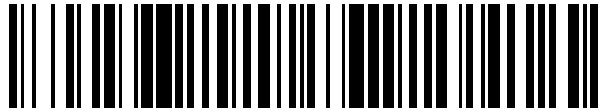


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 368**

51 Int. Cl.:

C07D 201/04 (2006.01)

C07D 225/02 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2008 E 08711071 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 2123635**

54 Título: **Método para la producción de lauro lactama**

30 Prioridad:

09.02.2007 JP 2007030474

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.10.2013

73 Titular/es:

**NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION
NAGOYA UNIVERSITY (50.0%)
1, Furo-cho, Chikusa-ku
Nagoya-shi, Aichi 464-8601, JP y
UBE INDUSTRIES, LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ISHIHARA, KAZUAKI;
KUGIMOTO, JUNICHI y
KAWAI, JOJI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 426 368 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

Método para la producción de lauro lactama

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir lauro lactama a partir de ciclododecanona e hidroxilamina mediante un procedimiento conveniente a nivel industrial.

Antecedentes de la técnica

10 Un procedimiento industrial común para producir un compuesto de amida implica la transposición de Beckmann de un compuesto de oxima correspondiente. Por ejemplo, se produce ϵ -caprolactama que es útil a nivel industrial mediante transposición de Beckmann de oxima de ciclohexanona. Los catalizadores de transposición usados son en general ácido sulfúrico concentrado y óleum. Puesto que estos ácidos fuertes deben usarse en las cantidades estequiométricas o más, forman una gran cantidad de sulfato de amonio como subproducto durante su neutralización. Aunque la lauro lactama, que es un material de partida para nailon 12, también se produce de manera similar, el procedimiento es más complejo porque la oxima de ciclododecanona como producto intermedio tiene un alto punto de fusión. En la producción de ϵ -caprolactama, tanto la oxima de ciclohexanona como la ϵ -caprolactama tienen un punto de fusión relativamente menor, de modo que puede llevarse a cabo la transposición o la formación de oxima en un sistema sin disolventes, pero la producción de lauro lactama requiere un disolvente de reacción. Este disolvente de reacción debe poder disolver sustancialmente la oxima de ciclododecanona y ser inerte frente al ácido sulfúrico concentrado u óleum, y, por tanto, la selección del disolvente está restringida considerablemente.

20 El documento GB 1148013 da a conocer un procedimiento para producir lauro lactama que comprende mezclar ciclododecanona en acetonitrilo y sulfato de hidroxilamina en disolución acuosa de sulfato de amonio, añadir amoniaco para producir oxima de ciclododecanona, añadir xileno y llevar a cabo la transposición de Beckmann mediante la adición de HCl como catalizador. Sólo se conocen dos procedimientos para producir a nivel industrial lauro lactama a partir de ciclododecanona y una disolución acuosa de hidroxilamina. Uno es un procedimiento desarrollado comercialmente por Degussa Company. Este método es tal como se sigue. Se convierte ciclododecanona en una oxima usando isopropilciclohexano como disolvente, y tras separarse las fases, se añade lentamente una disolución resultante de oxima de ciclododecanona en isopropilciclohexano a ácido sulfúrico concentrado a una temperatura baja para preparar una disolución de un aducto de sulfato de oxima de ciclododecanona en ácido sulfúrico. Tras separar y recuperar isopropilciclohexano, se calienta la disolución residual de aducto de sulfato de oxima de ciclododecanona en ácido sulfúrico para iniciar la transposición de Beckmann de la oxima. Tras la reacción de transposición, se añade agua al sistema para diluir el ácido sulfúrico, y entonces, se extrae la lauro lactama producida con un disolvente orgánico. En este caso, el disolvente de extracción puede ser isopropilciclohexano o ciclododecanona. El disolvente de extracción se recupera mediante destilación a partir de la disolución de extracción resultante y entonces la lauro lactama en el residuo se purifica mediante destilación (véase la referencia de patente n.º 1).

35 Este procedimiento no genera sulfato de amonio como subproducto en la etapa de reacción de transposición, pero requiere instalaciones y energía enormemente grandes para tratar una gran cantidad de ácido sulfúrico diluido de desecho. Además, puesto que la ciclododecanona reacciona con ácido sulfúrico concentrado para formar un subproducto, la reacción de formación de oxima debe completarse para eliminar la ciclododecanona residual, pero debido a la hidrofobicidad del isopropilciclohexano, la velocidad de transferencia de masa es baja en una interfase aceite-agua, lo que conduce a una reacción de formación de oxima más larga. En conjunto, el procedimiento implica muchas etapas de separación, recuperación y recirculación de disolventes y, por tanto, requiere una energía y gastos en equipo considerablemente grandes.

45 Otro procedimiento industrial es el desarrollado comercialmente por Ube Industries-EMS. Este procedimiento utiliza el hecho de que la oxima de ciclohexanona y la caprolactama son buenos disolventes para la oxima de ciclododecanona y la lauro lactama, respectivamente (por ejemplo, véase la referencia de patente 2). Específicamente, una mezcla de ciclododecanona y ciclohexanona se combina con una disolución acuosa de hidroxilamina para producir oximas. La oxima de ciclohexanona producida tiene un bajo punto de fusión y es un buen disolvente para la oxima de ciclododecanona, de modo que la reacción puede llevarse a cabo a 100°C o inferior y a una presión ambiental. Además, la oxima de ciclohexanona es hidrófila de manera adecuada para que la reacción de formación de oxima avance rápidamente, y la mezcla se transfiere a la etapa de transposición sin ciclohexanona o ciclododecanona residual. Un catalizador de transposición usado es ácido sulfúrico concentrado u óleum. Aunque la lauro lactama producida tiene un alto punto de fusión, es altamente soluble en caprolactama que tiene un bajo punto de fusión. Por tanto, la reacción puede llevarse a cabo incluso a una temperatura de 100°C o inferior. La disolución de reacción de transposición resultante se neutraliza con agua amoniaco y entonces se extrae con un disolvente orgánico. La caprolactama puede disolverse en agua en cierto grado, pero se extrae en un disolvente orgánico debido al efecto de precipitación con sales del sulfato de amonio. A continuación, se añade una

gran cantidad de agua a la disolución que contiene lauro lactama y caprolactama extraídas, y se extrae la caprolactama en la fase acuosa. A partir de la fase orgánica separada, se recupera el disolvente orgánico y se purifica la lauro lactama mediante destilación. Se concentra la fase acuosa y tras retirar las impurezas, se purifica la caprolactama.

5 Este procedimiento es excelente porque pueden producirse juntas lauro lactama y caprolactama. Sin embargo, como procedimiento para producir lauro lactama, tiene los siguientes problemas; (1) la separación y purificación de caprolactama requiere de grandes cantidades de gastos en equipo, dando como resultado una baja eficiencia de inversión y el procedimiento implica operaciones de baja eficiencia energética tales como concentración de una disolución acuosa de caprolactama; (2) existe una restricción para la razón de producción de lauro lactama/caprolactama; y (3) la caprolactama es un producto de bajo valor añadido en comparación con lauro lactama y la eficiencia de uso de la hidroxilamina es baja.

15 El documento JP 2004-099585 da a conocer un procedimiento para producir lauro lactama que comprende hacer reaccionar ciclododecanona, sulfato de hidroxilamina y una sal de ácido mineral para producir oxima de ciclododecanona, y proporcionar la oxima de ciclododecanona obtenida a la reacción de transposición de Beckmann, usando óleum como catalizador, para formar lauro lactama. Recientemente, se han investigado intensamente catalizadores de transposición que no requieren de una gran cantidad de ácido sulfúrico u óleum. Como sistema que contiene un ácido fuerte, se ha notificado una mezcla de sal de amonio de peróxido de renio y ácido trifluorometanosulfónico (referencia que no es de patente 1), triflato de indio (referencia que no es de patente 2) y triflato de iterbio (referencia que no es de patente 3). Los métodos conocidos que utilizan un sistema que contiene un ácido y un agente de deshidratación incluyen un método de llevar a cabo una reacción de transposición usando pentóxido de fósforo o un compuesto de ácido fosfórico condensado y un anhídrido sulfónico sin flúor o anhídrido sulfocarbónico en un compuesto de amida N,N-disustituido como disolvente (referencias de patente 3 y 4) y un método que usa un catalizador de zeolita pretratado con una disolución acuosa que contiene ácido (referencia de patente 5). Como métodos que no usan ácidos, se ha sugerido un método de llevar a cabo una reacción de transposición en presencia de un compuesto de renio y un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno (referencias de patente 6 y 7) y un método de uso de óxido de zinc (referencia de patente 8). La referencia de patente 9 ha dado a conocer un método de hacer reaccionar una oxima y un ácido carboxílico en un disolvente de ácido carboxílico usando cloruro cianúrico (triclorotriazina) como agente de deshidratación, mediante lo cual se produce un éster que se somete entonces a la reacción de transposición. La referencia de patente 10 ha dado a conocer un método en el que se somete un clorhidrato de oxima a transposición usando cloruro cianúrico (triclorotriazina) como iniciador. Aunque algunos de estos catalizadores y procedimientos de fabricación pueden proporcionar un alto rendimiento de transposición, estos métodos emplean catalizadores y/o disolventes especiales, para los que no se da a conocer un procedimiento de recuperación o recirculación, y éstos no se han establecido, por tanto, como procedimiento industrial.

35 La referencia de patente 11 ha descrito la transposición de Beckmann de un compuesto de oxima en un disolvente polar, en la que un catalizador de transposición usado es un compuesto aromático (1) que contiene, como miembro de anillo aromático, al menos un átomo de carbono que tiene un grupo saliente, (2) que contiene al menos tres miembros de anillo aromático que son cualquiera o ambos de heteroátomos o/y átomos de carbono que tienen un grupo electroattractor, y (3) en la que, dos de los heteroátomos y/o átomos de carbono que tienen un grupo electroattractor están en la posición orto o para con respecto al átomo de carbono que tiene un grupo electroattractor. Puede encontrarse una descripción similar en la referencia que no es de patente 4. La referencia que no es de patente 5 da a conocer que una sal de ácido fosfórico que tiene una estructura heterocíclica similar a la que hay en la referencia de patente 11 es activa para la transposición de Beckmann.

