado de ciclohexano resultante de la oxidación térmica del ciclohexano mediante oxígeno. El oxidado se extrajo tres veces con NaOH 1 M (Merck) y después la fase acuosa se neutralizó con solución acuosa de HCl 4 M refrigerada (Merck, pro analysi, al menos > 99% en peso) hasta un valor ligeramente ácido. La fase acuosa se extrajo posteriormente 3 veces con ciclohexano (Sigma Aldrich, > 99%) y se secó sobre Na₂SO₄ o MgSO₄ (Merck). Finalmente, se añadió bifenilo al 1% en moles (Acros, 99%) a la solución filtrada como patrón interno para el análisis por CG y la solución se diluyó con ciclohexano a concentraciones que variaban entre el 2 y el 5,5% en peso de CyOOH.

Hidroperóxido de terc-butilo (tBuOOH)

- 15 Se adquirió una solución al 70% de tBuOOH/agua de Aldrich. La solución se extrajo con ciclohexano para obtener una solución de tBuOOH/ciclohexano. El título se ajustó al 4,9% en peso después de la titulación por yodometría.

Hidroperóxido de cumeno

- 20 Se adquirió hidroperóxido de cumeno al 80% de Aldrich y se diluyó en ciclohexano para obtener una concentración de hidroperóxido de cumeno del 3,3% en peso comprobada mediante yodometría.

Catalizadores según la invención

- 25 *Nitruro de cromo de alta superficie (CrN(hs))*

Se preparó CrN(hs) tal como se describe a continuación y se caracterizó por un área superficial de 20 m²g⁻¹. Los datos resultantes de EA fueron Cr 74,10% en peso y N 20,02% en peso.

- 30 En primer lugar, se preparó óxido de cromo (Cr₂O₃) precipitado a partir de Cr(NO₃)₃·9H₂O. Se añadió gota a gota lentamente una solución 0,5 M en etanol de Cr(NO₃)₃·9H₂O (1,8 g en 9,2 ml) por medio de una bureta a un matraz Erlenmeyer agitado magnéticamente que contenía 5 ml de una solución acuosa de amoníaco al 25% (Aldrich), que ayudó a mantener el pH entre 9 y 10, y se añadieron gotas de la misma solución para mantener los valores dentro del intervalo mencionado anteriormente. Justo después de la adición, se formó un precipitado de color gris oscuro y se mantuvo la agitación durante 90 minutos adicionales. El sólido se filtró al vacío y se lavó repetidamente con etanol y agua (30 ml, tres veces cada uno). La torta del filtro se llevó al horno y se mantuvo a 80 °C durante 24 h. El sólido verde de Cr₂O₃ resultante se calcinó bajo aire seco y estancado a 450 °C durante 2 h adicionales, utilizando una rampa de 5 °Cmin⁻¹.

- 40 La síntesis de CrN(hs) a partir de Cr₂O₃ precipitado se realizó de la forma siguiente.

En un crisol provisto de una tapa, se disolvieron en primer lugar 1,37 g de Cr₂O₃ en 10 ml de agua desmineralizada utilizando una barra de agitación. Cuando se disolvió el sólido, se añadieron 500 mg de sílice mesoporosa SBA-15 y la agitación (reducida) se mantuvo durante la noche. Posteriormente, la suspensión se calentó sin tapar en el horno a 90 °C y una rampa de 0,5 °Cmin⁻¹ durante más de 10 horas. El material resultante se calcinó a 500 °C durante 18 h y después se trató en un horno tubular con una corriente de amoníaco puro (99,98%, Linde, 60-100 ml.min⁻¹), en primer lugar con una rampa de 2 °C por minuto, hasta 950 °C, con un tiempo de residencia de 10 h. Transcurrido este tiempo, la temperatura se redujo a 0,5 °C por min hasta 700 °C, siempre bajo una corriente de amoníaco. El sólido negro resultante se trató con una solución de NaOH al 18% durante 24 h para eliminar toda la plantilla de sílice. Finalmente, la suspensión resultante se centrifugó y se lavó varias veces con etanol y agua, centrifugándose cada vez para eliminar los disolventes de lavado. Se realizaron un total de 8 tratamientos de lavado/centrifugado. Finalmente, el sólido se secó a 120 °C durante la noche en atmósfera de aire estancado y se caracterizó mediante EA. Se aislaron 590 mg.

