

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 796**

51 Int. Cl.:

C07C 249/06 (2006.01)

C07C 251/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2012** **E 12832790 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014** **EP 2695879**

54 Título: **Método de producción de oxima de cicloalcanona**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.01.2015

73 Titular/es:

TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku
Tokyo, 103-8666, JP

72 Inventor/es:

TAKAHASHI, TORU;
NISHIKAWA, YASUYOSHI y
MORITA, SHOJI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 526 796 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 de producción de oxima de cicloalcanona

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de producción de oxima de cicloalcanona por medio de fotonitrosación.

Técnica anterior

10 La fotorreacción significa la reacción química general que provoca que las moléculas (es decir, el reaccionante radical) absorban energía por medio de irradiación con luz, experimenten excitación hasta el estado de nivel de energía elevado (es decir, el estado excitado) y, de este modo, induzcan la reacción. La fotorreacción también se denomina reacción fotoquímica. De acuerdo con el Documento 1 que No es Patente, las fotorreacciones incluyen reacciones de oxidación-reducción por medio de luz y reacciones de sustitución y adición con luz. Como se sabe, la fotorreacción es aplicable no solo a las industrias fotográficas, tecnologías de fotocopiado, inducción de energía fotovoltaica, sino también a la síntesis de compuestos orgánicos. La niebla fotoquímica es también una reacción fotoquímica no intencionada.

20 Como se describe en el Documento de Patente 1 o en el Documento 2 que No es Patente, existe una técnica conocida de síntesis de oxima de ciclohexanona por medio de reacción fotoquímica. También se sabe que la longitud de onda de 400 a 760 nm resulta deseable como longitud de onda eficaz para las reacciones de una oxima de cicloalcanona. Los ejemplos de emisor de luz que tiene las características de rendimiento de energía especializadas en dicho intervalo de longitud de onda incluyen fuentes de luz tales como diodos emisores de luz, láseres y electroluminiscencia orgánica (EL orgánica).

30 Los diodos emisores de luz tienen la ventaja de convertir directamente la energía eléctrica en luz por medio del uso de un semiconductor. Los diodos emisores de luz captan la atención debido a la menor generación de calor, al uso eficaz de la energía y la vida larga. Con el reciente desarrollo de los LED de alta eficacia y de rendimiento elevado, los LED pueden sustituir a las lámparas incandescentes y lámparas fluorescentes con fines de iluminación generales. Como para los fines industriales, cabe esperar que los LED alcancen el nivel práctico en varios años.

35 En dicho entorno, el método de producción de oxima de cicloalcanona propuesto en el Documento de Patente 1 tiene las siguientes características: (i) Es preferible que la distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda de la fuente de luz, la energía de emisión y el intervalo de longitud de onda de menos que la longitud de onda de 400 nm sea igual o menor que un 5 % del valor máximo de energía de emisión y la energía de emisión en el intervalo de longitud de onda mayor que la longitud de onda 760 nm sea igual o menor que 5 % del valor máximo de la energía de emisión. (ii) Los diodos emisores de luz usados tienen la eficacia de conversión de energía que es igual o mayor que 3 %. (iii) Se usa una pluralidad de diodos emisores de luz dispuesta en el plano a lo largo de la cara lateral de un reactor fotoquímico que contiene el líquido de fotorreacción para irradiar el líquido fotoquímico con luz por medio del reactor fotoquímico permeable.

45 De acuerdo con la técnica descrita en el Documento de Patente 2, se sintetiza oxima de ciclohexanona en las siguientes condiciones. Se usan diodos emisores de luz en forma de fuente de luz. En la distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda de la fuente de luz, la longitud de onda a la cual la energía de emisión tiene un valor máximo está dentro del intervalo de 400 nm a 760 nm. Se proporciona una camisa de refrigeración sobre la cara trasera de la fuente de luz para introducir continuamente un refrigerante en la camisa de refrigeración y producir el enfriamiento de manera forzada y directa de la fuente de luz. En la distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda de la fuente de luz, la longitud de onda a la cual la energía de emisión tiene el valor máximo está dentro del intervalo de 430 nm a 650 nm. El valor integrado de energía de emisión a las longitudes de onda de 400 nm a 760 nm con respecto a la energía de emisión dentro del intervalo de longitud de onda de 300 nm a 830 nm es igual o mayor que un 95 %. El Documento de Patente 2 incluye las descripciones de la temperatura del refrigerante introducido en la camisa de refrigeración, el método de disposición de los diodos emisores de luz, y la distancia mínima de irradiación entre los diodos emisores de luz y la cara lateral del reactor fotoquímico. El Documento de Patente 3 describe la fotonitrosación de una oxima de cicloalcanona llevada a cabo en un espacio muy pequeño con un micro-reactor usando diodos emisores de luz.

Documentos de la Técnica Anterior**60 Documentos de Patente**

Documento de Patente 1: documento JP 2010-6775A
Documento de Patente 2: documento JP 2010-6776A
Documento de Patente 3: documento JP 2011-521004A

65

Documentos que No Son Patente

Documento que No Es Patente 1: "Kagaku Jiten" p457-458, Tokyo Kagaku Dojin

Documento que No Es Patente 2: Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 17, Nº. 10 (1974) p72-76

5

Sumario de la invención**Problemas a solucionar por medio de la Invención**

10 La cantidad de oxima de cicloalcanona producida por unidad de energía eléctrica por medio del método descrito en cualquiera de los documentos de patente citados anteriormente no es, no obstante, lo suficientemente elevada, en comparación con el nivel industrialmente práctico. De este modo, existe un requisito para la mejora adicional de la eficacia de utilización de energía.

15 Por consiguiente, el objetivo de la invención es proporcionar un método de producción que produzca una oxima de cicloalcanona con elevado rendimiento por medio de fotonitrosación usando una fuente de luz que tenga una distribución de longitud de onda estrecha y, de este modo, permita el ahorro de energía y el ahorro de recursos durante la producción de oxima de cicloalcanona.

Medios para solucionar los problemas

20 Como resultado de intensos estudios para solucionar los problemas anteriores, los inventores de la presente invención han descubierto que controlando el tiempo de contacto de luz con el campo de reacción o la distancia de irradiación y controlando la concentración de un agente de nitrosación excitado por medio de la luz en el campo de
25 reacción, permite un aumento significativo de la cantidad producida de oxima de cicloalcanona.

Con el fin de solucionar al menos parte del problema anterior, las realizaciones de la presente invención pueden incluir al menos parte de las siguientes configuraciones.

30 (1) Se proporciona un método de producción de una oxima de cicloalcanona por medio de una reacción fotoquímica de cicloalcanona con un agente de foto nitrosación en un líquido por medio de irradiación con luz. El método usa una fuente de luz configurada para emitir condiciones satisfactorias de luz que, en una distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda de luz, la longitud de onda a la cual la energía tiene un valor máximo está dentro de un intervalo de 550 nm a 700 nm y un intervalo de longitud de onda continuo que
35 incluye la longitud de onda a la cual la energía de emisión tiene un valor máximo y que da lugar a un rendimiento de energía de un 5 % de la intensidad de valor máximo es igual o menor que 150 nm. La distancia de irradiación en el líquido es igual o mayor que 200 nm, y la concentración de agente de foto nitrosación en el líquido es de un 0,1 % en moles hasta un 0,5 % en moles.

40 (2) Se proporciona el método de producción de la oxima de cicloalcanona descrito en (1), en el que la fuente de luz es un diodo emisor de luz.

(3) Se proporciona el método de producción de oxima de cicloalcanona descrito en una cualquiera de (1) y (2), en el que la fuente de luz tiene una eficacia de conversión de energía igual o mayor de un 10 %.

La fuente de luz puede, no obstante, tener una eficacia de conversión de energía menor de un 10 %.

45 (4) Se proporciona el método de producción de oxima de cicloalcanona descrito en una cualquiera de (1) a (3), en el que la fuente de luz tiene una eficacia de conversión de energía igual o mayor de un 20 %.

(5) Se proporciona el método de producción de la oxima de cicloalcanona descrita en una cualquiera de (1) a (4), en el que la longitud de onda a la cual la energía de emisión tiene un valor máximo está dentro de un intervalo de 600 nm a 650 nm.

50 La longitud de onda a la cual la energía de emisión tiene el valor máximo puede, no obstante, ser menor de 600 nm o puede ser mayor de 650 nm.

(6) Se proporciona el método de producción de la oxima de cicloalcanona descrita en una cualquiera de (1) a (5), en el que la cicloalcanona es ciclohexanona, y la oxima de cicloalcanona es oxima de ciclohexanona.

55 (7) Se proporciona el método de producción de la oxima de cicloalcanona descrita en una cualquiera de (1) a (6), en el que el agente de foto nitrosación es cloruro de nitrosilo.