45 El catalizador dado a conocer en la referencia de patente n.º 11 es altamente activo para una reacción de transposición de oxima de ciclododecanona para proporcionar lauro lactama con un alto rendimiento, y es, por tanto, adecuado como catalizador de reacción de transposición en la producción de lauro lactama. Sin embargo, no puede usarse un nitrilo que se recomienda como disolvente para una reacción de formación de oxima porque reacciona con hidroxilamina para formar una amidoxima. Además, puesto que es susceptible de hidrólisis, la pérdida del catalizador sucede inevitablemente en la etapa de retirada del catalizador y similares. Puesto que es altamente miscible con agua, un procedimiento para deshidratar materiales para transposición se vuelve complejo. Por tanto, para establecer un procedimiento industrial factible en la práctica, deben seleccionarse los disolventes y procedimientos, teniendo en cuenta las etapas individuales desde los materiales de partida hasta un producto final incluyendo una etapa de formación de oxima.

Referencia de patente 1: publicación de patente japonesa examinada n.º S52-033118 (1977-033118).

55 Referencia de patente 2: publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H05-4964 (1993-4964).

Referencia de patente 3: publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2001-302602.

Referencia de patente 4: publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2001-302603.

Referencia de patente 5: publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2001-072658.

Referencia de patente 6: publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H09-301951 (1997-301951).

5 Referencia de patente 7: publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H09-301952 (1997-301952).

Referencia de patente 8: publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2001-019670.

Referencia de patente 9: publicación de patente japonesa examinada n.º S46-23740 (1971-23740).

Referencia de patente n.º 10: publicación de patente japonesa examinada n.º S47-18114 (1972-18114).

10 Referencia de patente n.º 11: publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2006-219470.

Referencia que no es de patente 1: K. Narasaka, *et. al.*, Chemistry Letter, págs. 489-492 (1993).

Referencia que no es de patente 2: J. S. Sandhu, *et. al.*, Indian Journal of Chemistry, págs. 154-156 (2002).

Referencia que no es de patente 3: J. S. Yadav, *et. al.*, Journal of Chemical Research(S), págs. 236-238 (2002).

15 Referencia que no es de patente 4: K. Ishihara, *et. al.*, Journal of American Chemical Society, págs. 11240-11241 (2005).

Referencia que no es de patente 5: M. Zhu, *et. al.*, Tetrahedron Letters, págs. 4861-4863 (2006).

Descripción de la invención

Objeto que ha de resolverse mediante la invención

20 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir eficazmente lauro lactama a partir de ciclododecanona e hidroxilamina mediante un procedimiento conveniente. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir lauro lactama usando una combinación de instalaciones económicas.

Medios para resolver el objeto

La presente invención se refiere a los siguientes puntos.

25 [1] Un procedimiento para producir lauro lactama que comprende las etapas de:

(a) hacer reaccionar ciclododecanona con hidroxilamina en una disolución acuosa en presencia de una cantidad en exceso de ciclododecanona o un disolvente para producir oxima de ciclododecanona (a continuación en el presente documento, denominada "etapa de formación de oxima");

30 (b) separar la mezcla de reacción obtenida tras dicha etapa de formación de oxima en una fase de aceite y una acuosa y recoger una disolución de oxima de ciclododecanona de la fase de aceite (a continuación en el presente documento, denominada "etapa de separación de fases de aceite/acuosa");

35 (c) retirar agua disuelta de dicha disolución de oxima de ciclododecanona que se recoge como una fase de aceite en dicha etapa de separación de fases de aceite/acuosa mediante lo cual se reduce el contenido de agua residual en la disolución de oxima de ciclododecanona hasta 1000 ppm o menos (a continuación en el presente documento, denominada "etapa de deshidratación")

40 (d) producir lauro lactama a partir de oxima de ciclododecanona mediante una reacción de transposición usando un compuesto que contiene anillo aromático como catalizador de transposición (a continuación en el presente documento, denominada "etapa de transposición"), en el que el anillo aromático en dicho compuesto que contiene anillo aromático tiene una estructura (1) que comprende al menos un átomo de carbono que tiene un grupo saliente como miembro de anillo del anillo aromático y (2) que comprende al menos dos átomos de carbono que tienen un

grupo electroattractor como miembros de anillo del anillo aromático, y (3) en el que, tres de los átomos de nitrógeno y/o los átomos de carbono que tienen un grupo electroattractor, siendo cada uno de ellos un miembro de anillo del anillo aromático, están en las posiciones orto y para con respecto al átomo de carbono que tiene un grupo saliente descrito en el punto (1);

5 en el que

el anillo aromático se selecciona del grupo que consiste en anillos aromáticos monocíclicos o policíclicos, anillos aromáticos policíclicos condensados y heterociclos aromáticos;

el grupo saliente se selecciona del grupo que consiste en halógeno, sulfonilo, haluro de sulfonilo, diazonio y haluro de carbonilo, y

10 el grupo electroattractor se selecciona del grupo que consiste en ciano, trifluorometilo, triclorometilo, nitro, haluro, carbonilo y sulfonilo; y la lauro lactama de

(e) separar la lauro lactama producida de la mezcla de reacción tras dicha etapa de transposición y purificar la lauro lactama (a continuación en el presente documento, denominada "etapa de separación/purificación").

15 [2] El procedimiento para producir lauro lactama según se describe en el punto [1], en el que dicho anillo aromático es benceno, piridina, pirimidina o triazina y comprende un átomo de halógeno como dicho grupo saliente.

[3] El procedimiento para producir lauro lactama según se describe en el punto [1], en el que dicho compuesto que contiene anillo aromático se selecciona del grupo que consiste en 4-cloro-3,5-dinitrobenzocianuro, cloruro de piperilo, 2-cloro-3,5-dinitropiridina y triclorotriazina.

20 [4] El procedimiento para producir lauro lactama según se describe en el punto [1], en el que en dicha etapa de deshidratación, el contenido de agua residual en la disolución de oxima de ciclododecanona se reduce hasta 100 ppm o menos.

[5] El procedimiento para producir lauro lactama según se describe en uno cualquiera de los puntos [1] a [4], en el que en dicha etapa de formación de oxima, se lleva a cabo la reacción en presencia de un disolvente seleccionado de ésteres de ácidos carboxílicos y alcoholes terciarios.

25 [6] El procedimiento para producir lauro lactama según se describe en uno cualquiera de los puntos [1] a [5], en el que en dicha etapa de formación de oxima, se lleva a cabo la reacción en presencia de una cantidad en exceso de ciclododecanona y en dicha etapa de separación/purificación, se recupera ciclododecanona y se recircula al menos parcialmente a dicha etapa de formación de oxima.

30 [7] El procedimiento para producir lauro lactama según se describe en uno cualquiera de los puntos [1] a [6], en el que en dicha etapa de separación/purificación, se añade agua a la mezcla de reacción tras la etapa de transposición para convertir dicho compuesto que contiene anillo aromático del catalizador de transposición en un compuesto soluble en agua y se separa la fase acuosa de la disolución que contiene lauro lactama.

35 [8] El procedimiento para producir lauro lactama según se describe en uno cualquiera de los puntos [1] a [6], en el que en dicha etapa de separación/purificación, dicho catalizador de transposición se recupera de la mezcla de reacción tras la etapa de transposición y se recircula a dicha etapa de transposición.

[9] El procedimiento para producir lauro lactama según se describe en el punto [8], en el que en dicha etapa de separación/purificación, se aísla la lauro lactama mediante cristalización en la mezcla de reacción tras la etapa de transposición, y dicho catalizador de transposición se recupera en las aguas madre de cristalización y se recircula a dicha etapa de transposición.

40 [10] El procedimiento para producir lauro lactama según se describe en el punto [8] ó [9], en el que en dicha etapa de transposición, la conversión de oxima de ciclododecanona es del 95% o menos.

Efecto de la invención

45 Puesto que la presente invención no emplea ácido sulfúrico concentrado ni óleum, no se producen subproductos tales como sulfato de amonio, y las etapas requeridas tales como neutralización, extracción/separación y destilación/recogida se reducen significativamente en comparación con un método convencional y, por tanto, se presenta un procedimiento conveniente para producir lauro lactama.

Además, puesto que la reacción de formación de oxima y la reacción de transposición se llevan a cabo en el mismo disolvente, se simplifica el procedimiento de producción y el disolvente puede recircularse fácilmente.

Breve descripción de los dibujos

5 La figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un ejemplo del aspecto que emplea "(1) un método que implica la inactivación de un catalizador". En esta figura, *1) "disolvente recuperado" y "disolvente añadido" se aplican al caso en el que se usa un disolvente, *2) "ciclododecanona recuperada" se aplica al caso en el que la reacción de formación de oxima se lleva a cabo en la condición de ciclododecanona en exceso.

10 La figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un ejemplo que emplea "(2-1) un método que implica la recuperación de un catalizador mediante destilación". Esta figura corresponde al caso en el que la reacción de formación de oxima se lleva a cabo en la condición de ciclododecanona en exceso.

La figura 3 es un diagrama de flujo que ilustra un ejemplo que emplea separación de lauro lactama y un catalizador mediante "(2-2) un método que implica la separación de lauro lactama mediante cristalización".

Mejor modo de llevar a cabo la invención

La presente invención se describirá en detalle.

15 En el procedimiento para producir lauro lactama, la selección de un catalizador de transposición es importante. Un catalizador de transposición usado de manera adecuada en la presente invención es un compuesto que contiene anillo aromático. Un compuesto que contiene aromático anillo usado como catalizador de transposición es un compuesto orgánico que tiene una estructura (1) que contiene al menos un átomo de carbono que tiene un grupo saliente como miembro de anillo del anillo aromático y (2) que contiene al menos dos átomos de carbono que tienen un grupo electroattractor como miembros de anillo del anillo aromático, y (3) en el que, tres de los átomos de nitrógeno y/o los átomos de carbono que tienen un grupo electroattractor, siendo cada uno de ellos un miembro de anillo del anillo aromático, están en las posiciones orto y para con respecto al átomo de carbono que tiene un grupo saliente descrito en el punto (1).

25 El anillo aromático se selecciona del grupo que consiste en anillos aromáticos monocíclicos o policíclicos tales como benceno, bifenilo, terfenilo y trifenilo; anillos aromáticos policíclicos condensados tales como naftaleno, antraceno, fluoreno, fenantreno, azuleno y pireno; y heterociclos aromáticos tales como pirrol, furano, tiofeno, imidazol, pirazol, triazol, tetrazol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, furazanpiridina, pirazina, pirimidina, piridazina y triazina; de manera particularmente preferible, benceno, piridina, pirimidina y triazina.

30 El grupo saliente se selecciona del grupo que consiste en halógeno (flúor, cloro, bromo y yodo), sulfoniloxilo {aril-sulfoniloxilo tal como bencenosulfoniloxilo y p-toluenosulfoniloxilo (tosilo) OTs; y alcanosulfoniloxilo tal como metanosulfoniloxilo OMs, trifluorometanosulfoniloxilo (triflato) OTf, triclorometanosulfoniloxilo y etanosulfoniloxilo y similares}, haluro de sulfonilo (cloruro de sulfonilo, bromuro de sulfonilo y similares), diazonio y haluro de carbonilo (cloruro de carbonilo). Se prefiere particularmente halógeno, especialmente cloro.

