

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 347**

51 Int. Cl.:

C07D 201/04 (2006.01)

C07D 225/02 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2011 PCT/JP2011/056098**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2011 WO11115132**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2011 E 11756317 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2548862**

54 Título: **Método para producir un compuesto de amida**

30 Prioridad:

10.11.2010 JP 2010252108

30.07.2010 JP 2010172322

31.03.2010 JP 2010080851

15.03.2010 JP 2010057123

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

21.11.2016

73 Titular/es:

UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)

1978-96, Oaza Kogushi

Ube-shi, Yamaguchi 755-8633, JP

72 Inventor/es:

KUGIMOTO, JUNICHI;

KAWAI, JOJI;

YAMATO, KAZUO;

OKADA, MASAHIDE;

SUGIMOTO, TSUNEMI y

MATSUMOTO, HIROSHI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 590 347 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para producir un compuesto de amida

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar un compuesto de amida, por ejemplo, una lactama, útil como material de partida para medicamentos, productos químicos para la agricultura, colorantes y poliamidas.

Técnica anterior

10 Un procedimiento industrial común para producir un compuesto de amida comprende producir un compuesto de oxima a partir de una cetona correspondiente e hidroxilamina, seguido de transposición de Beckmann del compuesto de oxima. Por ejemplo, ϵ -caprolactama, que es útil en la industria, se produce mediante transposición de Beckmann de oxima de ciclohexanona. La transposición se lleva a cabo generalmente usando óleum y ácido sulfúrico concentrado, y dado que estos ácidos fuertes deben usarse en cantidades estequiométricas o mayores, se forman sales tales como sulfato de amonio como subproductos durante la neutralización en una cantidad mucho mayor que la del producto ϵ -caprolactama. En otras palabras, el procedimiento requiere muchos medios y grandes cantidades de materiales de partida y energía para producir una gran cantidad de materiales auxiliares tales como ácido sulfúrico y para tratar subproductos tales como sulfato de sodio.

20 En cambio, una reacción de transposición de Beckmann en fase líquida usando un catalizador no requiere materiales auxiliares y produce menos subproductos y por tanto se espera que se le dé uso práctico. Se ha estudiado ampliamente un catalizador de transposición de Beckmann en fase líquida. Por ejemplo, puede usarse un compuesto que contiene un anillo aromático dado a conocer en la referencia de patente n.º 1, que (i) contiene, como miembro de anillo aromático, al menos un átomo de carbono que tiene un grupo saliente y (ii) contiene al menos tres miembros de anillo aromático que son uno cualquiera o ambos de heteroátomos y/o átomos de carbono que tienen un grupo electroceptor, y (iii) en el que dos de los heteroátomos y/o átomos de carbono que tienen un grupo electroceptor están en la posición orto o para con respecto al átomo de carbono que tiene un grupo saliente. Los ejemplos de catalizador de transposición de Beckmann usado en la práctica incluyen triclorotriazina (también conocida como cloruro cianúrico, 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, abreviado como "TCT") y hexaclorofosfaceno (referencia de patente n.º 13).

30 La referencia de patente n.º 2 ha descrito que una reacción de transposición de Beckmann se lleva a cabo en un disolvente no polar usando un catalizador dado a conocer en la referencia de patente n.º 1. Las referencias de patente n.ºs 3 y 4 han descrito un procedimiento de transposición de Beckmann de un compuesto de oxima usando un compuesto análogo a un catalizador dado a conocer en la referencia de patente n.º 1. Las referencias de patente n.ºs 5 y 6 han dado a conocer transposición de Beckmann de un compuesto de oxima usando un cloruro de ácido tal como cloruro de tionilo como catalizador.

35 Las referencias de patente n.ºs 7 y 8 han dado a conocer un procedimiento específico para producir un compuesto de amida mediante transposición de Beckmann usando un catalizador dado a conocer en la referencia de patente n.º 1, pero no han descrito específicamente la recirculación del disolvente y similares.

Se usan lactamas principalmente para polímeros o copolímeros para hilos, fibras, películas y similares, y en algunos casos deben tener valores convencionales estrictos que satisfagan la pureza.

40 Los ejemplos de valores convencionales típicos incluyen los basados en una absorbancia tal como la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL, detallada más adelante), el índice UV (se mide la absorbancia UV (a una longitud de onda de 290 nm) de una disolución acuosa al 50% en peso de una lactama en una celda que tiene un ancho de 1 cm) y el valor de PAN (norma ISO 8660).

45 Como método para mejorar el índice UV y el valor de PAN entre estos valores convencionales se han dado a conocer muchas técnicas, incluyendo destilación, lavado con disolvente, cristalización/recristalización, tratamiento ácido, tratamiento alcalino, oxidación, hidrogenación y similares de un producto de lactama. Por ejemplo, la referencia de patente n.º 14 ha descrito que el valor de PAN puede mejorarse impidiendo que un catalizador de níquel entre en un evaporador mientras se hidrogena una caprolactama sobre un catalizador de níquel seguido de purificación por destilación.

La referencia de patente n.º 15 ha dado a conocer la influencia de las impurezas en ciclododecanona como material de partida en una dif. de TL de laurilactama que es un compuesto deseado.

50 Un método conocido para lograr un índice UV bajo es la hidrogenación de una lactama en presencia de un catalizador. Por ejemplo, la referencia de patente n.º 9 ha dado a conocer un método para hidrogenar una

caprolactama preparada mediante una reacción de transposición de Beckmann, en presencia de un catalizador de hidrogenación suspendido. Además, las referencias de patente n.^{os} 10 y 11 han dado a conocer un método para hidrogenar una caprolactama tras el tratamiento con carbón activado y una resina de intercambio iónico. La referencia de patente n.^o 12 ha dado a conocer un método para hidrogenar una lactama preparada mediante hidrólisis por ciclación de un aminonitrilo, en presencia de un catalizador de hidrogenación.

Las técnicas anteriores se refieren a mejoras en los valores convencionales de una lactama preparada mediante transposición de Beckmann de una oxima usando un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico. No se han dado a conocer métodos de purificación para mejorar los valores convencionales anteriores para una lactama preparada mediante un procedimiento de producción sin una gran cantidad de sulfato de amonio como subproducto de una reacción de transposición de Beckmann que está produciéndose. Además, las técnicas dadas a conocer anteriormente muestran la relación entre un método de tratamiento y el índice UV, el valor de PAN o similares, pero no identifican sustancias que producen deterioro en valores convencionales ni muestran la relación entre las concentraciones de las sustancias causantes y los valores convencionales.

Por otro lado, aunque los valores convencionales anteriores son eficaces sólo para el caso en que una impureza en un compuesto de amida muestre una absorción UV dada o reaccione con permanganato de potasio, no pueden contribuir a la detección de otras impurezas.

La presencia de una lactama diferente de una lactama deseada y un compuesto de amida es indeseable porque pueden inhibir la polimerización y deteriorar las propiedades físicas de un polímero. Sin embargo, cuando están presentes como impurezas, una lactama y/o un compuesto de amida que tienen una estructura diferente de la de un producto de lactama, los valores convencionales anteriores no se cambian siempre, por lo que es necesario establecer un método para detectar y someter a ensayo las impurezas y mediciones para reducirlas.

Referencias de la técnica anterior

Referencias de patente

Referencia de patente n.^o 1: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.^o 2006-219470.

Referencia de patente n.^o 2: Publicación internacional n.^o WO 07/125002.

Referencia de patente n.^o 3: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.^o 2008-156277.

Referencia de patente n.^o 4: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.^o 2008-162935.

Referencia de patente n.^o 5: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.^o 1976-041376.

Referencia de patente n.^o 6: Publicación de patente japonesa examinada n.^o 1977-012198.

Referencia de patente n.^o 7: Publicación internacional n.^o WO 08/096873.

Referencia de patente n.^o 8: Publicación internacional n.^o WO 09/069522.

Referencia de patente n.^o 9: Patente alemana n.^o 1.253.716.

Referencia de patente n.^o 10: Patente alemana n.^o 1.004.616.

Referencia de patente n.^o 11: Patente de Alemania del este n.^o 75083.

Referencia de patente n.^o 12: Patente estadounidense n.^o 5.496.941.

Referencia de patente n.^o 13: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.^o 2009-298706.

Referencia de patente n.^o 14: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.^o 2006-528649.

Referencia de patente n.^o 15: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.^o 2004-099585.

Problema que van a resolverse mediante la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir un compuesto de amida

mediante transposición de Beckmann de una oxima, en el que se produce un compuesto de amida de calidad superior sin generar subproductos tales como sulfato de amonio en una gran cantidad.

Medios para resolver el problema

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un compuesto de amida mediante transposición de Beckmann de una oxima tal como se reivindica en el conjunto de reivindicaciones adjunto.

Se describen los siguientes puntos:

[1] Un procedimiento para producir un compuesto de amida, que comprende:

hacer reaccionar una cetona e hidroxilamina en presencia de un disolvente orgánico para dar una oxima (a continuación en el presente documento, denominada etapa de formación de oxima),

10 llevar a cabo una transposición de Beckmann de la oxima usando un catalizador de transposición de Beckmann para dar un compuesto de amida (a continuación en el presente documento, denominada etapa de transposición), y

separar el compuesto de amida así producido y el disolvente, y recircular el disolvente separado a la etapa de formación de oxima (a continuación en el presente documento, denominada etapa de recirculación de disolvente);

15 en el que la cantidad de cada uno de un haluro, un compuesto de aldehído, un compuesto de alcohol y un compuesto de nitrilo contenidos en el disolvente separado en la etapa de recirculación de disolvente y recirculado a la etapa de formación de oxima está controlada a la cantidad del 0,4% en moles o menos basado en la cetona como material de partida.

20 [2] El procedimiento para producir un compuesto de amida tal como se describe en [1], en el que la cantidad de cada uno de un compuesto de aldoxima y el compuesto de amidoxima contenidos en la disolución de reacción en la etapa de formación de oxima está controlada a la cantidad del 0,4% en moles o menos basado en la oxima.

[3] El procedimiento para producir un compuesto de amida tal como se describe en [1], en el que el catalizador de transposición de Beckmann contiene un átomo de halógeno.

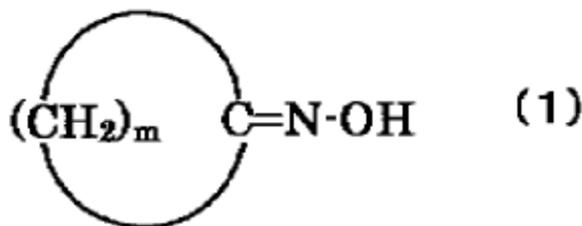
[4] El procedimiento para producir un compuesto de amida tal como se describe en [1], en el que el disolvente orgánico es un hidrocarburo aromático.

25 [5] El procedimiento para producir un compuesto de amida tal como se describe en [1], en el que la cetona es ciclododecanona.

[6] Una lactama que comprende impurezas que contienen dobles enlaces en 15 ppm en peso o menos.

[7] Un procedimiento para producir la lactama tal como se describe en [6], que comprende:

hacer reaccionar una cetona cíclica e hidroxilamina para dar una oxima representada por la fórmula (1):



30

en la que m indica un número entero de tres o más; y

llevar a cabo una transposición de Beckmann de la oxima usando un catalizador de transposición de Beckmann para dar una lactama;

en el que el catalizador de transposición es un compuesto que tiene el siguiente resto:

-Z-X (2)

en el que Z indica un átomo de P, N, S, B o Si, X indica un átomo de halógeno, y Z está unido a, además de a X, uno o dos o más átomos o grupos, o

un compuesto que contiene un anillo aromático que cumple todas de las siguientes condiciones (i) a (iii); y

5 purificar uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en una cetona cíclica, una oxima y una lactama mediante hidrogenación y/o cristalización;

(i) el compuesto que contiene un anillo aromático contiene, como miembro de anillo aromático, al menos un átomo de carbono que contiene un átomo de halógeno como grupo saliente,

10 (ii) el compuesto que contiene un anillo aromático contiene, como miembro de anillo aromático, al menos tres de cualquiera o ambos de heteroátomos y átomos de carbono que tienen un grupo electroceptor, y

(iii) dos de los heteroátomos y/o átomos de carbono que tienen un grupo electroceptor están en la posición orto o para con respecto al átomo de carbono que tiene un átomo de halógeno como grupo saliente.

[8] El procedimiento para producir la lactama tal como se describe en [7], en el que la cetona cíclica se purifica por hidrogenación.

15 [9] El procedimiento para producir la lactama tal como se describe en [7] u [8], en el que la oxima se purifica por cristalización.

[10] El procedimiento para producir la lactama tal como se describe en uno cualquiera de [7] a [9], en el que la oxima se purifica por hidrogenación.

20 [11] El procedimiento para producir la lactama tal como se describe en uno cualquiera de [7] a [10], en el que la lactama preparada mediante transposición de Beckmann de la oxima se purifica por hidrogenación.

[12] El procedimiento para producir la lactama tal como se describe en uno cualquiera de [7] a [11], en el que la lactama es lauro lactama.

[13] Una lactama que comprende impurezas que tienen una estructura en puente cíclica en 50 ppm en peso o menos.

25 [14] La lactama tal como se describe en [13], en la que las impurezas que tienen una estructura en puente cíclica son lactamas que tienen estructuras de anillo dicíclicas y/o tricíclicas.

30 [15] Un procedimiento para producir una lactama mediante transposición de Beckmann de una oxima de cicloalcanona, en el que las impurezas que tienen una estructura en puente cíclica en una disolución de reacción de transposición de Beckmann están contenidas en 300 ppm en peso o menos basado en una lactama como producto deseado.

[16] El procedimiento para producir una lactama tal como se describe en [15], en el que las impurezas que tienen una estructura en puente cíclica son compuestos de amida que tienen estructuras de anillo dicíclicas y/o tricíclicas.

[17] El procedimiento para producir una lactama tal como se describe en [15] o [16], en el que la oxima de cicloalcanona se produce haciendo reaccionar una cicloalcanona con hidroxilamina.

35 [18] El procedimiento para producir una lactama tal como se describe en [17], en el que la cicloalcanona se produce a partir de un producto de reacción de adición de butadieno.

[19] El procedimiento para producir una lactama tal como se describe en [17] o [18], en el que la cetona que tiene una estructura en puente cíclica está contenida en la cicloalcanona en 500 ppm en peso o menos.

40 [20] El procedimiento para producir una lactama tal como se describe en [19], en el que la cetona que tiene una estructura en puente cíclica es una cetona que tiene una estructura de anillo dicíclica y/o una cetona que tiene una estructura de anillo tricíclica.

[21] El procedimiento para producir una lactama tal como se describe en uno cualquiera de [17] a [20], en el que la cicloalcanona es una cicloalcanona que tiene de 8 a 20 átomos de carbono, que se purifica por recristalización.

[22] El procedimiento para producir una lactama tal como se describe en uno cualquiera de [15] a [21], en el que la lactama es lauro lactama.

Ventaja de la invención

5 Según la presente invención, puede producirse un compuesto de amida con alto rendimiento usando una pequeña cantidad de un catalizador, retirando subproductos y sus precursores que producen deterioro en la actividad de un catalizador de transposición de Beckmann, de un disolvente. Además, según la presente invención, puede proporcionarse un compuesto de amida de alta calidad con alta pureza mediante un método conveniente.

Descripción de las realizaciones

10 La presente invención contribuyó a identificar impurezas que producen deterioro en la actividad de un catalizador de transposición de Beckmann, impurezas que producen aumento en la diferencia de transmitancia de luz e impurezas que producen reducción de la velocidad de polimerización de un compuesto de amida, y a encontrar métodos para retirar estas impurezas. La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un compuesto de amida de calidad superior, particularmente una lactama según los siguientes aspectos primero a tercero.

15 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un método para identificar y retirar impurezas que producen reducción en una conversión de una reacción de transposición de Beckmann.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un método para identificar y retirar impurezas que tienen un doble enlace como sustancias que producen aumento en la diferencia de transmitancia de luz de un compuesto de amida.

20 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un método para retirar impurezas que tienen una estructura en puente cíclica.

En primer lugar, se describirán características de impurezas en cada aspecto y métodos para retirarlas. Los contenidos comunes a los aspectos primero y tercero se describirán a continuación.

Impurezas que inhiben una reacción de transposición de Beckmann

25 El primer aspecto de la presente invención proporciona un método para identificar y retirar impurezas que producen reducción en una conversión de una reacción de transposición de Beckmann.

Un compuesto de amida se produce por un procedimiento de producción que comprende:

(1) una "etapa de formación de oxima" para producir una oxima correspondiente; y

30 (2) una "etapa de transposición" para producir un compuesto de amida mediante una reacción de transposición de Beckmann de la oxima usando un catalizador de transposición de Beckmann. En este caso, es preferible llevar a cabo además una "etapa de recirculación de disolvente" para separar la disolución de reacción tras la reacción de transposición de Beckmann dando un compuesto de amida y un disolvente, donde este último se recircula a la etapa de formación de oxima.

35 Se ha investigado la influencia de las impurezas en una disolución de reacción para una reacción de transposición de Beckmann en la etapa de transposición, en la reacción. Como consecuencia, se ha encontrado que una aldoxima, una amidoxima y un alcohol inhiben la reacción de transposición de Beckmann (véase el ejemplo A). Cuando se recircula el disolvente mediante la etapa de recirculación de disolvente tras una reacción de transposición de Beckmann, es preferible evitar la acumulación de las sustancias que inhiben la reacción de transposición de Beckmann en el disolvente y la contaminación del disolvente recirculado por las sustancias.

40 Se considera que una aldoxima, una amidoxima y un alcohol están contenidos en una disolución de reacción para una reacción de transposición de Beckmann debido a las siguientes causas.

45 Se sabe que una aldoxima y una amidoxima se forman mediante la reacción de hidroxilamina con un aldehído y un nitrilo, respectivamente (Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., "Chemical Dictionary (Kagaku Daiziten)", edición compacta, tomo 34º, vol. 1, 1 de junio de 1993, pág. 244 y pág. 418). Se sabe que un nitrilo se forma mediante una reacción de deshidratación de una aldoxima (Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., "Chemical Dictionary", edición compacta, tomo 34º, vol. 2, 1 de junio de 1993, pág. 99 a pág. 100) y un aldehído se forma mediante hidrólisis de R-CHCl₂ (Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., "Chemical Dictionary", edición compacta, tomo 34º, Vol. 1, 1 de junio de 1993, pág. 412). Además, para R-CHCl₂, Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., "Chemical Dictionary", edición de bolsillo, tomo 34º, Vol. 1, 1 de junio de 1993,

pág. 1071 describe que se forma diclorometilbenceno correspondiente a $R-CHCl_2$ a partir de tolueno y tricloruro de fósforo.

Se sabe que se forma un alcohol mediante hidrólisis de $R-CH_2Cl$ o descomposición alcalina de un aldehído (Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., "Chemical Dictionary", edición compacta, tomo 34^o, Vol. 8, 1 de junio de 1993, pág. 466).

- 5 Probablemente, la aldoxima, la amidoxima y el alcohol descritos anteriormente que inhiben la reacción de transposición de Beckmann se formarían, por tanto, a partir de estas reacciones.

En la práctica, en una combinación de un catalizador y un disolvente que pueden usarse en una reacción de transposición de Beckmann, por ejemplo, se detectan cloruro de tionilo diluido con tolueno a temperatura ambiente, cloruro de bencilo, cloruro de benzal y benzaldehído mediante cromatografía de gases. Puede deducirse que se producen una serie de reacciones para formar la aldoxima y la amidoxima descritas anteriormente durante cada procedimiento para formar un compuesto de amida.

Se usa frecuentemente un disolvente común en la etapa de transposición y la etapa de formación de oxima. Por tanto, es preferible impedir la contaminación del disolvente recirculado en la etapa de recirculación de disolvente, por una aldoxima, un nitrilo y un aldehído como precursores para la aldoxima, y cloruros tales como $R-CH_2Cl$ y $R-CHCl_2$. Además, para evitar la acumulación de un alcohol, es necesario impedir la contaminación del disolvente recirculado no sólo por el propio alcohol sino también por un cloruro y un aldehído. Retirando estos compuestos, puede bloquearse una ruta para formar las sustancias anteriores que inhiben la reacción de transposición de Beckmann y puede producirse de manera estable un compuesto de amida usando una pequeña cantidad de un catalizador de transposición de Beckmann.

La cantidad de acumulación aceptable de las sustancias que inhiben la reacción de transposición de Beckmann varía dependiendo del tipo de cetona como material de partida en la etapa de formación de oxima, del tipo y la cantidad de catalizador de transposición de Beckmann en la etapa de transposición, del tipo de disolvente y similares. Por ejemplo, cuando se usa ciclododecanona como cetona como material de partida en la etapa de formación de oxima, se usa cloruro de tionilo como catalizador de transposición de Beckmann en la etapa de transposición y se usa tolueno como disolvente, la cantidad de amidoxima como subproducto contenida en la disolución de oxima alimentada desde la etapa de formación de oxima hasta la etapa de transposición es preferiblemente del 0,4% en moles o menos, más preferiblemente del 0,1% en moles o menos basado en la cantidad de cetona como material de partida.

Cuando la cantidad de amidoxima en una disolución de reacción de transposición es demasiado grande en la etapa de transposición, una pequeña cantidad de un catalizador no puede promover la reacción de transposición hasta la finalización, dando como resultado oxima restante. La reacción de transposición de Beckmann puede completarse aumentando la cantidad del catalizador de transposición de Beckmann, pero es indeseable porque se necesita una gran cantidad del catalizador.