Efectos ventajosos de la invención

60 La presente invención mejora de forma significativa el rendimiento de una oxima de cicloalcanona como producto diana. Adicionalmente, la invención permite la reducción de la generación de impurezas, así como la reducción del consumo de energía, permitiendo de este modo un ahorro de energía y la reducción de la cantidad de cicloalcano usado como material.

Breve descripción de los dibujos

65 [Figura 1] La Figura 1 es un gráfico que muestra un ejemplo de la distribución de energía de emisión de un diodo emisor de luz usado en una realización de la invención que tiene el valor máximo de energía de emisión a la

longitud de onda de aproximadamente 615 nm;

[Figura 2] La Figura 2 es un diagrama conceptual de corte transversal que muestra un ejemplo de un reactor fotoquímico que usa diodos emisores de luz;

5 [Figura 3] La Figura 3 ilustra un ejemplo de un aparato usado para un experimento de foto-reacción en el que se modifica la distancia de irradiación; y

[Figura 4] La Figura 4 ilustra un ejemplo de dispositivos periféricos del aparato usado para el experimento de foto-reacción en el que se modifica la distancia de irradiación.

10 Modo de realización de la invención

A continuación se describe una realización de la invención con referencia a los dibujos.

15 La fuente de luz usada en una realización de la invención son diodos que emiten luz. El diodo que emite luz es un elemento semiconductor que emite luz utilizando un efecto de electroluminiscencia (EL). El diodo emisor de luz emite luz bajo la aplicación de un voltaje en la dirección frontal. El diodo emisor de luz también se denomina LED. Lo siguiente describe una realización que usa diodos emisores de luz como fuente de luz, pero se puede adoptar cualquier otra fuente de luz que satisfaga la condición (1) descrita anteriormente, tal como láser o electroluminiscencia orgánica (EL orgánica), para la fuente de luz.

20 La Figura 1 describe un ejemplo preferido de distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda de un diodo emisor de luz usado en la realización de la invención. La "distribución de energía de emisión" es una distribución espectral como se muestra en la Figura 1 con la longitud de onda en el eje de abscisas y la energía de emisión en el eje de ordenadas. La Figura 1 es un gráfico que muestra un ejemplo de distribución de energía de emisión de un diodo emisor de luz usado en una realización de la invención que tiene un valor máximo de energía de emisión a la longitud de onda de aproximadamente 615 nm. En la Figura 1, la unidad del eje de ordenadas es watio (W) y la unidad del eje de abscisas es nanómetro (nm).

25 El "valor máximo de energía de emisión" de acuerdo con la realización de la invención representa el valor más elevado de energía de emisión en la distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda medida en intervalos de longitud de onda de 5 nm cada uno. A continuación, el valor máximo de energía de emisión se denomina también "intensidad de pico" y viene expresado como E_{max} . La longitud de onda a la cual la energía de emisión tiene el valor máximo se denomina "longitud de onda máxima". La "longitud de onda máxima" representa el valor medio del intervalo de longitud de onda que tiene la "intensidad máxima" de distribución de energía de emisión medida en intervalos de longitud de onda de 5 nm cada uno.

30 La presente realización utiliza un diodo emisor de luz que emite luz que cumple las condiciones que, en la distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda, la intensidad máxima está dentro del intervalo de 550 nm a 700 nm y la anchura del intervalo continuo de longitud de onda que incluye la longitud de onda máxima y que genera un rendimiento de energía de 5 % o más de la intensidad máxima E_{max} , es igual o menor de 150 nm (Figura 1). Más preferentemente, la longitud de onda máxima está dentro del intervalo de 600 a 650 nm y aún más preferentemente dentro del intervalo de 610 nm a 620 nm. En la distribución de energía de emisión, la anchura del intervalo continuo de longitud de onda que incluye la longitud de onda máxima y que genera un rendimiento de energía de 5 % o más de la intensidad máxima E_{max} , es preferentemente igual o menor de 100 nm y más preferentemente igual o menor de 50 nm.

35 La "anchura del intervalo continuo de longitud de onda que genera un rendimiento de energía de 5 % o más de la intensidad máxima E_{max} representa el intervalo entre los valores medios de intervalos de longitud de onda en ambos extremos de uno o más intervalos continuos que tienen una energía de 5 % o más de la intensidad máxima E_{max} en la distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda medida en intervalos de longitud de onda de 5 nm cada uno. En la distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda medida en intervalos de longitud de onda de 5 nm, no obstante, cuando existe únicamente un "intervalo continuo de longitud de onda que incluye la longitud de onda máxima y que genera un rendimiento de energía de 5 % o más de la intensidad máxima E_{max} ", se asume que la "anchura del intervalo continuo de longitud de onda que genera la energía de 5 % o más de la intensidad máxima E_{max} " es de 5 nm.

40 El motivo por el cual la distribución de energía de emisión que se ha descrito anteriormente resulta preferida es porque se puede atribuir teóricamente a lo siguiente. Más específicamente, la energía del fotón requerida para la disociación de radicales de un agente de nitrosación, por ejemplo, cloruro de nitrosilo, se obtiene por medio de la luz que tiene la longitud de onda igual o menor de 760 nm. En la distribución de energía de emisión, sustancialmente todos los fotones tienen la longitud de onda igual o menor de 760 nm o condiciones que (i) el intervalo de longitud de onda (anchura) que incluye la longitud de onda máxima que tiene E_{max} y que genera la energía que tiene la intensidad de 5 % o más de E_{max} , sea igual o menor de 50 a 100 nm y que (ii) la longitud de onda máxima sea igual o menor de 700 nm. Como resultado de ello, sustancialmente toda la energía se encuentra en el intervalo de longitud de onda que resulta eficaz para la disociación de radicales. Cuando la luz irradiada tiene una longitud de onda excesivamente pequeña, no obstante, existe una elevada posibilidad de provocar una reacción secundaria. Por consiguiente, esta reacción usa el diodo emisor de luz que cumple la condición de que la longitud de onda máxima a

la cual la energía máxima tiene el valor máximo sea igual o mayor de 550 nm.

De acuerdo con la presente realización, se puede medir la distribución de energía por medio del método descrito a continuación. La distribución de energía de emisión en la aplicación que usa una pluralidad de diodos emisores de luz se obtiene por medio de la medición de las distribuciones de energía de emisión de los diodos individuales de emisión de luz usados y posteriormente sumando las distribuciones de energía de emisión medidas de todos los diodos emisores de luz usados. En este caso, la longitud de onda a la cual la energía de emisión tiene el valor máximo (Emax) en la distribución de energía de emisión resultante obtenida de este modo debería estar dentro del intervalo de 550 nm a 700 nm. Cuando la pluralidad de diodos emisores de luz usados son diodos emisores de luz procedentes de un lote idéntico y tienen aparentemente la misma calidad, se puede adoptar el método simplificado para medir la distribución de energía de emisión de cualquier diodo emisor de luz arbitrario y para determinar si la forma de la distribución medida satisface las condiciones anteriores. En la aplicación que usa grupos diferentes múltiples de diodos emisores de luz, se puede adoptar el método simplificado para medir la distribución de energía de emisión de una muestra de diodo emisor de luz seleccionada entre cada grupo de diodos emisores de luz que tienen igual calidad y sumando las respectivas distribuciones de energía de emisión ponderadas que corresponden al número de diodos emisores de luz que pertenecen a cada grupo, para obtener la distribución de energía de emisión global.

El intervalo de longitud de onda de la distribución de energía de emisión incluye los intervalos de luz ultravioleta, luz visible y luz infra-roja. De acuerdo con la presente realización, se puede determinar si la distribución de energía de emisión satisface las condiciones anteriores, basándose en el espectro de energía dentro del intervalo de 300 a 830 nm que se puede detectar con al menos un dispositivo convencional de medición espectral de emisión. Esto es porque el diodo emisor de luz fabricado de forma general para la generación de luz visible normalmente genera una emisión de energía de un 99 % o más dentro del intervalo de 300 nm a 830 nm.

Las propiedades de iluminación del diodo emisor de luz se ven afectadas por el valor de la corriente de accionamiento y la temperatura. Por consiguiente, la medición de la distribución de energía de emisión se lleva a cabo en las mismas condiciones de corriente de accionamiento y temperatura que las que se adoptan durante la irradiación de luz para la reacción fotoquímica. En otras palabras, la medición de la distribución de energía de emisión se lleva a cabo en la condición de que la corriente de accionamiento aplicada al diodo emisor de luz, como sujeto de medición de la distribución de energía de emisión, sea sustancialmente igual al valor medio de la corriente de accionamiento aplicada a cada diodo emisor de luz durante la irradiación de luz para la reacción fotoquímica. La cantidad de energía eléctrica aplicada a la reacción fotoquímica es preferentemente de un 0,1 % a un 100 % del valor de corriente estipulada del diodo emisor de luz usado. La medición también se puede llevar a cabo en la condición de que la temperatura superficial sobre la cara trasera del diodo emisor de luz sea sustancialmente igual a la temperatura media del diodo emisor de luz durante la irradiación de luz por parte del diodo emisor de luz para la reacción fotoquímica. Cuando la cara trasera del diodo emisor de luz se equipa, por ejemplo, con una placa de radiador, una placa de circuito impreso con placa de radiador o un disipador térmico, la medición se lleva a cabo en la condición de temperatura en la cual la temperatura de dicho elemento es sustancialmente igual a la temperatura media durante la reacción fotoquímica. Cuando se monta el diodo emisor de luz, por ejemplo, sobre un sustrato, se lleva a cabo la medición en la condición de temperatura tal que la temperatura superficial del sustrato, por ejemplo, sea sustancialmente igual a la temperatura media durante la reacción fotoquímica.

