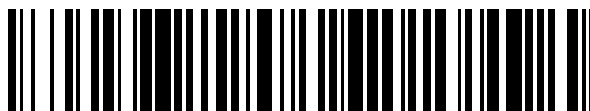


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 329**

51 Int. Cl.:

C07C 249/06 (2006.01)

C07C 251/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.03.2013 PCT/JP2013/002168**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14002340**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2013 E 13810555 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 2868655**

54 Título: **Método para producir oxima de cicloalcanona**

30 Prioridad:

27.06.2012 JP 2012144272

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

21.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TAKAHASHI, TORU;
NISHIKAWA, YASUYOSHI y
MORITA, SHOJI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 788 329 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 oxima de cicloalcanona

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de producción de una oxima de cicloalcanona mediante el método de fotonitrosación.

10 Antecedentes de la técnica

Las fotorreacciones indican las reacciones químicas generales que conducen a la absorción de energía en las moléculas (es decir, reactivo radical) por irradiación de luz, para excitar las moléculas al nivel de energía más alto (es decir, al estado excitado) e iniciar la reacción con las moléculas excitadas. La fotorreacción también se denomina reacción fotoquímica. Según el documento no de patente 1, las fotorreacciones incluyen reacciones de oxidación y reducción con luz y reacciones de sustitución y adición con luz. Se sabe que las fotorreacciones tienen diversas de aplicaciones que incluyen no solo las industrias fotográficas, la tecnología de fotocopias, la inducción de energía fotovoltaica, sino también la síntesis de compuestos orgánicos. La niebla fotoquímica es también un tipo de reacción fotoquímica o, más específicamente, una reacción fotoquímica no intencionada.

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

Los diodos emisores de luz tienen la ventaja de convertir directamente la energía eléctrica en luz mediante el uso de semiconductores. Los diodos emisores de luz han llamado la atención por, por ejemplo, la menor generación de calor, el uso eficiente de la energía y la vida larga. En los últimos años, se han desarrollado LED de alta eficiencia y alto rendimiento. Como resultado, esto permite el reemplazo de lámparas incandescentes y lámparas fluorescentes con LED en el uso de iluminación general. Con fines industriales, se espera que los LED alcancen el nivel práctico en algunos años.

En tales ambientes, en el documento de patente 1 se ha propuesto un método de producción de una oxima de cicloalcanona que tiene las siguientes características: (i) en la distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda de la fuente de luz, es deseable que la energía de emisión en el intervalo de longitud de onda menor de la longitud de onda de 400 nm sea igual o menor al 5 % del valor máximo de la energía de emisión y que la energía de emisión en el intervalo de longitud de onda mayor de la longitud de onda de 760 nm sea igual o inferior al 5 % del valor máximo de la energía de emisión; (ii) los diodos emisores de luz usados son aquellos que tienen una eficiencia de conversión de energía igual o superior al 3 %; y (iii) se usa una pluralidad de diodos emisores de luz dispuestos en un plano a lo largo de la cara lateral de un reactor fotoquímico que contiene un líquido de fotorreacción para irradiar el líquido fotoquímico con luz a través del reactor fotoquímico permeable.

De manera adicional, la técnica desvelada en el Documento de Patente 2 sintetiza oxima de ciclohexanona en las siguientes condiciones. Los diodos emisores de luz se utilizan como fuente de luz. En la distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda de la fuente de luz, una longitud de onda que proporciona un valor máximo de energía de emisión está en el intervalo de 400 nm a 760 nm. Se proporciona una camisa de refrigeración sobre la superficie trasera de la fuente de luz y se introduce continuamente un medio refrigerante en la camisa de refrigeración para enfriar de manera forzada e indirecta la fuente de luz. En la distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda de la fuente de luz, la longitud de onda que proporciona el valor máximo de la energía de emisión está en el intervalo de 430 nm a 650 nm. El valor integrado de energía de emisión en el intervalo de longitud de onda de 400 nm a 760 nm en relación con la energía de emisión en el intervalo de longitud de onda de 300 nm a 830 nm es igual o superior al 95 %. El documento de patente 2 también incluye las descripciones sobre la temperatura del medio refrigerante introducido en la camisa de refrigeración, el método de disposición de los diodos emisores de luz y la distancia mínima de irradiación entre los diodos emisores de luz y la cara lateral del reactor fotoquímico.