Una aldoxima y un alcohol son menos influenciados para una reacción de transposición en comparación con una amidoxima, de modo que pueden contenerse siempre que su contenido esté en un intervalo similar del nivel de la cantidad aceptable de la amidoxima.

Tal como se describió anteriormente, se forman una amidoxima y una aldoxima como subproductos en la etapa de formación de oxima. Por tanto, para evitar la influencia en la reacción de transposición, la cantidad de cada uno de un cloruro, un aldehído, un alcohol y un nitrilo contenidos en el disolvente recirculado mediante la etapa de recirculación de disolvente se controla a preferiblemente el 0,4% en moles o menos, más preferiblemente el 0,1% en moles o menos basado en la cantidad de una cetona como material de partida involucrado en la formación de oxima.

Los subproductos anteriores pueden retirarse para que sean de un nivel aceptable mediante el método tal como se describe a continuación.

Una disolución de reacción tras una reacción de transposición de Beckmann (a continuación en el presente documento, denominada "disolución de transposición") generalmente se "trata posteriormente" mediante medios de separación tales como filtración, concentración, destilación, extracción, cristalización, recristalización, adsorción y cromatografía en columna o una combinación de los mismos (detallado más adelante), y se retiran algunos de los subproductos anteriores mediante el tratamiento posterior. La disolución puede lavarse con agua o un álcali o puede tratarse con un ácido para hidrólisis y retirada mediante extracción de los subproductos anteriores. Por ejemplo, un nitrilo puede hidrolizarse usando un ácido o una base fuerte tal como ácido sulfúrico e hidróxido de sodio para convertirse en un ácido carboxílico.

Tras el tratamiento posterior, la disolución de transposición se separa en un disolvente y un compuesto de amida en una etapa de recirculación de disolvente y el disolvente se recircula a una etapa de formación de oxima. En la etapa

de recirculación de disolvente, se retiran un componente derivado de un grupo saliente en un catalizador de transposición de Beckmann, un catalizador residual de la transposición de Beckmann, subproductos y similares que se generan en la etapa de transposición y se disuelven en la disolución de reacción.

- 5 En la etapa de recirculación de disolvente, generalmente se emplea un método para separar un disolvente y un compuesto de amida que es un producto deseado que incluye destilación, extracción, cristalización o recristalización, destilación. En este caso, la etapa de recirculación de disolvente controla el contenido de impurezas en el disolvente recirculado a dentro del intervalo del nivel aceptable anterior.

- 10 Cuando se recoge el disolvente y se retiran impurezas mediante destilación en la etapa de recirculación de disolvente, los subproductos derivados del disolvente (por ejemplo, cloruro de bencilo, cloruro de benzal, benzaldehído, alcohol bencílico, benzonitrilo y similares cuando el disolvente es tolueno) generalmente tienen un punto de ebullición más próximo al del disolvente que al de los subproductos derivados de una cetona como material de reacción (por ejemplo, 1-clorododecano, laurionitrilo, 12-clorododecanonitrilo y similares cuando la cetona es ciclododecanona) y, por tanto, es importante evitar la contaminación por los subproductos derivados del disolvente.
- 15 La recogida del disolvente por destilación puede llevarse a cabo mediante una serie de destilación, pero es más preferible que pueda combinarse una pluralidad de series de destilación para devolver una fracción que contiene subproductos a la etapa previa de destilación para impedir la pérdida de recogida del disolvente y para impedir la acumulación de subproductos descargando parcialmente los subproductos para purificar el disolvente. Además, también es preferible que con el fin de facilitar la separación/retirada, los subproductos se conviertan en sustancias no influyentes en la reacción de transposición o compuestos fácilmente separables, por ejemplo, mediante
- 20 tratamiento ácido, tratamiento alcalino, oxidación, reducción o similares en el tratamiento posterior de la disolución de trasposición. Por ejemplo, se incluyen hidrólisis de un nitrilo para dar un ácido carboxílico mediante tratamiento ácido o tratamiento alcalino y reducción de un aldehído para dar un alcohol.

Métodos para impedir el aumento en la diferencia de transmitancia de luz e impurezas que producen aumento en la diferencia de transmitancia de luz

- 25 El segundo aspecto de la presente invención proporciona un compuesto de amida con una diferencia de transmitancia de luz de preferiblemente el 35% o menos, más preferiblemente de menos del 35% y un procedimiento de producción correspondiente. También se han identificado impurezas que producen aumento en la diferencia de transmitancia de luz.

Diferencia de transmitancia de luz de un compuesto de amida

- 30 Cuando se usa un compuesto de amida como material de partida para un polímero, se vuelve desventajosa la presencia de una sustancia inhibidora de la polimerización, una sustancia que deteriora las propiedades físicas y una sustancia que provoca degradación y coloración. Las medidas de evaluación para las mismas incluyen la diferencia de transmitancia de luz (transmitancia de luz diferencial, a continuación en el presente documento denominada "dif. de TL."), el índice UV y el valor de PAN. En este caso, la diferencia de transmitancia de luz es uno
- 35 de valores convencionales para determinar la calidad de un compuesto de amida, que es la diferencia de absorbancia a 410 nm entre una disolución de permanganato de potasio 0,00909 N en metanol que contiene una muestra y que está libre de la muestra.

- 40 Incluso después del tratamiento posterior o purificación por destilación de la disolución de transposición anteriores, un compuesto de amida, particularmente una lactama, puede no tener una diferencia de transmitancia de luz de preferiblemente el 35% o menos, más preferiblemente de menos del 35%, adicionalmente de manera preferible del 25% o menos y, por tanto, puede tener una calidad no satisfactoria para algunas aplicaciones. A pesar de que se intentaron el tratamiento ácido, el tratamiento alcalino, el tratamiento de oxidación, la purificación mediante extracción y la purificación por cristalización como métodos usados generalmente para purificar un compuesto de amida tal como una lactama, no se observó reducción significativa en la dif. de TL.

- 45 Se infiere que cuando se usa un catalizador de transposición descrito a continuación, particularmente el catalizador a o el catalizador b (el catalizador a y el catalizador b se detallarán más adelante) en la etapa de transposición, un aumento en la diferencia de transmitancia de luz está provocado por impurezas formadas en relación al catalizador, es decir, una oxima, un haluro de un disolvente y un aldehído, una olefina, una aldoxima y similares generadas en reacciones secuenciales incluyendo recirculación de disolvente.

- 50 Se ha encontrado que en primer lugar puede purificarse un compuesto de amida, particularmente una lactama por hidrogenación tras purificación por destilación o sin purificación por destilación para dar una lactama altamente pura, particularmente laulactama con una dif. de TL. del 35% o menos (véase el ejemplo B). Un método para purificación por hidrogenación de un compuesto de amida se describirá más adelante.

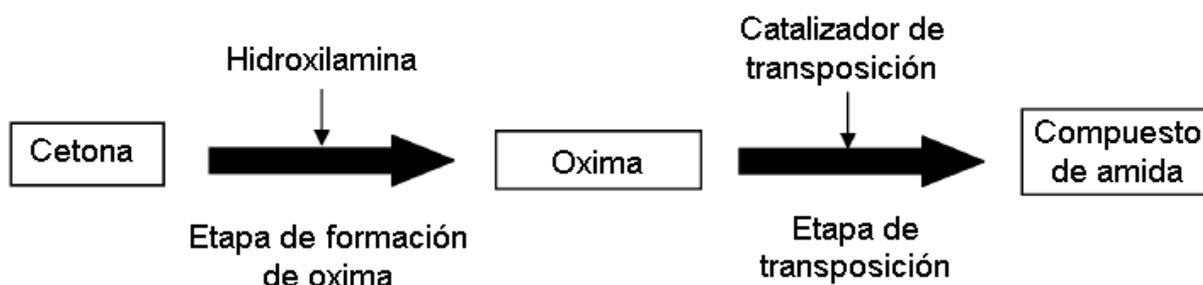
Impurezas que tienen un doble enlace

Además, se ha analizado una lauro lactama obtenida mediante purificación por destilación mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas y se ha encontrado que hay correlación entre la concentración de dodeceno-12-lactama (hay varios isómeros) como impureza que tiene un doble enlace y la diferencia de transmitancia de luz (véase el ejemplo C). Los ejemplos de una impureza que tiene un doble enlace en una reacción de transposición de Beckmann incluyen dodeceno-12-lactama cuando la cetona como material de partida es ciclohexanona y hexeno-6-lactama cuando la cetona es ciclohexanona.

Controlando el contenido de estas impurezas que tienen un doble enlace, puede obtenerse un compuesto de amida que tiene una diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL.) de preferiblemente el 35% o menos. Un nivel aceptable de estas impurezas en un compuesto de amida es de preferiblemente 15 ppm o menos, más preferiblemente de 10 ppm o menos. Si la concentración de las impurezas es superior al nivel aceptable, la diferencia de transmitancia de luz llega a ser de más del 35%.

Un procedimiento para producir un compuesto de amida implica una etapa de formación de oxima y una etapa de transposición tal como se describió anteriormente, y generalmente, la etapa de formación de oxima produce una oxima a partir de una cetona como material de partida y la etapa de transposición produce un compuesto de amida a partir de una oxima (véase el esquema a continuación). Se ha encontrado que las impurezas anteriores que tienen un doble enlace pueden no sólo retirarse mediante purificación por hidrogenación del compuesto de amida sino también reducirse hasta su nivel aceptable mediante al menos un procedimiento de purificación seleccionado de purificación por hidrogenación del compuesto de amida, purificación por cristalización o purificación por hidrogenación de la oxima, y purificación por hidrogenación de la cetona como material de partida, que da como resultado la producción de un compuesto de amida de alta pureza. Se describirán la purificación por hidrogenación de un compuesto de amida, la purificación por hidrogenación de una cetona, la purificación por hidrogenación de una oxima y la purificación por cristalización de una oxima.

Producción de un compuesto de amida



25 Purificación por hidrogenación de un compuesto de amida

Por lo que respecta a la purificación por hidrogenación de un compuesto de amida, puede usarse tal como está una mezcla de reacción que contiene un compuesto de amida formado mediante la etapa de transposición (disolución de transposición) o una disolución de transposición después del tratamiento posterior tal como lavado con agua y/o lavado con un álcali como se muestra en el ejemplo de referencia B5 descrito más adelante para retirar un catalizador restante y/o un residuo de catalizador en la disolución de transposición, para hidrogenación. En este caso, la presencia del disolvente de transposición permite que se produzca hidrogenación a baja temperatura. Cuando se purifica una disolución de transposición por hidrogenación sin tratamiento posterior, puede producirse envenenamiento de un catalizador de hidrogenación debido al remanente de catalizador de transposición y/o residuo de catalizador, dependiendo del tipo de catalizador de transposición. Además, cuando está contenido un disolvente de transposición susceptible de hidrogenación, puede haber restricciones en cuanto al tipo de catalizador de hidrogenación y las condiciones de hidrogenación. Una mezcla de reacción tras el tratamiento posterior tal como lavado con agua y/o lavado con álcali está menos influida por un catalizador de transposición y/o un residuo de catalizador en comparación con una disolución de transposición sin tratamiento posterior, pero puede haber restricciones en cuanto al tipo de catalizador de hidrogenación, las condiciones de hidrogenación y similares.

Alternativamente, por lo que respecta a la purificación por hidrogenación de un compuesto de amida, puede hidrogenarse una disolución de transposición tras la retirada del disolvente usado en la reacción de transposición de Beckmann o una mezcla de reacción purificada por destilación tras la retirada del disolvente tal como está (es decir, libre de disolvente). La mezcla de reacción tras la purificación por destilación no está influida por un residuo de catalizador, y pueden seleccionarse el tipo de catalizador de hidrogenación y las condiciones de hidrogenación de amplias alternativas, y por tanto, es preferible como objeto de hidrogenación. Además, puede disolverse en un disolvente tolerante a las condiciones de reducción de hidrógeno y entonces puede hidrogenarse. Los ejemplos adecuados de disolvente incluyen alcoholes alifáticos que tienen de 1 a 3 átomos de carbono (por ejemplo, metanol y etanol) e hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, hexano, heptano, octano y ciclohexano), y dependiendo de las

condiciones de hidrogenación, pueden usarse hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno y xileno).

El procedimiento de hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación. En este caso, se usa un catalizador de hidrogenación como lecho suspendido en el que el catalizador está suspendido en un sistema, un lecho inmovilizado y otros tipos que se usan generalmente en un procedimiento de hidrogenación.

- 5 Normalmente, el catalizador de hidrogenación usado es un catalizador en masa, un catalizador soportado o similares.

Un catalizador de hidrogenación adecuado puede derivarse de uno o combinación de metales seleccionados del grupo que consiste en hierro (Fe), níquel (Ni), cobre (Cu), cobalto (Co), rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), osmio (Os), iridio (Ir), oro (Au) y platino (Pt).

- 10 Un portador de catalizador puede seleccionarse de, por ejemplo, carbón activado (C), alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), óxido de titanio (TiO_2), óxido de magnesio (MgO), óxido de zirconio (ZrO_2) u óxido de zinc (ZnO), óxido de calcio (CaO), tierra de diatomeas, mineral de arcilla, óxido de lantano (La_2O_3) o un óxido de metal de tierras raras tal como óxido de cerio (Ce_2O_3). Además, puede usarse una mezcla de estos óxidos o un óxido complejo de los mismos. Además, pueden usarse silicatos o fosfatos de magnesio, aluminio o boro como portador de catalizador.

- 15 Un catalizador de hidrogenación puede estar particulado o en polvo, y como catalizador particulado puede usarse de forma esférica, cilíndrica, amorfa o de forma especial.

Los ejemplos específicos incluyen paladio o platino soportados sobre carbón activado (Pd/C, Pt/C), Ni/alúmina ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tolerante al azufre, etc.) y Ni/tierra de diatomeas, y un denominado catalizador de níquel estabilizado en el que la actividad del níquel está controlada (un catalizador estabilizado por reducción en seco de una sal de níquel soportado sobre tierra de diatomeas purificada) es económico y de fácil manejo y es, por tanto, un catalizador particularmente preferible. Además, se usa $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tolerante al azufre y similares, es decir, tratados previamente tal como con reducción previa.

- 25 La hidrogenación puede llevarse a cabo en una etapa que usa el catalizador solo, o en etapas múltiples. Por ejemplo, cuando se hidrogena una disolución de transposición o una mezcla de reacción tras lavado con agua y/o lavado con un álcali, la hidrogenación puede llevarse a cabo en un recipiente de procesamiento usando un catalizador altamente tolerante al envenenamiento tal como con azufre y cloro (denominado "catalizador de guardia") y un recipiente de procesamiento usando un catalizador de hidrogenación usado generalmente que están conectados en serie.

- 30 Para un catalizador soportado, la concentración de un elemento de catalizador es, como peso de metal, de preferiblemente el 0,01 al 80% en peso, más preferiblemente del 0,1 al 50% en peso basado en el peso total de los catalizadores.

Puede añadirse adicionalmente un aditivo que mejora la actividad del catalizador; por ejemplo, zirconio, manganeso, cobre, cromo, titanio, molibdeno, tungsteno, hierro o zinc.

- 35 Estos aditivos se añaden en una cantidad correspondiente generalmente al 50% en peso o menos, preferiblemente a del 0,1 al 10% en peso basado en un metal catalíticamente activo.

Se describe la producción de estos catalizadores soportados o sin soportar en muchas bibliografías tales como Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A5, págs. 348 a 350.

La hidrogenación se lleva a cabo a presión atmosférica o a una presión de 0,1 a 10 MPa, preferiblemente de 0,1 a 5 MPa, más preferiblemente de 0,1 a 1 MPa.

- 40 En general, la temperatura de hidrogenación es preferiblemente de 50°C o más y de 170°C o inferior y es adicionalmente de manera preferible de 70°C o superior y de 160°C o inferior porque puede impedirse la polimerización de un compuesto de amida. Por ejemplo, cuando el compuesto de amida es ϵ -caprolactama, la temperatura es más preferiblemente inferior a 160°C. Por ejemplo, cuando el compuesto de amida es lauro lactama y la hidrogenación se lleva a cabo en un sistema sin disolvente, la temperatura es preferiblemente superior a la del punto de fusión de lauro lactama (152°C).

Purificación por hidrogenación de un compuesto de cetona

Cuando se usa cetona como material de partida en la etapa de formación de oxima, puede contaminarse la cetona producida con una impureza que tiene un doble enlace. Por ejemplo, la impureza que tiene un doble enlace es ciclohexenona cuando la cetona cíclica es ciclohexanona, y es ciclododecenona cuando la cetona cíclica es

ciclododecanona.

Aunque la hidrogenación de un compuesto de cetona puede llevarse a cabo usando un disolvente, es preferible la hidrogenación directa en un sistema sin disolvente para evitar la hidrogenación del disolvente.

- 5 El catalizador de hidrogenación puede seleccionarse de los derivados de los metales descritos en la hidrogenación de un compuesto de amida, y entre ellos, son preferibles los metales de transición, particularmente paladio (Pd), rutenio (Ru) y platino (Pt) para la retirada de impurezas porque muestran buenas propiedades de hidrogenación selectiva para un doble enlace sin provocar la hidrogenación de una cetona cíclica.

Estos metales de transición pueden usarse como una sal o complejo disuelto en una cetona o una disolución de la misma, o soportado sobre un portador.

- 10 Un portador de catalizador puede seleccionarse de, por ejemplo, carbón (C) o alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), óxido de titanio (TiO_2), óxido de magnesio (MgO), óxido de zirconio (ZrO_2) u óxido de zinc (ZnO), óxido de calcio (CaO), óxido de bario (BaO), tierra de diatomeas, mineral de arcilla, óxido de lantano (La_2O_3) o un óxido de metal de tierras raras tal como óxido de cerio (Ce_2O_3).

- 15 Las condiciones de hidrogenación varían dependiendo de los tipos de cetona y catalizador; por ejemplo, cuando la cetona es ciclododecanona y el metal de catalizador es paladio (Pd) y/o rutenio (Ru) y/o platino (Pt), la razón de metal de catalizador/cetona es preferiblemente del 0,001 al 1% en peso, más preferiblemente del 0,01 al 0,5% en peso, la presión parcial de hidrógeno es preferiblemente de 0,1 a 20 MPa, más preferiblemente de 0,2 a 10 MPa, la temperatura de reacción es preferiblemente de 75 a 200°C, más preferiblemente de 90 a 150°C, y el tiempo de reacción (el tiempo de residencia promedio cuando se usa un aparato de flujo continuo) es preferiblemente de 20 1 minuto a 10 horas, más preferiblemente de 10 minutos a 3 horas.

- 25 Cuando la hidrogenación es demasiado suave en una combinación determinada de las condiciones de hidrogenación anteriores, las impurezas permaneces de manera desventajosa. Cuando la hidrogenación es demasiado fuerte, la hidrogenación de cetona lleva a la generación de un alcohol y similares, lo que lleva a un rendimiento inferior mientras que se requiere un aparato de purificación adicional para retirar subproductos, lo cual es indeseable.

Purificación por hidrogenación de una oxima

Un método para realizar purificación por hidrogenación de una disolución que contiene una oxima (a continuación en el presente documento, denominado "aceite de oxima") también es eficaz en la reducción de la diferencia de transmitancia de luz de una lactama.

- 30 El catalizador, el disolvente y las condiciones para realizar purificación por hidrogenación de un aceite de oxima son tal como se describe para la hidrogenación de un compuesto de amida. En este caso, para el disolvente, se usa preferiblemente un disolvente usado en la etapa de formación de oxima o un disolvente de transposición en este procedimiento en vista de la configuración de procedimiento.

Purificación por cristalización de una oxima

- 35 Además, una oxima puede someterse a purificación por cristalización para retirar impurezas. No hay restricciones particulares en cuanto al disolvente en la purificación por cristalización de una oxima siempre que sea inerte para la oxima y pueda disolver adecuadamente la oxima. Los ejemplos incluyen ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido propiónico y ácido trifluoroacético; nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo y benzonitrilo; amidas tales como formamida, acetamida, dimetilformamida (DMF) y dimetilacetamida; hidrocarburos alifáticos tales como 40 hexano, heptano, octano y ciclododecano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloroformo, diclorometano, dicloroetano, tetracloruro de carbono, clorobenceno y trifluorometilbenceno; nitrocompuestos tales como nitrobenceno, nitrometano y nitroetano; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo; fluoroalcoholes tales como alcohol de hexafluoroisopropilo y trifluoroetanol; y alcoholes alifáticos inferiores tales como metanol, etanol y propanol.

- 45 Entre ellos, son preferibles alcoholes alifáticos inferiores tales como metanol, etanol y propanol como disolvente porque las impurezas pueden disolverse con alta solubilidad y permanecen menos impurezas en los cristales precipitados.

- 50 Sin embargo, un alcohol alifático inferior puede reaccionar con un catalizador de transposición, haciendo menos activa la reacción de transposición de Beckmann y, por tanto, dependiendo de la selección del catalizador de transposición, deben secarse los cristales cristalizados para retirar el disolvente de alcohol.

Impurezas que tienen una estructura en puente cíclica y método para retirarlas

El tercer aspecto de la presente invención proporciona un método para identificar impurezas que tienen una estructura en puente cíclica contenidas en una lactama y retirarlas para dar una lactama de alta pureza.