- 55 *Oxinitruro de cromo (CrN_{0,73}O_{0,48})*

Se preparó CrN_{0,73}O_{0,48} de la forma siguiente y se caracterizó por un área superficial de 7,09 m²g⁻¹.

- 60 Una fracción del Cr₂O₃ obtenido anteriormente (1 g) se dispuso en un crisol de alúmina y se hizo reaccionar en un horno tubular bajo un flujo de amoníaco anhidro (99,98%, Linde, 60-100 ml.min⁻¹) a 800 °C durante 8 h, utilizando una rampa de 6 °C.min⁻¹. Pasado este tiempo, el horno se apagó y el flujo de amoníaco se mantuvo hasta que el tubo que contenía el sólido alcanzó la temperatura ambiente. A continuación, el horno se purgó con nitrógeno y el sólido resultante se aisló y se almacenó en un matraz. Los resultados de EA fueron Cr 74,43% en peso, N 14,61% en peso, O 10,96% en peso (O obtenido por sustracción); (% en moles) Cr 45,30, N 33,03, O 21,68; estequiometría propuesta, asumiendo que todo el sólido se encuentra en forma de oxinitruro, CrN_{0,73}O_{0,48}.

Mezcla de nitruro de cromo y heminitruro de cromo (CrN/Cr₂N)

Se adquirió CrN/Cr₂N, que es una mezcla de CrN y Cr₂N, que se utiliza en los ejemplos 1 y 2, de Aldrich y se utilizó tal como se recibió. Se caracterizó por una malla de 350, un área superficial $< 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y los resultados obtenidos de EA fueron Cr 83,42% en peso y N 16,23% en peso. Esta composición corresponde a una mezcla del 38% en peso de Cr₂N y el 62% en peso de CrN.

Se suministró CrN/Cr₂N, que es una mezcla de CrN y CrN₂, que se utiliza en los ejemplos 13 a 19, por Alfa Aesar y se utilizó tal como se recibió.

*Otros catalizadores**CrO₂(OtBu)₂*

Se preparó CrO₂(OtBu)₂ según el procedimiento descrito en el documento US 2012/0310012 A1.

Aluminofosfatos de cromo (CrAPO-5)

Se preparó CrAPO-5 según el procedimiento detallado en el presente documento a continuación (basado en el documento US 4559919). Se disolvió nitrato de cromo [Cr(NO₃)₃·9H₂O, 1,6 g] en agua desmineralizada (10 ml). Se añadió ácido clorhídrico (0,6 ml, concentrado) a la solución, seguido de ácido acético (0,68 g, glacial). La mezcla se agitó durante unos pocos minutos y después se añadió gota a gota ácido fosfórico (5,52 ml, 85% en peso). La mezcla homogeneizada se añadió a una suspensión previamente hidrolizada de alúmina (5,26 g, pseudoboehmita, Catapal B) en agua (10 ml). Después de una hora de agitación, la mezcla de reacción se enfrió a 0 °C y se añadió gota a gota trietilamina. Se continuó la agitación durante dos horas más. El gel púrpura pálido resultante se cargó en un autoclave de Teflon® y se calentó a 175 °C a presión autógena durante 24 h. El sólido se recuperó, se filtró y se lavó varias veces con agua destilada. Después del secado, la torta verde resultante se calcinó a 500 °C en un horno estático durante 16 h. El sólido calcinado se expuso para el intercambio con una solución de cloruro de sodio (400 ml, 0,1 mol.l⁻¹, Na/Cr > 100) durante periodos de 8 h. El lavado se repitió hasta que no se detectó Cr lixiviado por AAS (< 0,1 ppm), después se lavó con agua destilada y se volvió a calcinar a 500 °C en condiciones estáticas. Los rayos X del sólido mostraron la formación de CrAPO-5 en forma de material microcristalino. Los resultados de EA sobre el catalizador obtenido fueron: Cr 0,77% en peso.