Además, la técnica desvelada en el documento de patente 3 realiza la fotonitrosación de una oxima de cicloalcanona en un espacio muy estrecho con un microrreactor que utiliza diodos emisores de luz.

Documentos de la técnica anterior**Documentos de patente**

Documento de patente 1: JP 2010-6775A

Documento de patente 2: JP 2010-6776A
Documento de patente 3: JP 2011-521004A

Documentos no patente

5

Documento no de patente 1: "Kagaku Jiten" páginas 457-458, Tokyo Kagaku Dojin
Documento no patente 2: Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 17, No. 10 (1974) páginas 72-76

Sumario de la invención

10

Problemas que ha de resolver la invención

Una selectividad en los métodos descritos en los documentos de patente anteriores, es decir, una relación de producción de un componente objetivo a una "materia prima convertida por la reacción", no está claramente especificada. En la fase de industrialización, existe la necesidad de mejorar la selectividad, es decir, establecer las condiciones para obtener un producto objetivo de manera más eficiente.

15

En consecuencia, un objetivo de la invención es maximizar la selectividad para reducir la cantidad de una materia prima usada en la fase de industrialización, mientras se mantiene la cantidad de producción de un producto de reacción por cantidad de entrada de energía eléctrica en el método de fotonitrosación usando una fuente de luz que tiene una distribución de longitud de onda estrecha.

20

Medios para resolver los problemas

Como resultado de un estudio intensivo para resolver estos problemas, se ha descubierto que la optimización de la relación entre la cantidad de energía de irradiación de luz en una fotorreacción y la cantidad de materia prima de reacción presente en un campo de reacción mejora significativamente la selectividad mientras se mantiene la cantidad de producción de un producto de reacción por cantidad de entrada de potencia eléctrica. Esto da como resultado el logro de la selectividad en el nivel que permite la industrialización.

25

La razón de la mejora significativa de la selectividad se atribuye a lo siguiente. La optimización de la relación entre la cantidad de energía de irradiación de luz en la fotorreacción y la cantidad de materia prima de reacción presente en el campo de reacción provoca suficiente excitación de un agente fotonitrosante que absorbe fotones bajo la condición de alta densidad de fotones. Esto permite una reacción química de un cicloalcano con el agente fotonitrosante suficientemente disociado, aumentando así el rendimiento de una oxima de cicloalcanona como producto objetivo al tiempo que disminuye la generación de impurezas. Esto da como resultado una mejora significativa de la selectividad.

30

Para resolver al menos parte de los problemas descritos anteriormente, las realizaciones de la presente invención pueden incluir al menos parte de las siguientes configuraciones.

35

Se utiliza la relación $\eta E/V$ de no menos de 5,5 W/l, por la siguiente razón. La relación $\eta E/V$ de menos de 5,5 W/l no puede absorber una densidad suficiente de fotones en el agente fotonitrosante y, por lo tanto, provoca una excitación insuficiente del agente fotonitrosante, resultando así en una disociación de radicales insuficiente del agente fotonitrosante. Esto conduce a una reacción química del cicloalcano con el agente fotonitrosante insuficientemente disociado y disminuye el rendimiento de la oxima de cicloalcano como producto objetivo al tiempo que aumenta la generación de impurezas. Esto da como resultado una disminución de la selectividad. Por consiguiente, la relación $\eta E/V$ es igual o mayor de 5,5 W/l. La relación $\eta E/V$ también es igual o menor de 15,0 W/l y, preferentemente, es igual o menor de 13,0 W/l.

40

45

Efectos ventajosos de la invención

La invención permite la reducción de la generación de impurezas a nivel industrial y, además, permite el ahorro de energía eléctrica y energía y la reducción de la cantidad de cicloalcano usado como materia prima.