Por ejemplo, el material de la placa de radiador, el panel de circuito impreso con la placa de radiador o el disipador térmico provisto sobre la cara trasera del diodo emisor de luz pueden ser de aluminio o cobre, que tienen una buena conductividad térmica. Durante la medición, por ejemplo, se puede proporcionar una placa de radiador, un panel de circuito impreso con una placa de radiador o un disipador térmico sobre el diodo emisor de luz para liberar calor del diodo emisor de luz o, en algunos casos, para enfriar el diodo emisor de luz, con el fin de regular que la temperatura sea sustancialmente igual a la temperatura durante la reacción fotoquímica. El diodo emisor genera calor durante la operación para aumentar la temperatura. El tiempo de medición debería estar dentro del intervalo de 10 a 300 ms, con el fin de evitar un aumento de temperatura por encima de 1 °C. La temperatura durante la irradiación de luz para la reacción fotoquímica debería ser el valor medio de la temperatura superficial de, por ejemplo, la placa de radiador, la placa de circuito impreso con la placa de radiador o el disipador térmico del diodo emisor de luz.

Se obtiene la distribución de energía de emisión por medio de medición del rendimiento en intervalos de longitud de onda de 5 nm cada uno. Cuando se requiere una medición más precisa, preferentemente se obtiene la distribución de energía de emisión por medio de medición del rendimiento en intervalos de longitud de onda de 0,5 a 1 nm cada uno. El valor central de la banda de longitud de onda del rendimiento medio se debería usar para la evaluación de las longitudes de onda, tal como la intensidad máxima y el intervalo de longitud de onda (anchura) que genera una energía que tiene una intensidad de 5 % o más de Emax. Cuando se lleva a cabo la medición antes de la reacción fotoquímica, se debería llevar a cabo en las condiciones de temperatura y corriente de accionamiento esperadas para la reacción fotoquímica. De acuerdo con la presente realización, es preferible ajustar la temperatura dentro del intervalo de -20 °C a 50 °C con tal de que el intervalo de temperatura no interfiera con la reacción en el líquido. El propio diodo emisor de luz no está expuesto al líquido. El intervalo de temperatura debería ser el intervalo que no solidifique el líquido sobre la superficie irradiada con la luz procedente del diodo emisor de luz. El intervalo de temperatura más preferido es de -10 °C a 40 °C. Este intervalo de temperatura no provoca la evaporación de

ciclohexano, un ejemplo de cicloalcano usado para la producción de oxima de cicloalcanona. La temperatura baja, no obstante, provoca un eficacia de emisión de luz más elevada, debido a las características del diodo emisor de luz.

En el diodo emisor de luz de acuerdo con la presente realización, la eficacia de conversión de energía η , es decir, el valor integrado de energía de emisión (energía eficaz) en el intervalo de longitud de onda de 400 a 760 nm con respecto a la energía eléctrica de entrada para cada diodo emisor de luz, es preferentemente igual o mayor de un 10 % o más preferentemente igual o mayor de un 20 %. No existe limitación específica sobre el límite superior de eficacia de conversión de energía η . Basándose en el límite superior teórico de la eficacia de cuanto externo (la proporción del número de fotones tomados en el exterior con respecto al número de electrones de entrada), el límite superior de la eficacia de conversión de energía es un 75 %, por ejemplo, a la longitud de onda de aproximadamente 400 nm en el intervalo de longitud de onda anterior de 400 a 760 nm. La eficacia de conversión de energía de un 75 % tiene los efectos ventajosos suficientes, y la eficacia de conversión de energía de incluso un 60 % o menos todavía tiene los efectos ventajosos suficientes por medio de reducción de la cantidad de generación de calor, en comparación con la lámpara de descarga eléctrica. El LED (Luxeon LXML-PL01-0030, fabricado por Philips Lumileds Lighting Company) usado en PTL3 tiene la eficacia de conversión de energía tan baja como un 7 % y no tiene el resultado de reacción eficiente relativo a la energía eléctrica de entrada.

De acuerdo con la presente realización, se usa una esfera integradora (PMA-12 fabricada por Hamamatsu Photonics K.K.) como dispositivo para la medición de la energía de emisión en la distribución de longitud de onda. La esfera integradora permite la medición del valor absoluto de energía de emisión a cada longitud de onda.

La esfera integradora incluye un micro-espectrómetro, un elemento de foto detección de multi-canal de alta sensibilidad, un regulador de corriente-voltaje y un controlador. El procedimiento, en primer lugar, detecta la foto energía en cada intervalo de longitud de onda con el elemento de foto detección, al tiempo que fija la corriente eléctrica aplicada al diodo emisor de luz en un cierto valor. Posteriormente, el procedimiento varía el intervalo de longitud de onda para la detección, con el fin de medir la distribución de energía en cada intervalo de longitud de onda. Tras completar el cambio de longitud de onda y la detección con respecto al valor de corriente determinado, el controlador varía la configuración hasta un valor siguiente de corriente y repite el cambio de longitud de onda y la detección como se ha descrito anteriormente. La esfera integradora puede medir automáticamente la distribución de corriente eléctrica-longitud de onda por medio de este procedimiento. La anchura del valor de corriente variable (lapso de corriente), el intervalo de longitud de onda y la anchura de variación de la longitud de onda (lapso de longitud e onda) pueden variar de forma libre. La medición de este examen adopta el lapso de corriente de 100 mA y el lapso de longitud de onda de 1 nm. Estos lapsos no son, no obstante, restrictivos sino que se pueden cambiar de acuerdo con la finalidad del examen.

De acuerdo con esta realización, la esfera integradora usada tiene el diámetro de más de 3 pulgadas (7,6 cm). En caso de dificultad de medición, no obstante, se usa la esfera integradora que tiene el diámetro interno de más de 10 pulgadas (25,4 cm). La anchura de la medición en cada longitud de onda es preferentemente igual o menor que 5 nm y está más preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 1 nm.

La "tasa de selección" usada de acuerdo con la presente realización muestra la proporción de la cantidad producida de una oxima de cicloalcanona como producto objetivo con respecto a la cantidad de conversión de una cicloalcanona que contiene impurezas. La "tasa de selección" se calcula como el valor de la cantidad molar de la oxima de cicloalcanona producida como numerador con respecto a la cantidad molar total de la oxima de cicloalcanona producida y la impureza producida como denominador. La tasa de selección más próxima a un 100 % demuestra que se usa el cicloalcano de manera eficaz y el producto objetivo se obtiene de forma eficaz. Se usan los valores analíticos por medio de cromatografía de gases para dicha medición.

Lo siguiente describe un ejemplo de la reacción fotoquímica que usa diodos emisores de luz con referencia a la Fig. 2. La Fig. 2 es un diagrama conceptual de corte transversal que ilustra un ejemplo de un reactor fotoquímico que usa diodos emisores de luz.

Los diodos 1 de emisión de luz usados como fuente de luz de esta realización pueden ser de tipo granada general, tipo de montaje superficial o tipo chip. Los diodos 1 de emisión de luz que permiten la liberación de calor en un área amplia de la cara trasera son, no obstante, preferidos, con el fin de reducir el aumento de temperatura de un líquido foto-reactivo en un reactor fotoquímico 2 ubicado en la dirección de irradiación de luz de los diodos 1 de emisión de luz.

Se puede adoptar cualquier método para la irradiación de luz procedente de una fuente de luz con tal de que se irradie eficazmente con luz un líquido foto-reactivo de un cicloalcano y un agente foto nitrosante o un líquido foto-reactivo que contiene sus productos de reacción. El método de agitación de luz puede ser, por ejemplo, un tipo de irradiación externa del líquido foto-reactivo con luz procedente del exterior de un reactor fotoquímico 2 como se muestra en la Figura 2 o un tipo de irradiación interna o directa o indirectamente sumergiendo una fuente de luz en el líquido foto-reactivo e irradiando el líquido foto-reactivo con luz procedente del interior del reactor fotoquímico 2. Las lámparas convencionales, tales como las lámparas de descarga eléctricas y las lámparas fluorescentes son las fuentes de luz principalmente con forma esférica o con forma de tipo barra. Con el fin de garantizar el uso eficaz de

la luz procedente de dicha fuente de luz, la irradiación interna es predominante como método convencional de irradiación de luz. La irradiación interna tiene la ventaja adicional de que modifica libremente la distancia de irradiación del líquido de reacción con el mismo emisor de luz.