5 Cuando se usa una lactama como material de partida para un polímero, se vuelve desventajosa la presencia de una sustancia inhibidora de la polimerización, una sustancia que deteriora las propiedades físicas y una sustancia que provoca degradación y coloración. Como medidas de evaluación para las mismas se usan la diferencia de transmitancia de luz, el índice UV y el valor de PAN. Aunque no se han identificado sustancias específicas que deterioren estos índices de evaluación, se cree que son compuestos que tienen un doble enlace restante, compuestos que tienen un grupo aldehído y compuestos que tienen un grupo carbonilo a partir de la comparación de los resultados del análisis de impurezas en una cicloalcanona como material de partida con los índices de evaluación anteriores de una lactama (véase, por ejemplo, la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2004-99585).

15 Cuando están contenidas como impurezas, por ejemplo, pueden convertirse en una lactama deseada o impurezas separables por hidrogenación tal como se describe en el segundo aspecto porque tienen un enlace o grupo funcional químicamente activo.

Se ha encontrado que cuando se usa una cicloalcanona como material de partida en la etapa de formación de oxima para producir una lactama, hay impurezas que permanecen incluso después de la purificación por hidrogenación anterior (véase el ejemplo D).

20 Se extrajeron impurezas detectables mediante cromatografía de gases (CG) con un disolvente en el que la lactama deseada tiene baja solubilidad y es ligeramente soluble y entonces se concentraron, y luego se analizó deliberadamente una cromatografía de gases-espectro de masas (CG-masas) de cada impureza. Como consecuencia, se detectó una pluralidad de impurezas que tenían un peso molecular más pequeño que el de la lactama deseada en 2 ó 4, y fragmento M/Z más pequeño que el de la lactama deseada en 2 ó 4. La mayoría de estas impurezas no mostraron cambios, incluso después de la hidrogenación, en el tiempo de retención del análisis de CG (cromatografía de gases), picos principales en el análisis de CG-masas y fragmentación. Los resultados implican que son compuestos de amida que tienen una estructura de anillo dicíclica o tricíclica que tienen una estructura en puente cíclica.

30 No se detecta ninguna impureza que sea un compuesto de amida que tenga una estructura en puente cíclica y que no tenga ningún otro enlace reactivo tal como un grupo funcional y/o un doble enlace (a continuación en el presente documento, denominada "impureza que tienen una estructura en puente") mediante el método de evaluación anterior basándose en la diferencia de transmitancia de luz o similar, y permanece en el compuesto de lactama como impureza incluso después de la hidrogenación. Además, si la impureza está contenida en una cantidad traza, incluso un análisis directo de una disolución de un producto de lactama mediante cromatografía de gases es ineficaz para la detección debido a la dificultad en la separación de la impureza de la lactama.

35 En el tercer aspecto de la presente invención, la concentración de estas impurezas que tienen una estructura en puente en una lactama es preferiblemente de 50 ppm en peso o menos, adicionalmente de manera preferible de 30 ppm en peso o menos. Una concentración superior de las impurezas es indeseable porque el grado de polimerización de un compuesto de amida tiende a no aumentar en la polimerización de la lactama, lo que lleva a la contaminación con un polímero que tiene una cadena lateral cíclica.

40 Se ha analizado una oxima de cicloalcanona producida a partir de una cicloalcanona e hidroxilamina, y una cicloalcanona como su material de partida con el fin de comprender el origen de la generación de una impureza que tiene una estructura en puente cíclica. Como consecuencia, se ha detectado una cetona que tiene una estructura en puente cíclica correspondiente en la cicloalcanona como material de partida.

45 Por lo que respecta a una cetona que tiene una estructura en puente cíclica en una cicloalcanona como material de partida, la solicitud de patente estadounidense n.º 2010/0191018 ha descrito que contiene una cetona que tiene una estructura de anillo dicíclica, que se forma debido a una condensación aldólica intramolecular de una dicetona cíclica, y que la impureza que tiene una estructura de anillo dicíclica es una impureza que no puede retirarse mediante purificación por destilación.

50 Mientras, tal como se describe en el ejemplo D más adelante, una impureza principal en una lactama es una amida que tiene una estructura de anillo tricíclica. No sólo se desconoce la presencia de una amida que tiene una estructura de anillo tricíclica sino también una cetona que tiene una estructura de anillo tricíclica como posible material de partida de lo anterior. Sin embargo, por ejemplo, en el caso de la ciclododecanona, puede suponerse que se forma una ruta de generación de biciclo[6,4,0]ciclododeca-4,10-dieno como subproducto durante la trimerización de butadieno, cuya oxidación da entonces una dicetona, y entonces la dicetona se somete a

condensación aldólica intramolecular para dar la cetona que tiene una estructura de anillo tricíclica.

Por tanto, para reducir una impureza que tiene una estructura en puente cíclica en una lactama es necesario purificar una cicloalcanona como material de partida para retirar la cetona que tiene una estructura en puente cíclica correspondiente. Se ha investigado un método para purificar una cicloalcanona de partida y se ha encontrado un método para retirar una impureza que tiene una estructura en puente cíclica en una cicloalcanona de partida, que está relacionado con la reducción de una impureza que tiene una estructura en puente cíclica en una lactama. Específicamente, para reducir una impureza que tiene una estructura en puente cíclica en una lactama, la cantidad de la cetona que tiene una estructura en puente cíclica en la cicloalcanona usada en la reacción es preferiblemente de 500 ppm en peso o menos. Se describirá a continuación un método para retirar una impureza que tiene una estructura en puente cíclica en una lactama.

Método para retirar la cetona que tiene una estructura en puente cíclica en la cicloalcanona

Tal como se describió anteriormente, para retirar una impureza que tiene una estructura en puente cíclica en una lactama, es eficaz retirar la cetona que tiene una estructura en puente cíclica en una la como fuente. Después de una intensa investigación, se ha encontrado que la cetona que tiene una estructura en puente cíclica en la cicloalcanona como impureza puede retirarse mediante recristalización del disolvente en el que la cicloalcanona en cuestión se disuelve moderadamente con baja solubilidad. No hay restricciones particulares en cuanto al disolvente aplicado siempre que disuelva moderadamente una cicloalcanona en cuestión con baja solubilidad y además, que sea inerte para la cicloalcanona, y puede seleccionarse de hidrocarburos de cadena, hidrocarburos alicíclicos, compuestos aromáticos condensados hidrogenados, hidrocarburos aromáticos, éteres y ésteres. Un disolvente básico tal como una amina es indeseable porque forma una base de Schiff con una cicloalcona. Un alcohol puede formar un acetal o hemiacetal, dependiendo de los tipos de cetona y alcohol y las condiciones de procedimiento, lo que lleva a una limitación en cuanto a su aplicación. En general, cuando tanto la cetona como el alcohol están menos impedidos de estéricamente, debe evitarse su uso en condiciones ácidas. La cetona y el aldehído no afectan a la recristalización en sí misma, pero son indeseables porque si permanece el disolvente, puede reaccionar con hidroxilamina para formar una oxima diferente de un producto deseado. La cantidad de disolvente es preferiblemente del 5% en peso o más y del 80% en peso o menos, más preferiblemente del 10% en peso o más y del 50% en peso o menos basado en una cicloalcona. Una cantidad demasiado pequeña de disolvente es indeseable porque la disolución de una impureza permanece entre los cristales de una cicloalcanona purificada, lo que lleva a una impureza remanente. Una cantidad demasiado grande de disolvente también es indeseable porque se reduce el rendimiento de un paso de recristalización y se requiere un aparato grande para la recogida y la recirculación del disolvente, dando como resultado gasto de energía.

En la recristalización de la presente invención, la temperatura durante la disolución de cicloalcanona es el punto de fusión de la cicloalcanona o inferior. Si la temperatura es superior al punto de fusión de la cicloalcanona, se funde incorporando la impureza durante la precipitación de cristales. La temperatura durante la precipitación de cristales puede ser cualquier temperatura igual o superior al punto de fusión del disolvente, pero una temperatura por debajo de cero es indeseable porque se requiere el uso de un medio de enfriamiento, lo que lleva a un coste más alto. No hay restricciones particulares en cuanto a la cantidad de disolvente de recristalización siempre que sea la cantidad capaz de disolver cicloalcanona o más a la temperatura de disolución, pero es preferible la cantidad mínima requerida en vista de la mejora del rendimiento de un paso.

La recristalización puede llevarse a cabo a presión ambiental, presión aumentada o presión reducida, pero se lleva a cabo generalmente a presión ambiental. Mediante la recristalización de una cicloalcona, se reduce el contenido de la cetona que tiene una estructura en puente cíclica como impureza hasta aproximadamente de 1/10 a 1/50 del previo a la recristalización. Mediante la formación de oxima de la cicloalcanona obtenida y la transposición de Beckmann, puede controlarse una impureza que tiene una estructura en puente cíclica en una disolución de reacción de transposición de Beckmann a 300 ppm en peso o menos basado en una lactama como producto deseado, dando un producto de lactama que contiene una impureza que tiene una estructura en puente cíclica en 50 ppm en peso o menos.

Habrá un método para retirar la cetona que tiene una estructura en puente cíclica, tomando la ciclododecanona como ejemplo.

Un disolvente de recristalización preferible disuelve moderadamente la ciclododecanona con baja solubilidad, incluyendo hidrocarburos de cadena tales como n-hexano, n-heptano, n-octano, isooctano, n-decano y n-dodecano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano, ciclopentano y ciclooctano; compuestos aromáticos condensados hidrogenados tales como tetralina y decalina; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xilenos; éteres tales como dietil éter; y ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo. Un alcohol tal como metanol y etanol también puede usarse para la purificación de ciclododecanona. Entre estos disolventes de recristalización, se prefieren hidrocarburos alifáticos de cadena que tienen de 6 a 8 átomos de carbono tales como n-hexano, n-heptano y n-octano; hidrocarburos alicíclicos que tienen de 5 a 8 átomos de carbono tales como ciclopentano, ciclohexano y ciclooctano; y alcohol alifático que tiene de 1 a 2 átomos de carbono tales como metanol y etanol, mediante los

cuales puede obtenerse un rendimiento de un paso elevado en recristalización, y en vista de la recogida del disolvente, se prefieren adicionalmente n-heptano, n-octano y metanol.

5 La temperatura durante la disolución de ciclododecanona es preferiblemente de 61°C, el punto de fusión de la ciclododecanona, o inferior. Si la temperatura es superior al punto de fusión de la ciclododecanona, se funde incorporando la impureza durante la precipitación de cristales. La temperatura durante la precipitación de cristales puede ser cualquier temperatura igual o superior al punto de fusión del disolvente, pero una temperatura por debajo de cero es indeseable porque se requiere el uso de un medio de enfriamiento, lo que lleva a un coste más alto. No hay restricciones particulares en cuanto a la cantidad de disolvente de recristalización siempre que sea la cantidad capaz de disolver ciclododecanona o más a la temperatura de disolución, pero es preferible la cantidad mínima requerida en vista de la mejorara del rendimiento de un paso. Por ejemplo, cuando se usa un hidrocarburo de cadena o alcohol alifático tal como se describió anteriormente como disolvente, la cantidad del disolvente es preferiblemente del 15% en peso o menos, más preferiblemente del 10% en peso o menos basado en el peso total de ciclododecanona y el disolvente.

15 La recristalización se lleva a cabo generalmente a presión ambiental. Mediante la recristalización de ciclododecanona, se reduce el contenido de la cetona que tiene una estructura en puente cíclica como impureza hasta aproximadamente de 1/10 a 1/50. Mediante la formación de oxima haciendo reaccionar la ciclododecanona así producida con hidroxilamina, seguido por transposición de Beckmann para dar lauro lactama, el nivel de impureza que tiene una estructura en puente es de 50 ppm en peso o menos.

20 La lauro lactama producida tal como se describió anteriormente puede proporcionar nailon 12 de alta pureza que tiene propiedades físicas mejoradas con un alto grado de polimerización.

Tal como se describió anteriormente, por lo que respecta a los procedimientos para producir un compuesto de amida o una lactama según los aspectos,

25 el primer aspecto se caracteriza principalmente porque la cantidad de cada uno de un haluro, un compuesto de aldehído, un compuesto de alcohol y un compuesto de nitrilo contenidos en un disolvente recirculado a la etapa de oximación está controlada a la cantidad del 0,4% en moles o menos basado en la cetona como material de partida;

el segundo aspecto se caracteriza principalmente porque al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en una cetona, una oxima y un compuesto de amida se purifica por hidrogenación y/o cristalización;

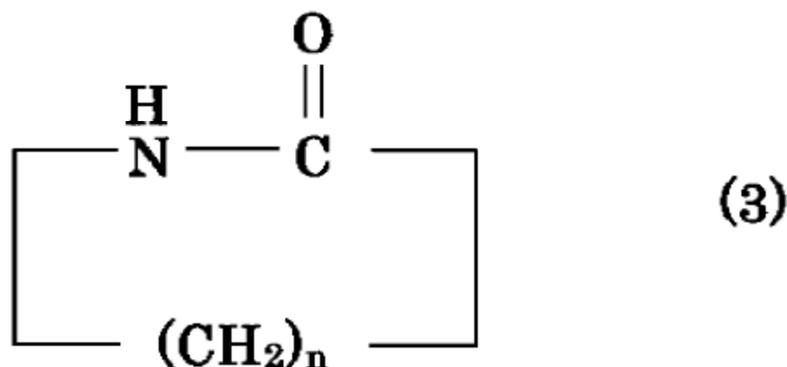
el tercer aspecto se caracteriza principalmente porque la cetona se recristaliza,

30 y puede combinarse una pluralidad de los métodos de purificación en estos aspectos. Por tanto, puede obtenerse un compuesto de amida o lactama de calidad superior.

35 A continuación, se describirán un compuesto de amida y un procedimiento para producir el compuesto de amida de la presente invención, particularmente, la etapa de formación de oxima para producir una oxima, la etapa de transposición de transposición de Beckmann de la oxima usando un catalizador de transposición de Beckmann, y purificación de un compuesto de amida que habitualmente se lleva a cabo después de la etapa de transposición. A menos que se indique otra cosa, la descripción a continuación se aplica comúnmente a los aspectos primero y tercero.

Compuesto de amida

Un compuesto de amida de la presente invención es preferiblemente, pero no se limita a, una lactama, más preferiblemente una lactama representada por la fórmula (3).

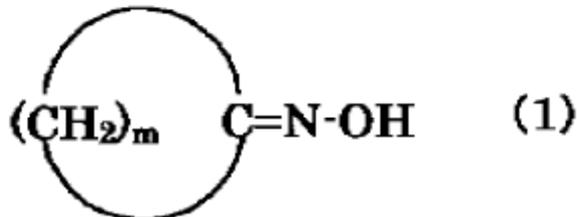


5 en la que n es de 3 a 20, preferiblemente de 3 a 15. Generalmente, n es 5, 7, 8, 9, 10 u 11 cuando se usa una lactama industrialmente como material de partida para un polímero o copolímero usado en un hilo, una fibra, una película y similares. Entre estas lactamas, una lactama con n = 11, es decir, laurilactama, es particularmente útil porque proporciona un polímero que muestra flexibilidad, resistencia al agua y resistencia al disolvente excelentes. Además, en la presente invención, se usa adecuadamente una lactama macrocíclica con n = 7 o más.

Se describirá cada etapa en un procedimiento para producir un compuesto de amida.

Etapa de formación de oxima

10 En la presente invención, la etapa de formación de oxima indica una etapa para producir una oxima. La oxima producida mediante la etapa de formación de oxima puede seleccionarse apropiadamente, dependiendo del compuesto de amida que va a producirse. Cuando el compuesto de amida que va a producirse es una lactama, la oxima correspondiente se representa por la fórmula (1).



en la que m indica un número entero de 3 o más.

15 En la fórmula, m es de 3 a 20, preferiblemente de 3 a 15. Los ejemplos específicos incluyen oxima de ciclobutanona, oxima de ciclohexanona, oxima de cicloheptanona, oxima de ciclooctanona, oxima de ciclónonanona, oxima de ciclodecanona, oxima de cicloundecanona, oxima de ciclododecanona, oxima de ciclotridecanona, oxima de ciclotetradecanona, oxima de ciclopentadecanona, oxima de ciclohexadecanona, oxima de ciclooctadecanona y oxima de ciclónonadecanona. Entre ellas, son oximas útiles la oxima de ciclohexanona, oxima de ciclooctanona, oxima de ciclónonanona, oxima de ciclodecanona, oxima de cicloundecanona y oxima de ciclododecanona, y son más preferibles la oxima de ciclooctanona, oxima de ciclónonanona, oxima de ciclodecanona, oxima de cicloundecanona y oxima de ciclododecanona, y es particularmente preferible la oxima de ciclododecanona.

20 En la fórmula (1), el anillo puede tener un sustituyente o puede estar condensado con otro anillo. Los ejemplos de un sustituyente que puede unirse al anillo incluyen alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, arilo, aralquilo y heterociclo aromático o no aromático.

Alquilo puede ser, por ejemplo, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, adicionalmente de manera preferible alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, pentilo, isopentilo, hexilo, isohehexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo y pentadecilo.

30 Alquenilo puede ser, por ejemplo, alquenilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente alquenilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, adicionalmente de manera preferible alquenilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen vinilo, alilo, 1-propenilo, 1-butenilo, 1-pentenilo y 1-octenilo.

en el que p es de 3 a 20, preferiblemente de 3 a 15. Más preferiblemente p es 5, 7, 8, 9, 10, 11 y de manera particularmente preferible, p es 11. Adicionalmente, p es preferiblemente 7 o más.

5 Los ejemplos de la cetona representada por la fórmula (4) incluyen ciclobutanona, ciclopentanona, ciclohexanona, cicloheptanona, ciclooctanona, ciclónonanona, ciclodecanona, ciclododecanona, ciclotridecanona, ciclotetradecanona, ciclopentadecanona, ciclohexadecanona, ciclooctadecanona y ciclónonadecanona. Entre ellas, son cetonas útiles ciclohexanona, ciclooctanona, ciclónonanona, ciclodecanona, cicloundecanona y ciclododecanona, y son más preferibles ciclooctanona, ciclónonanona, ciclodecanona, cicloundecanona y ciclododecanona y es particularmente preferible ciclododecanona.

10 En la fórmula (4), el anillo puede tener un sustituyente o puede estar condensado con otro anillo. El sustituyente puede seleccionarse de los enumerados en la descripción de la oxima representada por la fórmula (1).

Puede seleccionarse una dos o más cetonas como materiales de partida para su uso.

Procedimiento para producir la cetona

15 Un procedimiento para producir la cetona como material de partida puede ser oxidación de un hidrocarburo correspondiente. El hidrocarburo que va a oxidarse puede ser un hidrocarburo saturado o insaturado. Para la oxidación del hidrocarburo insaturado, cuando queda un enlace instaurado carbono-carbono tras la oxidación, el enlace insaturado debe convertirse en un enlace saturado mediante hidrogenación. El agente oxidante usado para la oxidación de un hidrocarburo es generalmente oxígeno (oxígeno molecular) y aire, pero también pueden usarse peróxido de hidrógeno, óxido nitroso o similares.

20 Por ejemplo, puede producirse una cetona cíclica mediante un procedimiento común en el que se oxida el cicloalcano correspondiente mediante el aire. Cuando se oxida el cicloalcano mediante el aire, se obtiene una cetona cíclica (cicloalcanona) como mezcla con un alcohol cíclico (cicloalcanol), de modo que el cicloalcanol en la mezcla se deshidrogena para convertirse en una cetona cíclica (cicloalcanona).

25 Por ejemplo, cuando se produce ciclododecanona como cetona, puede producirse la ciclododecanona empleando un procedimiento en el que se hidrogena ciclododecatrieno para dar ciclododecano seguido por oxidación mediante aire para dar una mezcla de ciclododecanona/ciclododecanol y entonces se deshidrogena el ciclododecanol.

30 Cuando se produce una cetona cíclica, también puede producirse mediante un procedimiento en el que se oxida un compuesto insaturado que es un material de partida para producir un alcano mientras que su doble enlace permanece intacto y entonces se hidrogena el doble enlace. Los ejemplos de un método empleado pueden incluir un procedimiento en el que se oxida el ciclododecatrieno mediante óxido nitroso para dar ciclododecadienona, cuyo doble enlace restante se hidrogena entonces para producir ciclododecanona (por ejemplo, publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2007-506695), un procedimiento en el que se oxida el ciclododecatrieno mediante peróxido de hidrógeno para dar epoxi-ciclododecadieno, cuyo doble enlace se hidrogena entonces para producir epoxi-ciclododecano, que se isomeriza adicionalmente para proporcionar ciclododecanona (por ejemplo, publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2000-256340, n.º 2000-026441, n.º 2001-302650 y n.º 2001-226311). Los ejemplos alternativos de un procedimiento de este tipo incluyen un procedimiento en el que los dobles enlaces en el benceno se hidrogenan parcialmente para dar ciclohexeno, que se hidrata para dar ciclohexanol, que se deshidrogena entonces para proporcionar ciclohexanona, y un procedimiento en el que se oxida isopropilbenceno para dar fenol, que se hidrogena entonces para proporcionar ciclohexanona. Cuando se produce una cetona cíclica mediante uno de estos procedimientos, puede permanecer o generarse una cetona que tiene un doble enlace y/o una cetona que tiene una estructura en puente cíclica que puede generar impurezas en una lactama.

45 Cuando se produce una cicloalcanona como cetona, puede prepararse un compuesto cíclico como su material de partida empleando una reacción de adición entre dienos. Por ejemplo, cuando se produce ciclododecanona, un material de partida es ciclododecatrieno en cualquiera de los procedimientos anteriores, y se prepara mediante trimerización de butadieno. Específicamente, por ejemplo, se lleva a cabo una reacción de adición de butadieno mientras se ajusta la actividad de un catalizador preparado a partir de un haluro de titanio y un halogenuro de alquilaluminio (denominado catalizador de Ziegler) y entonces, el catalizador se inactiva apropiadamente para producir ciclododecatrieno (por ejemplo, patente alemana n.º 1050333, publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 1994-254398, n.º 1993-124982 y n.º 1993-070377). Del mismo modo, por ejemplo, puede producirse ciclooctadieno mediante dimerización de butadieno.

