

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 797**

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: **19.05.2009 E 09750568 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2292599**

54 Título: **Procedimiento para producir lauro lactama**

30 Prioridad:

20.05.2008 JP 2008131425

20.10.2008 JP 2008269262

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

08.03.2016

73 Titular/es:

UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)

1978-96, Oaza Kogushi

Ube-shi, Yamaguchi 755-8633, JP

72 Inventor/es:

KUGIMOTO, JUNICHI;

II, NOBUHIRO;

DOI, TAKASHI;

FUJITSU, SATORU;

GOTOU, TADASHI;

SHIMOMURA, HIDEO;

YASUMATSU, RYOUTA y

KAWAI, JOJI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 562 797 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

Procedimiento para producir lauro lactama

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento útil industrialmente para producir lauro lactama a partir de oxima de ciclododecanona.

Técnica anterior

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 industrialmente mediante transposición de Beckmann de oxima de ciclohexanona. Los catalizadores de transposición usados son generalmente ácido sulfúrico concentrado y óleum. Puesto que estos ácidos fuertes deben usarse en cantidades estequiométricas o más, forman una gran cantidad de sulfato de amonio como subproducto durante la 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 por la oxima de ciclododecanona como producto intermedio tiene un punto de fusión alto. En la producción de ϵ -caprolactama, tanto la oxima de ciclohexanona como la ϵ -caprolactama tienen puntos de fusión relativamente bajos, de modo que la reacción de formación o transposición de la oxima pueden realizarse en un sistema libre de 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 para el ácido sulfúrico concentrado o el óleum, y por tanto la selección del disolvente se limita considerablemente.

20 Las siguientes referencias han descrito un procedimiento conocido para producir industrialmente lauro lactama a partir de ciclododecanona y una disolución acuosa de hidroxilamina.

25 La referencia de patente 1 ha descrito el siguiente procedimiento. Se convierte ciclododecanona en una oxima usando isopropilciclohexano como disolvente, y tras separar las fases, se añade lentamente una disolución resultante de oxima de ciclododecanona en isopropilciclohexano a ácido sulfúrico concentrado a baja temperatura para preparar una disolución de un aducto de sulfato de oxima de ciclododecanona en ácido sulfúrico. Tras separar y recuperar el isopropilciclohexano, se calienta la disolución residual de aducto de sulfato de oxima de ciclododecanona en ácido sulfúrico para llevar a cabo transposición de Beckmann de la oxima. Tras la reacción de transposición, se añade agua al sistema para diluir el ácido sulfúrico y a partir de la mezcla, se extrae la lauro lactama producida con un disolvente orgánico. En este caso, el disolvente de extracción puede ser isopropilciclohexano o ciclododecanona. Se recupera el disolvente de extracción mediante destilación de la disolución de extracción resultante y entonces se purifica la lauro lactama en el residuo mediante destilación.

35 Este procedimiento no genera sulfato de amonio como subproducto en la etapa de reacción de transposición, pero requiere instalaciones enormemente grandes y energía para tratar una gran cantidad de ácido sulfúrico diluido de desecho. Además, puesto que la ciclododecanona reacciona con el 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 la superficie de contacto de aceite-agua, lo que conduce a una reacción de formación de oxima más larga. En su conjunto, el procedimiento implica muchas etapas de separación, recuperación y recirculación de disolventes y, por tanto, requiere energía y gastos de equipo considerablemente grandes.

40 La referencia de patente 2 ha descrito el siguiente procedimiento. Se combina una mezcla de ciclododecanona y ciclohexanona con una disolución acuosa de hidroxilamina para producir oximas. La oxima de ciclohexanona producida tiene un punto de fusión bajo y es un buen disolvente para la oxima de ciclododecanona, de modo que la reacción puede realizarse a 100°C o menos y a presión ambiental. Además, la oxima de ciclohexanona es adecuadamente hidrófila 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 punto de fusión alto, es altamente soluble en caprolactama que tiene un punto de fusión bajo que se produce simultáneamente. Por tanto, la reacción puede llevarse a cabo incluso a una temperatura de 100°C o menor. Se neutraliza la disolución de reacción de transposición resultante con agua amoniaca y luego se extrae con un disolvente orgánico. La caprolactama puede disolverse en agua en cierta medida, pero se extrae en un disolvente orgánico debido al efecto de extracción salina del sulfato de amonio formado mediante neutralización. A continuación, se añade una gran cantidad de agua a la disolución que contiene la lauro lactama y la 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. Por otra parte, se concentra la fase acuosa y tras eliminar las impurezas, se purifica la caprolactama.

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 grandes cantidades de gastos de equipo, dando como resultado baja eficiencia de inversión y el procedimiento implica operaciones de baja eficiencia energética, tal como concentración de una disolución acuosa de caprolactama; (2) hay una limitación a una razón de producción de lauro lactama/caprolactama; y (3) la caprolactama es un producto de bajo valor añadido en comparación con la lauro lactama y la eficiencia de uso de la hidroxilamina es baja.

La referencia de patente 3 ha descrito la transposición de Beckmann de un compuesto de oxima en un disolvente polar, en el que un catalizador de transposición usado es un compuesto aromático (1) que contiene, como elemento de anillo aromático, al menos un átomo de carbono que tiene un grupo saliente, (2) que contiene al menos tres elementos de anillo aromático, que son o bien cualquiera o bien ambos heteroátomos y/o átomos de carbono que tienen un grupo electroattractor, y (3) en el 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 tienen un grupo electroattractor. La referencia no de patente 1 ha descrito en detalle una reacción de transposición usando el catalizador de transposición dado a conocer en la referencia de patente 3. Centrando la atención en un bajo rendimiento de la transposición cuando se usa un disolvente apolar en la referencia no de patente 1, las referencias de patente 4, 5 y 6 han mejorado el rendimiento y por tanto ampliado la variedad de disolventes que pueden usarse, hasta disolventes apolares. En general, un disolvente apolar es más estable térmica y químicamente, tiene un punto de ebullición más bajo y tiene un calor latente de evaporación menor que un disolvente polar, y por tanto, puede recuperarse y recircularse fácilmente, mientras que disuelve poco un material inorgánico o un material orgánico polar.

Se ha seleccionado triclorotriazina entre los catalizadores dados a conocer en la referencia de patente 3, y se ha investigado su reacción con oxima de ciclododecanona.

Referencia de patente 3 y la referencia no de patente 1 han explicado el mecanismo de la acción catalítica de la triclorotriazina ($R_3\text{-Cl}$ en la que R_3 representa diclorotriazinilo) en la transposición de Beckmann de una cetoxima ($R_1\text{-C}(-R_2)=\text{N-OH}$ en la que R_1 y R_2 representan alquilo o pueden formar juntos cicloalcano) tal como sigue:

En primer lugar, se elimina el cloruro de hidrógeno de la triclorotriazina y la cetoxima para formar $R_1\text{-C}(-R_2)=\text{N-O-R}_3$ (éter). Mediante la reacción de transposición, este éter se convierte en $R_1\text{-N}=\text{C}(-R_2)\text{-O-R}_3$, al que se añade entonces la cetoxima, y a través de un complejo de Meisenheimer ($R_1\text{-N}=\text{C}(-R_2)\text{-O-R}_3\text{-O}^+\text{(H)-N}=\text{C}(R_2)\text{-R}_1$), se forma una amida ($R_1\text{-NH-C}(\text{O})\text{-R}_2$) mediante eliminación, a la vez que se regenera $R_1\text{-C}(-R_2)=\text{N-O-R}_3$.

Según el mecanismo anterior, se consume rápidamente triclorotriazina en la fase inicial de la reacción para formar ciclododecilidenaminoxidiclorotriazina (que corresponde a $R_1\text{-C}(-R_2)=\text{N-O-R}_3$; denominado a continuación en el presente documento "MOCT") y la reacción avanza a través del ciclo de reacción anterior, y por tanto, este ciclo de reacción debe completarse sólo añadiendo una cantidad catalítica de triclorotriazina al comienzo de la reacción. Sin embargo, se ha encontrado que cuando la reacción de oxima de ciclododecanona se realiza usando una cantidad catalítica de triclorotriazina, la reacción se detiene a un determinado nivel de conversión.