50

Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La figura 1 es un gráfico que muestra una distribución de energía de emisión de ejemplo de un diodo emisor de luz usado en una realización de la invención que tiene un valor máximo de energía de emisión a una longitud de onda de aproximadamente 615 nm;

55

[Figura 2] La figura 2 es una vista transversal conceptual que ilustra un ejemplo de un dispositivo de reacción fotoquímica que usando un dispositivo diodos emisores de luz;

[Figura 3] La figura 3 es un diagrama que ilustra un ejemplo de un dispositivo usado para un experimento de fotorreacción realizado con el cambio del volumen de reacción y la cantidad de irradiación para la reacción; y

60

[Figura 4] La figura 4 es un diagrama que ilustra un ejemplo de equipo periférico del dispositivo usado para el experimento de fotorreacción realizado con el cambio del volumen de reacción y la cantidad de irradiación para la

65

reacción.

Modo para realizar la invención

5 A continuación se describen realizaciones de la invención con referencia a los dibujos.

Una fuente de luz usada según una realización de la invención son los diodos emisores de luz. El diodo emisor de luz es un elemento semiconductor configurado para emitir luz usando el efecto de electroluminiscencia (EL). El diodo emisor de luz emite luz bajo la aplicación de una tensión en la dirección frontal. El diodo emisor de luz también se conoce como LED. A continuación se describe una realización que usa diodos emisores de luz como fuente de luz, pero se puede adoptar cualquier otra fuente de luz que satisfaga las condiciones de (1) descritas anteriormente, tales como láser o electroluminiscencia orgánica (EL orgánica), para la fuente de luz.

15 Con referencia a la figura 1 se describe un ejemplo preferente de distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda de un diodo emisor de luz usado en una realización de la invención. La "distribución de energía de emisión" en el presente documento significa una distribución espectral, por ejemplo, como se muestra en la figura 1 con la longitud de onda como eje de abscisas y la energía de emisión como eje de ordenadas. La figura 1 es un gráfico que muestra un ejemplo de distribución de energía de emisión de un diodo emisor de luz usado en una realización de la invención que tiene un valor máximo de energía de emisión a una longitud de onda de aproximadamente 615 nm. En la figura 1, la unidad del eje de ordenadas es el vatio (W) y la unidad del eje de abscisas es el nanómetro (nm).

El "valor máximo de energía de emisión" según esta realización significa el valor más alto de energía de emisión en la distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda medida en intervalos de longitud de onda de 5 nm cada uno. En la siguiente descripción, el valor máximo de la energía de emisión también se denomina "intensidad de pico" y se expresa como $E_{m\acute{a}x}$. Una longitud de onda a la que la energía de emisión alcanza su valor máximo se denomina "longitud de onda máxima". La "longitud de onda máxima" es la mediana del valor en un intervalo de longitud de onda que proporciona la "intensidad de pico" en la distribución de energía de emisión medida en intervalos de longitud de onda de 5 nm cada uno.

Esta realización utiliza un diodo emisor de luz configurado para emitir luz que cumple las condiciones que, en una distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda, la longitud de onda máxima está en un intervalo de 550 nm a 700 nm y la anchura de un intervalo de longitud de onda continua que incluye la longitud de onda máxima y la energía de salida de más del 5 % de intensidad de la intensidad máxima $E_{m\acute{a}x}$ es igual o menor a 150 nm (Fig. 1) En la presente invención, la longitud de onda máxima está en un intervalo de 600 nm a 650 nm y, preferentemente, está en un intervalo de 610 nm a 620 nm. En la distribución de energía de emisión, la anchura del intervalo de longitud de onda continua que incluye la longitud de onda máxima y la energía de salida de o más del 5 % de intensidad de la intensidad máxima $E_{m\acute{a}x}$ es, preferentemente, igual o inferior a 100 nm y es, más preferentemente, igual o inferior a 50 nm.