35 El grupo electroattractor se selecciona del grupo que consiste en ciano, trifluorometilo, triclorometilo, nitro, haluro (halógeno), carbonilo y sulfonilo, preferiblemente ciano y nitro.

40 Los ejemplos específicos de un catalizador de transposición pueden incluir compuestos de anillo de benceno tales como 4-cloro-3,5-dinitrobenzonitrilo, 4-fluoro-3,5-dinitrobenzonitrilo, 4-bromo-3,5-dinitrobenzonitrilo, 4-cloro-1,3,5-trinitrobenzeno, 4-trifluorometil-3,5-dinitrobenzonitrilo, 4-p-toluenosulfonilo-3,5-dinitrobenzonitrilo, cloruro de picrilo, bromuro de picrilo y fluoruro de picrilo, y compuestos heterocíclicos tales como 2-cloro-3,5-dinitropiridina, 2-bromo-3,5-dinitropiridina, 2-fluoro-3,5-dinitropiridina, triclorotriazina, tribromotriazina y trifluorotriazina.

Los ejemplos particularmente preferibles incluyen 4-cloro-3,5-dinitrobenzonitrilo, cloruro de picrilo, 2-cloro-3,5-dinitropiridina y triclorotriazina, y se prefiere particularmente triclorotriazina, que es altamente activa y económica.

45 En el procedimiento de producción de la presente invención, se usan ciclododecanona e hidroxilamina como materiales de partida. La ciclododecanona puede estar disponible fácilmente como agente industrial. Por ejemplo, Invista Company vende una mezcla de ciclododecanona y ciclododecanol, y por tanto, tras convertirse el ciclododecanol en la mezcla mediante deshidrogenación en ciclododecanona, puede usarse el producto.

50 El otro material de partida, hidroxilamina, que es inestable, se produce y se vende como una disolución acuosa de una sal de hidroxilamina tal como sulfato de hidroxilamina y carbonato de hidroxilamina. Antes de la reacción, se añade una base tal como agua amoniacal a la disolución para liberar la hidroxilamina, que va a usarse. Puede alimentarse una disolución acuosa de hidroxilamina en la que ya se ha liberado la hidroxilamina a la etapa de

formación de oxima, pero en general, se alimentan una disolución acuosa de una sal de hidroxilamina (preferiblemente, sulfato) y una base (preferiblemente, agua amoniacal) a un reactor de formación de oxima para liberar la hidroxilamina en el reactor.

5 Puesto que la oxima de ciclododecanona producida tiene un alto punto de fusión, la reacción de formación de oxima y la reacción de transposición requieren un disolvente que pueda disolver la oxima de ciclododecanona. Por tanto, en la presente invención, puede alimentarse la ciclododecanona de un material de partida en una razón en exceso con respecto a la cantidad de hidroxilamina de modo que la ciclododecanona en exceso que no participa en la reacción se usa como disolvente. Alternativamente, se lleva a cabo la reacción usando un compuesto distinto del material de partida como disolvente.

10 A menos que se establezca explícitamente de otro modo, el término "disolvente" en la descripción a continuación no incluye ciclododecanona.

15 Un disolvente usado de manera adecuada en la presente invención puede ser no sólo preferible como disolvente para la reacción de formación de oxima (a continuación en el presente documento, denominado "disolvente para la formación de oxima") sino también como disolvente para la reacción de transposición (a continuación en el presente documento, denominado "disolvente para la transposición").

Uno de los requisitos de un disolvente para la formación de oxima es una mayor solubilidad para disolver la oxima de ciclododecanona (es decir, propiedades de formación de disolución del disolvente). Cuando se usa un parámetro de solubilidad tal como se define mediante la siguiente ecuación como índice, un disolvente que tiene el parámetro de 7,5 a 13,0, particularmente de 8,0 a 12,5 muestra una alta solubilidad para disolver la oxima de ciclododecanona.

20 En este caso, un parámetro de solubilidad indica la intensidad de una fuerza de unión intermolecular tal como enlace de hidrógeno, y en general un parámetro mayor muestra una mayor polaridad. Los compuestos que tienen valores de parámetro de solubilidad próximos presentan una alta compatibilidad. Este parámetro puede calcularse a partir de ΔH^V , y datos de densidad y punto de ebullición convencionales, y puede estimarse ΔH^V a partir de una estructura molecular. En el presente documento, se midieron algunos disolventes para determinar la solubilidad de oxima de ciclododecanona y se comparó con un parámetro de solubilidad calculado para determinar un índice.

$$\delta = ((\Delta H^V \cdot RT) / V)^{1/2}$$

en la que δ : parámetro de solubilidad, ΔH^V : cambio de entalpía de evaporación, R: constante de los gases, T: temperatura absoluta, V: volumen molar.

30 Deben excluirse los disolventes que son reactivos con ciclododecanona y/o hidroxilamina incluso si son un buen disolvente que presenta alto poder de disolución para la oxima de ciclododecanona. Por ejemplo, no pueden usarse cetonas ni aldehídos porque reaccionan con hidroxilamina para formar cetoximas o aldoximas, respectivamente. Los nitrilos reaccionan con hidroxilamina para formar amidoximas. Las amidas también reaccionan con hidroxilamina para formar aductos con la hidroxilamina. Además, las aminas reaccionan con ciclododecanona para formar bases de Schiff. Estos disolventes se excluyen, incluso si presentan alta solubilidad para disolver la oxima de ciclododecanona.

Disolventes que pueden usarse para la formación de oxima son aquéllos que presentan alta solubilidad para disolver la oxima de ciclododecanona y son inertes frente a ciclododecanona y/o hidroxilamina; cuyos ejemplos incluyen hidrocarburos alicíclicos, compuestos de anillo aromático condensados hidrogenados, hidrocarburos aromáticos, alcoholes medios y superiores, éteres, glimas y ésteres.

40 Entre éstos, los disolventes altamente hidrófobos conducen a una velocidad de formación de oxima lenta y, por tanto, a un tiempo de reacción más largo. Por otro lado, los disolventes altamente hidrófilos son solubles en una fase acuosa y, por tanto, deben recuperarse de ambas fases de aceite y acuosa, lo que es desventajoso en los aspectos de instalaciones y energía. Por ejemplo, debido al motivo anterior, son desventajosos los hidrocarburos de cadena tales como n-hexano, n-octano, isooctano, n-decano y n-dodecano, los alcoholes y éteres solubles en agua que tienen de 1 a 2 átomos de carbono tales como metanol, etanol y etilenglicol. En cambio, la hidroxilamina es insoluble y la velocidad de reacción de formación de oxima es baja en compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, compuestos de anillo aromático condensados hidrogenados tales como tetralina y decalina e hidrocarburos alicíclicos que tienen una cadena lateral tales como isopropilciclohexano.

50 Por tanto, pueden ser particularmente preferibles los alcoholes medios y superiores, éteres, glimas (poliéteres obtenidos mediante condensación de etilenglicol) y ésteres, que presentan una hidrofiliidad moderada, como disolvente para la formación de oxima.

Los requisitos de un disolvente para la transposición son que (1) tenga una mayor solubilidad para disolver la oxima de ciclododecanona y la lauro lactama, (2) disuelva el catalizador de transposición anterior sin reaccionar con el catalizador de transposición, y (3) pueda recuperarse y recircularse fácilmente y sea térmica y químicamente estable.

5 Pueden usarse en general los hidrocarburos alicíclicos, compuestos de anillo aromático condensados hidrogenados, hidrocarburos aromáticos, alcoholes medios y superiores, éteres, glimas y ésteres enumerados anteriormente como disolvente para la formación de oxima, como disolvente para la transposición cuando son menos reactivos con respecto a un catalizador de transposición. Entre los alcoholes medios y superiores, éteres, glimas y ésteres que son preferibles como disolvente para la formación de oxima, son particularmente preferibles los ésteres y alcoholes terciarios según se describen a continuación.

Debido a que son moderadamente hidrófilos e inertes frente a un catalizador de transposición, los ésteres son disolventes adecuados en ambas etapas de formación de oxima y de transposición. Ésteres adecuados son ésteres de ácidos carboxílicos y no hay restricciones en el uso siempre que tengan un punto de fusión de 100°C o menos. Los ejemplos que pueden usarse como disolvente incluyen acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de metilo, adipato de dibutilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de metilo, isovalerato de etilo, isovalerato de metilo, isobutirato de etilo, isobutirato de metilo, itaconato de dietilo, formiato de isobutilo, formiato de isopentilo, formiato de butilo, formiato de propilo, formiato de pentilo, valerato de etilo, glutarato de dietilo, crotonato de etilo, succinato de dietilo, acetato de isobutilo, acetato de isopropilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de s-butilo, acetato de t-butilo, acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de pentilo, acetato de hexilo, acetato de bencilo, nonanoato de etilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dimetilo, hexanoato de etilo, heptanoato de etilo, metacrilato de metilo, butirato de etilo, butirato de butilo y butirato de metilo, de manera particularmente preferible acetato de etilo y acetato de n-butilo que son menos viscosos, económicos y están fácilmente disponibles.

Se creía que los alcoholes medios y superiores que eran adecuados como disolvente para la formación de oxima eran en general inapropiados como disolvente para la transposición. Se debe a que un alcohol reacciona con el catalizador de transposición anterior para formar un alquil aril éter. Por ejemplo, el 1-propanol reacciona con triclorotriazina para formar propoxidiclorotriazina, que se convierte finalmente en tripropoxitriazina. Estos alquil aril éteres son ineficaces como catalizador de transposición.

Sin embargo, se ha investigado intensamente una reacción de transposición de oxima de ciclododecanona en presencia de un alcohol, y se ha descubierto que una reacción entre un alcohol y un catalizador es considerablemente más lenta que una reacción de formación de aril éter entre oxima de ciclododecanona y un catalizador. En particular, cuando se usa un alcohol terciario, puede ignorarse la reacción de formación de éter entre un catalizador y un alcohol si está presente oxima de ciclododecanona en el sistema de reacción. En otras palabras, el uso de un alcohol terciario como disolvente permite llevar a cabo la reacción de formación de oxima y la reacción de transposición en el mismo disolvente, dando como resultado un procedimiento sencillo para producir lauro lactama. No hay restricciones particulares para el tipo de alcohol terciario; y por ejemplo, pueden usarse alcoholes alifáticos (incluyendo alicíclicos) que tienen de aproximadamente 4 a 18, preferiblemente de 4 a 12, de manera particularmente preferible de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen t-butanol, alcohol t-amílico, 2-metil-2-pentanol, 3-metil-3-pentanol, 1-metilciclopentanol y 1-metilciclohexanol, y se prefiere particularmente t-butanol que es económico y está fácilmente disponible.