Se conoce que la triclorotriazina se hidroliza mediante agua para dar trioxitriazina. La trioxitriazina es catalíticamente inactiva para la transposición. Además, la triclorotriazina tiene tres átomos de cloro que pueden eliminarse y no está claro cuántos cloros deben hidrolizarse para volverla inactiva como catalizador de transposición. Por tanto, puede suponerse que la reacción de transposición puede completarse añadiendo una pequeña cantidad de triclorotriazina si se elimina el agua completamente en una disolución de oxima de ciclododecanona que va a someterse a transposición. Sin embargo, la oxima de ciclododecanona, que tiene un grupo oxima hidrófilo, es higroscópica y por tanto, es muy difícil hacer que la oxima de ciclododecanona se seque absolutamente.

Por otra parte, según el mecanismo de reacción anterior, la formación de MOCT es competitiva con respecto a la hidrólisis de triclorotriazina, y cuando la velocidad de formación de MOCT es mayor que la velocidad de hidrólisis de triclorotriazina, no es necesario secar absolutamente la disolución de oxima de ciclododecanona.

En primer lugar, se han tomado muestras y se ha analizado una disolución de reacción con un transcurso de tiempo para elucidar el mecanismo de terminación de la reacción de transposición. Como resultado, se ha encontrado que a medida que avanza la reacción de transposición de oxima de ciclododecanona, se regenera triclorotriazina, que se convierte gradualmente en trioxitriazina.

En otras palabras, se ha supuesto que en la fase de reacción inicial en la que la oxima de ciclododecanona de partida existe en una cantidad adecuada, la reacción avanza según el ciclo de reacción, pero en la fase final de la reacción, la concentración de oxima de ciclododecanona es tan reducida que la formación del complejo de Meisenheimer se vuelve más lenta, dando como resultado que la 2-azaciclotridecanoxidiclorotriazina (que corresponde a $R_1\text{-N}=\text{C}(-R_2)\text{-O-R}_3$) reaccione con el cloruro de hidrógeno generado durante la formación de MOCT a partir de triclorotriazina y oxima de ciclododecanona para generar lauro lactama y para regenerar triclorotriazina que

se hidroliza adicionalmente para dar trioxitriazina, que conduce a la terminación de la reacción de transposición.

Además, puesto que la trioxitriazina generada como resultado de la hidrólisis de triclorotriazina y su precursor son muy insolubles en un disolvente apolar, precipitan en el recipiente de reacción y finalmente se unen a la pared del recipiente. De manera desventajosa, la precipitación de sólidos en el recipiente de reacción reduce el coeficiente de conductividad térmica del recipiente de reacción, lo que hace el funcionamiento inestable en un aparato comercial. No hay bibliografía que dé a conocer medios para evitar la precipitación de un residuo de catalizador de este tipo dentro de un recipiente de reacción.

En este caso, se distingue un precipitado inactivo que se forma mediante el cambio de la estructura química de triclorotriazina como catalizador de transposición añadida en la etapa de transposición y que perdió la actividad de transposición y que precipitó como un sólido, de un catalizador residual cuya estructura química no cambia y que se disuelve en la disolución de reacción. Además, un material cuya estructura química cambia pero todavía conserva su actividad catalítica se denomina producto intermedio activo. Un catalizador es un nombre general que incluye las tres categorías anteriores.

Sumario de Invención

15 Problema técnico

Un objetivo de esta invención es proporcionar un procedimiento para producir lauro lactama a partir de oxima de ciclododecanona mediante reacción de transposición en fase líquida usando triclorotriazina como catalizador de transposición, que puede resolver el problema de terminación de la reacción a una conversión limitada, y/o puede impedir que un precipitado inactivo generado a partir de la triclorotriazina precipite en el transcurso del procedimiento de reacción, y puede eliminar un precipitado inactivo, un producto intermedio activo y un catalizador residual.

Solución al problema

Se ha investigado una reacción de transposición de oxima de ciclododecanona usando triclorotriazina como catalizador y se ha logrado la siguiente invención.

La presente invención se refiere a lo siguiente.

Un procedimiento para producir lauro lactama mediante una reacción de transposición en fase líquida de oxima de ciclododecanona en un disolvente apolar seleccionado de hidrocarburos aromáticos, usando triclorotriazina como catalizador de transposición, en el que la reacción de transposición se realiza en las condiciones de que una disolución de oxima de ciclododecanona contiene agua en dos equivalentes molares o menos de triclorotriazina; comprendiendo dicho procedimiento: (a) una etapa de reacción de transposición en la que se somete la oxima de ciclododecanona a transposición en fase líquida en el disolvente apolar hasta un punto en que la conversión es del 80% o más y de menos del 99%, (b) una etapa de calentamiento posterior en la que se completa la reacción de transposición de modo que la conversión de la oxima de ciclododecanona es del 99,8% o más; y (c) una etapa de eliminación de catalizador en la que se elimina un precipitado inactivo, un producto intermedio activo y un catalizador residual; y en el que un aparato de reacción usado en dicha etapa de reacción de transposición es diferente de un aparato de reacción usado en dicha etapa de calentamiento posterior.

Efectos ventajosos de la invención

Un procedimiento para producir lauro lactama mediante una reacción de transposición en fase líquida de oxima de ciclododecanona usando triclorotriazina como catalizador de transposición según la presente invención, permite la producción altamente selectiva de lauro lactama en un rendimiento superior sin terminación de la reacción en la conversión, y permite producir lauro lactama de manera industrialmente fiable impidiendo la deposición de un precipitado inactivo generado a partir de triclorotriazina en el transcurso de la reacción y eliminando el precipitado inactivo, un producto intermedio activo y un catalizador residual.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra esquemáticamente el ejemplo 28.

45 Descripción de realizaciones

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir lauro lactama mediante una reacción de transposición en fase líquida de oxima de ciclododecanona usando triclorotriazina como catalizador de transposición.

La oxima de ciclododecanona como material de partida puede producirse de manera común. Por ejemplo, puede producirse añadiendo disolución de peróxido de hidrógeno y agua amoniacal a ciclododecanona y realizando entonces amoxidación en presencia de un catalizador, o haciendo reaccionar ciclododecano con cloruro de nitrosilo en presencia de cloruro de hidrógeno utilizando energía óptica para preparar la oxima de ciclododecanona (fotonitrosación). Aunque recientemente se ha descrito un procedimiento para producirla a partir de ciclododecano y un nitrito usando N-hidroxifalimida como catalizador, un método de producción industrial más establecido es hacer reaccionar ciclododecanona con hidroxilamina.

Puesto que la oxima de ciclododecanona tiene un punto de fusión alto, ambas reacciones de formación y transposición de oxima deben realizarse en un disolvente. Cuando la formación y la transposición de oxima usan el mismo disolvente, el disolvente usado en la reacción de formación de oxima puede usarse en la reacción de transposición tal cual, pero cuando se usan disolventes diferentes, debe reemplazarse un disolvente.

Los ejemplos de disolventes que son adecuados para la reacción de transposición incluyen hidrocarburos aromáticos apolares, puesto que también pueden usarse como disolvente para la reacción de formación de oxima y pueden eliminar la necesidad de reemplazo de disolvente. Además, al ser apolares, estos disolventes pueden separarse fácilmente de una fase acuosa durante el lavado de un catalizador con agua. Además, son térmicamente estables y tienen un calor latente de evaporación pequeño, de modo que la recuperación y la recirculación de un disolvente son fáciles. Los hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno son particularmente preferibles porque tienen poder disolvente superior para la oxima de ciclododecanona y por tanto el aparato de transposición puede ser compacto.

Un disolvente de transposición de este tipo, incluso un disolvente disponible comercialmente, contiene en general de 100 a 300 ppm de agua debido a la absorción de agua en el aire. La producción de oxima de ciclododecanona a partir de ciclododecanona e hidroxilamina que es el procedimiento más común, avanza en una reacción bifásica que implica fases oleosa/acuosa, es decir, una disolución de ciclododecanona soluble en aceite en el disolvente de arriba y una disolución acuosa de hidroxilamina soluble en agua, y se hidrata fácilmente la oxima de ciclododecanona que tiene un grupo de oxima hidrófila. Por tanto, tras la separación de la fase acuosa, la disolución de oxima de ciclododecanona contiene de 4000 a 10000 ppm de agua.

No hay limitaciones particulares en cuanto al método para eliminar el agua disuelta en una disolución de oxima de ciclododecanona, pero el método más común es la coevaporación con un disolvente. Alternativamente, tras evaporar completamente el disolvente para la formación de oxima, la oxima de ciclododecanona solidificada puede secarse calentando a vacío y puede añadirse un disolvente de transposición secado antes de iniciar la reacción de transposición. Siempre que no se inhiba la reacción de transposición, pueden emplearse otros métodos de deshidratación, incluyendo adición de un agente de deshidratación tal como tamices moleculares y el uso de una membrana de deshidratación.