Hidroxilamina

Dado que la hidroxilamina usada en el procedimiento de producción (i) para una oxima es inestable, se produce y se vende como disolución acuosa de una sal ácida de hidroxilamina tal como sulfato de hidroxilamina o carbonato de

5 hidroxilamina. Antes de llevar a cabo una reacción, se añade una base, tal como amoníaco acuoso, a la disolución para liberar hidroxilamina, que se usa para la reacción. Aunque puede alimentarse una disolución acuosa de hidroxilamina liberada de manera preliminar en el procedimiento de producción de una oxima, generalmente se alimentan una disolución acuosa de una sal ácida de hidroxilamina (preferiblemente, sulfato) y una base (preferiblemente, amoníaco acuoso) al interior de un recipiente de reacción de formación de oxima, para liberar hidroxilamina en el recipiente de reacción.

Disolvente para la etapa de formación de oxima

10 En la etapa de producción de una oxima, se usa un disolvente. Preferiblemente, la oxima es altamente soluble en el disolvente. El disolvente adecuado depende del tipo de oxima, y cuando la oxima es oxima de ciclododecanona, el disolvente que tiene un parámetro de solubilidad δ definido por la siguiente ecuación de 7,5 a 13,0 es preferible, y de 8,0 a 12,5 es particularmente preferible, en que la oxima de ciclododecanona puede disolverse altamente.

15 En este caso, el parámetro de solubilidad δ indica la intensidad de la fuerza de unión intermolecular tal como en un enlace de hidrógeno, y cuanto más grande sea, mayor es la polaridad. Las sustancias que tienen parámetros de solubilidad próximos muestran compatibilidad mutua superior. El parámetro puede calcularse a partir de datos que incluyen $\Delta(\delta)E^V$, el punto de ebullición normal y la densidad, y ΔE^V puede estimarse a partir de la estructura molecular.

$$\delta = (\Delta E^V / V)^{1/2}$$

20 en la que δ representa el parámetro de solubilidad, ΔE^V representa el cambio en la energía interna de evaporación y V representa el volumen molar (véase "Chemistry Handbook, Basic I, Revised 5th edition", editado por The Chemical Society of Japan, Maruzen Co., Ltd., pág. 770.).

25 Además, como disolvente usado en la etapa de producción de una oxima, se excluye preferiblemente un disolvente que puede reaccionar con un material de partida durante la producción de la oxima, aunque el disolvente muestre buena solubilidad de la oxima. Por ejemplo, cuando se usa cetona o aldehído como disolvente, reacciona con hidroxilamina para formar una cetoxima o aldoxima. Cuando se usa un nitrilo como disolvente, reacciona con hidroxilamina para formar una amidoxima. También una amida, cuando está usándose como disolvente, forma un aducto con hidroxilamina. Cuando se usa una amina como disolvente, reacciona con una cetona para formar una base de Schiff. Por tanto, estos disolventes, aunque muestran buena solubilidad de la oxima, deben excluirse del disolvente en el presente documento.

30 Es preferible el uso de un disolvente idéntico en la etapa de formación de oxima y en la etapa de transposición descrita más adelante porque se elimina la necesidad de intercambio de disolvente y simplifica el procedimiento, lo que lleva a una reducción en gastos de equipamiento y coste de energía. En este caso, el disolvente en la etapa de transposición preferiblemente 1) disuelve la amida con alta solubilidad, 2) es inerte a la amida y 3) es inerte al catalizador de transposición de Beckmann.

35 Cuando se usa un disolvente idéntico en la etapa de formación de oxima y la etapa de transposición, puede no haber problemas sustancialmente para 1) y 2). Esto es porque generalmente, el parámetro de solubilidad de un compuesto de amida es sustancialmente comparable al de la oxima correspondiente y hay poca diferencia de reactividad entre ellos. En cambio, para 3), el catalizador usado en la transposición de Beckmann tiene un grupo saliente electroceptor como se describe más adelante, y por tanto, preferiblemente se excluye un disolvente susceptible de una reacción de sustitución nucleofílica. Específicamente, se excluyen del disolvente preferiblemente 40 agua, alcoholes, aminas, mercaptanos y amidas. Además, cuando se usa un catalizador de transposición altamente reactivo, se excluyen preferiblemente los ácidos carboxílicos y los ésteres de ácido carboxílico.

En la etapa de separación de aceite/agua descrita más adelante, preferiblemente el disolvente se separa fácilmente, tiene una pérdida menor en la fase acuosa y se recupera fácilmente en la etapa de recirculación de disolvente.

45 Específicamente, los disolventes preferibles incluyen hidrocarburos aromáticos, compuestos producidos mediante la hidrogenación de un hidrocarburo policíclico condensado e hidrocarburos alicíclicos (particularmente, hidrocarburos alicíclicos que tienen una cadena lateral). Los ejemplos preferibles del hidrocarburo aromático incluyen benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno, trimetilbenceno, tetrametilbenceno y ciclohexilbenceno; de manera particularmente preferible, benceno, tolueno y xileno. Los ejemplos preferibles de un compuesto producido mediante hidrogenación del hidrocarburo policíclico condensado incluyen tetralina, decalina y dihidronaftaleno; de 50 manera particularmente preferible tetralina y decalina. Los ejemplos preferibles del hidrocarburo alicíclico que tiene una cadena lateral incluyen isopropilciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano y etilciclohexano; de manera particularmente preferible isopropilciclohexano. Entre estos disolventes, el más preferible es tolueno o xileno.

No hay restricciones particulares en cuanto a la temperatura durante la reacción de formación de oxima, pero dado que la hidroxilamina se usa como disolución acuosa, cuando la temperatura de reacción es demasiado alta, por ejemplo, la reacción a 100°C o superior, se requiere un recipiente presurizado. Por otro lado, cuando la temperatura de reacción es demasiado baja, la reacción es lenta. La reacción de formación de oxima se lleva a cabo, por tanto, preferiblemente a 100°C o menos y a presión ambiental, adicionalmente de manera preferible a 60°C o superior, y más preferiblemente a 75°C o superior.

Aparato de reacción para la etapa de formación de oxima

Un aparato de reacción usado en la etapa de formación de oxima puede ser un aparato de reacción común tal como un aparato de reacción de tipo discontinuo, un aparato de reacción de tipo semicontinuo, un aparato de reacción continuo tubular y un reactor de flujo de tanque con agitación continua, preferiblemente un reactor de flujo de tanque con agitación continua de múltiples fases. Cuando se usa un reactor de flujo de tanque con agitación continua de múltiples fases, se alimenta una disolución acuosa de hidroxilamina al primer tanque, se alimenta una disolución de cetona (una disolución de cetona en el disolvente anterior) al último tanque, y la fase acuosa y la fase oleosa se transfieren secuencialmente a los tanques último y primero, respectivamente, y de manera deseable, la reacción se completa sin que queden materiales de partida sin reaccionar.

Tiempo de reacción de la etapa de formación de oxima

El tiempo de reacción de la etapa de formación de oxima varía dependiendo de la cetona, el disolvente, las condiciones de reacción tales como la temperatura y el tipo de recipiente de reacción. Cuando la cetona es ciclododecanona, el disolvente es tolueno y se emplea un reactor de flujo de tanque con agitación continua de múltiples fases, el tiempo de reacción es de 1 a 20 horas, preferiblemente de 5 a 15 horas. Si el tiempo de reacción es demasiado corto, permanecen desventajosamente los materiales de partida, hidroxilamina y/o ciclododecanona, que deben ser recirculados. Si el tiempo de reacción es demasiado largo, el recipiente de reacción se hace más grande desventajosamente. Es posible añadir un aditivo tal como un tensioactivo para mejorar la velocidad de transferencia de masas entre las fases oleosa y acuosa y para reducir el tiempo de reacción.

Etapas de separación de aceite/agua

En la presente invención, la etapa de separación de aceite/agua indica una etapa en la que la disolución de reacción tras la etapa de formación de oxima se separa en una fase oleosa y una fase acuosa y se obtiene la fase oleosa que contiene una oxima. La separación en una fase oleosa y una fase acuosa se lleva a cabo usando un método de separación frecuente tal como separación en reposo, centrifugación y separación usando un ciclón. En la etapa continua industrial, se alimenta la disolución de reacción desde un aparato de reacción de la etapa de formación de oxima hasta un aparato de separación, en donde la disolución se separa en una fase oleosa y una fase acuosa, que entonces se drenan. Dependiendo del tipo de aparato de reacción en la etapa de formación de oxima, puede drenarse una fase oleosa y una fase acuosa del aparato de reacción.

Entonces, se retiran una parte del disolvente y agua disuelta de la disolución que contiene oxima obtenida como fase oleosa en la etapa de separación de aceite/agua, que se alimenta entonces a la etapa de transposición. El contenido de agua en la disolución es de 1000 ppm o menos, preferiblemente de 500 ppm o menos, más preferiblemente de 100 ppm o menos. Se retira agua por destilación azeotrópica con el disolvente y se recircula el disolvente que contiene agua destilada a la etapa de formación de oxima.

Etapas de transposición

Tal como se describió anteriormente, se alimenta una disolución que contiene oxima deshidratada tras la etapa de separación de aceite/agua a la etapa de transposición. En la etapa de transposición, se produce un compuesto de amida a partir de la oxima mediante una reacción de transposición de Beckmann usando un catalizador de transposición de Beckmann. En este caso, puede seleccionarse para su uso una o dos o más oximas.

Catalizador de transposición de Beckmann

Como catalizador de transposición de Beckmann, puede usarse un compuesto que tiene al menos dos grupos salientes electroaceptores. Por ejemplo, puede ser un compuesto que tiene al menos dos estructuras representadas por la fórmula (5). Esto también incluye un compuesto en donde una pluralidad de X están unidos a A. Cuando está presente una pluralidad de A-X, pueden ser idénticos o diferentes.



en la que A representa C (átomo de carbono), P, N, S, B o Si y X representa un grupo saliente electroaceptor, en la que A está unido, además de a X, a uno o dos o más átomos o grupos.

El grupo saliente electroceptor para X puede ser un grupo funcional eliminable común; por ejemplo, un átomo de halógeno (flúor, cloro, bromo y yodo), un grupo -OR (R representa un grupo orgánico), un grupo carboxilo, un grupo amino y un grupo sulfonilo. Entre estos grupos funcionales, es preferible un átomo de halógeno y es más preferible un átomo de cloro.

- 5 No hay restricciones particulares en cuanto al catalizador de transposición de Beckmann siempre que sea un compuesto que tenga al menos dos estructuras representadas por la fórmula (5) en una molécula (incluyendo un compuesto en el que una pluralidad de X están unidos a A), y puede ser un compuesto cíclico o acíclico.

10 Los ejemplos específicos de catalizador de transposición de Beckmann en la presente invención incluyen compuestos de fosfaceno (derivados de fosfaceno), compuestos de éster de fosfato incluyendo polihalofosfatos (derivados de éster de fosfato), compuestos de fosfina (derivados de fosfina), compuestos de imida (derivados de imida), compuestos de sulfonilo o sulfinilo (derivados de sulfonilo o sulfinilo), compuestos de silano (derivados de silano), compuestos cíclicos que contienen un átomo de silicio como miembro de anillo, haluros de fósforo, halosulfurilos y mezclas de los mismos.

15 Los ejemplos de un compuesto de fosfaceno incluyen derivados de halofosfaceno tales como hexaclorofosfaceno, hexafluorofosfaceno y hexabromofosfaceno.

Los ejemplos de un compuesto de éster de fosfato incluyen clorofosfato de dimetilo, clorofosfato de dietilo, 2-cloro-1,3,2-dioxafosforano-2-óxido, diclorofosfato de metilo, diclorofosfato de etilo, clorofosfato de difenilo, fosforocloridato de 1,2-fenileno y diclorofosfato de fenilo.

20 Los ejemplos de un compuesto de fosfina incluyen derivados de halofosfina tales como clorodimetilfosfina, clorodietilfosfina, clorodipropilfosfina, clorodifenilfosfina, dicloroetilfosfina, diclorobutilfosfina y diclorohexilfosfina.

25 Los ejemplos de un compuesto de imida incluyen derivados de succinimida tales como derivados de N-halosuccinimida (por ejemplo, N-clorosuccinimida, N-bromosuccinimida, N-yodosuccinimida y N-fluorosuccinimida); derivados de ftalimida tales como derivados de N-haloftalimida (por ejemplo, N-cloroftalimida, N-bromoftalimida, N-yodoftalimida y N-fluoroftalimida); derivados de maleimida tales como derivados de N-halomaleimida (por ejemplo, N-cloromaleimida, N-bromomaleimida, N-yodomaleimida y N-fluoromaleimida); derivados de hidantoína tales como derivados de halohidantoína (por ejemplo, 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína y 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína); y derivados de ácido cianúrico incluyendo derivados de haluro de ácido cianúrico tales como triclorotriazina (también denominado ácido triclorocianúrico o cloruro cianúrico) y sal de sodio de ácido diclorocianúrico.

30 Los ejemplos de un compuesto de sulfonilo o sulfinilo incluyen derivados de haluro de sulfonilo tales como cloruro de metanosulfonilo, cloruro de etanosulfonilo, cloruro de propanosulfonilo, cloruro de triclorometanosulfonilo, cloruro de trifluorometanosulfonilo, cloruro de bencenosulfonilo, cloruro de toluenosulfonilo, cloruro de nitrobenenosulfonilo, cloruro de clorobencenosulfonilo, cloruro de fluorobencenosulfonilo y cloruro de naftalenosulfonilo; cloruro de sulfanilo; y cloruro de tionilo.

35 Los ejemplos de un compuesto de silano incluyen derivados de halosilano tales como clorotrifeniilsilano, diclorodifeniilsilano y feniltriclorosilano.

Los ejemplos de un compuesto cíclico que contiene un átomo de silicio como miembro de anillo incluyen nitruro de silicio halogenado.

Los ejemplos de un haluro de fósforo incluyen tricloruro de fósforo y pentacloruro de fósforo.

Los ejemplos de un halosulfurilo incluyen cloruro de sulfurilo.

- 40 El catalizador a o el catalizador b descritos a continuación pueden usarse como catalizador de transposición de Beckmann en la presente invención, y en particular, su uso es preferible en el segundo aspecto de la presente invención.

El catalizador a está representado por la fórmula (2), que se incluye en un catalizador de transposición de Beckmann representado por la fórmula (5).

45 **-Z-X (2)**

en la que Z representa P, N, S, B o Si, y X representa halógeno, en la que Z está unida, además de a X, a uno o dos o más átomos o grupos.

Para un compuesto representado por la fórmula (5) en la que A es un átomo de carbono, es particularmente adecuado el catalizador b mostrado a continuación.

El catalizador b es un compuesto que contiene un anillo aromático que cumple todas las condiciones (b1) a (b3) siguientes.

5 (b1) Contiene, como miembro de anillo aromático, al menos un átomo de carbono que contiene un átomo de halógeno como grupo saliente.

(b2) Contiene, como miembro de anillo aromático, al menos tres de o cualquiera o ambos de heteroátomos y átomos de carbono que tienen un grupo electroceptor.

10 (b3) dos de los heteroátomos o los átomos de carbono que tienen un grupo electroceptor están en la posición orto o para con respecto al átomo de carbono que tiene un átomo de halógeno como grupo saliente.

La expresión "contiene al menos tres de cualquiera o ambos de heteroátomos y átomos de carbono que tienen un grupo electroceptor" significa que el compuesto puede contener, como átomos de miembro de aromático, al menos tres o más de heteroátomos o átomos de carbono que tienen un grupo electroceptor solo o en combinación.

15 Un anillo aromático en un compuesto que contiene un anillo aromático significa un anillo hidrocarbonado aromático tal como un anillo de benceno y un heterociclo aromático. Los ejemplos de un compuesto que contiene un anillo hidrocarbonado aromático incluyen anillos hidrocarbonados monocíclicos tal como un anillo de benceno; y, como anillos hidrocarbonados policíclicos, anillos condensados tales como un anillo de naftaleno, un anillo de antraceno, un anillo de fluoreno, un anillo de fenantreno, anillo de azuleno y anillo de pireno, así como un anillo de bifenilo, un anillo de terfenilo y un anillo de trifenilo. Los ejemplos de un heterociclo aromático incluyen anillos de cinco miembros tales como un anillo de pirrol, un anillo de furano, un anillo de tiofeno, un anillo de imidazol, un anillo de pirazol, un anillo de triazol, un anillo de tetrazol, un anillo de oxazol, un anillo de isoxazol, un anillo de tiazol, un anillo de isotiazol y furazano; y anillos de seis miembros tales como un anillo de piridina, un anillo de pirazina, un anillo de pirimidina, un anillo de piridazina y un anillo de triazina, de manera particularmente preferible anillos aromáticos que contienen nitrógeno. Los ejemplos de un compuesto que contiene un anillo aromático que tiene la idoneidad de anillo aromático incluyen, además de compuestos que contienen anillo aromático monocíclico que tienen el anillo aromático, compuestos heterocíclicos condensados tales como un anillo de indol, un anillo de benzoimidazol, un anillo de benzotriazol, un anillo de quinolina, un anillo de biperidilo y un anillo de fenantrolina. Entre ellos, los ejemplos adecuados pueden incluir un anillo de benceno, un anillo de piridina y un anillo de triazina. Un átomo como miembro constituyente para el anillo aromático puede ser cualquier átomo siempre que cumpla todas las condiciones anteriores (b1) a (b3).

Los ejemplos de un átomo de halógeno como grupo saliente en las condiciones anteriores (b1) a (b3) incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo, y entre ellos, es preferible un átomo de cloro.

35 Aunque que no hay restricciones particulares en cuanto al grupo electroceptor en las condiciones anteriores (b1) a (b3) siempre que sea un grupo electroceptor conocido, los ejemplos incluyen ciano, trifluorometilo, triclorometilo, nitro, halógeno, carbonilo y sulfonilo, y entre ellos, son preferibles ciano y nitro.

Los ejemplos específicos de un heteroátomo en las condiciones anteriores (b1) a (b3) incluyen nitrógeno, oxígeno, azufre y silicio, y entre ellos, es particularmente preferible nitrógeno.

40 Los ejemplos de un compuesto que contiene un anillo aromático que cumple todas las condiciones anteriores (b1) a (b3) incluyen compuestos con anillo de benceno tales como 4-cloro-3,5-dinitrobenzonitrilo, 4-fluoro-3,5-dinitrobenzonitrilo, 4-bromo-3,5-dinitrobenzonitrilo, 4-cloro-1,3,5-trinitrobenceno, cloruro de picrilo, bromuro de picrilo y fluoruro de picrilo, y entre ellos, son ejemplos adecuados 4-cloro-3,5-dinitrobenzonitrilo y cloruro de picrilo. Además, los ejemplos de un compuesto heterocíclico incluyen 2-cloro-3,5-dinitropiridina, 2-bromo-3,5-dinitropiridina, 2-fluoro-3,5-dinitropiridina, triclorotriazina (también denominada cloruro isocianúrico, cloruro cianúrico, triclorotriazol o ácido tricloroisocianúrico), tribromotriazina y trifluorotriazina, y entre ellos, son ejemplos adecuados 2-cloro-3,5-dinitropiridina y triclorotriazina.

50 Entre ellos, un compuesto que tiene electrones π conjugados entre al menos dos estructuras representadas por la fórmula (5) o un compuesto en el que una pluralidad de X están unidos a A es adecuado como catalizador de transposición de Beckmann de la presente invención, y pueden usarse más adecuadamente triclorotriazina, cloruro de tionilo, tricloruro de fósforo y pentacloruro de fósforo.

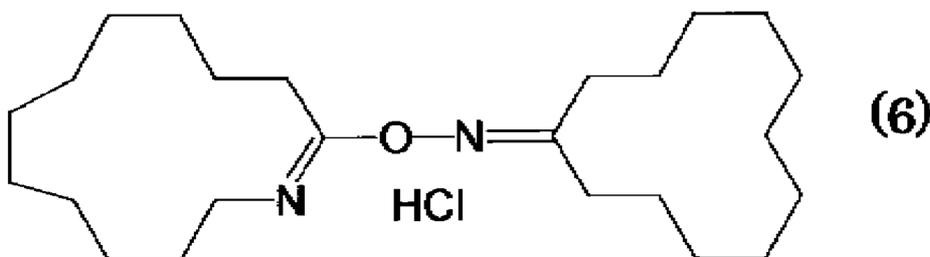
Preparación previa de un catalizador de transposición de Beckmann

Se detallará la preparación previa de un catalizador de transposición de Beckmann.

En la etapa de transposición, el catalizador de transposición de Beckmann anterior y la cantidad total de la oxima pueden combinarse y luego puede llevarse a cabo una reacción de transposición a la temperatura de la etapa de transposición, pero en algunos casos, más preferiblemente se prepara previamente un catalizador de transposición que va a usarse para la reacción de transposición. En este caso, la preparación previa de un catalizador significa que al menos parte de una oxima y un catalizador de transposición de Beckmann se combinan y se hacen reaccionar a una temperatura menor que la temperatura de la etapa de transposición.