5 El reactor que tiene un número grande de pequeñas fuentes puntuales de luz tales como diodos emisores de luz puede, no obstante, adoptar cualquier forma. Se puede escoger la forma más ventajosa para la velocidad de reacción y la facilidad de construcción como forma del reactor. Los diodos emisores de luz 1 se unen a los recipientes térmicos 3, por ejemplo, por medio de un adhesivo conductor térmico y liberan calor fuera de los diodos 1 de emisión de luz. Se suministra un cicloalcano a través de la tubería 4 de suministro de alcano al reactor fotoquímico 2 y se descarga con un producto de peso específico más elevado a través de una tubería 10 de producto de reacción. El agente foto nitrosante usado en la presente realización es un agente gaseoso. El agente foto nitrosante se suministra a través de una tubería 5 de suministro de agente foto nitrosante al reactor fotoquímico 2 y se descarga a través de una tubería 9 de gas no reactivo tras la absorción del agente foto nitrosante en el líquido de reacción. El agente foto nitrosante usado es el agente gaseoso de acuerdo con la presente realización, pero puede ser un agente líquido, tal como tricloronitrosometano. Se controla la temperatura del tanque de reacción haciendo fluir agua de refrigeración a través de una tubería 7 de suministro de agua de refrigeración hasta un refrigerador 6 y descargando el agua de refrigeración tras el enfriamiento a través de una tubería 8 de descarga de agua de refrigeración. Con el fin de mantener la temperatura del tanque de reacción en 10 °C o más, es preferible usar agua de 10 °C o menos como refrigerante. El uso de agua de refrigeración que tiene la diferencia de temperatura de al menos un valor predeterminado desde la temperatura objetivo del tanque de reacción permite controlar de manera eficaz la temperatura del tanque de reacción por medio de la regulación del caudal del agua de refrigeración.

La "distancia de irradiación" en el líquido representa la distancia de la luz que pasa a través de la superficie de pared del material transparente del reactor para irradiar internamente y que alcanza el obstáculo o la superficie de la pared. En el ejemplo ilustrado de la Figura 2, la distancia de irradiación es la distancia a partir de la superficie de pared del tanque de reacción de vidrio hasta la superficie de pared de la parte refrigerante de líquido ubicada en el centro del tanque de reacción cuando se emite luz hacia el centro de la parte refrigerante de líquido en la forma cilíndrica vertical. Por ejemplo, el tanque de reacción usado en el experimento de la Tabla 1 descrito en el documento JP 2010-6775A se genera con la misma forma que el de la Figura 2, en el que el diámetro del tanque de reacción es 14 cm y el diámetro de la parte interna de refrigeración de líquido es de 5 cm. Por consiguiente, la distancia de irradiación es de 4,5 cm (45 mm). El tipo de irradiación interna que tiene el emisor de luz ubicado en el centro del reactor de la Figura 2 para irradiar luz externamente tiene la distancia de irradiación sustancialmente similar. Generalmente, se piensa que una distancia de irradiación más larga resulta deseable para la absorción de luz, y generalmente se piensa que la distancia de irradiación es preferentemente igual o mayor que la distancia que se requiere para la absorción de toda la luz irradiada. En el estado actual, no obstante, la absorción de luz transcurre de acuerdo con la Ecuación (1) que se proporciona a continuación por medio de la ley de Lambert-Beer de absorción de luz. La distancia de irradiación excesiva por consiguiente no resulta eficaz. Una tasa elevada de absorción de luz resulta deseable, y la tasa de absorción de luz igual o mayor de un 50 % resulta preferida desde el punto de vista práctico. En la Ecuación (1) proporcionada anteriormente, la concentración c del agente nitrosante se puede expresar por medio del porcentaje en peso o el porcentaje en moles, ajustando el valor apropiado a un coeficiente α :

$$\text{Tasa de Absorción de Luz} = 1 - \exp(-\alpha \cdot C \cdot L) \quad (1)$$

45 en la que α representa el coeficiente, L representa la distancia de irradiación y c representa la concentración del agente nitrosante.

Generalmente, se piensa que la concentración elevada del agente foto nitrosante resulta deseable para la mayor absorción de luz irradiada. La concentración elevada del agente foto nitrosante, no obstante, provoca la elevada posibilidad de reacción secundaria, lo que puede aumentar la cantidad de impureza y disminuir la tasa de selección descrita a continuación. La concentración excesivamente baja del agente foto nitrosante, por otra parte, provoca un consumo de luz insuficiente debido a la pobre absorción de luz, lo que puede disminuir la cantidad producida de una oxima de cicloalcanona por unidad de energía. Basándose en estos fenómenos, es preferible aumentar la concentración del agente foto nitrosante hasta tal punto que no aumente la producción de la impureza y, de este modo, mejore la tasa de absorción de luz.

En el intervalo de longitud de onda especificado de acuerdo con la presente realización, se prefieren los siguientes valores como distancia de irradiación y la concentración de agente foto nitrosante en el líquido. Preferentemente, la distancia de irradiación es igual o mayor de 200 mm y más preferentemente está dentro del intervalo de 200 mm a 600 mm. La concentración del agente foto nitrosante en el líquido está preferentemente dentro del intervalo de 0,1 por ciento en moles a 0,5 por ciento en moles y está más preferentemente dentro del intervalo de 0,2 por ciento en moles a 0,4 por ciento en moles. El ajuste de la distancia de irradiación y la concentración de agente foto nitrosante en el líquido hasta dichos intervalos permite la absorción de la luz irradiada por medio de un iniciador de reacción de radiales y cabe esperar un tasa de selección relativamente elevada. El cálculo por medio de la ley de Lambert Beer proporciona la tasa de absorción de luz de al menos un 50 % en las condiciones de la distancia de irradiación y la concentración de agente foto nitrosante de los intervalos anteriores y proporciona la tasa de absorción de luz de al

menos un 80 % en las condiciones preferidas.

Para la finalidad de optimizar más la distancia de irradiación, por ejemplo, se puede proporcionar un dispositivo que incluya un reactor 11 fotoquímico de volumen variable (reactor de volumen variable) para modificar la longitud del reactor fotoquímico 11 en la dirección de irradiación de luz y determinar la distancia deseable de irradiación. Dicho dispositivo de reacción se puede usar para la producción industrial, aunque las características de la realización no están todas restringidas por la forma del presente dispositivo de reacción.

La Figura 3 es una vista lateral conceptual que ilustra un ejemplo de un dispositivo de reacción usado para un experimento de foto-reacción modificando la distancia de irradiación descrita a continuación. Se coloca una pluralidad de sustratos 13 de electrodo de exposición-diodo emisor de luz que tienen diodos 14 de emisión de luz montados sobre los mismos y electrodos para la conexión de circuito expuesta en el exterior del emisor de luz, sobre el mismo lado relativo con respecto al reactor fotoquímico 11. Este procedimiento permite introducir la luz irradiada en el interior del reactor fotoquímico 11. Los diodos 14 de emisión de luz (elementos de emisión de luz) son fuentes de luz ultra-pequeñas. Los emisores de luz o módulos con series de una pluralidad de diodos emisores de luz se pueden combinar de cualquier forma que permita la construcción del circuito. Esto permite la irradiación de luz con varias formas que no se puede lograr de forma sencilla por medio de la lámpara de descarga eléctrica y permite la irradiación con luz de objetos con varias formas, tal como una superficie plana y curvada. Los diodos emisores de luz tienen características direccionales elevadas, de manera que la serie de la pluralidad de diodos emisores de luz sobre el emisor de luz (módulo) permite la emisión de luz uniforme sobre el emisor de luz (módulo).

El material para la cara lateral del reactor 11 fotoquímico transparente puede ser cualquier material que tenga una buena propiedad de transmisión de la luz emitida a partir de los diodos emisores de luz usados, por ejemplo, vidrio, cristal o resina transparente tal como resina acrílica. La parte que no está sujeta a transmisión de luz se cubre preferentemente con, por ejemplo, un papel metalizado de aluminio para evitar la disipación de la luz irradiada. Cuando el líquido ubicado en el interior del reactor es corrosivo, preferentemente el reactor se hace de vidrio. En la aplicación que produce la parte que no está sujeta a transmisión de luz desde un material diferente, también se puede usar titanio o tantalito como material.