La cantidad de agua en una disolución de oxima de ciclododecanona tras la deshidratación es de dos equivalentes molares o menos, más preferiblemente equimolar o menos con respecto a triclorotriazina. El agua residual excesiva produce formación de trioxitriazina a través de la hidrólisis de triclorotriazina. Además, la reacción de transposición puede quedar incompleta de manera desfavorable, lo que conduce al deterioro en la productividad debido a la oxima de ciclododecanona residual en la disolución de reacción de transposición y a la necesidad de una etapa de separación de oxima de ciclododecanona de lauro lactama. Alternativamente, cuando la cantidad adecuada de agua residual en la disolución de oxima de ciclododecanona se expresa como concentración, es preferiblemente de 2000 ppm o menos, más preferiblemente de 600 ppm o menos en los aspectos primero y segundo. Puesto que el contenido en agua aceptable depende de su razón con respecto a triclorotriazina usada, el aumento de la cantidad de triclorotriazina puede ampliar el intervalo aceptable de contenido en agua, pero una concentración de agua excesivamente superior en una disolución de oxima de ciclododecanona requiere el uso de una gran cantidad de triclorotriazina, lo que conduce a un aumento en el coste de catalizador. Además, avanza la hidrólisis de la oxima de ciclododecanona. Una concentración de agua excesivamente alta, conduce por tanto a un rendimiento inferior de la lauro lactama.

Una concentración superior de oxima de ciclododecanona puede mejorar ventajosamente la productividad, pero la concentración se limita por la solubilidad de la ciclododecanona. Por ejemplo, cuando la reacción se realiza usando tolueno como disolvente a presión ambiental (punto de ebullición: 110°C), el límite superior de concentración de oxima de ciclododecanona es del 60% en peso.

La cantidad de triclorotriazina depende del tipo de disolvente, del contenido en agua y de la concentración de oxima de ciclododecanona, y es del 0,05% en moles o más y del 5,0% en moles o menos con respecto a la oxima de ciclododecanona. En particular, cuando se usa tolueno como disolvente, la concentración de oxima de ciclododecanona es del 50% en peso y la concentración de agua en una disolución de oxima de ciclododecanona es de 600 ppm, la cantidad de triclorotriazina es del 0,3% en moles o más y del 2,0% en moles o menos, preferiblemente del 0,4% en moles o más y del 1,0% en moles o menos con respecto a la oxima de ciclododecanona.

Una cantidad demasiado pequeña de triclorotriazina produce de manera desfavorable la reducción en la velocidad de reacción. Una cantidad demasiado grande de triclorotriazina produce de manera desfavorable no sólo el aumento en el coste, sino también el aumento en el coste de eliminar el catalizador durante la purificación de lauro lactama.

5 Además, puede añadirse un ácido tal como cloruro de hidrógeno como cocatalizador para mejorar la velocidad de la reacción de transposición. En particular, es preferible un ácido de Lewis porque puede mejorar la velocidad de la reacción de transposición sin acelerar la hidrólisis de la oxima de ciclododecanona. Los ejemplos de ácido de Lewis incluyen, pero no se limitan a, cloruro de cinc, cloruro de aluminio, pentacloruro de antimonio y tetracloruro de estaño, preferiblemente cloruro de cinc y tetracloruro de estaño, de manera particularmente preferible cloruro de cinc que es significativamente eficaz para mejorar la velocidad de reacción. La cantidad de ácido de Lewis es del 0,1% en moles o más y del 10% en moles o menos, preferiblemente del 0,2% en moles o más y del 5% en moles o menos con respecto a la oxima de ciclododecanona. Una cantidad demasiado pequeña de ácido de Lewis es desfavorable porque no puede observarse mejora en la velocidad de la reacción de transposición. Una cantidad demasiado grande de ácido de Lewis no es favorable porque no puede mejorarse la velocidad de la reacción de transposición en proporción al aumento en la cantidad y se requiere un aparato de eliminación de catalizador muy grande para eliminar el ácido de Lewis excesivo y operaciones tales como desechar el agua residual también son problemáticas.

15 La temperatura de reacción de la reacción de transposición es de 50°C a 160°C, preferiblemente de 80°C a 110°C en el primer aspecto. En el segundo aspecto, es de 50°C a 160°C, preferiblemente de 70°C a 110°C. Una temperatura de reacción demasiado baja reduce de manera desfavorable la velocidad de reacción, lo que conduce a un tiempo de reacción más largo. Además, una temperatura de reacción demasiado baja produce de manera desfavorable que se reduzca la solubilidad de la oxima de ciclododecanona en un disolvente de transposición, lo que hace que aumente la cantidad del disolvente usado, recuperado y recirculado. Una temperatura de reacción demasiado alta hace que la temperatura aumente bruscamente debido a la generación de calor en la reacción de transposición, lo que es desfavorable a la luz de controlar la reacción. Una temperatura de reacción demasiado alta produce de manera desfavorable reacciones secundarias tales como una reacción de condensación, lo que produce no sólo una reducción en el rendimiento de la reacción de transposición sino también deterioro en la calidad del producto tal como aparición de manchas.

20 El tiempo de reacción de la reacción de transposición es generalmente de 5 min a 10 horas, preferiblemente de 20 min a 4 horas. El tiempo de reacción depende de la concentración de catalizador y de la temperatura de reacción, y se ajusta en las condiciones de reacción anteriores de manera que la reacción puede controlarse fácilmente y no se requiere un recipiente de reacción excesivamente grande.

La reacción puede realizarse a presión reducida, a presión ambiental o a presión aumentada.

Puede emplearse preferiblemente un procedimiento cerrado porque puede reducir la instalación para adsorber y detoxificar el cloruro de hidrógeno eliminado de la triclorotriazina y el propio cloruro de hidrógeno promueve la reacción de transposición como cocatalizador.

35 El aparato de la reacción de transposición puede seleccionarse de aparatos de reacción usados comúnmente tales como un aparato de reacción de tipo discontinua, un aparato de reacción continua tubular y un aparato de reacción continua de tipo recipiente con agitación, y un aparato de reacción continua de tipo recipiente con agitación es particularmente adecuado a la luz de la productividad y la facilidad de funcionamiento tal como el control de la temperatura.

40 Se ha encontrado que el aumento en la conversión de oxima de ciclododecanona facilita la formación de trioxitriazina. Cuando se usa un disolvente apolar como disolvente de transposición, la trioxitriazina, que es menos soluble en el disolvente apolar, sedimenta como precipitado inactivo, que tiende a adherirse a la pared del recipiente de reacción. La adhesión del precipitado a la pared del recipiente reduce la conductividad térmica de la pared y dificulta eliminar grandes cantidades del calor generado a partir de la reacción de transposición mediante intercambio de calor, lo que conduce a funcionamiento inestable en una instalación comercial. Por tanto, es necesario impedir que la trioxitriazina precipite durante la reacción de transposición, y para ese fin, el límite superior de la conversión de la oxima de ciclododecanona es de menos del 99%, preferiblemente de menos del 98%. La disolución de reacción eliminada de la etapa de reacción de transposición se envejece con calentamiento en una etapa subsiguiente de calentamiento posterior para completar la reacción de transposición, y el aparato de reacción para la reacción de transposición es diferente del usado para la etapa de calentamiento posterior. Una conversión demasiado baja de oxima de ciclododecanona en la etapa de transposición conduce a una gran generación de calor en la etapa de calentamiento posterior, lo que requiere eliminación activa de calor. Por tanto, hay un límite inferior para la conversión de oxima de ciclododecanona en la etapa de reacción de transposición, que es del 80% o más, más preferiblemente del 90% o más.

55 Tanto la reacción de transposición como las etapas de calentamiento posteriores son etapas para producir lauro lactama mediante la reacción de transposición de oxima de ciclododecanona, y la primera se dirige a generar selectivamente lauro lactama controlando la velocidad de reacción a través de la eliminación activa de calor, mientras

que las segundas se dirigen a completar la reacción de transposición de oxima de ciclododecanona manteniendo una disolución de reacción de transposición sólo a través del mantenimiento de calor o calentamiento o enfriamiento ligeros. Por tanto, la precipitación de trioxitriazina o similar tiene un efecto gravemente adverso sobre la primera, mientras que tiene poco efecto sobre las segundas.