Cuando se usa el catalizador a o el catalizador b, particularmente el catalizador a, se produce preferiblemente una lactama mediante un procedimiento que tiene una etapa de preparación previa de combinar el catalizador con al menos parte de una oxima y hacerlos reaccionar y una etapa de reacción de transposición de llevar a cabo una reacción de transposición de la oxima a una temperatura mayor que la de la etapa de preparación previa.

La etapa de preparación previa proporciona una especie catalíticamente activa. Por ejemplo, se ha confirmado que cuando se usa cloruro de tionilo como catalizador a y se usa oxima de ciclododecanona como oxima, se forma clorhidrato de O-azaciclotridecen-2-il-oxima de ciclododecanona representado por la fórmula (6) (en este caso, este compuesto indica un compuesto representado por la fórmula (6), un estereoisómero distinto al compuesto representado por la fórmula (6) o una mezcla como combinación de los mismos) como especie catalíticamente activa.



Procedimiento de preparación previa a partir de una oxima y el catalizador a

Se mezclan una oxima y el catalizador a una temperatura menor que la temperatura de la reacción de transposición de Beckmann de la oxima (denominada a continuación en el presente documento "preparación previa"). Un objetivo de la etapa de preparación previa es formar una especie que presenta actividad catalítica con respecto a una reacción de transposición de Beckmann (denominada a continuación en el presente documento "especie catalíticamente activa"). En este caso, cuando se usa parte de la oxima para la preparación previa, no es necesario usar una oxima idéntica en la etapa de preparación previa y la reacción de transposición, pero preferiblemente se usa una oxima idéntica.

Razón de combinación en la etapa de preparación previa

Cuando se usa parte de una oxima para la preparación previa, la razón de combinación de la oxima y el catalizador a (razón molar de (oxima/catalizador a)) varía dependiendo de la selección de la oxima y el catalizador a; por ejemplo, cuando se seleccionan oxima de ciclododecanona y cloruro de tionilo como oxima y catalizador a, respectivamente, la razón es preferiblemente de 0,5 o más y de 10,0 o menos, más preferiblemente de 1,0 o más y de 5,0 o menos, adicionalmente de manera preferible de más de 1 y de 5,0 o menos, de manera particularmente preferible de 1,5 o más y de 3,0 o menos.

La cantidad de catalizador a para la combinación es preferiblemente del 0,01% en moles al 20% en moles, más preferiblemente del 0,1% en moles al 5% en moles basado en la cantidad total de la oxima usada en la etapa de preparación previa y la etapa de transposición.

Si la cantidad de oxima es demasiado pequeña, la mayor parte del cloruro de tionilo como catalizador a no forma una especie catalíticamente activa, de modo que la preparación previa se vuelve ineficaz.

Si la cantidad de oxima es demasiado grande, el aparato de preparación previa se vuelve desventajosamente grande. Como ejemplo del caso, cuando se usan oxima de ciclododecanona y cloruro de tionilo como oxima y catalizador a, respectivamente, se requiere una gran cantidad de disolvente y, por tanto, el aparato de preparación previa se vuelve desventajosamente grande para impedir la precipitación de sólidos o la oclusión en la etapa de preparación previa. Esto se debe a que la oxima de ciclododecanona tiene un punto de fusión mayor que la especie catalíticamente activa y es menos soluble en un disolvente descrito a continuación a una temperatura descrita a continuación. Además, es indeseable porque aumentan el coste de recuperación del disolvente y el coste de energía

para la recirculación. Para evitar tal inactivación, debe evitarse el uso de una cantidad excesiva de oxima.

Temperatura de la etapa de preparación previa

5 No hay restricciones particulares en cuanto a la temperatura de la preparación previa, pero se lleva a cabo a una temperatura de reacción de la reacción de transposición de Beckmann descrita a continuación o menor, preferiblemente de 50°C o menos, adicionalmente de manera preferible de 30°C o menos, lo más preferiblemente a temperatura ambiente o inferior. Si la temperatura de preparación previa es demasiado alta, desventajosamente la mayor parte de la especie catalíticamente activa se convierte en lactama mientras que, por ejemplo, cuando se usa cloruro de tionilo, se libera cloruro de hidrógeno, lo que conduce al deterioro de la actividad catalítica. No hay
10 restricciones particulares en cuanto al límite inferior de la temperatura de preparación siempre que un sistema de reacción no coagule, pero cuando la temperatura es de 10°C o menos, aún más de 0°C o menos, se requiere el uso de un sistema de enfriamiento, que es poco económico.

Disolvente para la etapa de preparación previa

Puede usarse un disolvente en la etapa de preparación previa de la presente invención. Disolventes adecuados para cada aspecto son los siguientes.

15 Cuando se usan un catalizador de transposición y al menos parte de una oxima para la preparación previa, no hay restricciones particulares en cuanto al disolvente usado, siempre que no reaccione con el catalizador de transposición o la oxima. Cuando se usa el catalizador a, los ejemplos del disolvente que puede usarse incluyen ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido propiónico y ácido trifluoroacético; nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo y benzonitrilo; amidas tales como formamida, acetamida, dimetilformamida (DMF) y dimetilacetamida;
20 hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano y ciclododecano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloroformo, diclorometano, dicloroetano, tetracloruro de carbono, clorobenceno y trifluorometilbenceno; nitrocompuestos tales como nitrobenceno, nitrometano y nitroetano; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo; fluoroalcoholes tales como alcohol hexafluoroisopropílico y trifluoroetanol; y mezclas de estos disolventes.

25 Cuando se usa el catalizador a, puede usarse un disolvente distinto de agua, alcoholes, aminas, mercaptanos y amidas.

30 Cuando se usa cloruro de tionilo como catalizador a, no hay restricciones particulares en cuanto al disolvente usado en la preparación previa, siempre que no reaccione con cloruro de tionilo o una oxima. Los ejemplos del disolvente que puede usarse incluyen nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo y benzonitrilo; hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano y ciclododecano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloroformo, diclorometano, dicloroetano, tetracloruro de carbono, clorobenceno y trifluorometilbenceno; nitrocompuestos tales como nitrobenceno, nitrometano y nitroetano; y mezclas de los mismos. Entre ellos, son disolventes particularmente adecuados los hidrocarburos alifáticos y los hidrocarburos aromáticos porque puede controlarse fácilmente la velocidad de la reacción de transposición de Beckmann en la etapa de preparación previa.
35

No pueden usarse compuestos que tengan un grupo hidroxilo activo o un grupo funcional análogo incluyendo bases orgánicas tales como aminas, agua, alcoholes y mercaptanos, así como ácidos carboxílicos y éster de ácido carboxílico con los que el cloruro de tionilo actúa como agente de cloración.

40 No hay restricciones particulares en cuanto a la cantidad del disolvente en la etapa de preparación previa, y cuando se usa oxima de ciclododecanona como oxima y se usa tolueno como disolvente, la concentración en peso de la oxima es preferiblemente del 1% o más y del 60% o menos, de manera particularmente preferible del 3% o más y del 30% o menos, dependiendo de la temperatura y el tamaño del recipiente de reacción. Si la cantidad del disolvente es demasiado pequeña, se disuelve inadecuadamente la oxima mientras que si la cantidad del disolvente es demasiado grande, la recuperación del disolvente se vuelve desventajosamente más problemática, lo cual es
45 poco económico.

Tiempo de la etapa de preparación previa

50 Cuando se lleva a cabo la preparación previa usando un catalizador de transposición y al menos parte de una oxima, el tiempo que lleva la preparación previa varía dependiendo del tipo de catalizador a, la razón de combinación de una oxima/catalizador a, la temperatura de preparación, la cantidad de disolvente, etc., y preferiblemente, pero sin limitarse a, 1 min o más y 24 horas o menos, adicionalmente de manera preferible 1 min o más y 10 horas o menos.

El límite inferior del tiempo que lleva la preparación previa depende del tiempo para mezclar homogéneamente un catalizador de transposición, y un tiempo demasiado corto de preparación previa es indeseable porque no se

mejoran resultados tales como el rendimiento de una lactama formada mediante una reacción de transposición de Beckmann en comparación con los obtenidos mediante adición directa de un catalizador de transposición a un recipiente de reacción de transposición. Un tiempo de preparación demasiado largo también es indeseable porque una especie catalíticamente activa se convierte de manera gradualmente parcial en un compuesto inactivo, lo que conduce a una reducción en la velocidad de transposición.

Por ejemplo, cuando se usa cloruro de tionilo como catalizador a, se usa oxima de ciclododecanona como oxima, la razón de combinación es de 1, tolueno es el disolvente, la temperatura de preparación es de 25°C y la concentración de oxima de ciclododecanona en la preparación previa es del 3% en peso, el tiempo de preparación previa es de manera adecuada de 1 min o más y de 10 horas o menos, adicionalmente de manera preferible de 1 min o más y de 3 horas o menos, y cuando la razón de combinación es de más de 1, el tiempo de preparación puede ser más largo.

A nivel industrial, el límite superior del tiempo que lleva la preparación previa depende del tamaño del recipiente de reacción, pero si el tiempo de residencia es de más de 3 horas, el aparato se vuelve demasiado grande, por lo que en algunos casos es preferiblemente de menos de 3 horas.

Aparato usado para la preparación previa

En la presente invención, la preparación previa puede llevarse a cabo en cualquier tanque de mezclado frecuente tales como un tanque de tipo discontinuo, uno de tipo semidiscontinuo y uno de tipo continuo. Alternativamente, siempre que pueda garantizarse un tiempo de residencia predeterminado, puede llevarse a cabo la combinación en un tubo. Un tipo de mezclado puede ser mezclado mediante un impulsor de mezclado o mezclado en línea usando, por ejemplo, una mezcladora estática.

Reacción de transposición de Beckmann

Se describirá una reacción de transposición de Beckmann.

En una reacción de transposición de Beckmann, cuando se usa parte de una oxima en una etapa de preparación previa, la oxima restante se añade a una reacción de transposición. Suponiendo que se usan todos los reactantes tras la preparación previa, la cantidad del catalizador de transposición de Beckmann usado en la reacción de transposición de Beckmann es, preferiblemente del 0,01% en moles al 20% en moles, más preferiblemente del 0,1% en moles al 5% en moles basado en la cantidad total de la oxima usada en la etapa de preparación previa y la etapa de reacción de transposición. Una cantidad demasiado pequeña del catalizador de transposición de Beckmann es indeseable porque se detiene la reacción de transposición de Beckmann. Una cantidad demasiado grande del catalizador de transposición de Beckmann es indeseable desde el punto de vista industrial porque aumenta el coste de catalizador y también aumenta el coste para la recirculación o el tratamiento posterior de un catalizador.

Cuando se usa el catalizador b, a veces puede no requerirse preparación previa, dependiendo de las condiciones de reacción de la transposición de Beckmann. La cantidad de catalizador b es preferiblemente de 0,0001 a 1 moles, más preferiblemente de 0,0005 a 0,5 mol es, adicionalmente de manera preferible de 0,001 a 0,2 moles con respecto a un mol de oxima.

Co-catalizador

En la presente invención, se pueden añadir un ácido de Lewis o un ácido de Broensted como co-catalizador para mejorar la velocidad de reacción de transposición. En particular, es preferible un ácido de Lewis porque puede aumentar la velocidad de reacción de transposición sin promover la hidrólisis de una oxima, particularmente oxima de ciclododecanona.

Los ejemplos de un ácido de Lewis incluyen haluros de uno o dos o más metales seleccionados del grupo que consiste en zinc, cobalto, antimonio, estaño y bismuto; específicamente, fluoruro de zinc, cloruro de zinc, bromuro de zinc, fluoruro de cobalto, cloruro de cobalto, bromuro de cobalto, pentafluoruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, pentabromuro de antimonio, tetrafluoruro de estaño, tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, trifluoruro de bismuto, tricloruro de bismuto y tribromuro de bismuto. Son adecuados cloruro de zinc, cloruro de cobalto, pentacloruro de antimonio, tetracloruro de estaño y tricloruro de bismuto, y es particularmente preferible cloruro de zinc porque es económico y aumenta visiblemente la velocidad de reacción.

Los ejemplos de un ácido de Broensted incluyen ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico; y ácidos orgánicos incluyendo ácidos sulfónicos tales como ácido p-toluenosulfónico y ácido metanosulfónico.

Cuando se usa un co-catalizador, su cantidad es preferiblemente de 0,01 partes molares a 10 partes molares, más preferiblemente de 0,1 partes molares a 5 partes molares con respecto al catalizador de transposición de Beckmann.

Si la cantidad del co-catalizador es demasiado pequeña, es menos eficaz para mejorar la velocidad de reacción de la transposición de Beckmann, mientras que si se añade más de lo necesario, no se consigue un aumento adicional en la velocidad de reacción.

Disolvente usado en la reacción de transposición de Beckmann

- 5 Aunque es preferible que el disolvente en la preparación previa se use también como disolvente en la reacción de transposición (denominado a continuación en el presente documento "disolvente de transposición") para simplificar el procedimiento de producción, puede usarse un disolvente diferente. Cuando se usa un disolvente diferente, por ejemplo, puede añadirse un disolvente de transposición a una disolución de preparación previa seguido por la evaporación del disolvente de preparación previa para llevar a cabo un intercambio de disolvente en el disolvente de transposición. Alternativamente, mientras que se mezclan el disolvente de preparación previa y el disolvente de transposición, puede llevarse a cabo la reacción de transposición de Beckmann.

Condiciones de la reacción de transposición de Beckmann

- 15 La temperatura de la reacción de transposición de Beckmann es preferiblemente de 60 a 160°C, más preferiblemente de 80 a 130°C. Una temperatura de reacción demasiado baja es indeseable porque se reduce la velocidad de reacción, dando como resultado la terminación de la reacción. Una temperatura de reacción demasiado alta es indeseable porque la reacción de transposición de Beckmann se vuelve tan exotérmica que la temperatura aumenta rápidamente y, por tanto, la reacción no puede controlarse. Además, una temperatura de reacción demasiado alta conduce a una reducción en el rendimiento de transposición debido a reacciones secundarias tales como una reacción de condensación y deterioro en calidad del producto debido a manchado, etc.

- 20 Las condiciones de reacción se controlan de tal manera que una reacción puede controlarse fácilmente y no se requiere un recipiente de reacción excesivamente más grande.

- 25 Una reacción de transposición de Beckmann puede llevarse a cabo a presión reducida, presión ambiental o presión aumentada. Aunque no es obligatorio llevar a cabo la reacción a presión aumentada, la reacción puede llevarse a cabo en un sistema cerrado para impedir que componentes generados a partir del catalizador de transposición (por ejemplo, cuando el grupo saliente X es un átomo de halógeno, es haluro de hidrógeno) se dispersen fuera del sistema de reacción. Puede emplearse un procedimiento cerrado de este tipo para eliminar la necesidad de establecer instalaciones adicionales para la adsorción y retirada de componentes tales como haluro de hidrógeno generado a partir del catalizador de transposición. Además, la generación de haluro de hidrógeno es preferible porque es un ácido que puede promover la reacción de transposición como co-catalizador.

- 30 En el primer y segundo aspectos de la presente invención, se lleva a cabo una reacción de transposición de Beckmann más preferiblemente mediante los procedimientos descritos anteriormente. El tercer aspecto de la presente invención puede emplear, además de los procedimientos descritos anteriormente, un procedimiento de transposición en el que se añade un ácido fuerte usado frecuentemente tal como ácido sulfúrico y ácido sulfúrico fumante o un procedimiento de transposición en el que un gas que contiene una oxima se hace pasar a través de un ácido sólido para iniciar la transposición (un procedimiento de transposición con gas; véase la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2000-229939, etc.).

- 40 Aparatos usados en una reacción de transposición de Beckmann. Como aparato usado en una reacción de transposición de Beckmann, puede ser un aparato de reacción usado frecuentemente tal como un aparato de reacción de tipo discontinuo, un aparato de reacción continuo tubular y un reactor de flujo de tanque agitado continuo, y es adecuado un reactor de flujo de tanque agitado continuo de múltiples fases en vista de un control fácil de la temperatura de reacción y un funcionamiento sencillo.

Tratamiento posterior de una disolución de transposición de Beckmann

- 45 Para una disolución de reacción obtenida mediante una reacción de transposición de Beckmann (disolución de transposición), preferiblemente se retiran componentes derivados de un grupo saliente en un catalizador de transposición de Beckmann disuelto en una disolución de reacción y un catalizador de transposición de Beckmann residual. Estas sustancias pueden retirarse mediante medios de separación tales como filtración, concentración, destilación, extracción, cristalización, recristalización, adsorción y cromatografía en columna o una combinación de los mismos. Como método particularmente preferible y conveniente, se lava una disolución de transposición con agua (añadiendo agua para retirar los componentes como disolución acuosa) y/o se lava con un álcali (lavado con una disolución acuosa de un hidróxido de un metal alcalino tal como sodio y potasio para retirar un componente de catalizador ácido, etc.) para retirar componentes de catalizador, etc.

Evaporación del disolvente

Después del anterior tratamiento posterior, se evapora una disolución de transposición de Beckmann para retirar el disolvente. En este caso, el disolvente separado puede recircularse, tal como se describió anteriormente, a la etapa de formación de oxima a través de la etapa de recirculación de disolvente.

Purificación por destilación de un compuesto de amida

- 5 Puede usarse un método de purificación frecuente tal como purificación por destilación, cristalización/recristalización y cristalización por fusión para purificar adicionalmente un compuesto de amida separado, particularmente una lactama. Normalmente, es preferible una operación de destilación (incluyendo drenaje como fracción de destilado, drenaje como colas, rectificación, etc.) y es más preferible una combinación de múltiples etapas de operaciones de destilación.
- 10 Para el procedimiento anterior para producir un compuesto de amida, particularmente una lactama, se han descrito secuencialmente la etapa de oxidación de un hidrocarburo aromático o alifático como material de partida para producir una cetona como material intermedio; la etapa de producción de una oxima a partir de la cetona; y la etapa de producción de un compuesto de amida a partir de la oxima, pero, si se desea, puede seleccionarse eficazmente un procedimiento para producir un compuesto de lactama combinando estas etapas.
- 15 Tal como se describió anteriormente, por ejemplo, la oxima de cicloalcanona puede producir eficazmente una lactama que tiene un número de miembros mayor en uno (por ejemplo, la oxima de ciclohexanona produce ϵ -caprolactama, la oxima de ciclooctanona produce 8-octanolactama y la oxima de ciclododecanona produce 12-lauro lactama).

Ejemplos

- 20 La presente invención se describirá específicamente con referencia a los ejemplos. Estos ejemplos ilustran realizaciones a modo del ejemplo de la presente invención, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos.

Ejemplo A

- 25 En los ejemplos de referencia A1 y A2, se analizó una disolución de lauro lactama obtenida mediante una reacción de transposición de Beckmann de oxima de ciclododecanona (disolución de transposición) para la determinación de impurezas. Además, en los ejemplos A1 a A23 y los ejemplos comparativos A1 a A7, se estudió la influencia de las impurezas sobre una conversión de oxima de ciclododecanona.

Ejemplo de referencia A1 (análisis de impurezas en una disolución de transposición de lauro lactama preparada usando cloruro de tionilo como catalizador)

- 30 A un primer reactor de formación de oxima de tipo lecho con un volumen en fase líquida de 30 l cuyo interior estaba dividido en cuatro cámaras, cada una de las cuales estaba equipada con una pala de mezclador, se le alimentó 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 suministrada a partir de un segundo reactor de formación de oxima. Se fijó la temperatura de reacción a 95°C, y se alimentó el 25% en peso de amoníaco acuoso a cada cámara a 32 g/h para iniciar una reacción de formación de oxima para producir una fase oleosa que consiste en oxima de ciclododecanona y tolueno.

- 35 Se alimentó la fase acuosa al segundo reactor de formación de oxima. El segundo reactor de formación de oxima era un reactor de tipo lecho de 15 l cuyo interior estaba dividido en cuatro cámaras. Se alimentó la fase acuosa de la disolución de reacción de formación de oxima y una disolución al 25% en peso de ciclododecanona en tolueno a 2 kg/h (en una cantidad equimolar con respecto al sulfato de hidroxilamina alimentado al primer reactor) al reactor, y se fijó la temperatura de reacción a 95°C y se alimentó un 25% en peso de amoníaco acuoso a cada cámara a 40 16 g/h para iniciar una reacción de formación de oxima. Se separó en fases la disolución de reacción así obtenida y se alimentó la fase oleosa al primer reactor de formación de oxima.

- 45 En un evaporador de 20 l se colocaron 10 kg de la fase oleosa obtenida en el primer reactor de formación de oxima, y se retiró el tolueno mediante evaporación para dar 5,26 kg de una disolución de oxima de ciclododecanona en tolueno. Se analizó cuantitativamente el contenido de oxima de ciclododecanona mediante cromatografía de gases, y el contenido de oxima de ciclododecanona fue del 50% en peso (a continuación en el presente documento, denominada una "disolución al 50% en peso de oxima de ciclododecanona"). A 5,26 kg de la disolución al 50% en peso de oxima de ciclododecanona resultante se le añadieron 18,2 g de cloruro de zinc, y se calentó la mezcla hasta 90°C para su disolución (a continuación en el presente documento, denominada una "disolución al 50% en peso de oxima de ciclododecanona/cloruro de zinc"). Por separado, se diluyó la disolución al 50% en peso de oxima de ciclododecanona con tolueno para preparar una disolución al 20% en peso de oxima de ciclododecanona/tolueno (a continuación en el presente documento, denominada una "disolución al 20% en peso de oxima de ciclododecanona").
- 50

5 A un matraz de fondo plano de dos bocas de 35 ml que tenía una salida de drenaje por desbordamiento se le alimentó disolución al 10% en peso de cloruro de tionilo (catalizador de transposición de Beckmann) en tolueno a 27,15 g/h y una disolución al 20% en peso de oxima de ciclododecanona calentada hasta 50°C a 56,3 g/h, y se agitó la mezcla mediante una barra de agitación para preparar un catalizador de transposición de Beckmann, que entonces se vertió en un recipiente de reacción para una reacción de transposición de Beckmann. Mientras, al recipiente de reacción para una reacción de transposición de Beckmann se alimentó una disolución al 50% en peso de oxima de ciclododecanona/cloruro de zinc a 580 g/h. El recipiente de la reacción de transposición consistía en CSTR (reactores de flujo de tanque con agitación continua) de 160 ml, en los que se ajustó la temperatura de calor medio en una camisa de manera que la temperatura del líquido fuera de 105°C. La reacción se llevó a cabo de manera continua durante 10 horas.