Cromo soportado sobre un polímero de carbono nitrurado (Cr/pdap) (pdap = polidiaminopiridina)

Como etapa inicial, se disolvieron 5,45 g de 2,6-diaminopiridina y 1 g de hidróxido de sodio en 400 ml de agua destilada, seguidos de la adición de 17,1 g de persulfato de amonio y 100 ml de agua destilada. La mezcla resultante se agitó durante varios minutos y la reacción de polimerización se llevó a cabo sin agitación a 10 °C durante 12 h. El sólido negro se recogió por centrifugación y se enjuagó con agua destilada tres veces para obtener partículas de pdap. Después se secaron al vacío a 70 °C.

Para sintetizar el catalizador de Cr/pdap, se mezclaron pdap y el hidrato de nitrato de cromo (III) (Cr(NO₃)₃·9H₂O) en una solución de etanol y agua para formar un compuesto precursor. De forma típica, se suspendieron 5,45 g de pdap y 1 g de Cr (NO₃)₃·9H₂O en 150 ml de agua/etanol (1/1 v/v). Después de mezclarlos durante 1 hora en un sistema de sonda ultrasónica y agitar la solución durante 2 horas adicionales a 60 °C, la solución se evaporó al vacío a 60 °C. El polvo seco restante se molió utilizando un mortero de cuarzo.

El polvo de Cr/pdap se dispuso en un horno tubular y se pirolizó en presencia de amoníaco gaseoso durante 1 o 1,5 h. Se utilizó un tubo de cuarzo para la pirólisis con un programa de temperatura (0-200 °C, 1 h; 200 °C, 1 h; 200-700 °C, 0,75 h; 700 °C, 1,5 h; 700-0 °C, 2 h). El producto tratado térmicamente se lixivió por ultrasonidos en ácido clorhídrico concentrado (HCl) durante 8 h para eliminar las especies metálicas inestables e inactivas de los catalizadores. La muestra lixiviada se lavó en agua tres veces. Finalmente, el catalizador se recogió por filtración y se secó a 60 °C.

Cobalto soportado sobre un polímero de carbono nitrurado (Co/pdap) (pdap = polidiaminopiridina)

El catalizador se preparó de manera idéntica al Cr/pdap utilizando 3,62 g de CoNO₃·6H₂O en lugar de 1 g de Cr(NO₃)₃·9H₂O.

Carburo de cromo (Cr₃C₂)

Se adquirió Cr₃C₂ de ABCR y se utilizó tal como se recibió. Se caracterizó por una malla de 350, un área superficial $< 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y los resultados obtenidos de EA fueron Cr 80,26% en peso y C 12,23% en peso.

Carburo de tungsteno (WC)

Se adquirió WC de ABCR y se utilizó tal como se recibió.

Nitruro de vanadio (VN)

5 Se adquirió VN de ABCR y se utilizó tal como se recibió.

Nitruro de boro hexagonal (h-BN)

Se adquirió h-BN de Aldrich y se utilizó tal como se recibió.

10 *Nitruro de tantalio (TaN)*

Se adquirió TaN de Aldrich y se utilizó tal como se recibió.

15 *Nitruro de titanio (TiN)*

Se adquirió TiN de Aldrich y se utilizó tal como se recibió.

Ejemplos 1 a 12

20 La descomposición de CyOOH (llamada desperoxidación) para dar ciclohexanol y ciclohexanona se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo de 50 ml equipado con una trampa Dean-Stark llena de ciclohexano, un condensador de reflujo y un brazo para recoger partes alícuotas. Se dispuso una solución de CyOOH en el matraz redondo y se calentó a reflujo a 80 °C. Se tomaron muestras del matraz durante la reacción utilizando filtros de punta (HDPE, 0,45 μm) para aislar las partes alícuotas y se realizó un seguimiento de la reacción mediante CG.