5 La temperatura en la etapa de calentamiento posterior es de 60°C a 150°C, preferiblemente de 70°C a 110°C. Una temperatura de calentamiento demasiado alta hace que se reduzca el rendimiento de la lauro lactama debido a reacciones secundarias tales como condensación y conduce al deterioro en la calidad de la lauro lactama tal como aparición de manchas. Una temperatura de calentamiento demasiado baja hace que la lauro lactama sedimente junto con un precipitado inactivo, requiriendo un aparato para separarlos. Además, se requiere un aparato de
10 calentamiento posterior más grande para completar la reacción de transposición. No hay limitaciones particulares en cuanto al tiempo de retención en la etapa de calentamiento posterior siempre que se garantice un tiempo adecuado para que la conversión de oxima de ciclododecanona sea del 99,8% o más.

15 Cuando la conversión de oxima de ciclododecanona en el calentamiento posterior es baja, puede producirse lauro lactama de alta calidad mediante purificación a través de destilación, pero se prefiere una conversión según la invención del 99,8% o más a la luz del coste de la instalación de destilación para eliminar/recuperar oxima de ciclododecanona y del coste de servicios.

No hay limitaciones particulares en cuanto al aparato de calentamiento posterior, que puede ser cualquier reactor, de los tipos vertical y tubular, y un aparato de reacción de tipo recipiente es particularmente adecuado porque puede descargar fácilmente la trioxitriazina precipitada. Un equipo de agitación, que no es esencial, es eficaz para impedir
20 que se adhiera un precipitado inactivo a la pared del aparato, y un aspecto particularmente preferible implica montar un raspador para raspar el precipitado inactivo sedimentado. Puede extraerse el precipitado inactivo flotante de la parte superior del aparato de calentamiento posterior mediante desbordamiento y luego transferirse a una etapa de eliminación de catalizador descrita más adelante, pero preferiblemente, el precipitado inactivo sedimentado se retira del fondo del aparato junto con una disolución de lauro lactama y una parte de ellos se recircula a la etapa de
25 calentamiento posterior, mientras que la parte restante se descarga a una etapa de eliminación de catalizador descrita más adelante. En este caso, por ejemplo, puede eliminarse un residuo de catalizador en la disolución extraída mediante filtración para reducir la carga en la etapa de eliminación de catalizador.

30 El fondo del reactor es preferiblemente de sección decreciente hacia la salida para impedir que el precipitado se deposite en el fondo. La generación de calor en la etapa de calentamiento posterior es menor que en la etapa de transposición y por tanto la temperatura del sistema puede controlarse mediante disipación de calor natural, pero preferiblemente, se cuenta con un aparato de calentamiento/enfriamiento sencillo, tal como una camisa.

La disolución de reacción de transposición transferida a la etapa de eliminación de catalizador se lava con agua con calentamiento. Mediante el lavado con agua, todo el catalizador residual, el producto intermedio activo y el precipitado inactivo derivados de triclorotriazina como catalizador de transposición añadido en la etapa de
35 transposición se hidroliza para dar trioxitriazina, que se disuelve en agua que va a separarse y eliminarse. En la etapa de eliminación de catalizador, la temperatura es de 70°C o superior, preferiblemente de 80°C o superior, y la cantidad de alimentación de agua de lavado es 35 veces o más en peso, preferiblemente 100 veces o más en peso de la cantidad de alimentación de triclorotriazina en la etapa de transposición. Una temperatura demasiado baja o una cantidad demasiado pequeña de agua puede conducir a que siga habiendo catalizador residual, producto intermedio activo y/o precipitado inactivo. Una parte del catalizador residual, del producto intermedio activo y del precipitado inactivo tienen una estructura de ciclododecildenaminoxiclorotriazina derivada de oxima de ciclododecanona y triclorotriazina, y si permanecen sin hidrolizarse, se reduce de manera desfavorable el rendimiento de lauro lactama. La contaminación de lauro lactama con una impureza que tiene una estructura de triazina o un compuesto que contiene cloro deteriora de manera desfavorable la calidad de la lauro lactama. Además,
45 el compuesto de clorotriazina se descompone pirolíticamente para generar cloruro de hidrógeno, lo que produce la corrosión del aparato a lo largo del tiempo en la etapa de destilación. El lavado con agua a alta temperatura o el uso de una gran cantidad de agua de lavado es aceptable en el sentido de eliminar el catalizador residual, pero a una temperatura de 95°C o superior, se requiere un dispositivo de presión dispositivo para impedir la azeotropía del líquido de procedimiento. El uso de agua de lavado a 1000 veces o más en peso simplemente aumenta el agua residual. No hay limitaciones particulares en cuanto al aparato de procesamiento, siempre que tenga una unidad para la combinación de aceite/agua y una unidad para la separación entre una fase oleosa y una acuosa; por ejemplo, pueden conectarse en uso un recipiente de mezclado con agitación y un recipiente de separación de tipo reactor. El ácido usado como cocatalizador también es soluble en agua y por tanto puede eliminarse mediante esta etapa. Pueden usarse una disolución alcalina acuosa tal como agua amoniacal y una disolución acuosa de hidróxido de sodio, si se desea, para el lavado con el fin de eliminar una impureza que contiene cloro que puede permanecer
50 en una cantidad traza.

La lauro lactama puede purificarse además, normalmente combinando destilación (incluyendo separación como destilado, extracción como producto de fondo y rectificación) preferiblemente en múltiples etapas. El disolvente para la reacción de transposición generalmente tiene un punto de ebullición inferior al de la lauro lactama, de modo que el

fondo del tanque (producto de fondo) tras la recuperación del disolvente para la reacción de transposición mediante destilación puede extraerse y puede purificarse mediante destilación una o más veces.

- 5 No hay limitaciones particulares en cuanto a las condiciones de destilación y el aparato de destilación en la recuperación y purificación de un disolvente, y la destilación se realiza de manera deseable a presión reducida en un grado de vacío de 10 torr o menos de manera que la temperatura de fondo es de 250°C o menos, preferiblemente de 220°C o menos para impedir la apertura de anillo o la polimerización de la lauro lactama.

Ejemplos

La presente invención se describirá específicamente con referencia a los ejemplos. Estos ejemplos simplemente ilustran realizaciones de la presente invención, pero la presente invención no se limita a los ejemplos.

10 **Ejemplo de referencia 1: Producción de oxima de ciclododecanona**

- 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 cada una de las cuales estaba equipada con una pala de agitación, se alimentaron una disolución acuosa al 15% en peso de sulfato de hidroxilamina (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) a 1,5 kg/h y una fase oleosa de un segundo reactor para la formación de oxima. Tras ajustar la temperatura de reacción a 95°C, se alimentó el 25% en peso de agua amoniacal a cada cámara a 32 g/h para llevar a cabo la reacción de formación de oxima. A la disolución de reacción se le añadió tolueno a 0,5 kg/h y se separaron las fases para obtener una fase oleosa que consistía en oxima de ciclododecanona y tolueno. Se alimentó la fase acuosa al segundo reactor para la formación de oxima. En el segundo reactor para la formación de oxima, que era un reactor de tipo cojín con un volumen de 15 litros que estaba dividido internamente en cuatro cámaras, se alimentaron la fase acuosa de la disolución de reacción de formación de oxima anterior y una disolución al 25% en peso de ciclododecanona en tolueno a 2 kg/h (equimolar al sulfato de hidroxilamina añadido al primer reactor), y tras ajustar la temperatura de reacción a 95°C, se alimentó agua amoniacal al 25% en peso a cada cámara a 16 g/h para llevar a cabo la reacción de formación de oxima. Se separó la disolución de reacción resultante y se alimentó la fase oleosa al primer reactor para la formación de oxima. A la fase acuosa se le añadió tolueno a 325 g/h, y se recogió oxima de ciclododecanona disuelta en agua mediante extracción en contracorriente y se combinó con la fase oleosa del primer reactor. Se determinó que el contenido en humedad de la fase oleosa mediante un instrumento de medición de la humedad de tipo Karl Fischer (instrumento de medición de la microhumedad Hiranuma AQ-2100) era de 4000 ppm en peso. A menos que se indique otra cosa, ppm indica ppm en peso y la razón de componentes indica la razón molar en los siguientes ejemplos de referencia, ejemplos y ejemplos comparativos.

- 30 Los ejemplos 1 a 27 y los ejemplos comparativos 1 a 13 se dirigen a demostrar las relaciones entre el contenido en agua de una disolución de oxima de ciclododecanona usada en la reacción de transposición y el rendimiento de lauro lactama en el primer aspecto.

- 35 Los ejemplos 28 a 30 y los ejemplos comparativos 14 a 17 tienen se dirigen a no sólo demostrar la relación entre la conversión de oxima de ciclododecanona y el rendimiento de lauro lactama, sino también a observar la presencia de precipitado en la etapa de reacción en el segundo aspecto.