No existe limitación específica sobre la temperatura para la emisión de los diodos 14 de emisión de luz (elementos de emisión de luz). La emisión de los diodos 14 de emisión de luz (elementos de emisión de luz) se ve afectada por la temperatura ambiente tal como la temperatura del aire exterior y las temperaturas de las juntas de los diodos emisores de luz, el sustrato y la placa de radiador. En general, una temperatura elevada provoca una energía de emisión baja por unidad de potencia eléctrica. Por consiguiente, es preferible reducir un aumento de temperatura de los diodos emisores de luz. Con tal de que se permita la fotonitrosación, es preferible una temperatura baja de los diodos emisores de luz. Un método disponible para reducir el aumento de temperatura durante la emisión de los diodos 14 de emisión de luz puede ser el método de enfriamiento por aire cuando la temperatura ambiente es sustancialmente constante y el método de enfriamiento por aire puede evitar de manera suficiente la generación de calor de los diodos emisores de luz y reducir el aumento de temperatura durante la emisión de los diodos emisores de luz. Por ejemplo, se puede proporcionar un recipiente térmico formado por un metal tal como aluminio o cobre sobre la cara trasera de los sustratos 13 de electrodo de exposición- diodo emisor de luz o una base de circuito 12 para la irradiación de los diodos emisores de luz. Con el fin de mejorar el área de contacto con el área exterior, el recipiente térmico puede tener, por ejemplo, aletas para liberar calor. Se puede adoptar el método de refrigeración que usa un refrigerante para la misma finalidad. Desde el punto de vista práctico, la temperatura objetivo del control de temperatura es preferentemente igual o mayor que 0 °C. Se puede usar cualquier sustancia de refrigeración, por ejemplo, agua, un líquido refrigerante orgánico, un líquido refrigerante inorgánico, aire o nitrógeno como refrigerante. Cuando se usa ciclohexano como material, es preferible usar agua enfriada de 4 a 10 °C de acuerdo con la relación con respecto al punto de fusión del ciclohexano.

No existe limitación específica sobre el número de carbonos incluidos en el cicloalcano usado de acuerdo con la realización de la invención. Ejemplos preferidos del cicloalcano incluyen ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclónonano, ciclodecano, cicloundecano y ciclododecano. Se prefiere especialmente ciclohexano como material de caprolactama y ciclododecano como material de lauril lactama.

Se puede suministrar el cicloalcano, por ejemplo, a través de una tubería 15 de circulación de material de entrada de reactor hasta el reactor fotoquímico 11 (Figura 3). El cicloalcano que contiene un agente foto nitrosante gaseoso por inyectado por adelantado y ajustado hasta una concentración predeterminada se usa como líquido de suministro. Esto permite complementar el agente foto nitrosante consumido en el reactor. Alternativamente, la reacción se puede llevar a cabo, con inyección continua del agente foto nitrosante en el interior del líquido de suministro. En este último caso, el procedimiento preferido puede controlar la cantidad de inyección de agente foto nitrosante con el control de la concentración dl agente foto nitrosante en el líquido de reacción.

Se puede usar cloruro de nitrosilo o tricloronitrosometano como agente foto nitrosante. Otro ejemplo disponible puede ser el gas que reacciona y produce el agente foto nitrosante. Por ejemplo, cualquiera de un gas mixto de cloruro de nitrosilo y ácido clorhídrico, un gas mixto de monóxido de carbono y cloro, un gas mixto de monóxido de nitrógeno, cloro y ácido clorhídrico y un gas mixto de trióxido de dinitrógeno y cloro reacciona en el sistema de foto-

reacción y actúa como cloruro de nitrosilo. Por consiguiente, la forma de suministro del agente nitrosante no se encuentra limitada. El tricloronitrosometano obtenido por medio de la foto-reacción de cloruro de nitrosilo y cloroformo también se puede usar como agente nitrosante. La concentración del agente nitrosante se puede medir para el líquido de muestra por medio de cambio de color de yodo y valoración con tiosulfato de sodio como se describe a continuación o se puede determinar por medio del método simplificado que usa la tasa de transmisión del luz. La concentración del agente foto nitrosante se puede ajustar por medio de la regulación de la cantidad de cloruro de nitrosilo en el líquido de reacción.

La reacción fotoquímica del cicloalcano y el agente foto nitrosante por medio de irradiación de luz a partir de diodos emisores de luz genera una oxima de cicloalcanona que corresponde al número de carbonos incluidos en el cicloalcano.

La reacción fotoquímica en presencia de ácido clorhídrico proporciona una oxima de cicloalcanona en forma de un hidrocloreto de oxima de cicloalcanona. Se puede mantener la oxima de cicloalcanona en forma de hidrocloreto. Por ejemplo, la fotonitrosación de ciclohexano por medio de cloruro de nitrosilo proporciona oxima de ciclohexanona. La oxima de ciclohexanona resultante obtenida por medio de los sedimentos de reacción en el tanque del reactor fotoquímico 11 se acumula en forma de producto oleoso. Se extrae el producto oleoso por medio de la tubería 16 de circulación de líquido (Figura 3). Se descarga el líquido que no ha reaccionado con el producto oleoso por medio de una tubería 16 de circulación de ciclohexano + oxima de ciclohexanona que no ha reaccionado y se separa del producto oleoso fuera del sistema por medio de la diferencia de peso específico. En muchos casos, se re-suministra la sustancia que no ha reaccionado en forma de material al tanque de foto-reacción.

La Figura 4 ilustra un ejemplo de dispositivos periféricos del aparato de la Figura 3 usado para el experimento de foto-reacción. El ciclohexano que no ha reaccionado como sustancia que no ha reaccionado y la oxima de ciclohexanona como producto oleoso se introducen desde el reactor fotoquímico 11 a través de la tubería 16 de circulación de líquido de reacción en un separador 24 y se descargan por medio del uso de una bomba 18 de tubería de circulación de líquido de reacción. Se separa ciclohexano del producto oleoso en el separador 24 por medio de la diferencia de peso específico y se suministra de nuevo a través de la tubería 15 de circulación de material de entrada al reactor hasta el reactor fotoquímico 11 por medio del uso de una bomba 17 de tubería de circulación de material de entrada al reactor. En el separador 24, se inyecta cloruro de nitrosilo a través de la tubería 21 de inyección de cloruro y se absorbe en el ciclohexano. Se descarga el gas que no ha reaccionado a través de la tubería 22 de descarga de gas que no ha reaccionado-cloruro de nitrosilo. Se extrae el producto de oxima de ciclohexano a través de una tubería 23 de extracción de producto oleoso. Se puede suministrar una cantidad de ciclohexano correspondiente a su disminución por medio de extracción del producto, a través de una tubería 25 de suministro de material.

De acuerdo con otra realización, la reacción fotoquímica se puede llevar a cabo en un aparato que incluye un reactor cilíndrico y un conjunto emisor de luz (es decir, un módulo emisor de luz) con un número grande de diodos emisores de luz unidos por fuera de un cilindro individual ubicado en el reactor. En este caso, la distancia de irradiación se puede ajustar por medio de regulación del diámetro del cilindro externo del reactor. En otro ejemplo, se puede ajustar la distancia de irradiación colocando un deflector o una placa de refrigeración en la dirección de irradiación para aproximadamente interferir con la irradiación de luz. En la aplicación que usa una pluralidad de módulos emisores de luz para la reacción, se puede ajustar la distancia de irradiación regulando la distancia entre los módulos emisores de luz, además de hasta el cilindro externo, el deflector o la placa de refrigeración, hasta un valor óptimo. Aunque existen técnicamente espacios libres entre los módulos emisores de luz adyacentes, el efecto de la fuga de luz a través de estos espacios libres se encuentra limitado. No existe limitación específica sobre la configuración de una pluralidad de módulos emisores de luz en el plano horizontal. La configuración triangular de colocación de los respectivos módulos emisores de luz en los vértices de un triángulo equilátero iguala las distancias entre los respectivos emisores de luz y permite la colocación de un mayor número de emisores de luz en el área limitada.

Ejemplos

A continuación, se describe la realización de la invención de manera más específica con referencia a los ejemplos.

Lo siguiente especifica las condiciones del procedimiento fundamental para producir una oxima de cicloalcanona de acuerdo con los ejemplos y los ejemplos comparativos. La oxima de cicloalcanona se produce modificando parte de estas condiciones hasta las condiciones especificadas en los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos.