25 En el caso de experimentos de filtración en caliente, la reacción se detuvo normalmente después de una conversión del 30-40% y se filtró en caliente utilizando un embudo de filtración rápida utilizando un tapón grande de algodón comprimido estrechamente a lo largo del cuello (la filtración tuvo lugar en aproximadamente un minuto). El filtrado recuperado se dispuso para reanudar la reacción sin el catalizador sólido y se realizó, de nuevo, un seguimiento de la reacción por CG.

Ejemplo 1 (según la invención)

35 Se calentaron 40 g de una solución purificada de CyOOH (~4,5% en peso en ciclohexano) y 0,125 g de CrN/Cr₂N en un baño de aceite a reflujo.

40 Para estudiar el grado de lixiviación en diferentes etapas, el medio de reacción se filtró en caliente a diferentes conversiones y los filtrados se analizaron mediante AAS. A baja conversión (10%), la lixiviación fue apenas detectable (cromo medido en solución < 0,1 mg.l⁻¹). La solución filtrada se calentó y observamos que la reacción se detuvo, lo que significa que la cantidad de cromo soluble en la solución era baja.

45 A una conversión más alta (30% y 75%), la concentración de cromo medida en solución todavía era muy baja (0,3 mg.l⁻¹). El calentamiento de la solución filtrada mostró que el CyOOH se convirtió lentamente en ciclohexanol y ciclohexanona, lo que significa que una pequeña cantidad de cromo se ha lixiviado en la solución. Sin embargo, la velocidad de reacción obtenida con la solución filtrada fue inferior a la velocidad obtenida con el CrN/Cr₂N inicial. Esta observación nos llevó a la conclusión de que la actividad observada en el ensayo de CrN/Cr₂N se debió solo parcialmente al cromo lixiviado, y también, sin embargo, al catalizador CrN/Cr₂N heterogéneo. Por lo tanto, el CrN/Cr₂N tuvo una fuerte contribución heterogénea.

Ejemplo 2 (según la invención)

55 Se calentaron 40 g de una solución purificada de CyOOH (~5,5% en peso en ciclohexano) y 1 g de CrN/Cr₂N en un baño de aceite a reflujo. La constante de velocidad observada fue de 0,017 min⁻¹.

60 Se realizó otro ensayo en las mismas condiciones, excepto que el medio se filtró en caliente después de 30 minutos de reacción a una conversión del 30%. La solución filtrada se calentó a reflujo. Se observó que la reacción continuaba después de filtrar el medio, lo que significa que algo de cromo se había lixiviado del catalizador. No obstante, la constante de la velocidad de reacción después de la filtración fue de 0,0064 min⁻¹ y fue por lo tanto mucho más reducida que con el CrN/Cr₂N inicial (0,017 min⁻¹). Como consecuencia, la actividad observada en el ensayo de CrN/Cr₂N se debió parcialmente al cromo lixiviado, pero también a catalizadores CrN/Cr₂N heterogéneos. Por lo tanto, el CrN/Cr₂N tiene una contribución heterogénea.

Ejemplo 3 (según la invención)

Se calentaron 40 g de una solución purificada de CyOOH (~5,5% en peso en ciclohexano) y 0,05 g de CrN(hs) en un baño de aceite a reflujo. Después de 30 minutos de reacción y una conversión del 25%, el medio se filtró y la solución sin catalizador sólido se calentó a reflujo. Se realizó un seguimiento de la reacción por CG antes y después de la filtración. Se observó que la reacción continuaba después de filtrar el medio, lo que significa que algo de cromo se había lixiviado del catalizador. Sin embargo, la constante de la velocidad de reacción disminuyó de $0,01 \text{ min}^{-1}$ antes de la filtración a $0,005 \text{ min}^{-1}$ después de la filtración. Como consecuencia, la actividad observada en el ensayo de CrN(hs) se debió parcialmente al cromo lixiviado, pero también a los catalizadores de CrN(hs) heterogéneos. Por lo tanto, CrN(hs) tiene una contribución heterogénea.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

Se calentaron 40 g de una solución purificada de CyOOH (5,5% en peso en ciclohexano) y 0,7 g de CrAPO5 en un baño de aceite a reflujo. Se realizó un seguimiento de la reacción por CG y la constante de velocidad observada fue de $0,017 \text{ min}^{-1}$.