Relación entre el contenido en agua de un material de transposición y el rendimiento de lauro lactama

Ejemplo de referencia 2: Secado de oxima de ciclododecanona

Se preparó la oxima de ciclododecanona usada en los ejemplos 1 a 27 y los ejemplos comparativos 1 a 13 tal como sigue.

- 40 En un evaporador de 10 litros, se pusieron 4 kg de la disolución de oxima de ciclododecanona en tolueno obtenida en el ejemplo de referencia 1, y se evaporó el tolueno para obtener 790 g de oxima de ciclododecanona. Se puso la oxima de ciclododecanona resultante en una secadora de vacío y se secó a 120°C a presión reducida de 150 Pa durante 24 horas para dar 740 g de oxima de ciclododecanona deshidratada. Se determinó que el contenido en humedad en una caja seca mediante un instrumento de medición de la humedad de tipo Karl Fischer era de 15 ppm.

- 45 Los siguientes ejemplos 1-27 no son según la invención.

Ejemplo 1

- 50 En 50 g de acetonitrilo (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) se disolvieron 10 g de oxima de ciclododecanona deshidratada preparada en el ejemplo de referencia 2, 0,467 g de triclorotriazina (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) (concentración de oxima de ciclododecanona: 16,6% en peso; triclorotriazina/oxima de ciclododecanona (mol/mol): 0,05) para preparar una disolución de reactivos. La medición del contenido en humedad mostró que el

5 acetoniitrilo y la disolución de material de reactivos contenían humedad en 450 ppm y 375 ppm, respectivamente. La razón de agua/triclorotriazina en la disolución de material de reactivos era de 0,50. En este caso, la preparación de la disolución de reactivos y la medición de la humedad en el disolvente se realizaron en una caja seca. Se retiró la disolución de reactivos en el recipiente cerrado de la caja seca y se calentó con agitación bajo una atmósfera de nitrógeno en un baño de aceite, y a 80°C se realizó la reacción durante 2 horas y se analizó mediante cromatografía de gases (a continuación en el presente documento, se realizó un análisis similar en los ejemplos y ejemplos comparativos), y como resultado, la conversión de oxima de ciclododecanona fue del 100% y el rendimiento de lauro lactama fue del 98,0%. Se obtuvo ciclododecanona generada probablemente mediante hidrólisis de oxima de ciclododecanona con un rendimiento del 0,7%. En la tabla 1 se muestran las condiciones de reacción y los resultados. En la tabla 1 también se muestran los resultados de reacción de los ejemplos 2 a 26 y los ejemplos comparativos 1 a 12.

Ejemplo 2

15 Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 1 excepto porque el disolvente de reacción fue benzonitrilo (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) que contenía agua en 250 ppm y la cantidad de triclorotriazina se redujo hasta 0,093 g.

Ejemplo comparativo 1

Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 2 excepto porque el disolvente de reacción fue acetoniitrilo (contenido en agua: 450 ppm) usado en el ejemplo 1 y el tiempo de reacción se aumentó hasta 4 horas.

Ejemplo 3

20 Se añadieron tamices moleculares 4A calcinados (300°C, 8 horas) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) al acetoniitrilo usado en el ejemplo comparativo 1, que se secó durante 24 horas. El contenido en agua se redujo hasta 60 ppm. Se realizó la reacción tal como se describe en el ejemplo comparativo 1, excepto porque se usó este acetoniitrilo deshidratado y el tiempo de reacción fue de 2 horas. El rendimiento de ciclododecanona se redujo tal como se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 4

25 Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 1, excepto porque el disolvente de reacción fue tolueno (contenido en agua: 310 ppm) y el tiempo de reacción fue de 3,5 horas.

Ejemplo 5

30 Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 4, excepto porque la cantidad de triclorotriazina se redujo hasta 0,28 g.

Ejemplo comparativo 2

Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 4, excepto porque la cantidad de triclorotriazina se redujo hasta 0,065 g y el tiempo de reacción fue de 6 horas.

Ejemplo 6

35 Se realizó la reacción a 95°C durante 1 hora usando, además de 10 g de oxima de ciclododecanona y 0,093 g de triclorotriazina, 0,069 g de cloruro de zinc como cocatalizador y usando 50 g de tolueno secado tal como se describió para acetoniitrilo deshidratado en el ejemplo 3 (contenido en agua: 40 ppm) como disolvente.

Ejemplo 7

40 Se preparó un tolueno que tenía un contenido en agua de 336 ppm añadiendo agua al tolueno deshidratado usado en el ejemplo 6. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 6, excepto porque se usó este tolueno preparado como disolvente.

Ejemplo comparativo 3

45 Se preparó un tolueno que tenía un contenido en agua de 825 ppm añadiendo agua al tolueno deshidratado usado en el ejemplo 6. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 6, excepto porque se usó este tolueno preparado como disolvente.

Ejemplo 8

5 Se preparó un tolueno que tenía un contenido en agua de 1000 ppm añadiendo agua al tolueno deshidratado usado en el ejemplo 6. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 6, excepto porque se usó este tolueno preparado como disolvente y se aumentaron la triclorotriazina y el cloruro de zinc hasta 0,262 g y 0,194 g, respectivamente.

Ejemplo 9

Se realizó la reacción añadiendo 20 g de oxima de ciclododecanona, 0,187 g de triclorotriazina, 0,138 g de cloruro de zinc en 46,3 g de tolueno secado tal como se describió para acetonitrilo deshidratado en el ejemplo 3 (contenido en agua: 34 ppm).

10 **Ejemplo 10**

Al tolueno deshidratado usado en el ejemplo 9 se le añadió agua para preparar tolueno que tenía un contenido en agua de 390 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 9, excepto porque se usó este tolueno preparado como disolvente.

Ejemplo 11

15 Al tolueno deshidratado usado en el ejemplo 9 se le añadió agua para preparar tolueno que tenía un contenido en agua de 770 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 9, excepto porque se usó este tolueno preparado como disolvente.

Ejemplo comparativo 4

20 Al tolueno deshidratado usado en el ejemplo 9 se le añadió agua para preparar tolueno que tenía un contenido en agua de 1020 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 9, excepto porque se usó este tolueno preparado como disolvente.

Ejemplo comparativo 5

25 Al tolueno deshidratado usado en el ejemplo 9 se le añadió agua para preparar tolueno que tenía un contenido en agua de 1910 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 9, excepto porque se usó este tolueno preparado como disolvente.

Ejemplo 12

Se realizó la reacción añadiendo 50 g de oxima de ciclododecanona, 0,467 g de triclorotriazina y 0,346 g de cloruro de zinc en 51 g de tolueno secado tal como se describió en el ejemplo 3 (contenido en agua: 35 ppm).

Ejemplo 13

30 Al tolueno deshidratado usado en el ejemplo 12 se le añadió agua para preparar tolueno que tenía un contenido en agua de 1600 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 12, excepto porque se usó este tolueno preparado como disolvente.

Ejemplo comparativo 6

35 Al tolueno deshidratado usado en el ejemplo 12 se le añadió agua para preparar tolueno que tenía un contenido en agua de 2500 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 12, excepto porque se usó este tolueno preparado como disolvente.

Ejemplo 14

Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 9, sustituyendo el tolueno deshidratado usado en el ejemplo 9 por metilciclohexano secado sobre tamices moleculares 4A (concentración de agua: 45 ppm).

40 **Ejemplo 15**

Al metilciclohexano deshidratado usado en el ejemplo 14 se le añadió agua para preparar metilciclohexano que tenía

un contenido en agua de 620 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 14, excepto porque se usó este metilciclohexano preparado como disolvente.

Ejemplo comparativo 7

5 Al metilciclohexano deshidratado usado en el ejemplo 14 se le añadió agua para preparar metilciclohexano que tenía un contenido en agua de 890 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 14, excepto porque se usó este metilciclohexano preparado (concentración de agua en la disolución de reactivos: 622 ppm, agua/triclorotriazina: 2,27) como disolvente.

Ejemplo 16

10 Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 9, sustituyendo el tolueno deshidratado usado en el ejemplo 9 por isopropilciclohexano secado sobre tamices moleculares 4A (concentración de agua: 55 ppm) como disolvente.

Ejemplo 17

15 Al isopropilciclohexano deshidratado usado en el ejemplo 16 se le añadió agua para preparar isopropilciclohexano que tenía un contenido en agua de 700 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 16, excepto porque se usó este isopropilciclohexano preparado como disolvente.

Ejemplo comparativo 8

Al isopropilciclohexano deshidratado usado en el ejemplo 16 se le añadió agua para preparar isopropilciclohexano que tenía un contenido en agua de 1100 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 16, excepto porque se usó este isopropilciclohexano preparado como disolvente.