En el presente documento, la "anchura del intervalo de longitud de onda continua que genera la energía de o más del 5 % de intensidad de intensidad máxima $E_{m\acute{a}x}$ " es un intervalo entre la mediana de los intervalos de longitud de onda en ambos extremos de uno o más intervalos de longitud de onda continua que tienen una energía de 5 % o más de la intensidad máxima $E_{m\acute{a}x}$ en la distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda medida en intervalos de longitud de onda de 5 nm cada uno. En la distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda medida en intervalos de longitud de onda de 5 nm cada uno, sin embargo, cuando solo hay un "intervalo de longitud de onda continua que incluye la longitud de onda máxima y genera la energía de o más del 5 % de intensidad de la intensidad máxima $E_{m\acute{a}x}$ ", se supone que la "anchura del intervalo de longitud de onda continua que emite la energía de o más del 5 % de intensidad del pico de intensidad $E_{m\acute{a}x}$ " es de 5 nm.

La razón por la cual es preferente dicha distribución de energía de emisión descrita anteriormente es teóricamente atribuible a lo siguiente. En concreto, la energía de fotones requerida para la disociación radical de un agente nitrosante, por ejemplo, cloruro de nitrosilo, se obtiene por la luz que tiene una longitud de onda igual o inferior a 760 nm. En la distribución de energía de emisión, sustancialmente todos los fotones tienen una longitud de onda igual o inferior a 760 nm en condiciones que (i) el intervalo de longitud de onda (anchura), incluida la longitud de onda máxima que proporciona $E_{m\acute{a}x}$ y la energía de salida con una intensidad de más del 5 % de $E_{m\acute{a}x}$ es igual o menor de 50 a 100 nm y que (ii) la longitud de onda máxima es igual o inferior a 700 nm. Como resultado, esto hace que sustancialmente toda la energía esté en un intervalo de longitud de onda eficaz para la disociación de radicales. Es probable que la luz irradiada que tiene una longitud de onda excesivamente pequeña provoque una reacción secundaria. Por consiguiente, esta realización utiliza un diodo emisor de luz que satisface la condición de que la longitud de onda máxima que proporciona el valor máximo de la energía de emisión es igual o superior a 550 nm.

De acuerdo con la presente realización, la distribución de energía de emisión y una eficiencia de foto-transformación η pueden medirse mediante el método descrito más adelante. La distribución de energía de emisión en una aplicación que usa una pluralidad de diodos emisores de luz se obtiene midiendo las distribuciones de energía de emisión de los diodos emisores de luz individuales usados y, a continuación, sumando las distribuciones de energía

de emisión medidas de todos los diodos emisores de luz usados. En este caso, en la distribución de energía de emisión resultante obtenida de este modo, la longitud de onda que proporciona el valor máximo (Emáx) de la energía de emisión debe estar en el intervalo de 550 nm a 700 nm. Cuando la pluralidad de diodos emisores de luz usados son diodos emisores de luz de un lote idéntico y obviamente se espera que tengan la misma calidad, se puede
5 emplear un método simplificado para medir la distribución de energía de emisión de cualquier diodo emisor de luz arbitrario y determinar si la forma de la distribución medida satisface las condiciones anteriores. En una aplicación que utiliza múltiples grupos diferentes de diodos emisores de luz, se puede emplear un método simplificado para determinar una distribución de energía de emisión global midiendo una distribución de energía de emisión de un diodo emisor de luz de muestra seleccionado de cada grupo de diodos emisores de luz que tengan la misma calidad,
10 añadiendo un peso a cada distribución de energía de emisión medida de acuerdo con el número de diodos emisores de luz incluidos en cada grupo y sumando las respectivas distribuciones de energía de emisión medida.