De manera similar a la reacción de los alcoholes anteriores, los éteres y las glimas que tienen un grupo hidroxilo terminal reaccionan con un catalizador de transposición para formar un alquil aril éter que es inactivo en la reacción de transposición. Por tanto, en general son preferibles aquellos que no tienen un grupo hidroxilo. Un éter con un extremo terminal bloqueado con un grupo alquilo se vuelve hidrófobo, conduciendo en general a una velocidad de formación de oxima más lenta.

45 Etapas de producción

Se describirá un procedimiento para producir lauro lactama a lo largo de las etapas de producción. Las siguientes descripciones se aplican, a menos que se establezca de otro modo, tanto a los casos que usan una cantidad en exceso de ciclododecanona y que usan un disolvente.

Etapas de formación de oxima

50 En la etapa de formación de oxima, se hace reaccionar ciclododecanona con una disolución acuosa de hidroxilamina para formar oxima de ciclododecanona. Durante la etapa de formación de oxima, la mezcla de reacción no es homogénea y existe una disolución acuosa de hidroxilamina como una fase acuosa mientras que existe una disolución de ciclododecanona o ciclododecanona como una fase de aceite. Se disuelve la oxima de ciclododecanona producida como producto de reacción en la fase de aceite.

Aunque la reacción de formación de oxima puede llevarse a cabo a una temperatura alta, la reacción a una temperatura de 100°C o superior requiere un recipiente presurizado porque se usa hidroxilamina como disolución acuosa. Por tanto, la reacción se lleva a cabo preferiblemente a 100°C o inferior y a la presión ambiental. Por otro lado, la reacción a una temperatura menor conduce a la reducción en la velocidad de reacción. Por tanto, la temperatura es preferiblemente de 60°C o superior, más preferiblemente de 75°C o superior. Cuando se usa ciclododecanona en una cantidad en exceso, la temperatura es preferiblemente de 80°C o superior, particularmente de 90°C o superior.

Esta reacción puede llevarse a cabo al aire libre, pero preferiblemente en una atmósfera de un gas inerte tal como argón y helio.

El tiempo de reacción necesario para la reacción de formación de oxima varía dependiendo de la temperatura, y es de 0,5 a 10 horas, preferiblemente de 1 a 6 horas cuando se lleva a cabo la reacción a de 75°C a 95°C. Cuando el tiempo de reacción es demasiado corto, quedan materiales de partida sin reaccionar (es decir, hidroxilamina y ciclododecanona cuando se usa un disolvente; o hidroxilamina cuando se usa una cantidad en exceso de ciclododecanona). Los reactantes sin reaccionar pueden recircularse a, por ejemplo, la etapa de preparación de materiales de partida, pero no es preferible porque requiere una instalación de recirculación. No es preferible un tiempo de reacción demasiado largo porque el aparato de formación de oxima se vuelve más grande.

Un reactor de formación de oxima puede ser un reactor común tal como un reactor discontinuo, reactor semidiscontinuo, reactor tubular y reactor de flujo de tanque, y es particularmente adecuado un reactor de flujo de tanque agitado continuo (CSTR). Cuando se usa un CSTR, se alimenta una disolución acuosa de hidroxilamina a un primer reactor y se alimenta una disolución de ciclododecanona (o ciclododecanona sola) al reactor final, y es deseable que se transfiera una fase acuosa a este último reactor y se transfiera una fase de aceite al primer reactor de manera secuencial de modo que se hacen reaccionar por completo los reactantes sin que queden reactantes sin reaccionar.

Cuando se lleva a cabo la reacción usando una cantidad en exceso de ciclododecanona, el límite inferior de la razón de ciclododecanona con respecto a hidroxilamina alimentada a la etapa de formación de oxima está definido por la solubilidad de oxima de ciclododecanona en ciclododecanona. Cuando se usa ciclododecanona en una cantidad excesivamente pequeña, puede producirse la precipitación de oxima de ciclododecanona en las etapas desde la etapa de formación de oxima hasta la etapa de transposición, lo que conduce a un deterioro en las propiedades de manipulación. Puesto que la solubilidad depende de la temperatura, la razón y la temperatura de una etapa se determinan dentro de un intervalo en el que no precipita la oxima de ciclododecanona desde la etapa de formación de oxima hasta la etapa de transposición. Cuando la menor temperatura desde la etapa de formación de oxima hasta la etapa de transposición es de 95°C, se usan de 400 a 1400 partes en peso, preferiblemente de 600 a 900 partes en peso de ciclododecanona con respecto a 100 partes en peso de contenido puro de hidroxilamina. Cuando la cantidad de ciclododecanona es demasiado excesiva, se producirán oxima de ciclododecanona y lauro lactama en una concentración baja, requiriendo un reactor o una torre de recuperación de ciclododecanona muy grande, lo que conduce a un deterioro en la productividad.

Cuando se expresa la velocidad de alimentación de ciclododecanona anterior mediante un porcentaje en exceso (la cantidad de alimentación de ciclododecanona / la cantidad de ciclododecanona que va a hacerse reaccionar (%)), corresponde a del 172 al 353%, preferiblemente del 208 al 263%.

Cuando se usa un disolvente, en general se alimentan preferiblemente la hidroxilamina y ciclododecanona en una razón sustancialmente equimolar. Cuando la cantidad de un disolvente es demasiado pequeña en términos de una razón de alimentación de ciclododecanona con respecto a un disolvente, puede precipitar la oxima de ciclododecanona desde la etapa de formación de oxima hasta la etapa de transposición, lo que conduce a un deterioro en las propiedades de manipulación. Puesto que la solubilidad depende del disolvente usado y la temperatura, razón y la temperatura de una etapa se determinan preferiblemente dentro de un intervalo en el que no precipita la oxima de ciclododecanona desde la etapa de formación de oxima hasta la etapa de transposición. Cuando la menor temperatura desde la etapa de formación de oxima hasta la etapa de transposición es de 75°C, se usan de 5 a 30 partes en peso, preferiblemente de 15 a 27 partes en peso de un disolvente con respecto a 100 partes en peso de ciclododecanona. Cuando la cantidad del disolvente es demasiado excesiva, se producirán la oxima de ciclododecanona y la lauro lactama en una concentración baja, requiriendo un reactor o una torre de recuperación de ciclododecanona muy grande, lo que conduce a un deterioro en la productividad.

Cuando se usa ciclododecanona en una cantidad en exceso, puede usarse un tensioactivo o disolvente hidrófilo, si es necesario, para el fin de acelerar la transferencia de material entre una fase de aceite y una fase acuosa para mejorar la velocidad de formación de oxima. No hay restricciones particulares para el disolvente hidrófilo siempre que sea inerte frente a hidroxilamina, y son adecuados alcoholes que tienen un punto de ebullición menor que el agua. La cantidad del disolvente hidrófilo es del 20% o menos, preferiblemente del 10% o menos con respecto a ciclododecanona.

Etapa de separación de fases de aceite/acuosa

5 En la etapa de separación de fases de aceite/acuosa posterior, se separa una mezcla de reacción tras la etapa de formación de oxima en una fase de aceite y una fase acuosa para obtener la fase de aceite en la que se disuelve la oxima de ciclododecanona. La fase de aceite y la fase acuosa pueden separarse mediante un método de separación usando comúnmente tal como separación mediante reposo, separación por centrifugación y separación en ciclón, pero en un procedimiento industrial continuo, se transfiere una mezcla de reacción desde un reactor de formación de oxima a un separador, en el que se separan las fases de aceite y acuosa y se drenan. Dependiendo del tipo de reactor de formación de oxima, la fase de aceite y la fase acuosa pueden drenarse por separado del reactor.

10 Cuando la formación de oxima se lleva a cabo usando una disolución acuosa de sulfato de hidroxilamina (hidroxilamina preparada mediante el método de Rashig, también denominado método del sulfato de amonio, en el que se reduce una disolución acuosa de nitrato de amonio por dióxido de azufre en presencia de iones hidrogenosulfato, en N,N-disulfato de hidroxiamida, que entonces se hidroliza para obtener sulfato de hidroxilamina) y agua amoniacal, se obtiene sulfato de amonio como subproducto de la fase acuosa separada. Este sulfato de amonio se denomina sulfato de amonio de oxima, que se purifica más fácilmente que el sulfato de amonio como subproducto en la etapa de transposición descrito en "Antecedentes de la técnica" (denominado sulfato de amonio de transposición) y, por tanto, puede venderse en el mercado. Cuando se usa hidroxilamina preparada mediante el método HPO en el que se prepara fosfato de hidroxilamina, no se forma sulfato de amonio ni siquiera en la etapa de formación de oxima.

20 Además, para el fin de recuperar la oxima de ciclododecanona disuelta en la fase acuosa, por ejemplo, se pone en contacto un disolvente o ciclododecanona evaporado conjuntamente con agua en la etapa posterior, con la fase acuosa a la manera de un flujo a contracorriente, para extraer la oxima de ciclododecanona. Alternativamente, pueden recuperarse la oxima de ciclododecanona, un disolvente y/o ciclododecanona disuelta en la fase acuosa mediante un método apropiado tal como destilación con vapor de agua.

Etapa de deshidratación

25 La siguiente etapa de deshidratación retira agua disuelta en la fase de aceite obtenida en la etapa de separación de fases de aceite/acuosa. Aunque el agua presente en la fase de aceite (agua disuelta) está en una pequeña cantidad, el agua existente puede inactivar un catalizador de transposición y afectar adversamente a la propia reacción de transposición, y por tanto, es preferible llevar a cabo la deshidratación. La deshidratación puede llevarse a cabo mediante contacto con un adsorbente o agente de deshidratación, pero es preferible que el agua disuelta se evapore conjuntamente (azeotrópicamente) con un disolvente o ciclododecanona. Alternativamente, también es preferible la insuflación de un gas inerte tal como nitrógeno.

35 El disolvente que contiene agua evaporada (éster, alcohol terciario o similar) y/o ciclododecanona se recircula a la etapa de formación de oxima. El residuo (una disolución de oxima de ciclododecanona) se transfiere a la etapa de transposición. Se retira agua de modo que la concentración de agua en la fase de aceite se vuelve de 1000 ppm o menos, preferiblemente de 100 ppm o menos.