Ejemplo 18

20 Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 9, sustituyendo el tolueno deshidratado usado en el ejemplo 9 por ciclooctano secado sobre tamices moleculares 4A (concentración de agua: 35 ppm) como disolvente.

Ejemplo 19

25 Al ciclooctano deshidratado usado en el ejemplo 18 se le añadió agua para preparar ciclooctano que tenía un contenido en agua 770 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 18, excepto porque se usó este ciclooctano preparado como disolvente.

Ejemplo comparativo 9

30 Al ciclooctano deshidratado usado en el ejemplo 18 se le añadió agua para preparar ciclooctano que tenía un contenido en agua de 920 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 18, excepto porque se usó este ciclooctano preparado como disolvente.

Ejemplo 20

Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 9, sustituyendo tolueno deshidratado usado en el ejemplo 9 por decalina secada sobre tamices moleculares 4A (concentración de agua: 30 ppm) como disolvente.

Ejemplo 21

35 A la decalina deshidratada usada en el ejemplo 20 se le añadió agua para preparar decalina que tenía un contenido en agua de 685 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 20, excepto porque se usó esta decalina preparada como disolvente.

Ejemplo comparativo 10

40 A la decalina deshidratada usada en el ejemplo 20 se le añadió agua para preparar decalina que tenía un contenido en agua de 1020 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 20, excepto porque se usó esta decalina preparada como disolvente.

Ejemplo 22

Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 9, sustituyendo el tolueno deshidratado usado en el ejemplo 9 por ciclododecano secado añadiendo tamices moleculares 4A al material fundido (concentración de agua: 55 ppm).

5 **Ejemplo 23**

Se fundió el ciclododecano deshidratado usado en el ejemplo 22 y se añadió agua para preparar ciclododecano que tenía un contenido en agua de 650 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 22, excepto porque se usó este ciclododecano preparado como disolvente.

Ejemplo comparativo 11

10 Se fundió el ciclododecano deshidratado usado en el ejemplo 22 y se añadió agua para preparar ciclododecano que tenía un contenido en agua de 1050 ppm. Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 22, excepto porque se usó este ciclododecano preparado como disolvente.

Ejemplo 24

15 Usando oxima de ciclododecanona (concentración de agua: 15 ppm) y el tolueno (concentración de agua: 35 ppm) usado en el ejemplo 12, se preparó un reactante añadiendo 30 g de oxima de ciclododecanona, 0,072 g de triclorotriazina, 0,419 g de cloruro de zinc y 57,83 g de tolueno, y se realizó una reacción a 100°C durante 1 hora.

Ejemplo 25

Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 24, excepto porque se usaron 0,034 g de triclorotriazina y 35,25 g de tolueno.

20 **Ejemplo comparativo 12**

Al tolueno usado en el ejemplo 24 se le añadió agua para preparar tolueno que tenía una concentración de agua de 440 ppm. Se preparó un reactante añadiendo 30 g de oxima de ciclododecanona, 0,102 g de triclorotriazina, 0,635 g de cloruro de zinc y 45,88 g del tolueno preparado, y se realizó una reacción a 100°C durante 1 hora.

Ejemplo 26

25 Se realizó la reacción tal como se describe en el ejemplo comparativo 12, excepto porque la cantidad de triclorotriazina se aumentó hasta 0,225 g.

En la tabla 1 se muestran los resultados de reacción en los ejemplos 1 a 26 y los ejemplos comparativos 1 a 12.

En la tabla, TCT, Ox12, Lc12 y CDON representan triclorotriazina, oxima de ciclododecanona, lauro lactama y ciclododecanona, respectivamente (también se aplica a la tabla 2).

Tabla 1

	Concen- tración de Ox12, % en peso	Razón TCT/Ox12, % en moles	Razón ZnCl ₂ /Ox12, % en moles	Disolvente	Contenido en agua en la disolución de reactivos		Temperatura, °C	Tiempo, h	Conversión de Ox12 (%)	Rendimiento de Lc12 (%)	Rendimiento de ODon (%)
					Peso, ppm	H ₂ O/TCT (mol/mol)					
Ejemplo 1	16,5	5,0	0,0	Acetonitrilo	375	0,50	80	2,0	100,0	98,0	0,7
Ejemplo 2	16,6	1,0	0,0	Benzonitrilo	211	1,39	80	2,0	100,0	98,0	1,1
Ejemplo comparativo 1	16,6	1,0	0,0	Acetonitrilo	377	2,48	80	4,0	75,0	69,0	2,2
Ejemplo 3	16,6	1,0	0,0	Acetonitrilo	52	0,35	80	2,0	100,0	98,5	0,2
Ejemplo 4	16,5	5,0	0,0	Tolueno	259	0,34	80	3,5	100,0	96,2	1,1
Ejemplo 5	16,6	3,0	0,0	Tolueno	260	0,57	80	4,0	100,0	97,2	1,0
Ejemplo comparativo 2	16,6	0,7	0,0	Tolueno	261	2,45	80	6,0	45,0	41,8	1,7
Ejemplo 6	16,6	1,0	1,0	Tolueno	36	0,24	95	1,0	100,0	97,4	0,3
Ejemplo 7	16,6	1,0	1,0	Tolueno	289	1,86	95	1,0	100,0	96,4	0,3
Ejemplo comparativo 3	16,6	1,0	1,0	Tolueno	688	4,54	95	1,0	53,9	45,5	3,3
Ejemplo 8	16,5	2,8	2,8	Tolueno	830	1,96	95	1,0	99,6	96,1	1,5
Ejemplo 9	30,0	1,0	1,0	Tolueno	28	0,10	95	1,0	100,0	98,3	0,1
Ejemplo 10	30,0	1,0	1,0	Tolueno	276	1,01	95	1,0	100,0	98,1	0,4
Ejemplo 11	30,0	1,0	1,0	Tolueno	540	1,97	95	1,0	99,8	98,0	0,5
Ejemplo comparativo 4	30,0	1,0	1,0	Tolueno	713	2,60	95	1,0	89,4	85,1	0,7
Ejemplo comparativo 5	30,0	1,0	1,0	Tolueno	1332	4,96	95	1,0	22,4	21,3	2,2
Ejemplo 12	49,1	1,0	1,0	Tolueno	25	0,06	95	1,0	100,0	98,9	0,1
Ejemplo 13	49,1	1,0	1,0	Tolueno	809	1,81	95	1,0	99,6	97,8	0,6
Ejemplo comparativo 6	49,1	1,0	1,0	Tolueno	1260	2,81	95	1,0	87,0	80,9	1,6
Ejemplo 14	30,0	1,0	1,0	Metilciclo- hexanona	36	0,13	95	1,0	100,0	97,8	0,3
Ejemplo 15	30,0	1,0	1,0	Metilciclo- hexanona	435	1,59	95	1,0	99,8	97,66	0,4
Ejemplo comparativo 7	30,0	1,0	1,0	Metilciclo- hexanona	623	2,27	95	1,0	82,0	77,5	2,0
Ejemplo 16	30,0	1,0	1,0	Isopropil- ciclohexano	43	0,16	95	1,0	100,0	96,5	0,2
Ejemplo 17	30,0	1,0	1,0	Isopropil- ciclohexano	491	1,79	95	1,0	99,8	96,2	0,4

	Concen- tración de Ox12, % en peso	Razón TCT/Ox12, % en moles	Razón ZnCl ₂ /Ox12, % en moles	Disolvente	Contenido en agua en la disolución de reactivos		Temperatura, °C	Tiempo, h	Conversión de Ox12 (%)	Rendimiento de Lc12 (%)	Rendimiento de ODON (%)
					Peso, ppm	H ₂ O/TCT (mol/mol)					
Ejemplo comparativo 8	30,0	1,0	1,0	Isopropil- ciclohexano	769	2,81	95	1,0	65,0	61,1	2,2
Ejemplo 18	30,0	1,0	1,0	Ciclooctano	29	0,11	95	1,0	100,0	96,2	0,1
Ejemplo 19	30,0	1,0	1,0	Ciclooctano	540	1,97	95	1,0	99,9	96,0	0,4
Ejemplo comparativo 9	30,0	1,0	1,0	Ciclooctano	644	2,35	95	1,0	78,0	74,5	1,8
Ejemplo 20	30,0	1,0	1,0	Decalin	25	0,09	95	1,0	100,0	97,3	0,1
Ejemplo 21	30,0	1,0	1,0	Decalina	481	1,75	95	1,0	99,3	97,0	0,4
Ejemplo comparativo 10	30,0	1,0	1,0	Decalina	713	2,60	95	1,0	78,0	72,9	1,9
Ejemplo 22	30,0	1,0	1,0	Ciclododecano	43	0,16	95	1,0	100,0	96,1	0,2
Ejemplo 23	30,0	1,0	1,0	Ciclododecano	456	1,66	95	1,0	99,8	96,0	0,4
Ejemplo comparativo 11	30,0	1,0	1,0	Ciclododecano	734	2,68	95	1,0	75,0	68,3	2,0
Ejemplo 24	34,0	0,3	2,0	Tolueno	28	0,35	100	1,0	100,0	97,6	0,2
Ejemplo 25	45,7	0,1	2,0	Tolueno	26	0,51	100	1,0	99,8	96,6	0,1
Ejemplo comparativo 12	39,1	0,4	3,1	Tolueno	269	2,06	100	1,0	5,8	5,1	0,2
Ejemplo 26	39,1	0,8	3,1	Tolueno	269	0,94	100	1,0	98,2	96,0	0,4