El intervalo de longitud de onda en la distribución de energía de emisión en el presente documento incluye una región de luz ultravioleta, una región de luz visible y una región de luz infrarroja cercana. De acuerdo con la presente
15 realización, se puede determinar si la distribución de energía de emisión satisface las condiciones anteriores, en función de al menos un espectro de energía en un intervalo de 300 a 830 nm detectable por un dispositivo de medición espectral de emisión general. Esto se debe a que los diodos emisores de luz fabricados de manera convencional para la emisión de luz visible generalmente generan un 99 % o más de energía de emisión entre 300 nm y 830 nm.
20

Las propiedades de iluminación del diodo emisor de luz se ven afectadas por el valor de la corriente de accionamiento y la temperatura. En consecuencia, la medición de la distribución de energía de emisión se realiza en las mismas condiciones de corriente de accionamiento y temperatura que las adoptadas durante la irradiación de luz para la reacción fotoquímica. En otras palabras, la medición de la distribución de energía de emisión se realiza en
25 las condición de que la corriente de accionamiento aplicada al diodo emisor de luz como sujeto de la medición de la distribución de energía de emisión sea sustancialmente igual al valor promedio de la corriente de accionamiento aplicada a cada diodo emisor de luz durante la irradiación de luz para la reacción fotoquímica. La cantidad de corriente eléctrica aplicada para la reacción fotoquímica es, preferentemente, del 0,1 % al 100 % del valor de corriente nominal del diodo emisor de luz usado. La medición también se realiza en la condición de que la temperatura de la superficie en la superficie posterior del diodo emisor de luz es sustancialmente igual a la temperatura promedio del diodo emisor de luz durante la irradiación de luz por el diodo emisor de luz para la reacción fotoquímica. Cuando se proporciona una placa de radiador, un circuito impreso con placa de radiador, un disipador térmico o similar en la superficie posterior del diodo emisor de luz, la medición se realiza en la condición de
30 temperatura de que la temperatura de la superficie de dicho elemento es sustancialmente igual a la temperatura promedio durante la reacción fotoquímica. Cuando el diodo emisor de luz está montado sobre, por ejemplo, un sustrato, la medición se realiza en la condición de temperatura que la temperatura de la superficie de, por ejemplo, el sustrato es sustancialmente igual a la temperatura promedio durante la reacción fotoquímica.
35

El material de la placa de radiador, el circuito impreso con placa de radiador, el disipador térmico o similar provisto en la superficie posterior del diodo emisor de luz puede ser aluminio o cobre que tenga buena conductividad térmica. La placa de radiador, el circuito impreso con placa de radiador, el disipador térmico o similar se puede proporcionar en el diodo emisor de luz para liberar calor del diodo emisor de luz o, en algunos casos, para enfriar el diodo emisor de luz, para regular la temperatura durante la medición para que sea sustancialmente igual a la temperatura durante la reacción fotoquímica. El diodo emisor de luz genera calor durante el funcionamiento para aumentar la temperatura. Por lo tanto, el tiempo de medición debe establecerse en el intervalo de 10 a 300 ms, para mantener un aumento de temperatura dentro de 1 °C. La temperatura durante la irradiación de luz para la reacción fotoquímica debe ser el valor promedio de la temperatura de la superficie de la placa de radiador, el circuito impreso con placa de radiador, el disipador térmico o similar del diodo emisor de luz.
40
45

La distribución de energía de emisión es una distribución obtenida por medición y suma de las salidas en los intervalos de longitud de onda de 5 nm cada uno. En el caso de que se necesite una medición más precisa, la distribución de energía de emisión es una distribución obtenida por medición y suma de las salidas, preferentemente en los intervalos de longitud de onda de 0,5 a 1 nm cada uno. El valor central en la banda de longitud de onda para la medición y la suma de las salidas debe usarse para evaluar las longitudes de onda, por ejemplo, la longitud de
50 onda máxima y el intervalo de longitud de onda (anchura) que produce la energía que tiene la intensidad del 5 % o más de Emáx. Cuando la medición se realiza antes de la reacción fotoquímica, La medición debe realizarse en las condiciones de temperatura y corriente de accionamiento que se espera utilizar para la reacción fotoquímica. De acuerdo con la presente realización, es preferente establecer la temperatura en el intervalo de -20 °C a 50 °C siempre que el intervalo de temperatura no interfiera con la reacción en el líquido. El diodo emisor de luz en sí no está expuesto al líquido. Por lo tanto, el intervalo de temperatura debe establecerse en el intervalo que no solidifica el líquido en la superficie irradiada con la luz del diodo emisor de luz. El intervalo de temperatura se establece, más preferentemente, en el intervalo de -10 °C a 40 °C. Este intervalo de temperatura no causa la evaporación del ciclohexano, un ejemplo de un cicloalcano usado para la producción de una oxima de cicloalcanona. La temperatura más baja, sin embargo, proporciona la mayor eficiencia de conversión de energía, debido a las características del diodo emisor de luz.
55
60
65