Se añadieron 100 g de agua a 1 kg de la disolución de reacción de reacción obtenida anteriormente, y se agitó la mezcla a 85°C durante 10 min para el lavado y se dejó en reposo para la separación de fases para producir una fase oleosa, que entonces se lavó de manera similar con 100 g de una disolución acuosa al 4% en peso de hidróxido de sodio para retirar el catalizador y su residuo, para producir una disolución de lauro lactama en tolueno.

15 La detección analítica de la disolución de lauro lactama en tolueno mediante cromatografía de gases mostró que la disolución contenía 3 ppm de benzaldehído, 6 ppm de cloruro de bencilo, 1 ppm de alcohol bencílico, 9 ppm de benzonitrilo, 19 ppm de ciclododeceno, 2 ppm de benzaldoxima, 46 ppm de 1-clorododecano, 15 ppm de lauronitrilo, 677 ppm de ciclododecanona, 293 ppm de oxima de ciclododecanona, 197 ppm de 12-clorododecanonitrilo y 70 ppm de dodecanodinitrilo, y la pureza de la lauro lactama fue del 99,35%. En este caso, la proporción de subproducto con respecto a lauro lactama fue del 0,0012% en moles para benzaldehído, el 0,0021% en moles para cloruro de bencilo, el 0,0004% en moles para alcohol bencílico, el 0,0038% en moles para benzonitrilo, el 0,005% en moles para ciclododeceno, el 0,0007% en moles para benzaldoxima, el 0,0098% en moles para 1-clorododecano, el 0,0036% en moles para lauronitrilo, el 0,1618% en moles para ciclododecanona, el 0,0647% en moles para oxima de ciclododecanona, el 0,0398% en moles para 12-clorododecanonitrilo y el 0,0159% en moles para dodecanodinitrilo.

25 La detección analítica de la disolución de cloruro de tionilo en tolueno usada para la preparación previa mediante cromatografía de gases mostró 27 ppm de benzaldehído y 79 ppm de cloruro de bencilo, lo que indica que en la etapa de preparación previa, ya se había clorado el tolueno y se había formado un aldehído. Estos subproductos se formaron en las cantidades correspondientes al 0,0005% en moles y el 0,011% en moles, respectivamente, para la lauro lactama producida.

30 **Ejemplo de referencia A2 (análisis de impurezas en una disolución de transposición de lauro lactama preparada usando triclorotriazina como catalizador)**

Se obtuvo una disolución de lauro lactama en tolueno tal como se describe en el ejemplo de referencia A1, excepto en que se usó un catalizador vertido en un recipiente de reacción de transposición como una disolución al 3% en peso de triclorotriazina/tolueno, la velocidad de vertido fue de 90,5 g/h y la temperatura de reacción de transposición fue de 95°C. La detección analítica de la disolución de lauro lactama en tolueno mediante cromatografía de gases mostró que la disolución contenía 3 ppm de benzaldehído, 4 ppm de cloruro de bencilo, 2 ppm de alcohol bencílico, 7 ppm de benzonitrilo, 4 ppm de benzaldoxima, 8 ppm de 1-clorododecanona, 22 ppm de lauronitrilo, 5000 ppm de ciclododecanona, 2000 ppm de oxima de ciclododecanona, 480 ppm de 12-clorododecanonitrilo y 25 ppm de dodecanodinitrilo y la pureza de la lauro lactama fue del 98,80%. En este caso, la proporción de subproducto con respecto a lauro lactama fue del 0,0013% en moles para benzaldehído, el 0,0015% en moles para cloruro de bencilo, el 0,0009% en moles para alcohol bencílico, el 0,0031% en moles para benzonitrilo, el 0,0015% en moles para benzaldoxima, el 0,0017% en moles para 1-clorododecanona, el 0,0056% en moles para lauronitrilo, el 1,262% en moles para ciclododecanona, el 0,4661% en moles para oxima de ciclododecanona, el 0,1023% en moles para 12-clorododecanonitrilo y el 0,0060% en moles para dodecanodinitrilo.

45 **Ejemplos A1 a A9 y ejemplos comparativos A1 a A3 (evaluación de influencia de subproductos cuando se realizó una reacción de transposición usando cloruro de tionilo como catalizador)**

En un matraz de fondo plano equipado con una camisa se cargaron 0,118 g (0,099 mmol) de una disolución al 10% en peso de cloruro de tionilo/tolueno, y se enfrió la mezcla hasta 10°C y se agitó mediante una barra de agitación. A la mezcla se le añadieron 0,244 g (0,245 mmol) de una disolución al 20% en peso de oxima de ciclododecanona/tolueno preparada en el ejemplo de referencia A1 mientras se calentaba hasta 50°C, y se preparó previamente la mezcla durante 10 min (una disolución de preparación previa: una relación de oxima de ciclododecanona/cloruro de tionilo = 2,5 (mol/mol)). Por separado, a 6,0 g de una disolución al 50% en peso de oxima de ciclododecanona/cloruro de zinc preparada en el ejemplo de referencia A1 (14,147 mmol de oxima de ciclododecanona y 0,151 mmol de cloruro de zinc) se añadieron subproductos individuales detectados en la disolución de lauro lactama/tolueno en el ejemplo de referencia A1 de manera que la cantidad de cada subproducto llegó a ser del 1% en moles con respecto de oxima de ciclododecanona, para preparar una disolución de material de reacción de transposición. Se calentó la disolución de material de reacción de transposición con agitación hasta 105°C para producir una disolución homogénea, y se añadió la disolución de preparación previa anterior (cloruro de

5 tionilo/oxima de ciclododecanona: 0,7% en moles, cloruro de zinc/oxima de ciclododecanona: 0,96% en moles) y se hizo reaccionar la mezcla a la misma temperatura durante 20 min. No se detectó amidoxima en la disolución de laurólactama/tolueno en el ejemplo de referencia A1. Sin embargo, se formó fácilmente a partir de compuesto de nitrilo e hidroxilamina y se detectó que era demasiado susceptible a hidrólisis. Por tanto, se consideró que se formaba en una serie de etapas de producción y, por tanto, se enumeró como subproducto.

En la tabla 1 se muestran los resultados de la evaluación. Los resultados muestran que la amidoxima, la aldoxima y el alcohol bencílico afectan adversamente a la reacción de transposición mientras que los otros subproductos no influyen directamente en la reacción.

Tabla 1

	Aditivo	Conversión de Ox (%)
Ejemplo A1	Ninguno	100
Ejemplo A2	Benzaldehído	100
Ejemplo A3	Cloruro de bencilo	100
Ejemplo A4	Benzonitrilo	100
Ejemplo A5	1-Clorodecano	100
Ejemplo A6	Lauronitrilo	100
Ejemplo A7	Ciclododeceno	100
Ejemplo A8	12-clorododecanonitrilo	100
Ejemplo A9	Dodecanodinitrilo	100
Ejemplo comparativo A1	Alcohol bencílico	95,0
Ejemplo comparativo A2	Benzaldoxima	85,0
Ejemplo comparativo A3	Benzamidoxima	5,5

Ox: oxima de ciclododecanona

10 Ejemplos A10 a A13 y ejemplo comparativo A4 (influencia de la cantidad de amidoxima)

Se llevó a cabo una reacción tal como se describe en el ejemplo comparativo A3, excepto en que la cantidad de benzamidoxima se cambió tal como se muestra en la tabla 2 (ejemplos A10 a A12 y ejemplo comparativo A4). En el ejemplo A13, se aumentaron un equivalente molar de benzamidoxima y la cantidad de un líquido de preparación previa. Los resultados experimentales se muestran en la tabla 2.

15

Tabla 2

	Cantidad de benzamidoxima (BAMO) BAMO/Ox (% en moles)	Cantidad de un catalizador SOCl ₂ /Ox (% en moles)	Conversión de Ox (%)
Ejemplo A10	0,12	0,7	100
Ejemplo A11	0,20	0,7	95,5
Ejemplo A12	0,36	0,7	78,9
Ejemplo A13	0,36	1,1	100
Ejemplo comparativo A4	0,80	0,8	25,7

Ejemplos A14 a A22 y ejemplos comparativos A5 a A7 (evaluación de influencia de subproductos cuando se lleva a cabo una reacción de transposición usando triclorotriazina como catalizador)

20 Se evaluó la reacción tal como se describe en los ejemplos A1 a A9 y los ejemplos comparativos A1 a A3, excepto en que el catalizador de transposición fue triclorotriazina y la disolución de preparación previa fue 0,936 g de una disolución al 3% en peso de triclorotriazina. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

	Aditivo	Conversión de Ox (%)
Ejemplo A14	Ninguno	100
Ejemplo A15	Benzaldehído	100
Ejemplo A16	Cloruro de bencilo	100
Ejemplo A17	Benzonitrilo	100
Ejemplo A18	1-Clorodecano	100
Ejemplo A19	Lauronitrilo	100
Ejemplo A20	Ciclododeceno	100

	Aditivo	Conversión de Ox (%)
Ejemplo A21	12-clorododecanonitrilo	100
Ejemplo A22	Dodecanodinitrilo	100
Ejemplo comparativo A5	Alcohol bencílico	97,0
Ejemplo comparativo A6	Benzaldoxima	91,0
Ejemplo comparativo A7	Benzamidoxima	75,5

Ejemplo A23 (análisis de impurezas cuando se recircula un disolvente tras una reacción de transposición de Beckmann, y se llevan a cabo reacciones de formación de oxima y de transposición de Beckmann)

El procedimiento del ejemplo de referencia A1 proporcionó 6 kg de una disolución de lauro lactama en tolueno. Se colocó la disolución en un evaporador de 20 l y se evaporó a 90°C para recuperar tolueno. La lauro lactama restante contenía tolueno al 0,2% en peso. Se sometió a destilación simple el tolueno recuperado usando una columna Vigreux de 30 cm para producir 3030 g de fracción de destilación y 150 g de sedimentos. El análisis de la fracción de destilación mediante CG detectó 6 ppm de benzaldehído, 18 ppm de benzonitrilo, 12 ppm de cloruro de bencilo, 2 ppm de alcohol bencílico, 1 ppm de benzaldoxima y 20 ppm de ciclododecanona. Estos corresponden al 0,0013% en moles de benzaldehído, el 0,0041% en moles de benzonitrilo, el 0,0022% en moles de cloruro de bencilo, el 0,0004% en moles de alcohol bencílico, el 0,0002% en moles de benzaldoxima y el 0,0026% en moles de ciclododecanona basado en la ciclododecanona alimentada en la reacción de formación de oxima. La formación de oxima, la separación de aceite/agua, la transposición y el lavado se realizaron para obtener una disolución de lauro lactama en tolueno tal como se describe en el ejemplo de referencia A1, reemplazando la fracción de destilación anterior por tolueno tal como se describe en el ejemplo de referencia A1. A la disolución de lauro lactama en tolueno se le añadió los sedimentos de la destilación simple, y tras recuperar tolueno por evaporación, la mezcla se sometió a destilación simple para producir una fracción de destilación. Estas operaciones se repitieron cinco veces y se analizó la quinta fracción de destilación, dando como resultado la detección de 20 ppm de benzaldehído, 27 ppm de benzonitrilo, 12 ppm de cloruro de bencilo, 2 ppm de alcohol bencílico, 1 ppm de benzaldoxima y 40 ppm de ciclododecanona. Estos corresponden al 0,0044% en moles de benzaldehído, el 0,0027% en moles de benzonitrilo, el 0,0050% en moles de cloruro de bencilo, el 0,0004% en moles de alcohol bencílico, el 0,0002% en moles de benzaldoxima y el 0,0052% en moles de ciclododecanona basado en la ciclododecanona alimentada en la reacción de formación de oxima. La formación de oxima y la transposición se realizaron usando la quinta fracción de destilación, y se analizó la disolución de lauro lactama en tolueno resultante mediante CG para la determinación de subproductos, detectando 11 ppm de benzaldehído, 6 ppm de cloruro de bencilo, 1 ppm de alcohol bencílico, 15 ppm de benzonitrilo, 66 ppm de ciclododeceno, 2 ppm de benzaldoxima, 139 ppm de 1-clorododecano, 46 ppm de lauronitrilo, 826 ppm de ciclododecanona, 270 ppm de oxima de ciclododecanona, 231 ppm de 12-clorododecanonitrilo y 66 ppm de dodecanodinitrilo. Las proporciones de producción de estos con respecto a lauro lactama fueron el 0,0045% en moles para benzaldehído, el 0,0021% en moles para cloruro de bencilo, el 0,0004% en moles para alcohol bencílico, el 0,0063% en moles para benzonitrilo, el 0,0173% en moles para ciclododeceno, el 0,0007% en moles para benzaldoxima, el 0,0297% en moles para 1-clorododecano, el 0,0111% en moles para lauronitrilo, el 0,1974% en moles para ciclododecanona, el 0,0569% en moles para oxima de ciclododecanona, el 0,0466% en moles para 12-clorododecanonitrilo y el 0,0150% en moles para dodecanodinitrilo, y no se observó reducción en la actividad del catalizador ni acumulación de subproducto significativa.

Ejemplo B

En la descripción a continuación, en los ejemplos de referencia B1 y B2, se produjo y se secó oxima de ciclododecanona. En los ejemplos de referencia B3 a B6, se sometió la oxima de ciclododecanona a transposición de Beckmann en presencia de un catalizador para producir lauro lactama, que entonces se trató posteriormente, se destiló, etc., y en cada etapa, se midió la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la lauro lactama. En los ejemplos B1 a B8, se purificó la lauro lactama producida en los ejemplos de referencia mediante hidrogenación y se midió la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL).

Medición de una diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL)

Se midió la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la lauro lactama mediante el siguiente método de medición.

A 100 ml de una disolución al 2% p/v de una muestra de prueba de lauro lactama en metanol se le añadieron 10 ml de una disolución de permanganato de potasio 0,01 N a una temperatura de 20°C. Tras 200 s, se transfirió la mezcla de reacción a una celda de 50 mm y se leyó el % de transmitancia a 240 s (T2, longitud de onda: 410 nm). En este caso, el control fue metanol.

A continuación, a 100 ml de metanol se le añadieron 10 ml de una disolución de permanganato de potasio 0,01 N a 20°C. Tras 200 s, se transfirió la mezcla a una celda de 5 mm y se leyó el % de transmitancia a 240 s (T1, longitud de onda: 410 nm). En este caso, el control fue metanol.

Se calculó la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la muestra de prueba de lauro lactama mediante la ecuación siguiente.

$$\text{Diferencia de transmitancia de luz (\%)} = T1 - T2$$

Ejemplo de referencia B1: producción de oxima de ciclododecanona

5 Se añadió el 25% en peso de amoníaco acuoso (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) a una disolución acuosa que tenía una composición del 14,8% en peso de sulfato de hidroxilamina, el 9,5% en peso de ácido sulfúrico y el 27,1% en peso de sulfato de amonio para ajustar el pH a 4 (amina neutralizada). A la disolución acuosa de amina neutralizada se le añadió una disolución acuosa de sulfato de amonio al 42,4% en peso de manera que la concentración de sulfato de hidroxilamina fue del 7,69% en peso. Entonces, se añadieron 25383,3 g de la disolución de sulfato de hidroxilamina así preparada a un reactor de oxima de tipo lecho que tenía un volumen en fase líquida de 40 l equipado con una pala de mezclado, y se calentó la mezcla hasta 85°C y entonces se añadieron 7241 g de ciclododecanona y 3113,7 g de tolueno. Se añadió de manera continua amoníaco acuoso al 25% en peso de manera que el pH llegó a ser de 5,8 a una temperatura de 85°C para promover la reacción. Una vez que la concentración de hidroxilamina en la fase acuosa llegó a ser de 1000 ppm o menos, se detuvieron la agitación y la alimentación del amoníaco acuoso y se dejó en reposo la mezcla y se drenó la fase acuosa. A la fase oleosa restante se le añadieron 4127,3 g de tolueno y 25022,6 g de amina neutralizada y se inició la alimentación de un amoníaco acuoso al 25% en peso para ajustar el pH a 5,8 a una temperatura de 85°C. Una vez que la concentración de ciclododecanona llegó a ser de 1000 ppm o menos, se detuvo la agitación y, tras dejar estar, se drenó una fase acuosa y se extinguió la reacción. Se analizó la fase oleosa obtenida (disolución de oxima de ciclododecanona-tolueno) mediante un medidor de humedad de tipo Karl Fischer (Hiranuma Sangyo Co., Ltd., micro-medidor de humedad tipo AQ-2100) y el contenido de agua fue de 2000 ppm.

Ejemplo de referencia B2: secado de oxima de ciclododecanona

A 4 kg de la disolución de oxima de ciclododecanona en tolueno obtenida en el ejemplo de referencia B1 se le añadieron 800 g de tolueno. Se colocó la mezcla en un evaporador de 10 l y entonces se separó por destilación el tolueno a 280 torr y una temperatura de 110°C para concentrar la mezcla hasta que la concentración de oxima de ciclododecanona llegó a ser del 50% en peso. Se midió la disolución al 50% en peso de oxima de ciclododecanona en tolueno así obtenida para determinar la humedad usando un medidor de humedad de tipo Karl Fischer en una caja seca y el contenido de agua fue de 350 ppm.

Ejemplo de referencia B3: producción de lauro lactama (catalizador de cloruro de tionilo)

30 Se disolvió cloruro de zinc en la disolución al 50% en peso de oxima de ciclododecanona en tolueno obtenida en el ejemplo de referencia B2 a una temperatura de 100°C de manera que la concentración de cloruro de zinc llegó a ser del 1,0% en moles basado en oxima de ciclododecanona (la mezcla se denomina un "material de partida"). Se alimentó la mezcla a un aparato de reacción de múltiples etapas que consistía en dos matraces separables de 500 ml que tenían una camisa equipados con un agitador.

35 Por separado, se mezclaron en línea una disolución al 10% en peso de cloruro de tionilo en tolueno y una disolución de oxima de ciclododecanona-tolueno que se preparó diluyendo la disolución al 50% en peso de oxima de ciclododecanona obtenida en el ejemplo de referencia B2 hasta una concentración del 20% en peso. Entonces, se alimentó esta mezcla a un reactor de preparación previa de catalizador equipado con una camisa de enfriamiento por agua, para preparar una especie catalíticamente activa, que se alimentó al primer tanque. Las cantidades de alimentación de cloruro de tionilo y oxima de ciclododecanona fueron del 1,5% en moles y el 3,75% en moles, respectivamente, basado en oxima de ciclododecanona como material de partida, y el tiempo de residencia en el reactor de preparación previa de catalizador fue de 30 min. La temperatura del tanque de reacción de transposición fue de 105°C y el tiempo de residencia total en los tanques primero y segundo fue de 25 min.

45 Se analizó la disolución de reacción obtenida a partir del segundo tanque en el aparato de reacción mediante cromatografía de gases, y la conversión de oxima de ciclododecanona fue del 100% y el rendimiento de lauro lactama fue del 99,7%. Se concentró la disolución de reacción así obtenida y se determinó que la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de lauro lactama era del 66,8%.

Ejemplo de referencia B4: producción de lauro lactama (catalizador de cloruro cianúrico)

50 En un matraz de 500 ml de tres bocas equipado con un condensador de reflujo se colocaron 20 g de oxima de ciclododecanona (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), 0,13 g de cloruro de zinc y 80 g de tolueno, y se calentó la mezcla hasta una temperatura de 90°C. Al matraz de tres bocas se le añadió gota a gota una disolución de 0,28 g de cloruro cianúrico disuelto en 30 g de tolueno a través de un embudo de adición. Dos horas tras el final de la adición, se transfirió una disolución de reacción a un matraz separable de 1 l equipado con una camisa. A la mezcla se

añadieron 50 g de agua ultrapura, y se agitó la mezcla a una temperatura de 80°C durante 15 min. Tras dejar en reposo la mezcla durante 15 min, se drenó la fase acuosa. Entonces, a la mezcla se le añadieron 50 g de una disolución acuosa al 1% en peso de NaOH, y se agitó la mezcla durante 15 min. Tras dejar en reposo la mezcla durante 15 min, se drenó la fase acuosa. Esta operación se realizó además dos veces seguido por la adición de 50 g de agua ultrapura, y entonces se agitó la mezcla durante 15 min. Entonces, se dejó en reposo la mezcla durante 15 min, y se drenó la fase acuosa. Se concentró la disolución de reacción así obtenida y se determinó que la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la lauro lactama era del 69,5%.