Ejemplo 27

Se evaporó conjuntamente el agua disuelta en la disolución de oxima de ciclododecanona en tolueno preparada en el ejemplo de referencia 1 con tolueno para la deshidratación. Tras la deshidratación, la disolución de oxima de ciclododecanona en tolueno tiene un contenido en agua de 135 ppm, y la concentración de oxima de ciclododecanona era del 46% en peso. Se transfirió esta disolución de oxima de ciclododecanona a un reactor de transposición que consistía en tres reactores de tipo recipiente de 1,5 litros en serie equipados con una pala de agitación a una velocidad de 1,17 kg/h. Al primer reactor de transposición se le alimentaron una disolución al 5% en peso de triclorotriazina en tolueno a 0,1 kg/h y una disolución al 5% en peso de cloruro de zinc en tolueno y lauro lactama (razón en peso de tolueno/lauro lactama: 1/1) a 0,075 kg/h. La disolución de triclorotriazina y la disolución de cloruro de zinc tenían un contenido en agua de 80 ppm y 800 ppm, respectivamente. Por tanto, la razón de agua/triclorotriazina alimentada al reactor de transposición era de 0,46. Se realizó la reacción de transposición a una temperatura controlada de 95°C, y en la salida del tercer reactor, no se detectó oxima de ciclododecanona tal como se determinó mediante cromatografía de gases, y el rendimiento de lauro lactama (corregido para la cantidad de lauro lactama usada para disolver el cloruro de zinc) fue del 96,6% y el rendimiento de ciclododecanona fue del 0,3%.

Ejemplo comparativo 13

Se realizó una reacción de transposición tal como se describió en el ejemplo 27, excepto porque no se secó la disolución de oxima de ciclododecanona en tolueno. La razón de agua/triclorotriazina alimentada al reactor de transposición era de 9,70. El análisis de cromatografía de gases para la disolución en la salida del reactor indicó que la conversión de oxima de ciclododecanona, el rendimiento de lauro lactama y el rendimiento de ciclododecanona fueron del 42,0%, el 35,7% y el 0,3%, respectivamente. En cada reactor, había un precipitado blanco, que era trioxitriazina (ácido cianúrico) tal como se determinó mediante espectrometría de masas.

Relación entre la conversión de oxima de ciclododecanona y el rendimiento de lauro lactama**Ejemplo de referencia 3: deshidratación de una disolución de oxima de ciclododecanona**

Se preparó la oxima de ciclododecanona usada para los ejemplos 28 a 30 y los ejemplos comparativos 14 a 17 tal como sigue.

En un evaporador de 10 litros se puso la disolución de oxima de ciclododecanona en tolueno obtenida en el ejemplo de referencia 1 (3,04 kg), que se sometió a evaporación conjunta de agua con tolueno y luego se concentró hasta 1,80 kg. Se analizó la disolución de oxima de ciclododecanona en tolueno así obtenida para determinar el contenido en humedad usando un instrumento de medición de la humedad de tipo Karl Fischer, y el contenido en humedad medido era de 340 ppm. El ensayo para detectar oxima de ciclododecanona mediante cromatografía de gases (GL Sciences Inc., TC-1, usando una columna capilar de 30 m) demostró que la concentración de oxima de ciclododecanona era del 30,0% en peso. Aunque se usaron las disoluciones de oxima de ciclododecanona preparadas tal como se describió en los ejemplos de referencia 1 y 3 en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, el contenido en agua varió un poco y las disoluciones de catalizador y cocatalizador contenían agua, y por tanto, para cada tanda, se tomaron muestras de la disolución de alimentación del reactor de transposición y se midieron para determinar el contenido en humedad.

Ejemplo 28

Se conectaron en serie tres aparatos de reacción de tipo recipiente con agitación de vidrio de 0,17 l equipados con un agitador de tipo hélice (se montaron un deflector y una camisa de calentamiento/enfriamiento en el reactor), y al primer reactor se le alimentó la disolución de oxima de ciclododecanona en tolueno preparada en el ejemplo de referencia 3 (a continuación en el presente documento, denominada disolución a) a 0,256 kg/h, una disolución al 5% en peso de triclorotriazina en tolueno (a continuación en el presente documento, denominada disolución b) a 0,016 kg/h, y una disolución de cloruro de zinc que contenía el 5% en peso de cloruro de zinc, el 47,5% en peso de lauro lactama y el 47,5% en peso de tolueno (a continuación en el presente documento, denominada disolución c) a 0,011 kg/h, y se alimentaron secuencialmente las disoluciones a los reactores posteriores por desbordamiento. En cada reactor, la temperatura de reacción era de 80°C y la frecuencia de rotación del agitador era de 500 rpm. Una disolución de alimentación del reactor de transposición tenía un contenido en agua de 472 ppm y la razón molar de alimentación de agua/triclorotriazina era de 1,66. Tras alcanzar la reacción el estado estacionario, se tomaron muestras de la disolución de salida de cada reactor y se analizaron mediante cromatografía de gases (usando la columna usada en el ejemplo de referencia 2), y la conversión de oxima de ciclododecanona en los reactores 1, 2 y 3 fue del 43,2%, del 76,8% y del 97,8%, respectivamente, y los rendimientos de lauro lactama fueron del 42,8%, del 76,4% y del 96,8%, respectivamente. Se alimentó la disolución de reacción descargada del tercer reactor a un tanque de calentamiento posterior de 0,17 l. En el tanque calentamiento posterior, se montó un raspador de Teflon® en una pala de agitación de tipo ancla y se hizo rotar el raspador a una velocidad baja de 30 rpm para raspar el

precipitado inactivo al tiempo que se descargaba la disolución de reacción desde la salida inferior, y tras retirarse el precipitado mediante filtración, se recirculó la disolución al tanque de calentamiento posterior mediante bombeo. Por separado, se formó una salida mediante desbordamiento en el medio del tanque de procesamiento posterior, y se transfirió la disolución de reacción descargada a un tanque de retirada de catalizador de 0,2 l y se lavó con agua a 0,03 l/h, y se separaron las fases oleosa y acuosa para obtener la fase oleosa, que se denomina disolución de lauro lactama en bruto. El tanque de calentamiento posterior y el tanque de retirada de catalizador estaban a 90°C. La cromatografía de gases de la disolución de lauro lactama en bruto indicó que la conversión de oxima de ciclododecanona fue del 99,9% y el rendimiento de lauro lactama fue del 99,4%. En el reactor primero a tercero y el tanque de calentamiento posterior, no se observaron adhesión ni deposición de un precipitado. Se lavó el filtro con agua caliente y se sometió a ensayo la trioxitriazina disuelta mediante un absorciómetro de selección de la longitud de onda automático (Hach Company, modelo DR890) y se detectó un 10,3% en moles con respecto a la triclorotriazina alimentada a la sección de transposición. Asimismo, se sometió a ensayo la trioxitriazina en el agua de lavado y se detectó un 88,5% en moles con respecto a la triclorotriazina alimentada a la sección de transposición. Por otro lado, no se detectaron ni trioxitriazina ni triclorotriazina en la disolución de lauro lactama en bruto mediante cromatografía de líquidos.

La tabla 2 muestra las condiciones experimentales en los ejemplos y ejemplos comparativos y la conversión de oxima de ciclododecanona y el rendimiento de lauro lactama para cada disolución de reacción.