Se usó un aparato de reacción fotoquímica similar al que se muestra en la Figuras 3 y 4 para el experimento de fotorreacción. Se usaron cuatro cilindros de vidrio de "Pyrax" (nombre comercial registrado) que comúnmente tenían un orificio interno de 10 cm y que tenían longitudes diferentes de 4,5 cm, 9 cm, 22,5 cm y 45 cm, como reactor 11 fotoquímico cilíndrico. Se sustituyeron sucesivamente los tanques de foto-reacción de acuerdo con las distancias de irradiación explicadas en la condición experimental, y se midieron los datos a las respectivas distancias de irradiación. Los sustratos 13 de electrodo de exposición-diodo emisor de luz, la base de circuito 12 para la irradiación de los diodos emisores de luz y los diodos 14 de emisión de luz (elementos de emisión de luz) que funcionan como

fuelle de luz, se proporcionan como producto integral disponible a nivel comercial. Como diodos 14 de emisi3n de luz fueron los diodos emisores de luz que tena un pico de energa en la longitud de onda de 615 nm (diodos emisores de luz Red Orange LXML-PH01-0050 con una eficacia de conversi3n de energa de un 20 %, fabricados por Philips Lumileds Lighting Company o diodos emisores de luz Red Orange XPERDO-1-0000-00701 con una eficacia de conversi3n de energa de un 35 % fabricados por Cree, Inc.) o diodos emisores de luz que tienen un pico de energa a la longitud de onda 443 nm (diodos emisores de luz Cool White LXML-PW01-0040 con una eficacia de conversi3n de energa de un 20 % fabricados por Philips Lumileds Lighting Company) montados sobre un sustrato circular de aluminio (TR-RE90φ75 fabricado por EFFECT Corporation) como la base de circuito 12 para la irradiaci3n de diodos emisores de luz. Todos los sustratos 13 de electrodo de exposici3n-diodo emisor de luz y los diodos 14 de emisi3n de luz fueron los productos del mismo lote. Se estructur3 un m3dulo emisor de luz disponiendo noventa sustratos 13 de electrodo de exposici3n-diodo de emisi3n respectivamente que tena diodos 14 de emisi3n de luz de forma rectangular sobre una placa circular de 7,5 cmφ. Se uni3n un recipiente t3rmico de aluminio para refrigeraci3n al m3dulo emisor de luz sobre el lado opuesto al lado con los sustratos 13 de electrodo de exposici3n-diodo de emisi3n. Los planos de irradiaci3n de luz de los respectivos diodos 14 de emisi3n de luz estaban dispuestos de forma que fueran opuestos a la cara lateral externa en un de los extremos circulares de la forma columna del reactor fotoqu3mico 11 (distancia de irradiaci3n-variable). El recipiente t3rmico se enfra directamente con el flujo externo de agua. Se ajust3 la temperatura del agua de refrigeraci3n en 10 °C.

El m3todo adoptado para la irradiaci3n de luz con los diodos emisores de luz irradiaron el lquido de foto-reacci3n con luz procedente del exterior del reactor fotoqu3mico 11 a trav3s de la pared de vidrio externa de la cara terminal cil3ndrica (extremo circular) del reactor fotoqu3mico 11. Se conectaron treinta diodos emisores de luz en serie en una lnea, y se dispusieron tres lneas paralelas y se accionar para emitir luz por medio de un conjunto de unidades de fuente de energa DC. La corriente de accionamiento media para cada diodo emisor de luz fue de 0,35 A/pieza, y la potencia de entrada total con respecto a todos los diodos emisores de luz fue de aproximadamente 85 W.

Se proporcion3 un total de seis litros de ciclohexano (calidad qu3mica especial, fabricado por Katayama Chemical Industries Co. Ltd) en el reactor fotoqu3mico 11 y el separador 24 por medio de la tubera 25 de suministro de material, y se mantuvo la temperatura de reacci3n a 20 °C. Se suministraron gas de 3cido clorh3drico (fabricado por Tsurumi Soda Co., Ltd.) y gas de cloruro de nitrosilo (obtenido por medio de la reacci3n de 3cido nitrosilsulf3rico y 3cido clorh3drico y posterior destilaci3n y purificaci3n) al separador 24 respectivamente a un caudal de 200 ml/min y un caudal de 50 a 300 ml/min, para la inyecci3n continua por medio de la tubera 21 de inyecci3n de cloruro de nitrosilo al interior de la parte inferior del separador 24. Posteriormente, se hicieron circular 3cido clorh3drico y cloruro de nitrosilo con una tasa de 10 ml/min entre el reactor fotoqu3mico 11 y el separador 24. Por consiguiente, el ciclohexano qued3 expuesto al gas de cloruro de nitrosilo en el separador 24 y se aliment3 al reactor fotoqu3mico 11 por medio de la tubera 15 de circulaci3n de material de entrada al reactor. Se somet3 a extracci3n el lquido de reacci3n a partir del separador 24 en intervalos de 30 minutos despu3s del comienzo de la inyecci3n y se dispers3 en una disoluci3n de metanol de yoduro de potasio para producir yodo. Posteriormente, se midi3 la concentraci3n de cloruro de nitrosilo con una disoluci3n acuosa de tiosulfato de sodio por medio de valoraci3n de oxidaci3n-reducci3n.

Cuando comienza la reacci3n, se acumula el producto de reacci3n en forma de producto oleoso sobre la parte inferior del reactor fotoqu3mico 11. El producto oleoso de la parte inferior, que se protege de la irradiaci3n directa de luz, se somete a extracci3n con la sustancia que no ha reaccionado por medio de la tubera 16 de circulaci3n de lquido de reacci3n por medio de la bomba 18 de la tubera de circulaci3n de lquido de reacci3n que se muestra en la Figura 4 y se separa en el separador 24 por medio de diferencia de peso espec3fico. El producto oleoso separado se somete a extracci3n por medio de la tubera 23 de extracci3n del producto oleoso a intervalos regulares. Despu3s del ensayo, se mide la masa total del producto oleoso sometido a extracci3n.

Se mide la temperatura del lquido extra3do por medio de la bomba a partir del reactor fotoqu3mico 11 por medio de la tubera 16 de circulaci3n de lquido, como la temperatura del lquido fotoqu3mico. Cuando se usa la l3mpara de descarga el3ctrica como fuente de luz, se requiere enfriar el plano de irradiaci3n de luz debido al calor generado por la l3mpara de descarga el3ctrica. Los diodos 1 de emisi3n de luz, no obstante, tiene una generaci3n de calor extremadamente baja en el plano de irradiaci3n de luz y, por consiguiente, no requieren refrigeraci3n en los planos de irradiaci3n de luz.

A continuaci3n, se disponen los diodos 14 de emisi3n de luz para comenzar la reacci3n. Unicamente se acumula el producto oleoso presente en el lquido de reacci3n alimentado al separador, en el separador 24, por medio de la diferencia de peso espec3fico, al tiempo que se expone el ciclohexano que no ha reaccionado a cloruro de nitrosilo y se alimenta de nuevo al reactor fotoqu3mico 11.

Se descarga gas de escapa a partir de la tubera 22 de descarga que gas que no ha reaccionado-cloruro de nitrosilo y se absorbe en agua en una torre de lavado. El lquido absorbido se neutraliza con ceniza de sosa.

Para la finalidad de la medici3n estable, se lleva a cabo la evaluaci3n del producto oleoso extra3do en el momento 120 minutos a 180 minutos despu3s del comienzo de la iluminaci3n de los diodos emisores de luz.

Una vez extraído el producto oleoso se disuelve en una disolución de etanol y se neutraliza con polvo de bicarbonato de sodio, se miden las cantidades de oxima de ciclohexanona por medio de análisis GC (GC-14B fabricado por Shimadzu Corporation). Se determina la concentración (porcentaje en masa) de oxima de ciclohexanona a partir de la curva de calibración de análisis GC. Se calcula la cantidad (g) de oxima de ciclohexanona obtenida por medio de la reacción a partir de la masa (g) del producto oleoso y se convierte en valor molar de acuerdo con los requisitos. Las condiciones GC usadas son: Thermon-3000 7 % usado como líquido de fase estacionaria; mallas metálicas de 80 a 100 Chromosorb W-AW (DMCS) usado como portador de la fase estacionaria; la columna de vidrio de 2,1 m de longitud y 3,2 mm de orificio interno; gas de nitrógeno a una tasa de 25 ml/min usado como gas portador; temperatura del termostato para la columna a 180 °C y temperatura de la entrada a 240 °C; FID usado como detector; y éter difenílico usado como material de patrón interno.

Se calcula el rendimiento (g/kWh) de oxima de ciclohexanona como la cantidad (g) de oxima de ciclohexanona producida con respecto a la energía de entrada (kWh) por hora.

Ejemplo 1

Se usó el reactor que tenía la distancia de irradiación (es decir, la longitud de cilindro) de 22,5 cm para la reacción, usando diodos emisores de luz Red Orange LXML-PH01-0050 (eficacia de conversión de energía de un 20 %) fabricados por Philips Lumileds Lighting Company como diodos emisores de luz para la irradiación. Se ajustó la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectada al separador. La concentración medida de cloruro de nitrosilo presente en el líquido de reacción trascurridos de 120 minutos a 180 minutos fue de un 0,3 % en moles. Las otras condiciones siguieron el procedimiento fundamental descrito anteriormente. La Tabla 1 muestra los resultados de la medición.

Ejemplo 2

Se usó el reactor que tenía la distancia de irradiación de 45 cm para la reacción. Se ajustó la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectada al separador. La concentración medida de cloruro de nitrosilo presente en el líquido de reacción trascurridos de 120 minutos a 180 minutos fue de un 0,3 % en moles. Las otras condiciones fueron idénticas a las del Ejemplo 1. La Tabla 1 muestra los resultados de la medición.