Etapa de transposición

La disolución de oxima de ciclododecanona deshidratada se transfiere a la etapa de transposición. En la etapa de transposición, se forma lauro lactama a partir de oxima de ciclododecanona mediante una reacción de transposición usando el compuesto que contiene anillo aromático anterior como catalizador de transposición.

40 Además, puede añadirse una sal metálica que tiene propiedades de ácido de Lewis tal como cloruro de zinc o un ácido de Brønsted tal como cloruro de hidrógeno como cocatalizador para mejorar la velocidad de reacción de transposición. En particular, es preferible un ácido de Lewis porque puede mejorar la velocidad de reacción de transposición sin acelerar la hidrólisis de la oxima de ciclododecanona. Los ejemplos de un ácido de Lewis incluyen en general, pero no se limitan a, cloruro de zinc, cloruro de aluminio, pentacloruro de antimonio y tetracloruro de estaño, de manera particularmente preferible cloruro de zinc que es significativamente eficaz en la mejora de la velocidad de reacción.

50 La cantidad del catalizador de transposición varía dependiendo del contenido de agua en la oxima de ciclododecanona, y es del 0,01% en moles al 20% en moles, preferiblemente del 0,1% en moles al 5% en moles con respecto a la oxima de ciclododecanona. Si la cantidad del catalizador es demasiado pequeña, la velocidad de transposición es tan lenta que el reactor debe ser desfavorablemente largo. En cambio, la cantidad excesiva del catalizador aumenta el coste del catalizador, y aumenta desfavorablemente los costes para el tratamiento posterior y la recirculación del catalizador. La cantidad del cocatalizador es una cantidad de 0,1 a 10 molar, preferiblemente una cantidad de 0,5 a 5 molar con respecto al catalizador. Una cantidad demasiado pequeña del cocatalizador es menos eficaz en la mejora de la velocidad de transposición mientras que una cantidad en exceso del cocatalizador no

mejora adicionalmente la velocidad de transposición.

La temperatura de reacción en la etapa de transposición es de 50°C a 160°C, preferiblemente de 70°C (u 80°C) a 110°C. Una temperatura de reacción demasiado baja es desfavorable porque se reduce la velocidad de reacción, lo que conduce a un tiempo de reacción más largo. A una temperatura baja, la oxima de ciclododecanona es menos soluble en un disolvente para la transposición o ciclododecanona (en el caso en que se usa una cantidad en exceso de ciclododecanona) y aumenta el disolvente o ciclododecanona que va a recuperarse o recircularse. Por otro lado, una temperatura de reacción demasiado alta es desfavorable porque el calor generado en la reacción de transposición exotérmica puede producir un rápido aumento en la temperatura hasta el grado de que la reacción no puede controlarse. Además, una temperatura de reacción demasiado alta conduce desfavorablemente a una disminución en el rendimiento de transposición y el deterioro de la calidad del producto tal como un problema de coloración.

El tiempo de reacción de la etapa de transposición es de 5 min. a 10 horas, preferiblemente de 20 min. a 4 horas. El tiempo de reacción varía dependiendo del tipo de catalizador, la concentración de catalizador y la temperatura de reacción, pero se ajustan las condiciones de reacción anteriores de manera que la reacción pueda controlarse fácilmente y no se requiera un volumen de reactor muy grande.

La conversión de oxima de ciclododecanona en la etapa de transposición se ajusta mediante el tiempo de reacción. Si la conversión de oxima de ciclododecanona es del 100%, la oxima de ciclododecanona y la lauro lactama no tienen que separarse y la purificación de lauro lactama es sencilla, dando como resultado una ventaja de reducción del coste de purificación. Cuando la concentración de oxima de ciclododecanona es baja, el catalizador usado en la presente invención tiende a reaccionar una cantidad traza de agua disuelta y se vuelve inactivo. Por tanto, la reacción de transposición puede terminarse deliberadamente antes de que la conversión de oxima de ciclododecanona alcance el 100%, y entonces puede separarse parte de la lauro lactama en la etapa de separación/purificación posterior y entonces la oxima de ciclododecanona restante, el disolvente o ciclododecanona (cuando se usa una cantidad en exceso de ciclododecanona), el catalizador y la lauro lactama restante pueden recircularse a la primera subetapa en la etapa de transposición. Cuando se emplea este procedimiento, se mejora el recambio de catalizador y se reduce el coste de catalizador.

La conversión puede seleccionarse apropiadamente, teniendo en cuenta la eficiencia económica de todo el procedimiento. Cuando se recircula el catalizador, la conversión de oxima de ciclododecanona es preferiblemente del 80% al 95%. Si la conversión de oxima de ciclododecanona es inferior al 80%, aumenta desfavorablemente la oxima de ciclododecanona recirculada, lo que conduce a una eficiencia de producción reducida por reactor. Por otro lado, si la conversión es superior al 95%, aumenta la tasa del catalizador que se inactiva por agua y, por tanto, no puede esperarse recambio del catalizador.

La reacción puede llevarse a cabo a presión reducida, presión ambiental o presión aumentada. Aunque no se recomienda encarecidamente que se lleve a cabo la reacción a presión aumentada, la reacción puede llevarse a cabo en un sistema cerrado, mediante lo cual se impide que un componente eliminado del catalizador (por ejemplo, cuando el grupo saliente es halógeno, es haluro de hidrógeno) difunda al exterior del sistema de reacción. Es preferible emplear un procedimiento cerrado porque puede reducirse la instalación para adsorber o retirar el compuesto originado a partir del grupo saliente y el propio compuesto originado a partir del grupo saliente es un ácido que puede actuar como cocatalizador acelerando la reacción de transposición. La reacción a presión ambiental también es preferible porque el reactor es económico y la reacción puede controlarse fácilmente. Además, cuando se usa una cantidad en exceso de ciclododecanona, la reacción de transposición puede llevarse a cabo mientras que se evapora ciclododecanona a presión reducida. Esto utiliza el hecho de que la solubilidad de lauro lactama en ciclododecanona es mayor que la de la oxima de ciclododecanona, mediante lo cual se mejora la eficiencia de producción por área unitaria del reactor. Esto también puede aplicarse al caso en el que se usa un disolvente en el que la lauro lactama es más soluble que la oxima de ciclododecanona.

Aunque puede seleccionarse un reactor de transposición de un reactor usado comúnmente tal como un reactor discontinuo, se da preferencia a un reactor tubular y CSTR y CSTR a la luz de un fácil control de la temperatura de reacción y un funcionamiento sencillo.

Etapa de separación/purificación

“Etapa de separación/purificación” se usa colectivamente como término general para la etapa en la que se separa y se purifica la lauro lactama contenida en la mezcla de reacción tras la reacción de transposición. La etapa de separación/purificación contiene, como una parte, una etapa de separación (incluyendo retirada) de lauro lactama del catalizador de transposición. En la descripción a continuación, una etapa de separación (o retirada) de catalizador etapa y una etapa de cristalización de lauro lactama, etcétera, son las etapas para separar la lauro lactama y el catalizador de transposición.

La separación y la retirada de un catalizador pueden clasificarse a grandes rasgos en (1) un método que implica la inactivación de un catalizador y (2) un método que implica la recuperación de un catalizador.

(1) Método que implica la inactivación de un catalizador (que implica la conversión de un catalizador en un compuesto soluble en agua)

5 El catalizador de transposición usado en la presente invención puede extinguirse mediante la adición de agua. El grupo saliente en el catalizador se sustituye por hidroxilo y el catalizador se convierte en un compuesto soluble en agua y se transfiere a una fase acuosa. Por ejemplo, se convierte triclorotriazina en ácido cianúrico, que es soluble en una fase acuosa. Para facilitar la retirada del catalizador, puede usarse una disolución alcalina acuosa tal como agua amoniacal y una disolución acuosa de hidróxido de sodio sin producir ningún problema. Incluso cuando se pretenden la recuperación y recirculación del catalizador, puede lavarse la lauro lactama con agua o una disolución
10 alcalina para retirar por completo el catalizador residual.

(2) Método que implica la recuperación de un catalizador

(2-1) Cuando el catalizador tiene un punto de ebullición menor que el del disolvente u otro agente, el catalizador puede recuperarse mediante destilación. Por ejemplo, la triclorotriazina tiene un punto de ebullición menor que el de la ciclododecanona (cuando se usa una cantidad en exceso de ciclododecanona), y, por tanto, puede recuperarse mediante destilación a vacío. El catalizador recuperado se recircula preferiblemente a la etapa de transposición.
15

(2-2) También es adecuado un método de separación de lauro lactama mediante cristalización mientras que permanece el catalizador en las aguas madre. La mezcla de reacción tras la reacción de transposición se concentra, si es necesario. En este caso, es ventajoso que el disolvente tenga un punto de ebullición menor que el del catalizador. El disolvente recuperado mediante evaporación se recircula preferiblemente a la etapa de formación de oxima. Siempre que la temperatura de cristalización sea igual a o mayor que el punto de fusión del disolvente, la menor temperatura de cristalización produce la menor concentración de lauro lactama que queda en las aguas madre, y por tanto, se obtiene una mayor eficiencia de producción. Por ejemplo, cuando se usa acetato de butilo como disolvente, la cristalización puede llevarse a cabo por debajo del punto de congelación. Cuando se usa terc-butanol como disolvente, la temperatura de cristalización es de 26°C o superior. Las aguas madre tras la separación de la lauro lactama contiene el catalizador y el disolvente, y se recircula preferiblemente a la etapa de transposición.
20
25

La lauro lactama separada del catalizador tal como se describió anteriormente se purifica tal como se describe a continuación. En primer lugar, cuando se emplea "(1) un método que implica la inactivación de un catalizador" o "(2-1) un método que implica la recuperación de un catalizador mediante destilación" para la separación del catalizador, normalmente de manera preferible ciclododecanona (cuando se usa una cantidad en exceso) o se recupera un disolvente mediante destilación a partir de la mezcla de reacción tras recuperar o separar el catalizador, y se purifica adicionalmente la lauro lactama mediante destilación. La ciclododecanona o el disolvente recuperado se recircula preferiblemente a la etapa de formación de oxima. La purificación adicional de la lauro lactama implica normalmente operaciones de destilación (incluyendo la obtención de un producto como un destilado, la obtención de un producto como un producto un depósito de fondo, rectificación, etcétera), que se combinan preferiblemente como un procedimiento de múltiples fases. Por ejemplo, el residuo de depósito que queda (producto de depósito de fondo) tras la destilación de ciclododecanona o un disolvente tal como se describió anteriormente puede drenarse y destilarse una o más veces para purificarse. La destilación se lleva a cabo preferiblemente a vacío.
30
35