Ejemplo 29

Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 28 en las condiciones mostradas en la tabla 2. No se observó adhesión ni deposición de un precipitado en cada uno del reactor o el tanque de calentamiento posterior. La cantidad de trioxitriazina atrapada por el filtro fue del 1,4% en moles con respecto a la triclorotriazina alimentada a la sección de transposición y la cantidad de trioxitriazina disuelta en el agua de lavado fue del 97,5% en moles con respecto a la triclorotriazina alimentada a la sección de transposición, y no se detectaron ni trioxitriazina ni triclorotriazina en la disolución de lauro lactama en bruto.

Ejemplo comparativo 14

Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 29 en las condiciones mostradas en la tabla 2. No se observaron ni adhesión ni deposición de un precipitado en los reactores de transposición primer y segundo, mientras que en el tercer reactor, se observó adhesión de un sólido sobre la pared del reactor. Se disolvieron el material adherente en el tercer reactor y el material atrapado por el filtro en agua caliente y se analizaron para determinar que estaban contenidas trioxitriazina y trioxitriazina en el 5,6% (el material adherente en el tercer reactor) y el 4,8% (el material atrapado por el filtro) con respecto a la triclorotriazina alimentada.

Ejemplo comparativo 15

Se realizó la reacción tal como se describe en el ejemplo comparativo 14 en las condiciones mostradas en la tabla 2. Únicamente en el primer reactor no se observó un precipitado, mientras que en los reactores segundo y tercero, se observó adhesión de un sólido. Se disolvieron los materiales unidos en los reactores segundo y tercero y el material atrapado por el filtro en agua caliente y se sometieron a ensayo para determinar que estaban contenidas trioxitriazina y trioxitriazina en el 4,0% (el material adherido en el segundo reactor), el 8,9% (el material adherido en el tercer reactor) y el 1,0% (el material atrapado por el filtro) con respecto a la triclorotriazina alimentada.

Ejemplo comparativo 16

Se secó la disolución de oxima de ciclododecanona en tolueno preparada en el ejemplo de referencia 1 añadiendo sulfato de sodio deshidratado, de modo que la concentración de agua se redujo hasta 1200 ppm. Se realizó la reacción tal como se describe en el ejemplo comparativo 15 usando esta disolución de oxima de ciclododecanona en tolueno. Se observó precipitación de trioxitriazina en el tercer reactor.

Ejemplo 30

Se evaporó adicionalmente el tolueno de la disolución a, para concentrar la oxima de ciclododecanona. A esta disolución se le añadió cloruro de zinc, para preparar una disolución en tolueno que contenía el 49,8% en peso de oxima de ciclododecanona y el 0,34% en peso de cloruro de zinc (a continuación en el presente documento, denominada disolución d), que entonces se alimentó a un reactor de transposición a 0,58 kg/h. Al mismo tiempo, se alimentó la disolución b al reactor de transposición a 0,039 kg/h. Se ajustaron los reactores y el tanque de calentamiento posterior a 90, 90, 80 y 100°C, y se llevó a cabo la reacción. Las temperaturas de los medios de calentamiento que fluían en las camisas eran de 80, 81,5, 76,1 y 100,2°C, y los reactores primero a tercero se mantuvieron a una temperatura predeterminada mediante enfriamiento, mientras que el tanque de calentamiento posterior no tuvo que calentarse ni enfriarse y se controló fácilmente su temperatura. Los resultados se muestran en

5 la tabla 2. No se observó adhesión ni deposición de un precipitado en los reactores o el tanque de calentamiento posterior. La cantidad de trioxitriazina atrapada por el filtro fue del 0,9% en moles con respecto a la triclorotriazina alimentada a la sección de transposición y la cantidad de trioxitriazina disuelta en el agua de lavado fue del 98,0% en moles con respecto a la triclorotriazina alimentada a la sección de transposición, y no se detectaron ni trioxitriazina ni triclorotriazina en la disolución de laurilactama en bruto.

Ejemplo comparativo 17

10 Se realizó una reacción tal como se describe en el ejemplo 30, excepto porque las cantidades de alimentación de las disoluciones d y b al reactor de transposición fueron de 0,70 kg/h y 0,040 kg/h, respectivamente. Las temperaturas predeterminadas para los reactores y el tanque de calentamiento posterior eran de 90, 90, 80 y 100°C mientras que las temperaturas de los medios de calentamiento que fluían en las camisas eran de 82,7, 84,7, 77,4 y 95,1°C, de modo que el tanque de calentamiento posterior debe enfriarse también para la eliminación del calor.

Los resultados se muestran en la tabla 2. No se observó adhesión ni deposición de un precipitado en los reactores o el tanque de calentamiento posterior y el filtro no atrapó trioxitriazina, aunque la trioxitriazina disuelta en el agua de lavado era de tan sólo el 80,1% en moles con respecto a la triclorotriazina alimentada a la etapa de transposición.

Tabla 2

	Velocidad de alimentación			Disolución d	Temperatura del tanque de reacción				Contenido en agua en la disolución de alimentación		Conversión de Ox12			Rendimiento de Lc12			
	Disolución a	Disolución b	Disolución c		1 ^{er} reactor	2 ^o reactor	3 ^{er} reactor	Tanque de calentamiento posterior	Agua	H ₂ O TCT	1 ^{er} reactor	2 ^o reactor	3 ^{er} reactor	1 ^{er} reactor	2 ^o reactor	3 ^{er} reactor	Lc12 en bruto
	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	°C	°C	°C	°C	mm en peso	mol/mol	%	%	%	%	%	%	%
Ejemplo 28	0,256	0,016	0,011	0	80	80	80	90	472	1,66	43,2	76,8	97,8	42,8	76,4	96,8	99,4
Ejemplo 29	0,486	0,027	0,018	0	90	90	80	90	513	1,98	45,0	79,1	92,8	44,9	78,3	91,9	98,7
Ejemplo comparativo 14	0,428	0,023	0,017	0	90	90	90	90	391	1,55	59,5	90,6	99,5	58,3	88,4	97,8	97,9
Ejemplo comparativo 15	0,428	0,023	0,017	0	100	100	100	100	548	2,21	76,7	98,4	99,8	75,9	69,4	97,4	97,4
Ejemplo comparativo 16	0,428	0,023	0,017	0	100	100	100	100	1215	4,90	62,3	82,0	86,8				
Ejemplo 30	0	0,039	0	0,58	90	90	80	100	187	0,62	46,1	77,9	90,4	45,4	77,4	89,4	98,9
Ejemplo comparativo 17	0	0,040	0	0,70	90	90	80	100	187	0,62	41,6	64,1	73,6	39,5	60,2	71,3	92,0

Disolución a: Una disolución al 30,0% en peso de oxima de ciclodecanona en tolueno preparada en el ejemplo de referencia 3.
 Disolución b: una disolución al 5% en peso de trichlorotriazina en tolueno.
 Disolución c: Una disolución de cloruro de zinc que consiste en el 5% en peso de cloruro de zinc, el 47,5% en peso de laurilactama y el 47,5% en peso de tolueno.
 Disolución d: Una disolución en tolueno que contiene el 49,8% en peso de oxima de ciclodecanona y el 0,34% en peso de cloruro de zinc.

Lista de referencias

Bibliografía de patentes

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

5 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 2006-219470.

Referencia de patente 4: Documento DE-102006058190.

Referencia de patente 5: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público 2007-284415.

Referencia de patente 6: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público 2008-156277.

10 Bibliografía no de patentes

Referencia no de patente 1: K. Ishihara, *et. al.*, Journal of American Chemical Society, págs. 11240-11241 (2005).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir lauro lactama mediante una reacción de transposición en fase líquida de oxima de ciclododecanona en un disolvente apolar seleccionado de hidrocarburos aromáticos, usando triclorotriazina como catalizador de transposición,
- 5 en el que la reacción de transposición se realiza en las condiciones de que una disolución de oxima de ciclododecanona contiene agua en dos equivalentes molares o menos de triclorotriazina;
- comprendiendo dicho procedimiento:
- (a) una etapa de reacción de transposición en la que se somete la oxima de ciclododecanona a transposición en fase líquida en el disolvente apolar hasta un punto en que la conversión es del 80% o más y de menos del 99%;
- 10 (b) una etapa de calentamiento posterior en la que se completa la reacción de transposición de modo que la conversión de la oxima de ciclododecanona es del 99,8% o más; y
- (c) una etapa de eliminación de catalizador en la que se eliminan un precipitado inactivo, un producto intermedio activo y un catalizador residual; y
- 15 en el que un aparato de reacción usado en dicha etapa de reacción de transposición es diferente de un aparato de reacción usado en dicha etapa de calentamiento posterior.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha etapa de eliminación de catalizador comprende la etapa de lavado con agua.

Fig.1