Ejemplo de referencia B5: tratamiento posterior de una reacción de disolución de transposición

En un matraz separable de 1 l equipado con una camisa se colocaron 700 g de la disolución de reacción obtenida en el ejemplo de referencia B3, que entonces se calentó hasta una temperatura de 80°C. Se añadió agua ultrapura en una cantidad del 10% en peso a la disolución de reacción, y se agitó la mezcla durante 15 min. Entonces, se dejó en reposo la mezcla durante 15 min y se drenó la fase acuosa. Una vez repetida dos veces esta operación, se añadió una disolución acuosa al 1% en peso de hidróxido de sodio en una cantidad del 10% en peso a la disolución de reacción y se agitó la mezcla durante 15 min. Entonces, se dejó en reposo la mezcla durante 15 min y se drenó la fase acuosa. Se añadió agua ultrapura en una cantidad del 10% en peso a la disolución de reacción, y se agitó la mezcla durante 15 min. Entonces, se dejó en reposo la mezcla durante 15 min y se drenó la fase acuosa. Tras el lavado, se concentró la disolución de reacción mediante un evaporador rotatorio. La diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la lactama en bruto así obtenida fue del 66,8%, lo que indica ausencia de reducción en la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL).

Ejemplo de referencia B6: rectificación de lauro lactama

Se destiló la lauro lactama obtenida en el ejemplo de referencia B5 (temperatura de fondo: 190°C, grado de vacío: de 3 a 4 torr, razón de reflujo: 1:1, relleno de Sulzer: 7 platos). Se determinó que la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la lauro lactama así obtenida era del 45%.

Ejemplo B1

Se destiló la lauro lactama obtenida en el ejemplo de referencia B3 (temperatura de fondo: 190°C, grado de vacío: de 3 a 4 torr, razón de reflujo: 1:1, relleno de Sulzer: 7 platos). En un matraz de fondo ovalado de dos bocas de 300 ml se cargaron 3 g de lauro lactama obtenida tras destilación (diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) = 44,7%), 60 g de metanol y 0,6 g de Pd al 2% en peso/C (polvo). Se substituyó la atmósfera del sistema con gas hidrógeno, y bajo atmósfera de hidrógeno, se llevó a cabo la reacción en el sistema cerrado a temperatura ambiente durante 6,5 horas. Al final de la reacción, se filtró la mezcla a través de un filtro de membrana a una temperatura de 90°C. Se concentró el filtrado así obtenido (tasa de recuperación: 91%). Se determinó que la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la lauro lactama así obtenida era del 9%.

Ejemplo B2

En un matraz de fondo ovalado de dos bocas de 300 ml se cargaron 3 g de lauro lactama obtenida en el ejemplo de referencia B3 (diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) = 66,8%), 200 g de tolueno y 1,2 g de Pd al 5% en peso/C (polvo). Se substituyó la atmósfera del sistema con gas hidrógeno, y bajo atmósfera de hidrógeno, se llevó a cabo la reacción en el sistema cerrado a temperatura ambiente durante 24 horas. Al final de la reacción, se filtró la mezcla a través de un filtro de membrana a una temperatura de 90°C. Se concentró el filtrado así obtenido (tasa de recuperación: 91%). Se determinó que la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la lauro lactama así obtenida era del 20%.

Ejemplo B3

En un autoclave de 100 ml se cargaron 4 g de lauro lactama destilada del ejemplo B1 (diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) = 44,7%), 6 g de tolueno y 1 g de Pd al 5% en peso/C (polvo). Se substituyó la atmósfera del sistema con gas hidrógeno, y a una presión de 0,2 MPa y una temperatura de 90°C, se llevó a cabo la reacción durante 1 hora. Al final de la reacción, se filtró la mezcla a través de un filtro de membrana a una temperatura de 90°C. Se concentró el filtrado así obtenido (tasa de recuperación: 90%). Se determinó que la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la lauro lactama así obtenida era del 25,7%.

Ejemplo B4

En un autoclave de 100 ml se cargaron 4 g de lauro lactama destilada del ejemplo B1 (diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) = 44,7%), 6 g de tolueno y 0,1 g de Pd al 5% en peso/C (polvo). Se substituyó la atmósfera del sistema con gas hidrógeno, y a una presión de 0,2 MPa y una temperatura de 90°C, se llevó a cabo la reacción durante 1 hora. Al final de la reacción, se filtró la mezcla a través de un filtro de membrana a una temperatura de 90°C. Se

concentró el filtrado así obtenido (tasa de recuperación: 90%). Se determinó que la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la lauro lactama así obtenida era del 18,4%.

Ejemplo B5

5 En un autoclave de 100 ml se cargaron 4 g de lauro lactama destilada del ejemplo B1 (diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) = 44,7%), 6 g de tolueno y 0,1 g de Ni/Al₂O₃ al 36,6% en peso (polvo, reducido previamente, 130°C, 0,5 MPa •1 h, 3 g de tolueno). Se substituyó la atmósfera del sistema con gas hidrógeno, y a una presión de 0,5 MPa y una temperatura de 90°C, se llevó a cabo la reacción durante 1 hora. Al final de la reacción, se filtró la mezcla a través de un filtro de membrana a una temperatura de 90°C. Se concentró el filtrado así obtenido (tasa de recuperación: 90%). Se determinó que la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la lauro lactama así
10 obtenida era del 22,9%.

Ejemplo B6

15 En un autoclave de 100 ml se cargaron 4 g de lauro lactama destilada del ejemplo B1 (diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) = 44,7%), 6 g de tolueno y 0,1 g de Ni/Al₂O₃ resistente a azufre (polvo, reducido previamente, 130°C, 0,5 MPa •1 h, 3 g de tolueno). Se substituyó la atmósfera del sistema con gas hidrógeno, y a una presión de 0,5 MPa y una temperatura de 90°C, se llevó a cabo la reacción durante 1 hora. Al final de la reacción, se filtró la mezcla a través de un filtro de membrana a una temperatura de 90°C. Se concentró el filtrado así obtenido (tasa de recuperación: 90%). Se determinó que la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la lauro lactama así
obtenida era del 12,6%.

Ejemplo B7

20 En un autoclave de 300 ml se cargaron 130 g de la disolución de reacción tras lavado obtenida en el ejemplo de referencia B4 y 13 g de Pt al 5% en peso/C (polvo) y se substituyó la atmósfera del sistema con gas hidrógeno. Se llevó a cabo la reacción a una presión de 0,5 MPa y una temperatura de 90°C durante 2 horas. Al final de la reacción, se filtró la mezcla a través de un papel de filtro 5C a una temperatura de 90°C, y se concentró el filtrado
obtenido (tasa de recuperación: 90%). Se determinó que la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la
25 lauro lactama así obtenida era del 34,5%.

Ejemplo B8

30 En un autoclave de 300 ml se cargaron 130 g de lauro lactama obtenida en el ejemplo de referencia B6 y 15 g de Pt al 5% en peso/C (polvo) y se substituyó la atmósfera del sistema con gas hidrógeno. Se llevó a cabo la reacción a una presión de 0,5 MPa y una temperatura de 165°C durante 2 horas. Al final de la reacción, se diluyó la mezcla con 600 g de tolueno y se filtró la mezcla a través de un papel de filtro 5C a una temperatura de 90°C. Se concentró el filtrado así obtenido mediante evaporación rotatoria (tasa de recuperación: 90%). Se determinó que la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la lauro lactama así obtenida era del 7,9%.

Ejemplo C

35 En los ejemplos C1 a C7 descritos a continuación, se produjo oxima de ciclododecanona usando ciclododecanona y luego se sometió a transposición de Beckmann en presencia de un catalizador para producir lauro lactama, que se purificó mediante hidrogenación o cristalización. Entonces, para la lauro lactama así obtenida, se midió la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) y se realizó cromatografía de gases-espectrometría de masas. En los ejemplos C1 a C7 y los ejemplos de referencia C1 a C6 descritos a continuación, se midió la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) tal como se describe para el ejemplo B.

40 Análisis de cromatografía de gases

Las condiciones de medición de la cromatografía de gases en los ejemplos C1 a C7 y el ejemplo de referencia C1 fueron las siguientes.

45 Columna analítica: GL Sciences Inc., columna de capilaridad TC-1, longitud de columna: 30 m, diámetro interior: 0,53 mm, grosor de película: 1,5 µm, temperatura de columna: de 70 a 300°C, velocidad de aumento de temperatura: 5°C/min.

En los ejemplos C1 a C7 y los ejemplos de referencia C1 a C6 descritos a continuación, se usó un compuesto producido mediante la [etapa C1] a la [etapa C5].

Etapa C1: preparación de ciclododecanona

Se usó ciclododecanona preparada mediante una reacción de deshidrogenación de una mezcla de ciclododecanona/ciclododecanol (de Invista) como material de partida. La diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la ciclododecanona fue del 48%. El análisis cromatográfico de gases mostró una impureza en 230 ppm en peso en un tiempo de retención de 23 min, cuyo análisis mediante una cromatografía de gases-espectrómetro de masas (JEOL Ltd., JMS-CG mate II) mostró que el peso molecular era de 180. A partir del análisis de un ión de fragmentación, se identificó como ciclododecenona.

Etapa C2: producción de oxima de ciclododecanona

Se produjo oxima de ciclododecanona tal como se describe en el ejemplo de referencia B1, usando 7241 g de ciclododecanona preparada mediante la etapa C1.

10 Etapa C3: secado de oxima de ciclododecanona

Se secó una disolución de oxima de ciclododecanona en tolueno preparada en la etapa C2 tal como se describe en el ejemplo de referencia B2 hasta que el contenido de humedad llegó a ser de 350 ppm. Se tomó una parte de la disolución de oxima de ciclododecanona en tolueno obtenida, se diluyó en tolueno y se analizó mediante cromatografía de gases en las condiciones anteriores, detectando impurezas de 51 ppm en peso, 50 ppm en peso y 51 ppm en peso a los tiempos de retención de 27,1 min, 28,1 min y 28,3 min, respectivamente. La cromatografía de gases-espectrometría de masas mostró que estas tres impurezas tenían un peso molecular de 195, y el análisis de iones de fragmentación mostró que la muestra era una mezcla de isómeros de oxima de ciclododecenona.

Etapa C4: producción de laurolactama (catalizador de cloruro de tionilo)

Se disolvió cloruro de zinc en una disolución al 50% en peso de oxima de ciclododecanona en tolueno preparada mediante la etapa C3 de manera que su cantidad fue del 1,0% en moles basado en oxima de ciclododecanona, y se cargó la disolución en un aparato de reacción de múltiples etapas que consiste en dos matraces separables de 500 ml que tienen una camisa equipados con un agitador (un primer tanque de reacción de transposición y un segundo tanque de reacción de transposición). Por separado, se mezcló una disolución al 10% en peso de cloruro de tionilo-tolueno con una disolución de oxima de ciclododecanona-tolueno preparada diluyendo la disolución anterior al 50% en peso de oxima de ciclododecanona con tolueno hasta una concentración del 15% en peso para preparar una especie catalíticamente activa (este tanque de mezclado se denomina reactor de preparación previa), que entonces se alimentó al primer tanque de reacción de transposición. El reactor de preparación previa estaba equipado con una camisa de enfriamiento por agua para prevenir la elevación de temperatura debida a exotermia, por lo que se controló la temperatura para que fuera de 35°C o inferior. Las cantidades de cloruro de tionilo y oxima de ciclododecanona alimentadas al reactor de preparación previa fueron del 1,5% en moles y del 3,75% en moles, respectivamente, basado en la cantidad total de oxima de ciclododecanona alimentada al reactor de preparación previa y el primer tanque de reacción de transposición, y el tiempo de residencia en el reactor de preparación previa fue de 20 min. Además, la temperatura del tanque de reacción de transposición se fijó a 105°C, y el tiempo de residencia en los tanques de reacción de transposición se fijó a 25 min en los tanques de reacción de transposición primero y segundo en total.

El análisis de la disolución de reacción en el tanque de reacción de transposición mediante cromatografía de gases mostró que la conversión de oxima de ciclododecanona fue del 100% y que el rendimiento de laurolactama fue del 99,7%. La diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la laurolactama obtenida fue del 65,3%.

Etapa C5: tratamiento posterior y purificación por destilación de una disolución de transposición

Se añadieron 50 g de agua a 500 g de la disolución de laurolactama/tolueno preparada mediante la etapa C4 y se dejó en reposo la mezcla a 85°C durante 10 min y se separaron las fases para obtener una fase líquida ligera. Esta operación se repitió además dos veces. A la fase líquida ligera obtenida se le añadieron 64 g de una disolución acuosa 1 mol/l de hidróxido de sodio, y se agitó la mezcla a 85°C durante 10 min y entonces se dejó en reposo, seguido por la toma de una fase líquida ligera (denominada disolución de tratamiento posterior). Se evaporó la fase líquida ligera para retirar el tolueno y entonces se destiló (temperatura de fondo: 190°C, grado de vacío: de 3 a 4 torr, razón de reflujo: 1, relleno de Sulzer: 7 platos) para producir laurolactama.

Ejemplo de referencia C1

El análisis de la laurolactama producida en las etapas C1 a C5 mediante cromatografía de gases (en las condiciones anteriores) detectó impurezas a los 27,5 min, 29,2 min y 32,6 min en concentraciones de 4 ppm en peso, 8 ppm en peso y 21 ppm en peso, respectivamente. La cromatografía de gases-espectrometría de masas mostró que todas ellas tenían un peso molecular de 195, y el análisis de iones de fragmentación mostró que el producto era una mezcla de isómeros de dodeceno-12-lactama. La diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la laurolactama obtenida fue del 44,7%.

Ejemplo de referencia C2

Se produjo lauro lactama tal como se describe en el ejemplo de referencia C1, sustituyendo la etapa C4' descrita a continuación por la etapa C4.

Etapas C4': producción de lauro lactama (catalizador de cloruro cianúrico)

5 Al aparato de reacción de múltiples etapas descrito en la etapa C4 se le alimentó una disolución preparada disolviendo cloruro de zinc en la disolución al 50% en peso de oxima de ciclododecanona-tolueno obtenida tal como se describe en la etapa C3 hasta el 1,0% en moles basado en oxima de ciclododecanona a una tasa tal que el total de tiempos de residencia en dos tanques fue de 25 min. Mientras, se alimentó la disolución de cloruro cianúrico-tolueno al primer tanque de manera que la cantidad de cloruro cianúrico fue del 1,5% en moles basado en oxima de ciclododecanona. El análisis de la disolución de reacción en el segundo tanque mediante cromatografía de gases 10 mostró que la conversión de oxima de ciclododecanona fue del 100% y que el rendimiento de lauro lactama fue del 99,7%. La diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la lauro lactama obtenida fue del 66,8%.

Se purificó la lauro lactama obtenida mediante el método descrito en la etapa C5. El análisis de la lauro lactama purificada mediante cromatografía de gases (en las condiciones anteriores) detectó impurezas descritas en el ejemplo de referencia C1 (mezcla de isómeros de dodeceno-12-lactama) en 5 ppm en peso, 9 ppm en peso y 20 ppm en peso, respectivamente. La diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la lauro lactama fue del 47,0%.

Ejemplo C1 (purificación por hidrogenación de ciclododecanona)

20 A 10 kg de ciclododecanona obtenida en la etapa C1 se le añadieron 10 g de un catalizador de Pt/C que soporta platino al 5% en peso (N. E. Chemcat Corp.), y se alimentó la suspensión homogeneizada por fusión a un reactor de flujo de tanque presurizado que tiene un volumen de líquido de 1 l equipado con una pala de mezclado a una velocidad de 1 l/h (tiempo de residencia promedio: 1 hora) mientras se hacía pasar hidrógeno a través del reactor a 100°C y 1,1 MPa para conducir la hidrogenación. Se filtró de manera continua un líquido procesado descargado del reactor de flujo de tanque presurizado a presión para retirar el catalizador de Pt/C, dando ciclododecanona. El análisis de la ciclododecanona mediante cromatografía de gases (en las condiciones anteriores) confirmó la formación de ciclododecanol al 0,15% en peso y no detectó las impurezas encontradas en la etapa C1, y la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) fue del 6,5%. Se produjo lauro lactama tal como se describe en el ejemplo de referencia C1, excepto en que se usó ciclododecanona. La lauro lactama purificada así obtenida no contenía la dodeceno-12-lactama detectable encontrada en el ejemplo de referencia C1, y la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) fue del 10,1%.

Ejemplo C2 (purificación por hidrogenación de ciclododecanona)

Se produjo lauro lactama tal como se describe en el ejemplo C1, excepto en que se sustituyó una parte del procedimiento de producción para lauro lactama por el procedimiento de la etapa C4' como en el ejemplo de referencia C2. La lauro lactama no contenía la dodeceno-12-lactama detectable encontrada en los ejemplos de referencia C1 y C2, y la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) fue del 12,1%.

Ejemplo C3 (purificación por hidrogenación de oxima de ciclododecanona)

Se preparó una disolución de oxima de ciclododecanona en tolueno tal como se describe en la etapa C2. Usando el aparato descrito en el ejemplo C1, se hidrogenó la oxima de ciclododecanona en las condiciones: la cantidad de Pt/C al 5%/C: 1% en peso, la presión de hidrógeno: 0,2 MPa y el tiempo de residencia promedio: 60 min. Tras secar según la etapa C3, se produjo lauro lactama purificada tal como se describe en las etapas C4 y C5. El análisis cromatográfico de gases de la oxima de ciclododecanona tras el secado no detectó las impurezas encontradas en la etapa C3 y no se detectó dodeceno-12-lactama en la lauro lactama purificada. Además, la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) de la lauro lactama purificada fue del 15,0%.

Ejemplo C4 (purificación por cristalización de oxima de ciclododecanona)

45 Se produjo oxima de ciclododecanona tal como se describe en el ejemplo de referencia C1 excepto en que el disolvente en la etapa C2 fue metanol y la temperatura de reacción fue de 65°C. Al final de la reacción, se separó la fase acuosa y se enfrió la disolución de reacción (suspensión de oxima de ciclododecanona/metanol) hasta temperatura ambiente, y entonces se recogieron cristales de oxima de ciclododecanona mediante filtración. Se evaporaron las aguas madre metanólicas que contenían oxima de ciclododecanona a presión ambiental para retirar el metanol para concentrarlas hasta aproximadamente 10 veces las mismas y entonces, se enfrió el concentrado hasta temperatura ambiente y se recogieron cristales de oxima de ciclododecanona precipitados mediante filtración. Se combinó la oxima de ciclododecanona así obtenida con los cristales precipitados durante el enfriamiento de la

5 disolución de reacción descrita anteriormente y se aclaró con 500 ml de agua y metanol. Se colocaron los cristales en una secadora a vacío y entonces se secó a 70°C. Se disolvió la oxima de ciclododecanona secada en tolueno para preparar una disolución al 50% en peso de oxima de ciclododecanona en tolueno y, entonces, se produjo lauro lactama purificada tal como se describe en las etapas C4 y C5. Las concentraciones de isómeros de dodeceno-12-lactama en la lauro lactama purificada fueron de 1 ppm en peso, 3 ppm en peso y 10 ppm en peso, respectivamente, y la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) fue del 21,0%.

Ejemplo C5 (purificación por hidrogenación de una disolución de tratamiento posterior)

10 Se preparó una disolución de tratamiento posterior tal como se describe en el ejemplo de referencia C1, excepto en que no se realizó purificación por destilación en la etapa C5, y se quemó en un aparato de combustión de muestras automático (Mitsubishi Chemical Corporation, tipo AQF-100) mientras que se absorbió el gas generado en una disolución acuosa de hidróxido de sodio, que entonces se analizó mediante cromatografía iónica (Mitsubishi Chemical Corporation, sistema DIONEX-ICS1000). Los resultados indicaron 180,4 ppm en peso de cloro y 56,2 ppm en peso de azufre. A 200 g de la disolución de tratamiento posterior se le añadieron 10 g de un catalizador de níquel estabilizado (JGC Catalysts and Chemicals Ltd., F33B:Ni (56% en peso) soportado por un portador de sílice-15 alúmina), y se trató la mezcla bajo presión de hidrógeno de 0,5 MPa a 130°C durante 1,5 horas. Los resultados mostraron que la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) fue del 29,7% y que el cloro y el azufre estaban contenidos en 75,5 ppm y 5,3 ppm, respectivamente.

20 Tras retirar el catalizador mediante filtración, 10 g de un catalizador de níquel estabilizado adicional (JGC Catalysts and Chemicals Ltd., N102F:Ni (62% en peso) soportado sobre un portador de sílice-Mg), y se trató la mezcla bajo presión de hidrógeno de 0,5 MPa a 130°C durante 1,5 horas. Para la disolución tratada, las concentraciones de cloro y azufre fueron de 3,0 ppm en peso y 4,4 ppm, respectivamente, no se detectó dodeceno-12-lactama y la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) fue del 6,9%.

Ejemplo C6 (purificación por hidrogenación de lauro lactama)

25 Se produjo lauro lactama tal como se describe en el ejemplo de referencia C1, y a 120 g de la lauro lactama se le añadieron 1,2 g de un catalizador de níquel estabilizado (JGC Catalysts and Chemicals Ltd., N113F:Ni (52% en peso), portador: tierra de diatomeas), y se trató la mezcla bajo presión de hidrógeno de 0,5 MPa a 165°C durante 2 horas. Para la lauro lactama, no se detectó cloro ni azufre mediante cromatografía iónica y no se detectó dodeceno-12-lactama. La diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) fue del 4,3%.

Ejemplo C7 (purificación por hidrogenación de lauro lactama)

30 Se purificó por hidrogenación la lauro lactama tal como se describe en el ejemplo C6, excepto en que se produjo lauro lactama tal como se describe en el ejemplo de referencia C2. Para la lauro lactama, no se detectó cloro ni azufre mediante cromatografía iónica y no se detectó dodeceno-12-lactama. La diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) fue del 5,1%.