Se realizó otro ensayo en las mismas condiciones, excepto que el medio se filtró en caliente después de 30 minutos de reacción y 40% de conversión. La solución filtrada se calentó a reflujo. Se observó que la reacción continuaba después de filtrar el medio, lo que significa que algo de cromo se había lixiviado del catalizador. La constante de la velocidad de reacción después de la filtración fue de $0,014 \text{ min}^{-1}$ que es comparable a la velocidad obtenida utilizando CrAPO5. Esto significa que la actividad catalítica fue virtualmente homogénea en su totalidad.

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)

El ejemplo siguiente se refiere al uso de Cr/pdap. La reacción se realizó utilizando el mismo procedimiento que en el ejemplo 4.

Se calentaron 40 g de una solución purificada de CyOOH (5,3% en peso en ciclohexano) y 100 mg de Cr/pdap en un baño de aceite a reflujo. Después de la filtración en caliente (50 minutos, 41% de conversión), la velocidad de reacción no cambió significativamente, lo que sugiere que la reacción catalítica fue prácticamente homogénea en su totalidad, al contrario de lo que se observó en el ejemplo 1 con CrN/Cr₂N.

Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)

Se calentaron 40 g de una solución purificada de CyOOH (aproximadamente 5,5% en peso en ciclohexano) y 1 g de Cr₃C₂ en un baño de aceite a reflujo. Después de la filtración en caliente (58 min, 39% de conversión), no se observaron cambios en la velocidad de reacción, lo que sugiere intensamente que la totalidad de la reacción tuvo lugar en la fase homogénea, al contrario de lo que se observó en el ejemplo 1 con CrN/Cr₂N.

Ejemplo 7 (ejemplo comparativo)

Se calentaron en 40 g de una solución purificada de CyOOH (aproximadamente 5,5% en peso en ciclohexano) y 1 g de WC un baño de aceite a reflujo. En particular, después de la filtración en caliente (30 minutos, 3,26% de conversión), no se observaron cambios en la velocidad de reacción, lo que sugiere intensamente que la totalidad de la reacción tuvo lugar en la fase homogénea, al contrario de lo que se observó en el ejemplo 1 con CrN/Cr₂N.

Ejemplo 8 (ejemplo comparativo)

Se calentaron 40 g de una solución purificada de CyOOH (aproximadamente 2,5% en peso en ciclohexano) y 0,130 g de VN en un baño de aceite a reflujo. Tuvo lugar una reacción, pero la reactividad de VN a temperatura ambiente y la coloración obvia del filtrado después de la reacción fueron una clara indicación de la naturaleza homogénea de VN.

Ejemplo 9 (ejemplo comparativo)

Se calentaron 40 g de una solución purificada de CyOOH (aproximadamente 2,5% en peso en ciclohexano) en un baño de aceite a reflujo. Cuando la mezcla se encontraba en ebullición, se añadieron 130 mg de *h*-BN. No tuvo lugar ninguna reacción.

Ejemplo 10 (ejemplo comparativo)

Se reproduce el ejemplo 9 reemplazando los 130 mg de *h*-BN por la misma cantidad de TaN. No tuvo lugar ninguna reacción.

Ejemplo 11 (ejemplo comparativo)

Se reprodujo el ejemplo 9 reemplazando los 130 mg de *h*-BN por 50 mg de TiN. No tuvo lugar ninguna reacción.

5 Ejemplo 12 (ejemplo comparativo)

El ejemplo siguiente se refiere al uso de Co/pdap.