En el diodo emisor de luz usado de acuerdo con esta realización, la eficiencia de conversión de energía η , es decir, el valor integrado de la energía de emisión (energía efectiva) en el intervalo de longitud de onda de 400 a 760 nm con respecto a la potencia eléctrica de entrada por cada diodo emisor de luz, es, preferentemente, igual o superior al 10 % o más, preferentemente igual o superior al 20 %. No existe una limitación específica en el límite superior de la eficiencia de conversión de energía η . Según el límite superior teórico de la eficiencia cuántica externa (proporción entre el número de fotones tomados en el exterior y el número de electrones de entrada), sin embargo, el límite superior de la eficiencia de conversión de energía es del 75 %, por ejemplo, a la longitud de onda de aproximadamente 400 nm en el intervalo de longitud de onda anterior de 400 a 760 nm. La eficiencia de conversión de energía del 75 %, sin embargo, tiene suficientes efectos ventajosos, y la eficiencia de conversión de energía de incluso 60 % o menos aún tiene los suficientes efectos ventajosos por medio de la reducción de la cantidad de generación de calor en comparación con una lámpara de descarga eléctrica. El LED (Luxeon LXML-PL01-0030 fabricado por Philips Lumileds Lighting Company) usado en el Documento de patente 3 tiene una eficiencia de conversión de energía tan baja como de un 7 % y no logra el resultado de reacción eficiente en relación con la energía eléctrica de entrada.

De acuerdo con la presente realización, se utiliza una esfera integradora (PMA-12 fabricada por Hamamatsu Photonics K.K.) como dispositivo para medir la energía de emisión en la distribución de longitud de onda y la eficiencia de conversión de energía η . La esfera integradora permite la medición de un valor absoluto de energía de emisión en cada longitud de onda.

La esfera integradora incluye un microespectrómetro, un elemento de fotodetección multicanal de alta sensibilidad, un regulador de la corriente y la tensión y un controlador. El procedimiento detecta en primer lugar la fotoenergía en cada intervalo de longitud de onda mediante el elemento de fotodetección, mientras se fija el valor de la corriente eléctrica aplicada al diodo emisor de luz a un cierto valor. A continuación, el procedimiento cambia sucesivamente el intervalo de longitud de onda para la detección para medir la distribución de energía en cada intervalo de longitud de onda. Al finalizar el cambio de longitud de onda y la detección con respecto al cierto valor actual, el controlador cambia la configuración al siguiente valor de la corriente y repite el cambio de longitud de onda y la detección como se ha descrito anteriormente. La esfera integradora puede medir automáticamente la distribución de la corriente eléctrica-longitud de onda mediante este procedimiento. La anchura de la variación del valor de la corriente (tramo de la corriente), el intervalo de longitud de onda y la anchura de la variación de la longitud de onda (tramo de la longitud de onda) se pueden cambiar libremente. La medición de este examen adopta el intervalo de corriente de 100 mA y el intervalo de longitud de onda de 1 nm. Estos tramos son, sin embargo, no restrictivos, pero puede cambiarse de acuerdo con el propósito del examen.

De acuerdo con la presente realización, la esfera integradora usada tiene un diámetro interno de más de 3 pulgadas (7,6 cm). En caso de dificultad en la medición, sin embargo, la esfera integradora usada puede tener un diámetro interno de más de 10 pulgadas (25,4 cm). La anchura de medición en cada longitud de onda es, preferentemente, igual o inferior a 5 nm y, más preferentemente, está en el intervalo de 0,5 a 1 nm. El valor determinado midiendo la potencia eléctrica de entrada y dividiendo el valor absoluto de toda la energía de emisión medida por el procedimiento de medición anterior por la potencia eléctrica de entrada se define como η .