[Ejemplo de referencia C3]

35 Se produjo lauro lactama purificada tal como se describe en el ejemplo de referencia C1 excepto en que la razón de reflujo en las condiciones de destilación en la etapa C5 aumentó hasta 5. La lauro lactama purificada obtenida tenía la diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) del 44,0%. Tras repetir la destilación en las mismas condiciones, la lauro lactama purificada tenía una diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) del 35,0%.

Ejemplo de referencia C4

40 Se añadieron 50 g de carbón a 500 g de la disolución de lauro lactama/tolueno preparada en la etapa C4, y se agitó la mezcla a 85°C durante 1 hora y luego se filtró a la misma temperatura para retirar el carbón activado. Se enfrió la disolución resultante hasta temperatura ambiente, y se tomaron los cristales precipitados mediante filtración, se lavaron con 100 g de tolueno y se secaron para producir cristales secos. Los cristales tenían una diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) del 38,5%.

Ejemplo de referencia C5

Se produjo lauro lactama tal como se describe en el ejemplo de referencia C1, excepto en que en la purificación por destilación de la etapa C5, la destilación se realizó tras añadir 2000 ppm en peso de polvo de carbonato de sodio a la lauro lactama en bruto. La lauro lactama purificada obtenida tenía una diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) del 38,0%.

Ejemplo de referencia C6

Se produjo laurólactama tal como se describe en el ejemplo de referencia C1, excepto en que se trató la laurólactama mediante el primer lavado con agua en el tratamiento posterior de la etapa C4, añadiendo hipoclorito de sodio al 1% en moles basado en laurólactama. La laurólactama purificada obtenida tenía una diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) del 43,0%.

5 **Ejemplo de referencia C7**

Se produjo laurólactama tal como se describe en el ejemplo de referencia C1, excepto en que se trató la laurólactama mediante el primer lavado con agua en el tratamiento posterior de la etapa C4, añadiendo una resina de intercambio iónico (Organo Corporation, Amberlyst 15DRY) al 5% en moles basado en laurólactama. La laurólactama purificada obtenida tenía una diferencia de transmitancia de luz (dif. de TL) del 44,0%.

10 **Ejemplo D**

En los ejemplos D1 a D4 a continuación, se produjo oxima de ciclododecanona usando ciclododecanona purificada mediante recristalización, y se analizó una disolución de laurólactama etc. para la determinación de impurezas.

Ejemplo D1

Producción de ciclododecanona

15 Se produjo ciclododecanona tal como se describe en la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2007-506695. Específicamente, en primer lugar, se trimerizó butadieno usando tetracloruro de titanio y sesquicloruro de etilaluminio como catalizadores, para producir ciclododecatrieno. A continuación, se oxidó el ciclododecatrieno mediante óxido nítrico para producir ciclododecadieno, y se hidrogenó el doble enlace carbono-carbono restante sobre un catalizador de paladio para producir ciclododecanona en bruto. Se purificó la
20 ciclododecanona en bruto por destilación para producir ciclododecanona como material de partida.

Análisis de impurezas en ciclododecanona

Se analizó la ciclododecanona obtenida mediante cromatografía de gases (Columna: GL Sciences Inc., CP-SIL19CB, columna de capilaridad de 50 m, temperatura de columna: de 70°C a 300°C a una velocidad de elevación de temperatura de 5°C/min), y entonces se detectaron impurezas a los tiempos de retención de 24,68 min,
25 24,73 min, 24,87 min y 25,12 min con concentraciones en peso de 165 ppm en peso, 107 ppm en peso, 147 ppm en peso y 145 ppm en peso, respectivamente. La cromatografía de gases-espectrometría de masas (JEOL Ltd., JMS-CG mate II) mostró que todas ellas tenían un peso molecular de 178. A 10 g de la ciclododecanona se le añadieron 0,5 g de platino/carbono que contenía el 5% en peso de platino (N. E. Chemcat Corp.), y se hidrogenó la mezcla bajo presión de hidrógeno de 1 MPa a 110°C durante 1 hora. El análisis de cromatografía de gases mostró que las
30 concentraciones de las impurezas a los tiempos de retención de 24,68 min, 24,73 min y 24,87 min no cambiaban mientras que desaparecía la impureza a 25,12 min. Por tanto, esto implica que las impurezas a los tiempos de retención de 24,68 min, 24,73 min y 24,87 min son dodecanona que tiene una estructura de anillo tricíclica y la impureza a 25,12 min es dodecenona que tiene una estructura de anillo dicíclica o ciclododecadieno.

Purificación de ciclododecanona mediante recristalización

35 A 100 partes en peso de ciclododecanona se le añadieron 8 partes en peso de n-heptano, y se calentó la mezcla hasta 60°C para su disolución, luego se enfrió hasta 25°C, y se tomaron los cristales de ciclododecanona mediante filtración. Se lavaron cristales con 3 partes en peso de n-heptano y se secaron para producir cristales de ciclododecanona purificada. El rendimiento de un paso en la cristalización fue del 76,6% y el análisis de cromatografía de gases mostró que las impurezas a los tiempos de retención de 24,68 min, 24,73 min y 24,87 min
40 se reducían hasta 4 ppm en peso, 4 ppm en peso y 6 ppm en peso, respectivamente mientras que no se detectó la impureza a los 25,12 min.

Producción de laurólactama

Se produjo laurólactama tal como se describe en la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 1993-4964. En primer lugar, se alimentó una ciclohexanona preparada por separado a un primer tanque de
45 formación de oxima, y se mezcló, con agitación, con un líquido pesado de segundo tanque de formación de oxima que consistía en sulfato de hidroxilamina y una disolución acuosa de sulfato de amonio. A la mezcla se añadió gota a gota amoniaco acuoso a la vez que se ajustó el pH, para producir oxima de ciclohexanona. Se alimentó la masa fundida de oxima de ciclohexanona resultante al segundo tanque de formación de oxima. Se alimentó a la segunda formación de oxima la disolución acuosa de ciclododecanona y sulfato de hidroxilamina preparada tal como se
50 describió anteriormente, y como en el primer tanque de formación de oxima, se añadió amoniaco acuoso gota a gota con agitación para producir oxima de ciclododecanona. La cantidad de la disolución acuosa de sulfato de

hidroxilamina alimentada al segundo tanque de formación de oxima fue equimolar con respecto al total de ciclohexanona y ciclododecanona. La fase líquida ligera descargada del segundo tanque de formación de oxima fue una masa fundida que consistía en oxima de ciclohexanona y oxima de ciclododecanona, que se suministró a una etapa de transposición. En la etapa de transposición, se produjo la transposición de oxima de ciclohexanona y oxima de ciclododecanona mediante óleum y ácido sulfúrico concentrados. Al final de la transposición, se añadió amoniaco acuoso a la disolución de reacción para neutralizar el ácido sulfúrico, para liberar caprolactama y lauro lactama, que entonces se extrajeron con tolueno. Se añadió agua a la disolución resultante de caprolactama y lauro lactama en tolueno para extraer caprolactama en la fase acuosa, separándolas. Se evaporó cada una de la disolución acuosa de caprolactama y la disolución de lauro lactama en tolueno así obtenidas para producir una lactama en bruto, que se purificó adicionalmente mediante destilación para producir una lactama producto.

Se realizó la purificación por destilación de lauro lactama mediante destilación continua usando tres columnas. La primera columna era para una columna de retirada de componente de bajo punto de ebullición, donde se destiló un componente de bajo punto de ebullición de la parte superior de la columna mientras que los componentes de la parte inferior se alimentaron a la segunda columna. En la segunda columna, se destiló una lauro lactama producto de la parte superior de la columna mientras que los componentes de la parte inferior que contenían impurezas de alto punto de ebullición se alimentaron a la tercera columna. La fracción de destilación de la parte superior de la tercera columna se recirculó a la segunda columna mientras que de la parte inferior de la columna se descargó lauro lactama que contenía impurezas de alto punto de ebullición. La cantidad de descarga de la parte inferior de la torre fue del 0,01% en peso basado en la cantidad obtenida de la lauro lactama producto.

Análisis de impurezas en lauro lactama

A 100 g de la lauro lactama en bruto anterior o a la lauro lactama producto se le añadieron 100 g de metanol y se calentó la mezcla a 65°C para su disolución. Se enfrió la disolución de lauro lactama en metanol hasta 20°C, y se tomó la lauro lactama precipitada mediante filtración. Se evaporó el filtrado hasta la sequedad. Se calentó el sólido resultante a 65°C seguido por la adición de una pequeña cantidad de metanol, y se calentó la mezcla a 65°C para su disolución y luego se enfrió hasta 20°C, y se tomó la lauro lactama precipitada mediante filtración. El filtrado obtenido aumentó hasta 5,0 g. El análisis del filtrado mediante cromatografía de gases (columna: GL Sciences Inc., TC-1, columna de capilaridad de 30 m, temperatura: programada desde 70°C hasta 300°C a una velocidad de elevación de temperatura de 5°C/min) detectó impurezas a los tiempos de retención de 31,3 min y 31,7 min, y sus contenidos fueron 3,1 ppm en peso y 6,0 ppm en peso en la lauro lactama en bruto y 0,5 ppm en peso y 0,9 ppm en peso en la lauro lactama purificada por destilación como producto. El análisis mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (JEOL Ltd., JMS-CG mate II) mostró que estas impurezas tenían un peso molecular de 193. A 3 g del filtrado se añadieron 0,15 g de platino/carbono que contenía el 5% en peso de platino (N. E. Chemcat Corp.), y se hidrogenó la mezcla bajo presión de hidrógeno de 1 MPa a 110°C durante 1 hora, y entonces el análisis de cromatografía de gases mostró que no cambiaban las concentraciones de ambas impurezas. Por tanto, se supuso que estas impurezas eran dodecanolactama que tiene una estructura de anillo tricíclica.

Ejemplo de referencia D1

Se preparó una lauro lactama producto tal como se describe en el ejemplo D1, excepto en que no se realizó purificación de ciclododecanona y en la purificación por destilación de lauro lactama, la tasa de descarga de la parte inferior de la columna fue del 0,12% en peso basándose en la cantidad de la lauro lactama producto obtenida. En la lauro lactama en bruto, se detectaron impurezas a los tiempos de retención de 30,9 min, 31,3 min, 31,6 min, 31,7 min, 32,0 min, 32,5 min y 32,7 min, cuyas concentraciones fueron de 35 ppm en peso, 96 ppm en peso, 35 ppm en peso, 163 ppm en peso, 15 ppm en peso y 32 ppm en peso, respectivamente, basado en la lauro lactama en bruto. Estas impurezas se detectaron en la lauro lactama producto en 7 ppm en peso, 16 ppm en peso, 7 ppm en peso, 32 ppm en peso, 2 ppm en peso y 4 ppm en peso, respectivamente. La cromatografía de gases-espectrometría de masas mostró que todas las impurezas tenían un peso molecular de 193. Tras la hidrogenación de la lauro lactama producto, las concentraciones de las impurezas a los tiempos de retención de 30,9 min, 31,3 min, 31,6 min, 31,7 min, 32,0 min y 32,5 min no cambiaron tras el procedimiento, mientras que la impureza a 32,7 min desapareció y se detectaron nuevas impurezas a los 32,1 min y 32,6 min, cuyas concentraciones fueron de 1 ppm en peso y 3 ppm en peso, respectivamente, basado en la lauro lactama producto. Las nuevas impurezas tenían un peso molecular de 195. Los resultados anteriores implican que las impurezas a los 30,9 min, 31,3 min, 31,6 min, 31,7 min, 32,0 min y 32,5 min son dodecanolactama que tiene una estructura de anillo tricíclica, mientras que la impureza a 32,7 min es dodecenolactama que tiene una estructura de anillo dicíclica.

Ejemplo D2

Se preparó lauro lactama tal como se describe en el ejemplo D1, excepto en que el disolvente de recristalización para ciclododecanona fue metanol. El rendimiento de un paso en la purificación por cristalización de ciclododecanona fue del 87,6%, y las impurezas a los tiempos de retención de 24,68 min y 24,73 min estaban contenidas en 4 ppm en peso y 6 ppm en peso, respectivamente, mientras que no se detectó la impureza a los 24,87 min ni a los 25,12 min. En la lauro lactama producto, la impureza a 31,3 min estaba contenida en 0,5 ppm en

peso mientras que no se detectó la impureza a los 31,7 min.

Ejemplo D3

5 Se preparó laurólactama tal como se describe en el ejemplo D1, excepto en que el disolvente de recristalización para ciclododecanona fue tolueno. El rendimiento de un paso en la purificación por recristalización de ciclododecanona fue del 35,8%, y las impurezas a los tiempos de retención de 24,68 min y 24,87 min estaban contenidas en 4 ppm en peso y 9 ppm en peso, respectivamente, mientras que no se detectó la impureza a los 24,73 min ni a los 25,12 min. En la laurólactama producto, las impurezas a los 31,3 min y 31,7 min estaban contenidas en 0,5 ppm en peso y 1,1 ppm en peso, respectivamente.

Ejemplo D4

10 Se produjo laurólactama tal como se describe en el ejemplo D1, excepto en que la producción de oxima de ciclododecanona y la etapa de su reacción de transposición fueron tal como se describe a continuación.

15 A un primer reactor de formación de oxima de tipo lecho con un volumen en fase líquida de 30 l cuyo interior estaba dividido en cuatro cámaras, cada una de las cuales estaba equipada con una pala de mezclado, se le alimentó 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 suministrada a partir de un segundo reactor de formación de oxima. Se fijó la temperatura de reacción a 95°C, y se alimentó el 25% en peso de amoníaco acuoso a cada cámara a 32 g/h para iniciar una reacción de formación de oxima para producir una fase oleosa que consiste en oxima de ciclododecanona y tolueno.

20 Se alimentó la fase acuosa al segundo reactor de formación de oxima. El segundo reactor de formación de oxima era un reactor de tipo lecho de 15 l cuyo interior estaba dividido en cuatro cámaras. Se alimentó la fase acuosa de la disolución de reacción de formación de oxima y una disolución al 25% en peso de ciclododecanona preparada disolviendo la ciclododecanona purificada obtenida en el ejemplo D1 en tolueno a 2 kg/h (en una cantidad equimolar con respecto al sulfato de hidroxilamina alimentado al primer reactor) al reactor, y se fijó la temperatura de reacción a 95°C y se alimentó un 25% en peso de amoníaco acuoso a cada cámara a 16 g/h para iniciar una reacción de formación de oxima. Se separó en fases la disolución de reacción así obtenida y se alimentó la fase oleosa al primer reactor de formación de oxima.

25 En un evaporador de 20 l se colocaron 10 kg de la fase oleosa obtenida en el primer reactor de formación de oxima, y se retiró el tolueno mediante evaporación para dar 5,26 kg de una disolución de oxima de ciclododecanona en tolueno. Se analizó cuantitativamente el contenido de oxima de ciclododecanona mediante cromatografía de gases, y el contenido de oxima de ciclododecanona fue del 50% en peso.

30 A una unidad de mezclado de vidrio (volumen interno: 2,5 ml) equipada con una camisa se le alimentó disolución al 10% en peso de cloruro de tionilo (catalizador de transposición) en tolueno a 27,7 g/h y una disolución al 20% en peso de oxima de ciclododecanona/tolueno preparada diluyendo la disolución al 50% en peso de ciclododecanona/tolueno con tolueno a 57,5 g/h, y se mezcló la mezcla con una barra de agitación mientras que se controló la temperatura interna de la unidad de mezclado a 25°C mediante un medio de enfriamiento de camisa. La razón molar de oxima de ciclododecanona con respecto a cloruro de tionilo fue de 2,5. Se alimentó la disolución mixta a un reactor de vidrio de preparación previa que tenía un volumen interior de 48 ml equipado con una camisa a través de un tubo de entrada. En este caso, el tiempo de residencia desde la unidad de mezclado hasta el reactor de preparación previa fue de 1,5 min y el tiempo de residencia en el reactor de preparación previa fue de 29 min. Se controló la temperatura interna del tanque de desgasificación a 35°C mediante un medio de enfriamiento de camisa mientras la mezcla se desgasificaba mediante nitrógeno (40 ml/min) con agitación mediante un agitador para preparación previa, y un líquido de desbordamiento fluyó hacia el tanque de reacción de transposición.

45 Mientras, se alimentó una disolución preparada mediante la adición de cloruro de zinc a una disolución al 50% en peso de oxima de ciclododecanona/tolueno en 1% en moles basado en la oxima de ciclododecano al tanque de reacción de transposición a 613 g/h. El tanque de reacción de transposición consistía en dos CSTR (reactores de flujo de tanque con agitación continua) que tienen un volumen interno de 163 ml, y se ajustó la temperatura del medio de calor de manera que la temperatura del líquido llegó a ser de 105°C. El tiempo de reacción (el total de los tiempos de residencia promedio en los CSTR 1 y 2) fue de 0,4 horas, y en las mismas condiciones, se realizó de manera continua una reacción continua durante 9,5 horas. Como resultado, la razón de producción molar de una especie catalíticamente activa en el líquido de preparación previa introducido desde el tanque de desgasificación al interior del reactor de reacción de transposición basado en el cloruro de tionilo añadido en la preparación previa fue del 96,2%, (la especie catalíticamente activa es clorhidrato de O-azaciclotridecen-2-il-oxima de ciclododecanona representado por la fórmula (6) (este compuesto indica un compuesto representado por la fórmula (6), o un estereoisómero distinto del compuesto representado por la fórmula (6), o una mezcla de una combinación de estereoisómeros que contiene el compuesto representado por la fórmula (6)). En la reacción de transposición usando este líquido de preparación previa, la conversión de oxima de ciclododecanona fue del 99,97% y el

rendimiento de laurolactama fue del 99,8%.

5 Se lavó la disolución de reacción de transposición obtenida con agua y luego con una disolución acuosa al 4% en peso de hidróxido de sodio para retirar el catalizador residual, etc., y entonces, se retiró el tolueno mediante evaporación para dar una laurolactama en bruto. Además, tal como se describe en el ejemplo D1, se realizó purificación por destilación para producir una laurolactama producto. En la laurolactama en bruto y la laurolactama producto tras la purificación por destilación, las impurezas a los 31,3 min y 31,7 min estaban contenidas en 3,5 ppm en peso y 5,5 ppm en peso, y 0,6 ppm en peso y 0,8 ppm en peso, respectivamente.

Ejemplo D5

10 Se produjo ciclododecanona en bruto tal como se describe en la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2000-256340, n.º 2000-026441, n.º 2001-302650 y n.º 2001-226311. Específicamente, se combinó 1,5,9-ciclododecatrieno con agua y peróxido de hidrógeno y se añadieron ácido fosfotúngstico y cloruro de trioctilmetilamonio como catalizadores para iniciar la oxidación, dando 1,2-epoxi-5,9-ciclododecadieno. Tras recuperar por destilación el 1,5,9-ciclododecatrieno sin reaccionar, se purificó 1,2-epoxi-5,9-ciclododecadieno por destilación. Se hidrogenó el 1,2-epoxi-5,9-ciclododecadieno así obtenido sobre platino/carbono como catalizador, 15 para hidrogenar un doble enlace. Al epoxiciclododecano así obtenido se le añadió yoduro de litio como catalizador, y se calentó la mezcla hasta 230°C durante la isomerización para producir ciclododecanona. Se realizaron la purificación de ciclododecanona y la producción de laurolactama tal como se describe en el ejemplo D1, y se analizaron las impurezas. En la ciclododecanona tras la purificación, las impurezas a los 24,68 min, 24,73 min y 24,87 min estaban contenidas en 2,4 ppm en peso, 2,1 ppm en peso y 4,1 ppm en peso, respectivamente, mientras 20 que no se detectó la impureza a los 25,12 min. En una laurolactama en bruto y una laurolactama producto, las impurezas a los 31,3 min y 31,7 min estaban contenidas en 2,1 ppm en peso y 4,0 ppm en peso, y 0,3 ppm en peso y 0,6 ppm en peso, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un compuesto de amida, que comprende:

hacer reaccionar una cetona e hidroxilamina en presencia de un disolvente orgánico para dar una oxima (a continuación en el presente documento, denominada etapa de formación de oxima),

5 llevar a cabo una transposición de Beckmann de la oxima usando un catalizador de transposición de Beckmann para dar un compuesto de amida (a continuación en el presente documento, denominada etapa de transposición), y

separar el compuesto de amida así producido y el disolvente, y recircular el disolvente separado a la etapa de formación de oxima (a continuación en el presente documento, denominada etapa de recirculación de disolvente);

10 en el que la cantidad de cada uno de un haluro, un compuesto de aldehído, un compuesto de alcohol y un compuesto de nitrilo contenidos en el disolvente separado por destilación en la etapa de recirculación de disolvente y recirculado a la etapa de formación de oxima está controlada a la cantidad del 0,4% en moles o menos basado en la cetona como material de partida,

15 por lo cual la cantidad de cada uno de un compuesto de aldoxima y un compuesto de amidoxima contenidos en la disolución de reacción en la etapa de formación de oxima está controlada a la cantidad del 0,4% en moles o menos basado en la oxima.

2. Procedimiento para producir un compuesto de amida según la reivindicación 1, en el que el catalizador de transposición de Beckmann contiene un átomo de halógeno.

3. Procedimiento para producir un compuesto de amida según la reivindicación 1 ó 2, en el que el disolvente orgánico es un hidrocarburo aromático.

20 4. Procedimiento para producir un compuesto de amida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cetona es ciclododecanona.