Cuando se separa la lauro lactama de un catalizador mediante "(2-2) un método que implica la separación de lauro lactama mediante cristalización", puede purificarse adicionalmente, si se desea, la lauro lactama cristalizada. Para la purificación adicional de la lauro lactama, es adecuada la destilación. Debido a que la lauro lactama se ha purificado mediante cristalización, una operación de destilación es adecuada para proporcionar un producto de alta calidad, pero para el fin de mejorar el rendimiento de destilación, puede llevarse a cabo destilación de múltiples fases mientras que se recircula una fracción de destilación o un producto de depósito de fondo.
40

No hay restricciones particulares para las condiciones de destilación y el aparato de destilación para lauro lactama, pero para impedir la apertura de anillo o la polimerización de la lauro lactama, es deseable que se lleve a cabo la destilación a un vacío de 10 torr o menos de manera que la temperatura de fondo sea de 250°C o inferior, preferiblemente de 220°C o inferior.
45

El diagrama de flujo en la figura 1 muestra un ejemplo de un aspecto que implica "(1) un método que implica la inactivación de un catalizador". En esta figura, *1) "disolvente recuperado" y "disolvente añadido" se aplican al caso en el que se usa un disolvente, *2) "ciclododecanona recuperada" se aplica al caso en el que la reacción de formación de oxima se lleva a cabo en la condición de ciclododecanona en exceso.
50

El diagrama de flujo en la figura 2 muestra un ejemplo que emplea "(2-1) un método que implica la recuperación de un catalizador mediante destilación". Esta figura corresponde al caso en el que la reacción de formación de oxima se

lleva a cabo en la condición de ciclododecanona en exceso.

El diagrama de flujo en la figura 3 muestra un ejemplo que emplea separación de lauro lactama y un catalizador mediante "(2-2) un método que implica la separación de lauro lactama mediante cristalización".

- 5 Tal como queda claro a partir de las descripciones anteriores, cada etapa en el procedimiento de producción de la presente invención puede ser una combinación de dos o más subetapas, o, si es posible, dos o más etapas pueden llevarse a cabo en el mismo aparato o realizarse simultáneamente. Aunque la presente invención se utiliza preferiblemente en un procedimiento de producción continuo, por ejemplo, tal como en un procedimiento industrial, algunas o todas las etapas pueden llevarse a cabo independientemente.

Ejemplos

- 10 La presente invención se describirá específicamente con referencia a los ejemplos. Estos ejemplos pretenden ilustrar realizaciones de la presente invención, pero la presente invención no se limita a los ejemplos.

Realización A

La realización A ilustrará un ejemplo en el que se usa ciclododecanona en una cantidad en exceso con respecto a hidroxilamina.

15 **Ejemplo A-1**

Etapa de formación de oxima, etapa de separación de fases de aceite/acuosa y etapa de deshidratación

- 20 En un reactor de tipo cojín con una zona de fase líquida de 10 litros que estaba dividido internamente en cuatro cámaras que estaban equipadas cada una con una pala de agitación, se alimentaron una combinación de ciclododecanona (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) fundida mediante calentamiento a 80°C y ciclododecanona recuperada descrita a continuación a 1 kg/h y una disolución acuosa al 15,2% en peso de sulfato de hidroxilamina (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) a 1,2 kg/h, y se llevó a cabo la reacción a 97°C mientras que se ajustaba el pH de la fase acuosa pH 6 mediante la adición de agua amoniacal al 25% (un tiempo de residencia promedio: 4 horas). Sin enfriamiento, se separó el efluente del reactor en una fase de aceite y una fase acuosa.

- 25 A la fase de aceite así obtenida, se le burbujeó gas nitrógeno para deshidratar la fase de aceite. Tras la deshidratación, se midió la concentración de agua en la fase de aceite mediante el método de Karl Fischer, proporcionando un valor medido de 60 ppm. Se tomaron muestras de la fase de aceite y se analizaron mediante cromatografía de gases, lo que demostró que la velocidad de producción de oxima de ciclododecanona era de 0,428 kg/h y el rendimiento basado en la hidroxilamina alimentada era del 97,5%. Se recogió la ciclododecanona que sublimó durante la reacción y el burbujeo de nitrógeno mediante un sublimador, que entonces se fundió y se recirculó al reactor de la reacción de formación de oxima.
- 30

Etapa de transposición

- 35 En un reactor de tipo cojín con una zona de fase líquida de 1,5 litros que estaba dividido internamente en tres cámaras que estaban equipadas cada una con una pala de agitación, se alimentaron la disolución de oxima de ciclododecanona en ciclododecanona obtenida en la etapa anterior y una disolución al 10% en peso de triclorotriazina disuelta en ciclododecanona recuperada que se describe más adelante a 1,03 kg/h y 0,13 kg/h, respectivamente, y se llevó a cabo la reacción de transposición a 92°C (tiempo de residencia promedio: 1,5 horas). Se tomaron muestras del efluente y se analizaron mediante cromatografía de gases, lo que demostró que la velocidad de producción de lauro lactama era de 0,411 kg/h y el rendimiento de transposición era del 96,0%.

Separación y retirada de un catalizador

- 40 Se introdujo la mezcla de reacción obtenida en la etapa de transposición en un tanque de neutralización del tipo de recipiente agitado y se neutralizó mediante la adición de una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido de sodio a una velocidad de 0,1 kg/h, y entonces se llevó a cabo la separación de las fases de aceite/acuosa en un tanque de separación (tiempo de residencia: 10 min.).

Recuperación de ciclododecanona y purificación de lauro lactama

- 45 En un destilador a vacío continuo, se introdujo la fase de aceite separada y en primer lugar, se retiraron el agua, los subproductos ligeros y la ciclododecanona. Se recirculó esta ciclododecanona que contenía una cantidad traza de agua a la etapa de formación de oxima. Se introdujo el producto de depósito de fondo en un segundo destilador, y se

5 destilaron la ciclododecanona y la lauro lactama. Se recirculó el producto de depósito de fondo que contenía lauro lactama a la etapa de retirada del catalizador. Se alimentó la fracción del segundo destilador a una tercera columna de destilación, en la que se separaron la ciclododecanona y la lauro lactama. Se recirculó la ciclododecanona desde la parte superior de la columna a la etapa de transposición y se usó para disolver la triclo ro triazina. Tras el funcionamiento continuo durante 8 horas, se obtuvo el 92% en moles de lauro lactama con respecto a la ciclododecanona consumida.

Realización B

La realización B ilustrará un ejemplo en el que se usa un éster como disolvente.

Ejemplo B-1

10 Etapa de formación de oxima y etapa de separación de fases de aceite/acuosa

15 En un primer reactor de tipo cojín para la formación de oxima con una zona de fase líquida de 30 litros que estaba dividido internamente en cuatro cámaras que estaban equipadas cada una con una pala de agitación, se alimentaron una disolución acuosa al 15% en peso de sulfato de hidroxilamina (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) a 3 kg/h y la fase de aceite de un segundo reactor para la formación de oxima. Se fijó la temperatura de reacción a 80°C, y se alimentó a cada cámara el 25% en peso de agua amoniacal a 63 g/h para llevar a cabo la reacción de formación de oxima. Se separó en fases la mezcla de reacción, y se transfirió la fase de aceite que contenía oxima de ciclododecanona y acetato de butilo a la etapa de deshidratación/intercambio de disolvente mientras que se transfería la fase acuosa al segundo reactor para la formación de oxima. El segundo reactor para la formación de oxima era un reactor de tipo cojín de 15 litros reactor que estaba dividido internamente en cuatro cámaras, y se alimentaron al segundo reactor la fase acuosa de mezcla de reacción de formación de oxima anterior y una disolución al 20% en peso de ciclododecanona en acetato de butilo a 5 kg/h (cantidad equimolar con respecto al sulfato de hidroxilamina para el primer reactor), y tras fijarse la temperatura de reacción a 90°C, se alimentó agua amoniacal al 25% en peso a cada cámara a 31 g/h para llevar a cabo la reacción de formación de oxima.

25 Se separó en fases la mezcla de reacción obtenida y se transfirió la fase de aceite al primer reactor para la formación de oxima. Se calentó la fase acuosa hasta 105°C y se recuperaron el acetato de butilo y la oxima de ciclododecanona disueltos en la fase acuosa y se alimentaron al segundo reactor para la formación de oxima. Se concentró la fase acuosa tras la recuperación de acetato de butilo y oxima de ciclododecanona y tras recogerse el sulfato de amonio precipitado, se descartó como agua de desecho.

Etapa de deshidratación

30 Se transfirió la oxima de ciclododecanona obtenida en la etapa de separación de fases de aceite/acuosa a un destilador y se retiró agua disuelta mediante la evaporación conjunta con acetato de butilo. Se recirculó el destilado a la etapa de formación de oxima como disolvente para ciclododecanona. Se midió la concentración de agua del líquido residual mediante el método de Karl Fischer, proporcionando un valor medido de 85 ppm. Se transfirió el líquido residual a la etapa de transposición.

35 Etapa de transposición

40 En un reactor de tipo cojín con una zona de fase líquida de 5 litros que estaba dividido internamente en tres cámaras que estaban equipadas cada una con una pala de agitación, se alimentaron la disolución de oxima de ciclododecanona en acetato de butilo obtenida en la etapa anterior y una disolución al 3% en peso de triclo ro triazina en acetato de butilo a 3200 g/h y 1000 g/h, respectivamente, y se llevó a cabo la reacción de transposición a 80°C (tiempo de residencia promedio: 1,0 hora). Se tomaron muestras del efluente y se analizaron mediante cromatografía de gases, lo que demostró que la velocidad de producción de lauro lactama era de 925 g/h y la oxima de ciclododecanona permaneció a 119 g/h. El rendimiento de lauro lactama basado en ciclododecanona era del 85,4% y el rendimiento de oxima de ciclododecanona era del 11,0% (la conversión de oxima de ciclododecanona en la etapa de transposición era del 89% suponiendo que el rendimiento en la etapa de formación de oxima era del 100%). Se operó de manera estacionaria la etapa de transposición durante 5 horas.

Cristalización y separación de lauro lactama

50 Se introdujo la mezcla de reacción de transposición anterior en un destilador simple y tras evaporarse aproximadamente 12 kg de acetato de butilo, se enfrió la mezcla hasta 20°C para precipitar la lauro lactama. Se separó la lauro lactama mediante filtración y se enjuagó con una pequeña cantidad de acetato de butilo, y se midió su peso tras secado, proporcionando un valor medido de 3672 g, y su pureza era del 99,5% tal como se determinó mediante cromatografía de gases. No se detectó oxima de ciclododecanona. Se combinaron el filtrado y el lavado y se analizó mediante cromatografía de gases, lo que demostró que contenía 960 g de lauro lactama, 18 g de

ciclododecanona y 595 g de oxima de ciclododecanona. Los rendimientos de lauro lactama cristalizada, lauro lactama disuelta y oxima de ciclododecanona basándose en la ciclododecanona eran del 67,5%, el 17,7% y el 11,0%, respectivamente.