Ejemplo 3

Se usó el reactor que tenía la distancia de irradiación de 22,5 cm para la reacción, modificando los diodos de emisión para irradiar luz por diodos emisores de luz Red Orange XPERDO-1-0000-00701 (eficacia de conversión de energía de un 35 %) fabricados por Cree, Inc. Se ajustó la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectada al separador. La concentración medida de cloruro de nitrosilo presente en el líquido de reacción trascurridos de 120 minutos a 180 minutos fue de un 0,4 % en moles. Las otras condiciones siguieron el procedimiento fundamental descrito anteriormente y la descripción de la Tabla 1. La Tabla 1 muestra los resultados de la medición.

Ejemplo 4

Se usó el reactor que tenía la distancia de irradiación de 45 cm para la reacción. Se ajustó la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectada al separador. La concentración medida de cloruro de nitrosilo presente en el líquido de reacción trascurridos de 120 minutos a 180 minutos fue de un 0,4 % en moles. Las otras condiciones fueron idénticas a las del Ejemplo 3. La Tabla 1 muestra los resultados de la medición.

Ejemplos Comparativos 1 y 2

Se usó el reactor que tenía la distancia de irradiación de 9 cm para la reacción, usando diodos emisores de luz Red Orange LXML-PH01-0050 (eficacia de conversión de energía de un 20 %) fabricados por Philips Lumileds Lighting Company como diodos emisores de luz para la irradiación. Se ajustó la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectada al separador. La concentración medida de cloruro de nitrosilo presente en el líquido de reacción trascurridos de 120 minutos a 180 minutos fue de un 0,4 % en moles. Las concentraciones medidas de cloruro de nitrosilo presente en los respectivos líquidos trascurridos 120 minutos y 180 minutos fueron respectivamente de un 0,3 % y un 0,6 % en moles, como se muestra en la Tabla 1. Las otras condiciones siguieron el procedimiento fundamental descrito anteriormente y la descripción de la Tabla 1. La Tabla 1 muestra los resultados de la medición.

Ejemplos Comparativos 3 y 4

Se usó el reactor que tenía la distancia de irradiación L de 22,5 cm para la reacción. Las condiciones de reacción fueron idénticas a las del Ejemplo Comparativo 1 descrito anteriormente, exceptuando que la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectada en el separador se ajustó de tal forma que las concentraciones de cloruro de nitrosilo presente en los líquidos respectivos trascurridos de 120 minutos a 180 minutos se controlaron respectivamente hasta valores de 0,6 % en moles y 0,9 % en moles. La Tabla 1 muestra los resultados de la medición.

Ejemplos Comparativos 5 y 6

5 Se usó el reactor que tenía la distancia de irradiación de 45 cm para la reacción. Las condiciones de reacción siguieron el procedimiento fundamental descrito anteriormente y la descripción de la Tabla 1, exceptuando que la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectada en el separador se ajustó de tal forma que las concentraciones de cloruro de nitrosilo presente en los líquidos respectivos transcurridos de 120 minutos a 180 minutos se controlaron respectivamente hasta valores de 0,6 % en moles y 0,9 % en moles. La Tabla 1 muestra los resultados de la medición.

10 Ejemplo Comparativo 7

15 Se usó el reactor que tenía la distancia de irradiación L de 4,5 cm para la reacción, modificando los diodos emisores de luz para irradiar luz por diodos emisores de luz Cool White LXML-PWC1-0050 (eficacia de conversión de energía de un 20 %), fabricados por Philips Lumileds Lighting Company. Las condiciones de reacción siguieron el procedimiento fundamental descrito anteriormente y la descripción de la Tabla 1, exceptuando que la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectada en el separador se ajustó de tal forma que la concentración de cloruro de nitrosilo presente en el líquido transcurridos de 120 minutos a 180 minutos se controló hasta un valor de 0,4 % en moles. La Tabla 1 muestra los resultados de la medición.

20 Ejemplo Comparativo 8

25 Se usó el reactor que tenía la distancia de irradiación L de 4,5 cm para la reacción, modificando los diodos emisores de luz para irradiar luz por diodos emisores de luz Red LXML-PD01-0040 (eficacia de conversión de energía de un 20 %), fabricados por Philips Lumileds Lighting Company. Las condiciones de reacción siguieron el procedimiento fundamental descrito anteriormente y la descripción de la Tabla 1, exceptuando que la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectada en el separador se ajustó de tal forma que la concentración de cloruro de nitrosilo presente en el líquido transcurridos de 120 minutos a 180 minutos se controló hasta un valor de 0,4 % en moles. La Tabla 1 muestra los resultados de la medición.

30

Tabla 1

	Eficacia de Conversión de Energía		Longitud de Onda Dominante	Intervalo de longitud de onda que produce un 5 % de intensidad de Emax		Distancia de Irradiación	Condición de Reacción		Resultados de la Reacción	
	%	nm		nm	mm		% en moles	Rendimiento de Oxima de ciclohexanona	Tasa de Selección de Oxima de ciclohexanona	
Ej. 1	20	615	75	225	0,3	140	80,8			
Ej. 2	20	615	75	450	0,3	153	79,0			
Ej. 3	35	615	75	225	0,4	460	82,8			
Ej. 4	35	615	75	450	0,4	419	79,2			
Ej. Comp. 1	20	615	75	90	0,3	100	80,1			
Ej. Comp. 2	20	615	75	90	0,6	115	78,5			
Ej. Comp. 3	20	615	75	225	0,6	121	73,6			
Ej. Comp. 4	20	615	75	225	0,9	92	65,5			
Ej. Comp. 5	20	615	75	450	0,6	97	68,3			
Ej. Comp. 6	20	615	75	450	0,9	47	47,7			
Ej. Comp. 7	20	443	275	45	0,4	100	-			
Ej. Comp. 8	20	625	75	45	0,4	139	-			

5 En los Ejemplos 1 a 4 que cumplen las condiciones de que la concentración de cloruro de nitrosilo estaba dentro del intervalo de un 0,1 a un 0,5 % y la distancia de irradiación era igual o mayor de 200 mm, los rendimientos de oxima de ciclohexanona fueron mayores que los de los Ejemplos Comparativos. Las tasas de selección fueron también elevadas de un 79,0 a un 82,8 %. En los Ejemplo 3 y 4 que cumplen las condiciones de que la concentración de cloruro de nitrosilo estuvo dentro del intervalo de un 0,35 a un 0,5 % y de que la distancia de irradiación fue igual o mayor de 200 mm, los rendimientos de oxima de ciclohexanona fueron más elevados que los de los Ejemplos 1 y 2.

10 El Ejemplo Comparativo 1 tenía la concentración de cloruro de nitrosilo en el líquido igual a un 0,3 %, pero tenía la distancia de irradiación de 90 mm que fue menor que la de los Ejemplos 1 a 4. Como resultado de ello, el Ejemplo Comparativo 1 tenía la tasa de sección de oxima de ciclohexanona equivalente a la de los Ejemplos 1 a 4 pero tenía menor rendimiento de oxima de ciclohexanona.

15 El Ejemplo Comparativo 2 tenía la concentración de cloruro de nitrosilo en el líquido igual a un 0,6 % que fue mayor que la de los Ejemplos 1 a 4, y tenía la distancia de irradiación que fue menor que la de los Ejemplos 1 a 4. El Ejemplo Comparativo 2, por consiguiente, tenía el rendimiento menor de oxima y la tasa de selección de oxima de ciclohexanona más baja que a la de los Ejemplos 1 a 4.

20 Los Ejemplos Comparativos 3 y 4 tenían la distancia de irradiación de 225 mm pero tenían concentraciones de nitrosilo (un 0,6 % y un 0,9 %) en el líquido más elevadas que las de los Ejemplos 1 a 4. Como resultado de ello, los Ejemplos Comparativos 3 y 4 tuvieron rendimientos de oxima de ciclohexanona y tasas de selección de oxima de ciclohexanona más bajas que las de los Ejemplos 1 a 4.

25 Los Ejemplos Comparativos 5 y 6 tenían una distancia de irradiación más larga. El Ejemplo Comparativo 5 tenía un rendimiento de oxima de ciclohexanona y una tasa de selección de oxima de ciclohexanona más bajas que las del Ejemplo Comparativo 3 que tenía la misma concentración de cloruro de nitrosilo que el Ejemplo Comparativo 5. Similarmente, el Ejemplo Comparativo 6 tenía un rendimiento de oxima de ciclohexanona y una tasa de selección de oxima de ciclohexanona más bajos que los del Ejemplo Comparativo 4 teniendo la misma concentración de cloruro de nitrosilo que el Ejemplo Comparativo 6.

30 Los Ejemplos Comparativos 7 y 8 tenían la distancia de irradiación de 45 mm que fue menor que la de los Ejemplos 1 y 4. Los Ejemplos Comparativos 7 y 8 tenían rendimientos de oxima más bajos que los de los Ejemplos 1 y 4.