La "selectividad" usada de acuerdo con esta realización indica la proporción entre la cantidad de producción de una oxima de cicloalcanona como producto objetivo y la cantidad de conversión de una impureza que contiene cicloalcano. La "selectividad" se calcula como el valor de la cantidad molar de producción de la oxima de cicloalcanona como el numerador en relación con la cantidad molar total de producción de la oxima de cicloalcanona y la generación de impurezas como denominador. La selectividad más cercana al 100 % prueba que el cicloalcano se usa de manera efectiva y que el producto objetivo se obtiene de manera eficiente. Los valores analíticos mediante cromatografía de gases se utilizan en este procedimiento de medición.

A continuación se describe un ejemplo de la reacción fotoquímica utilizando diodos emisores de luz con referencia a la figura 2. La figura 2 es un diagrama conceptual de corte transversal que ilustra un ejemplo de un dispositivo de reacción fotoquímica que utiliza diodos emisores de luz.

Los diodos emisores de luz 1 usados como fuente de luz de esta realización pueden ser de cualquier tipo de granada general, un tipo de montaje en superficie y un tipo de chip. Los diodos emisores de luz 1 que permiten la liberación de calor sobre el área amplia de la superficie posterior son, sin embargo, preferentemente, para reducir el aumento de temperatura de un líquido fotorreactivo en un reactor fotoquímico 2 ubicado en la dirección de irradiación de luz de los diodos emisores de luz 1.

Se puede emplear cualquier método para la irradiación de la luz desde la fuente de luz, siempre que se irradie efectivamente con luz un líquido fotorreactivo de un cicloalcano y un agente fotonitrosante o un líquido fotorreactivo que contiene sus productos de reacción. El método de irradiación de luz puede ser, por ejemplo, un sistema de irradiación externa para irradiar el líquido fotorreactivo con luz desde el exterior del reactor fotoquímico 2 como se muestra en la figura 2 o un sistema de irradiación interna para absorber directa o indirectamente la fuente de luz en el líquido fotorreactivo e irradiar el líquido fotorreactivo con luz desde el interior del reactor fotoquímico 2. Las lámparas convencionales tales como las lámparas de descarga eléctrica y las lámparas fluorescentes generalmente

proporcionan la fuente de luz en forma esférica o en forma de barra. Para garantizar el uso efectivo de la luz de dicha fuente de luz, el sistema de irradiación interna es predominante como el método convencional de irradiación de luz. El sistema de irradiación interna tiene una ventaja adicional que cambia libremente la distancia de irradiación del líquido de reacción usando un emisor de luz idéntico.

5 El reactor que tiene una matriz de un número grande de pequeñas fuentes de luz puntuales, tales como diodos emisores de luz, puede, sin embargo, adoptar cualquier forma. Se puede seleccionar la forma más ventajosa para la velocidad de reacción y la facilidad de instalación como forma del reactor. Los diodos emisores de luz 1 se unen a los disipadores térmicos 3 usando un adhesivo conductor del calor o similar y están dispuestos para liberar calor fuera de los diodos emisores de luz 1. Se suministra un cicloalcano a través de una línea de suministro 4 de cicloalcano al reactor fotoquímico 2 y se descarga con un producto de mayor peso específico a través de una línea de producto de reacción 10. El agente fotonitrosante usado en esta realización es un agente gaseoso. El agente fotonitrosante se suministra a través de una línea de suministro 5 de agente fotonitrosante al reactor fotoquímico 2 y se descarga a través de una línea de gas 9 sin reaccionar después de la absorción del agente fotonitrosante en el líquido de reacción. El agente fotonitrosante usado es el agente gaseoso de acuerdo con esta realización, pero puede ser un agente líquido, tal como tricloronitrosometano. La temperatura de un tanque de reacción se controla haciendo fluir el agua de refrigeración a través de una línea de suministro 7 de agua de refrigeración de la reacción a un refrigerador 6 y descargando el agua de refrigeración después de enfriar a través de una línea de descarga 8 de agua de refrigeración de reacción. Para mantener la temperatura del tanque de reacción a 10 °C o más, es preferente utilizar agua a 10 °C o menos como refrigerante.