Experimento de recirculación de catalizador

5 Se concentró el filtrado obtenido en la etapa de cristalización y separación de lauro lactama hasta que la cantidad total llegó a ser de 5 kg, y se alimentó a la etapa de transposición a una velocidad de 500 g/h. Por otro lado, se mantuvo la velocidad de alimentación de la etapa de deshidratación a 3200 g/h mientras que se redujo la velocidad de alimentación de la disolución de triclorotriazina hasta 500 g/h. Se tomaron muestras del efluente y se analizaron mediante cromatografía de gases, lo que demostró que las velocidades de flujo de salida del procedimiento de lauro lactama y oxima de ciclododecanona eran de 1069 g/h y 128 g/h, respectivamente. El rendimiento de lauro lactama producida en la etapa de transposición era del 85,2% y la conversión de oxima de ciclododecanona era del 88,8%.

Ejemplo B-2

15 Se alimentó una disolución de oxima de ciclododecanona en acetato de butilo a la etapa de transposición a 3200 g/h, mientras que se fijaron las condiciones operativas en la etapa de formación de oxima, la etapa de separación de fases de aceite/acuosa y la etapa de deshidratación según se describe en el ejemplo B-1. Se llevó a cabo la reacción excepto porque se cambió la velocidad de alimentación de la disolución al 3% en peso de triclorotriazina en acetato de butilo a 330 g/h, se alimentó adicionalmente una disolución al 10% en peso de cloruro de zinc en acetato de butilo a 75 g/h y se fijó la temperatura de reacción a 100°C. Se tomaron muestras del efluente del tanque de reacción de transposición y se analizaron mediante CG, lo que demostró que no se detectó oxima de ciclododecanona, la velocidad de flujo de lauro lactama era de 1035 g/h y el rendimiento de lauro lactama basándose en la ciclododecanona era del 95,6%. Tras el funcionamiento estacionario durante 5 horas, se le añadió a la mezcla de transposición obtenida 1 kg de agua y se lavó la mezcla con agua a 90°C durante 30 min. y se separó en fases para obtener una fase de aceite, y tras evaporarse acetato de butilo mediante un evaporador, se destiló la lauro lactama y se purificó a una presión reducida de 0,2 kPa a 170°C para proporcionar 4100 g de lauro lactama. La pureza de la lauro lactama fue del 99,9%. El rendimiento de lauro lactama incluyendo la lauro lactama contenida en el destilado inicial y el producto de depósito de fondo era de 5070 g, y el rendimiento de lauro lactama basándose en la ciclododecanona era del 93,7%.

Realización C

30 La realización C ilustrará un ejemplo en el que el disolvente es alcohol terciario.

Ejemplo C-1

Etapa de formación de oxima y etapa de separación de fases de aceite/acuosa

35 En el ejemplo B-1, se cambió el disolvente de acetato de butilo a t-butanol, se usó el mismo aparato y se cambió la temperatura de reacción en el segundo reactor para la formación de oxima de 90°C a 80°C. Excepto por lo anterior, se emplearon las mismas condiciones en la etapa de formación de oxima y la etapa de separación de fases de aceite/acuosa descritas en el ejemplo B-1, y se llevaron a cabo la etapa de formación de oxima y la etapa de separación de fases de aceite/acuosa.

Etapa de deshidratación

40 Se transfirió la oxima de ciclododecanona obtenida en la etapa de separación de fases de aceite/acuosa a un destilador y se evaporó el agua disuelta mediante evaporación conjunta con t-butanol. Se recirculó el destilado a la etapa de formación de oxima como disolvente para ciclododecanona. Se determinó la concentración de agua del residuo mediante el método de Karl Fischer, proporcionando un valor medido de 90 ppm. Se alimentó el residuo a la etapa de transposición.

Etapa de transposición

45 Se repitió la etapa de transposición en el ejemplo B-1. Sin embargo, el disolvente era t-butanol. El análisis del efluente demostró que la velocidad de producción de lauro lactama era de 876 g/h y la oxima de ciclododecanona permaneció a 162 g/h. El rendimiento de lauro lactama basándose en la ciclododecanona era del 80,9% y el rendimiento de oxima de ciclododecanona era del 15,0% (la conversión de oxima de ciclododecanona en la etapa de transposición era del 85% suponiendo que el rendimiento en la etapa de formación de oxima era del 100%). Se hizo funcionar de manera estacionaria la etapa de transposición durante 5 horas.

Cristalización y separación de laurolactama

Se introdujo la mezcla de reacción de transposición anterior en un destilador simple y tras evaporarse aproximadamente 10 kg de t-butanol, se permitió que se enfriase la mezcla hasta temperatura ambiente para precipitar la laurolactama. Se separó la laurolactama mediante filtración y se enjuagó con una pequeña cantidad de t-butanol, y se midió su peso tras secado, proporcionando un valor medido de 2890 g, y su pureza era del 99,5% tal como se determinó mediante cromatografía de gases. No se detectó oxima de ciclododecanona. Se combinaron el filtrado y el lavado y se analizaron mediante cromatografía de gases, lo que demostró que contenía 1480 g de laurolactama, 22 g de ciclododecanona y 800 g de oxima de ciclododecanona. Los rendimientos de laurolactama cristalizada, laurolactama disuelta y oxima de ciclododecanona basándose en la ciclododecanona eran del 53,4%, el 27,3% y el 14,8%, respectivamente.

Experimento de recirculación de catalizador

Se llevó a cabo un experimento de recirculación de catalizador según se describe en el ejemplo B-1. Se tomaron muestras del efluente y se analizaron, lo que demostró que las velocidades de flujo de salida del procedimiento de laurolactama y oxima de ciclododecanona eran de 1079 g/h y 179 g/h, respectivamente. El rendimiento de laurolactama producida en la etapa de transposición era del 80,2% y la conversión de oxima de ciclododecanona era del 84,6%.

Ejemplo C-2

Se llevó a cabo una reacción según se describe en el ejemplo C-1, excepto porque en la etapa de transposición, la velocidad de alimentación de una disolución al 3% en peso de triclorotriazina en t-butanol era de 500 g/h y se alimentó adicionalmente un 10% en peso de cloruro de zinc en t-butanol a 75 g/h. El rendimiento de laurolactama con respecto a la etapa de transposición era del 86,2%, y el rendimiento de oxima de ciclododecanona era del 9,5% (la conversión de oxima de ciclododecanona en la etapa de transposición era del 90,5% suponiendo que el rendimiento en la etapa de formación de oxima era del 100%). Se llevó a cabo un experimento de recirculación según se describe en el ejemplo C-1, lo que demostró que la conversión de oxima de ciclododecanona en la etapa de transposición era del 90,0% y el rendimiento de laurolactama era del 85,5%.

Ejemplo C-3

Se llevó a cabo una reacción según se describe en el ejemplo C-1, excepto porque el disolvente de reacción era alcohol t-amílico. El rendimiento de laurolactama hasta la etapa de transposición era del 82,0%, y el rendimiento de oxima de ciclododecanona era del 14,0% (la tasa de inversión de oxima de ciclododecanona en la etapa de transposición era del 86,0% suponiendo que el rendimiento en la etapa de formación de oxima era del 100%). Se llevó a cabo un experimento de recirculación según se describe en el ejemplo C-1, lo que demostró que la conversión de oxima de ciclododecanona en la etapa de transposición era del 85,8% y el rendimiento de laurolactama era del 81,5%.

Ejemplo comparativo C-1

Se llevó a cabo una reacción según se describe en el ejemplo C-1, excepto porque el disolvente de reacción era 1-propanol. El rendimiento de laurolactama con respecto a la etapa de transposición era del 9,8%, y el rendimiento de oxima de ciclododecanona era del 67,4% (la tasa de conversión de oxima de ciclododecanona en la etapa de transposición era del 32,6% suponiendo que el rendimiento en la etapa de formación de oxima era del 100%), y permaneció una gran cantidad de oxima de ciclododecanona y la selectividad de laurolactama en la transposición era baja.

Ejemplo comparativo C-2

Se llevó a cabo una reacción según se describe en el ejemplo C-1, excepto porque el disolvente de reacción era ciclohexanol. El rendimiento de laurolactama con respecto a la etapa de transposición era del 26,7%, y el rendimiento de oxima de ciclododecanona era del 61,4% (la conversión de oxima de ciclododecanona en la etapa de transposición era del 38,6% suponiendo que el rendimiento en la etapa de formación de oxima era del 100%).