10 El ensayo catalítico se realizó tal como se describe en el ejemplo 5, reemplazando los 100 mg de Cr/pdap por 50 mg de Co/pdap. No se observó ninguna reacción.

Ejemplo 13 (según la invención)

15 Para determinar la naturaleza heterogénea de los catalizadores según la invención y estudiar la estabilidad de estos catalizadores, se realizó un ensayo de lecho fijo. El reactor era un reactor de vidrio de flujo de tapón lleno de líquido de 0,5 cm de diámetro interno. La alimentación consistió en una solución de CyOOH al 4,5% en peso. Para aumentar el tamaño de partícula del catalizador, se mezclaron 1,62 g de CrN/Cr₂N con 0,19 g de sílice y se prensaron formando gránulos. Después, el catalizador se trituró y se cribó entre 450 y 560 µm. El flujo de CyOOH se alimentó sobre el catalizador a 0,3 ml/min a 70 °C. Esta reacción permitió obtener un 20% de conversión. La conversión fue estable a lo largo de un período de 6 h sin pérdida de actividad, lo que confirma que el cromo no se lixivió del catalizador y que el CrN/Cr₂N tuvo un comportamiento heterogéneo.

Ejemplo 14 (según la invención):

25 Para determinar la naturaleza heterogénea de los catalizadores según la invención y estudiar la estabilidad de estos catalizadores a una conversión más alta, se realizó un ensayo de lecho fijo con una cantidad más alta de catalizador. El reactor era un reactor de vidrio de flujo de tapón lleno de líquido de 0,5 cm de diámetro interno. La alimentación consistió en una solución de CyOOH al 4,7% en peso. Para aumentar el tamaño de partícula del catalizador, se mezclaron 15 g de CrN/Cr₂N con 2,65 g de sílice y se prensaron formando gránulos y se prepararon como en el ejemplo 13. El flujo de CyOOH se alimentó sobre el catalizador a 0,3 ml/min a 80 °C. Observamos una conversión inicial del 80% que disminuyó con el tiempo al 14% después de 169 h de reacción y se estabilizó en este valor durante 46 h. La disminución inicial de la actividad se debe a la pérdida de cromo por lixiviación. La estabilización después de 169 h muestra que entonces la lixiviación se reduce.

35 A continuación, después de 217 h de reacción, el caudal de CyOOH se redujo a 0,15 ml/min para aumentar la conversión. La conversión aumentó al 28% y después disminuyó ligeramente al 25% después de 436 h de ensayo y se estabilizó en este valor durante 24 h. La estabilización de la actividad confirma que el CrN/Cr₂N tiene un comportamiento heterogéneo y la lixiviación es muy reducida.

40 Ejemplo 15 (según la invención):

45 Añadimos un segundo reactor de vidrio de flujo de tapón lleno de líquido (0,5 cm de diámetro interno) a la salida del reactor descrito en el ejemplo 14. El segundo reactor se llenó con 15,6 g de CrN/Cr₂N mezclado con 2,76 g de sílice (y se prensó formando gránulos y se preparó como en el ejemplo 13), mientras que el catalizador utilizado permaneció sin cambios en el primer reactor. La alimentación consistió en una solución de CyOOH al 4,7% en peso que fluía a 0,15 ml/min y pasaba a través de los 2 reactores de lecho fijo calentados a 80 °C. La conversión inicial fue del 90%, que disminuyó al 50% después de 460 h. La conversión se mantuvo sin cambios en el 50% durante 240 h. La disminución inicial de la actividad se atribuye a la lixiviación inicial del nuevo catalizador. La estabilización al 50% de conversión significa que la lixiviación es muy baja, lo que confirma la naturaleza heterogénea del CrN/Cr₂N.

Ejemplo 16 (según la invención):

55 La mezcla obtenida a partir del ejemplo 15 después de pasar a través de 2 reactores de lecho fijo se recicló a la entrada del primer reactor. En condiciones idénticas a las descritas en el ejemplo 15, la conversión global alcanzó el 70% y se mantuvo estable en este valor durante 117 h, lo que confirma el comportamiento heterogéneo del CrN/Cr₂N.