35 De acuerdo con los resultados descritos anteriormente, se obtuvieron resultados de reacción óptimos con respecto al rendimiento de oxima de ciclohexanona por un lado y con respecto a la tasa de selección de oxima de ciclohexanona por otro, en las condiciones en las que la concentración de cloruro de nitrosilo estuvo dentro del intervalo de un 0,1 a un 0,5 % y la distancia de irradiación fue igual o mayor de 200 mm.

Aplicabilidad industrial

40 Se permite la reacción fotoquímica, o de manera más específica la fotonitrosación, con luz que tiene una distribución de energía de emisión que se puede lograr normalmente por medio de diodos emisores de luz, los cuales cabría esperar como fuente de luz para la próxima generación, debido a su uso eficaz de la energía y larga duración. La susceptibilidad de aplicación a la reacción fotoquímica tiene como resultado la expansión de uso de los diodos emisores de luz. Adicionalmente, la aplicación de los diodos emisores de luz a la producción por medio de una
45 reacción fotoquímica (por ejemplo, producción de caprolactama o lauril lactama o más específicamente la producción de caprolactama a partir de oxima de ciclohexanona por medio de fotonitrosación, aunque el intervalo de aplicación de la producción por medio de reacción fotoquímica no se encuentra limitado a dichos ejemplos) permite el uso eficaz de energía de emisión para la fotonitrosación y permite la reducción de la carga ambiental, el ahorro de energía y la ampliación de la duración, lo cual puede conducir a una reducción costes significativa.

50

Listados de signos de referencia

- 1 Diodo Emisor de Luz
- 2 Reactor Fotoquímico
- 3 Recipiente Térmico
- 4 Tubería de Suministro de Cicloalcano
- 5 Tubería de Suministro de Agente de Foto Nitrosación
- 6 Refrigerante
- 7 Tubería de Suministro de Agua de Refrigeración de Reacción
- 8 Tubería de Descarga de Agua de Refrigeración de Reacción
- 9 Tubería de Gas que no ha reaccionado
- 10 Tubería de Producto de Reacción
- 11 Reactor fotoquímico (Distancia de Irradiación Variable)
- 12 Base de Circuito para Irradiación de Diodos de Emisión de Luz
- 13 Sustrato de Electrodo de Exposición-Diodo de Emisión de Luz
- 14 Diodo de Emisión de Luz (Elemento de Emisión de Luz)

ES 2 526 796 T3

- 15 Tubería de Circulación de Material de Entrada al Reactor
- 16 Tubería de Circulación de Líquido de Reacción
- 17 Bomba de Tubería de Circulación de Material de Entrada al Reactor
- 18 Bomba de Tubería de Circulación de Líquido de Reacción
- 21 Tubería de Inyección de Cloruro de Nitrosilo
- 22 Tubería de Extracción de Gas que no ha reaccionado-Cloruro de Nitrosilo
- 23 Tubería de Extracción de Producto Oleoso
- 24 Separador
- 25 Tubería de Suministro de Material

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de una oxima de cicloalcanona por medio de una reacción fotoquímica de un cicloalcano un agente de foto nitrosación en un líquido por medio de irradiación de luz,
5 usando el método una fuente de luz configurada para emitir luz que cumple las condiciones de que, en una distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda de la luz, la longitud de onda a la cual la energía de emisión tiene un valor máximo está dentro de un intervalo de 550 nm a 700 nm y el intervalo continuo de longitud de onda que incluye la longitud de onda a la cual la energía de emisión tiene un valor máximo y que genera una energía de un 5 % o más de intensidad con respecto al valor máximo es igual a o menor de 150 nm, en donde
10 la distancia de irradiación en el líquido es igual a o mayor de 200 nm, y la concentración del agente de foto nitrosación en el líquido es de un 0,1 % en moles a un 0,5 % en moles.
2. El método de producción de la oxima de cicloalcanona de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fuente de luz es un diodo emisor de luz.
15
3. El método de producción de la oxima de cicloalcanona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la fuente de luz tiene una eficacia de conversión de energía igual al o mayor del 10 %.
4. El método de producción de la oxima de cicloalcanona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la fuente de luz tiene una eficacia de conversión de energía igual al o mayor del 20 %.
20
5. El método de producción de la oxima de cicloalcanona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la longitud de onda a la cual la energía de emisión tiene el valor máximo dentro del intervalo de 600 nm a 650 nm.
25
6. El método de producción de la oxima de cicloalcanona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el cicloalcano es ciclohexano, y la oxima de cicloalcanona es oxima de ciclohexanona.
- 30 7. El método de producción de la oxima de cicloalcanona de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el agente de foto nitrosación es cloruro de nitrosilo.

Fig.1

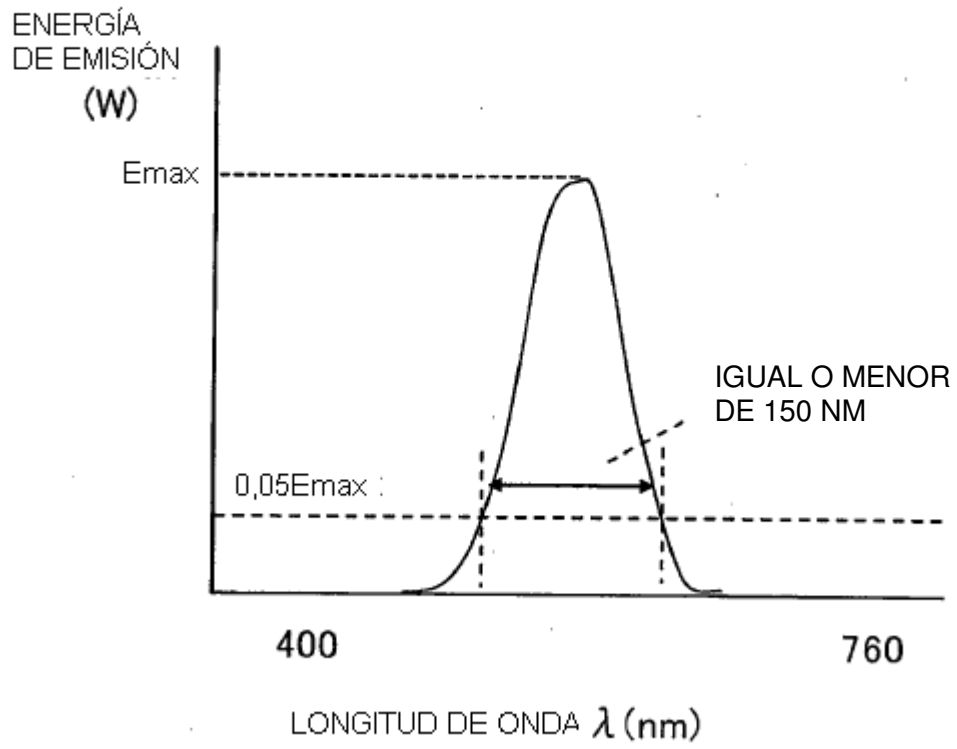


Fig.2

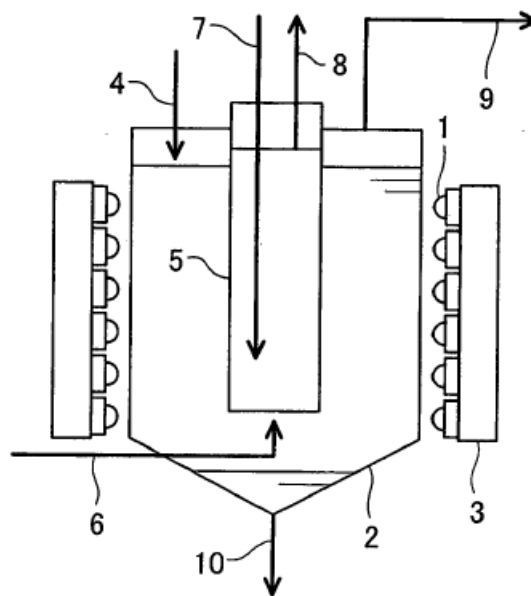


Fig.3

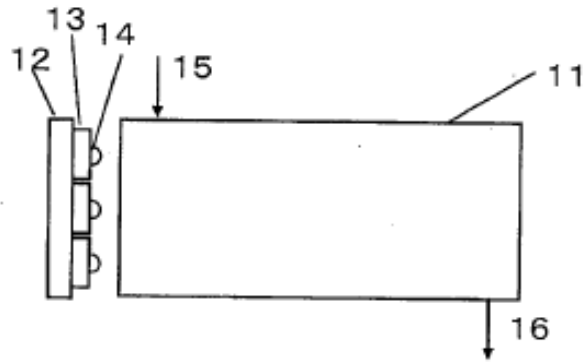


Fig.4