Se proporciona un procedimiento ventajoso y conveniente a nivel industrial para producir laurolactama.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir laulolactama, que comprende las etapas de:
- (a) hacer reaccionar ciclododecanona con hidroxilamina en una disolución acuosa en presencia de una cantidad en exceso de ciclododecanona o un disolvente para producir oxima de ciclododecanona (a continuación en el presente documento, denominada "etapa de formación de oxima");
- (b) separar la mezcla de reacción obtenida tras dicha etapa de formación de oxima en una fase de aceite y una acuosa y recoger una disolución de oxima de ciclododecanona de la fase de aceite (a continuación en el presente documento, denominada "etapa de separación de fases de aceite/acuosa");
- (c) retirar agua disuelta de dicha disolución de oxima de ciclododecanona que se recoge como una fase de aceite en dicha etapa de separación de fases de aceite/acuosa, mediante lo cual se reduce el contenido de agua residual en la disolución de oxima de ciclododecanona hasta 1000 ppm o menos (a continuación en el presente documento, denominada "etapa de deshidratación");
- (d) producir laulolactama a partir de oxima de ciclododecanona mediante una reacción de transposición usando un compuesto que contiene anillo aromático como catalizador de transposición (a continuación en el presente documento, denominada "etapa de transposición"), en el que el anillo aromático en dicho compuesto que contiene anillo aromático tiene una estructura (1) que comprende al menos un átomo de carbono que tiene un grupo saliente como miembro de anillo del anillo aromático y (2) que comprende al menos dos átomos de carbono que tienen un grupo electroatractor como miembros de anillo del anillo aromático, y (3) en el que, tres de los átomos de nitrógeno y/o los átomos de carbono que tienen un grupo electroatractor, siendo cada uno de ellos un miembro de anillo del anillo aromático, están en las posiciones orto y para con respecto al átomo de carbono que tiene un grupo saliente descrito en el punto (1); en el que
- el anillo aromático se selecciona del grupo que consiste en anillos aromáticos monocíclicos o policíclicos, anillos aromáticos policíclicos condensados y heterociclos aromáticos;
- el grupo saliente se selecciona del grupo que consiste en halógeno, sulfonilo, haluro de sulfonilo, diazonio y haluro de carbonilo, y
- el grupo electroatractor se selecciona del grupo que consiste en ciano, trifluorometilo, triclorometilo, nitro, haluro, carbonilo y sulfonilo; y
- (e) separar la laulolactama producida de la mezcla de reacción tras dicha etapa de transposición y purificar la laulolactama (a continuación en el presente documento, denominada "etapa de separación/purificación").
2. Procedimiento para producir laulolactama según la reivindicación 1, en el que dicho anillo aromático es benceno, piridina, pirimidina o triazina y comprende un átomo de halógeno como dicho grupo saliente.
3. Procedimiento para producir laulolactama según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto que contiene anillo aromático se selecciona del grupo que consiste en 4-cloro-3,5-dinitrobenzonitrilo, cloruro de picrilo, 2-cloro-3,5-dinitropiridina y triclorotriazina.
4. Procedimiento para producir laulolactama según la reivindicación 1, en el que en dicha etapa de deshidratación, el contenido de agua residual en la disolución de oxima de ciclododecanona se reduce hasta 100 ppm o menos.
5. Procedimiento para producir laulolactama según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en dicha etapa de formación de oxima, la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente seleccionado de ésteres de ácidos carboxílicos y alcoholes terciarios.
6. Procedimiento para producir laulolactama según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en dicha etapa de formación de oxima, la reacción se lleva a cabo en presencia de una cantidad en exceso de ciclododecanona y en dicha etapa de separación/purificación, se recupera ciclododecanona y se recircula al menos parcialmente a dicha etapa de formación de oxima.
7. Procedimiento para producir laulolactama según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en dicha etapa de separación/purificación, se añade agua a la mezcla de reacción tras la etapa de transposición para convertir dicho compuesto que contiene anillo aromático del catalizador de transposición en un compuesto soluble en agua y se separa la fase acuosa de la disolución que contiene laulolactama.

8. Procedimiento para producir laurolactama según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en dicha etapa de separación/purificación, dicho catalizador de transposición se recupera de la mezcla de reacción tras la etapa de transposición y se recircula a dicha etapa de transposición.

5 9. Procedimiento para producir laurolactama según la reivindicación 8, en el que en dicha etapa de separación/purificación, se aísla la laurolactama mediante cristalización en la mezcla de reacción tras la etapa de transposición, y se recupera dicho catalizador de transposición en las aguas madre de cristalización y se recircula a dicha etapa de transposición.

10. Procedimiento para producir laurolactama según la reivindicación 8 ó 9, en el que en dicha etapa de transposición, la conversión de oxima de ciclododecanona es del 95% o menos.

10

FIG. 1

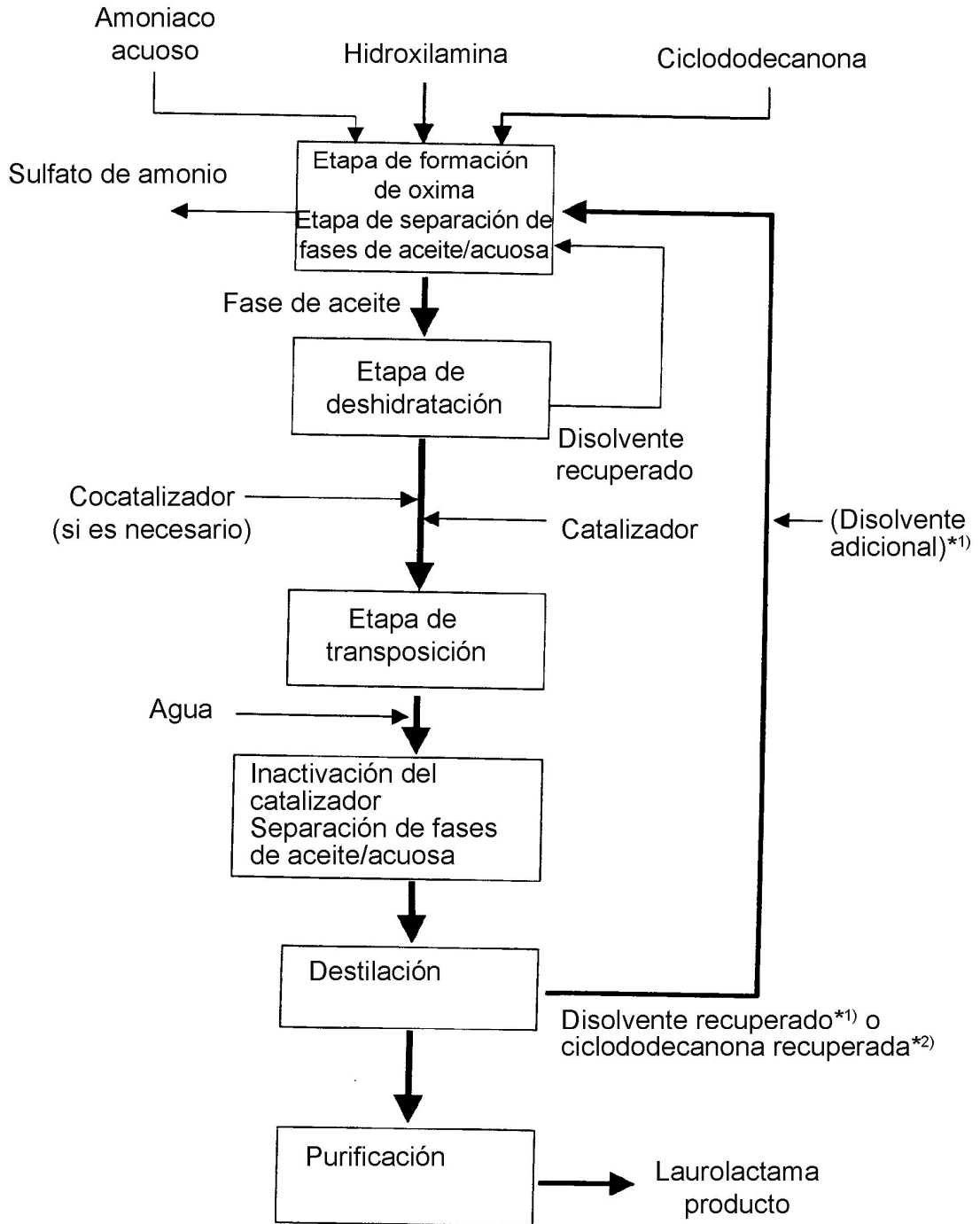


FIG. 2

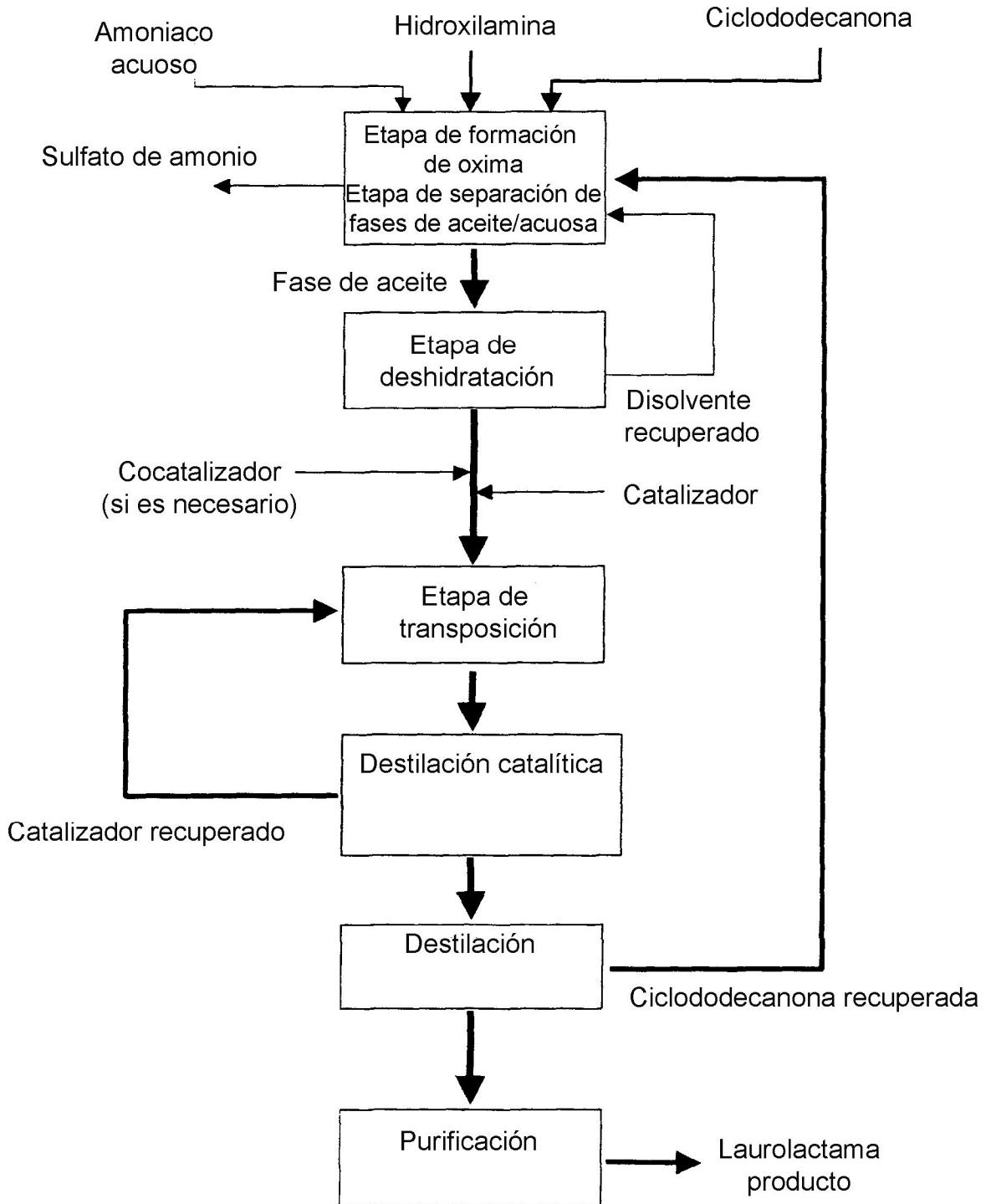


FIG. 3