Ejemplos 17 a 19 (según la invención)

60 Los ejemplos 17 a 19 mostraron que el CrN/Cr₂N se puede utilizar en la descomposición de diferentes peróxidos orgánicos para dar el alcohol y la cetona correspondientes, incluso si la conversión es baja para algunos de ellos.

65

Ejemplo 17

Se añadieron 3,1 g de una solución de CyOOH al 4,9% en ciclohexano a un tubo de 10 ml equipado con un agitador magnético. Después se pesaron 376 mg de CrN/Cr₂N y se añadieron a la mezcla de reacción. El medio se calentó a reflujo a 80 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la mezcla se analizó mediante yodometría. Después de ese tiempo, todo el CyOOH había reaccionado y la conversión era del 100%.

Ejemplo 18

El ejemplo 17 se reprodujo con 3,2 g de la solución de hidroperóxido de t-butilo al 4,9% en peso en ciclohexano y 378 mg del mismo catalizador. Después de las 2 horas, el 3,32% en peso de hidroperóxido de t-butilo aún permanecía en el medio y la conversión era del 32%.

Ejemplo 19

El ejemplo 17 se reprodujo con 3,2 g de la solución de hidroperóxido de cumeno al 3,3% en peso en ciclohexano y 366 mg del mismo catalizador. Después de las 2 horas, el 3,1% en peso de hidroperóxido de cumeno aún permanecía en el medio y la conversión era del 6%.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la fabricación de al menos un alcohol y/o al menos una cetona, que comprende una etapa durante la cual se pone en contacto al menos un compuesto de peróxido orgánico con al menos un catalizador que responde a la fórmula I



en la que x es un número que varía de 0,10 a 1,00 e y es un número que varía de 0,00 a 1,50, para producir el, al menos un, alcohol y/o la, al menos una, cetona.

2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que x es un número que varía de 0,50 a 1,00 e y es un número que varía de 0,00 a 1,00.

3. Proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que x es un número que varía de 0,50 a 1,00 e y es un número que varía de 0,00 a 0,60.

4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el catalizador se elige de entre

- nitruros de cromo de fórmula CrN_x , en la que x es un número que varía de 0,50 a 1,00;
- mezclas que comprenden dichos nitruros de cromo;
- oxinitruros de cromo de fórmula CrN_xO_y , en la que x es un número que varía de 0,50 a 1,00 e y es un número que varía de 0,40 a 0,60; y
- mezclas que comprenden dichos oxinitruros.

5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el compuesto de peróxido orgánico es un compuesto de hidroperóxido que responde a la fórmula II



en la que R es un grupo hidrocarburo que comprende de 1 a 15 átomos de carbono.

6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el compuesto de peróxido orgánico es un compuesto de hidroperóxido que responde a la fórmula II



en la que R es un grupo hidrocarburo que comprende de 4 a 9 átomos de carbono.

7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el compuesto de hidroperóxido se elige del grupo que consiste en hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de etilbenceno, hidroperóxido de ciclohexilo e hidroperóxido de metilciclohexilo.

8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el compuesto de hidroperóxido se elige del grupo que consiste en hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de ciclohexilo.

9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el compuesto de hidroperóxido es hidroperóxido de ciclohexilo.

10. Proceso según la reivindicación 9, caracterizado por que el, al menos un, alcohol y/o la, al menos una, cetona son ciclohexanol y/o ciclohexanona.

11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado por que el hidroperóxido de ciclohexilo se genera mediante reacción de un ciclohexano con un generador de oxígeno.

12. Proceso según la reivindicación 11, caracterizado por que el generador de oxígeno es aire.

13. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el contacto entre el peróxido y el catalizador se realiza a una temperatura de 20 °C a 200 °C.

14. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el contacto entre el peróxido y el catalizador se realiza a una presión de 0,1 MPa a 1,5 MPa.