El "volumen de reacción" en el presente documento significa el volumen de un espacio en el que tiene lugar la reacción fotoquímica de un cicloalcano y un agente fotonitrosante. El "volumen de reacción" es la suma de (i) el volumen de una porción configurada para almacenar una materia prima de reacción líquida y dispuesta para incluir una región de irradiación de luz que se irradia internamente con la luz que pasa a través de una superficie de pared del reactor hecha de un material transparente y alcanza un obstáculo, una superficie de pared o similar para disipar; y (ii) el volumen de una porción acoplada a la porción (i) anterior para permitir la sustitución fácil del líquido con la porción (i) anterior. Por ejemplo, en el caso de la figura 2, no hay intercambio de la materia prima líquida con la periferia durante la reacción, de modo que el volumen de reacción es igual al volumen total de líquido interno de un tanque de reacción de cristal incluido en el reactor fotoquímico 2. En el caso de la figura 4 que se describe más adelante, por otro lado, el líquido de reacción en bruto se intercambia fácilmente entre el volumen de líquido de un reactor fotoquímico (reactor de tipo de volumen variable) 11 y el volumen de líquido de un separador 24 por medio de una bomba durante la reacción, para que el volumen de reacción sea igual al total de estos volúmenes líquidos. Generalmente se considera que el mayor volumen de reacción es deseable en términos de absorción de luz y generalmente se cree que el volumen de reacción es, preferentemente, igual o mayor de la distancia requerida para la absorción de toda la luz irradiada. En el estado real, sin embargo, la absorción de luz procede de acuerdo con la ecuación (1) dada a continuación, basada en la ley de Lambert-Beer sobre absorción de luz. Por consiguiente, la distancia de irradiación excesiva o el volumen de reacción excesivo no son efectivos. Una absorción de luz elevada resulta deseable, pero, desde el punto de vista práctico, es preferible una absorbancia de luz igual o superior al 50 %.

$$(Absorbancia\ de\ luz) = 1 - \exp(-\alpha c x L) \quad (1)$$

45 donde α representa un coeficiente, L representa la distancia de irradiación y c representa la concentración del agente nitrosante (% en moles).

En general, se cree que la mayor concentración del agente fotonitrosante es deseable para la mayor absorción de la luz irradiada. La mayor concentración del agente fotonitrosante es, sin embargo, más probable que cause reacciones secundarias. Esto puede conducir al fenómeno de aumentar la cantidad de impurezas y disminuir la selectividad descrita más adelante. La concentración excesivamente baja del agente fotonitrosante, por otro lado, causa un consumo de luz insuficiente debido a la mala absorción de luz y es probable que disminuya la cantidad de producción de una oxima de cicloalcanona por unidad de energía. Según estos fenómenos, es preferente aumentar la concentración del agente fotonitrosante de tal manera que no aumente la generación de impurezas y, por lo tanto, mejore la absorbancia de la luz.

55 Para optimizar aún más la configuración del volumen del reactor, una posible medida puede ajustar y estudiar el volumen de reacción proporcionando un dispositivo de reacción equipado con un reactor fotoquímico (tipo de volumen de reacción variable) 11 que sea capaz de variar el volumen del reactor como se muestra en la figura 3 y cambiar la longitud del reactor fotoquímico 11 en la dirección de irradiación de luz. Tal dispositivo de reacción puede usarse para producción industrial, aunque las características de la realización no están del todo restringidas por la forma de este dispositivo de reacción.

65 La figura 3 es una vista lateral conceptual que ilustra un ejemplo de un dispositivo de reacción con detalle usado para un experimento de fotorreacción realizado modificando el volumen de reacción en los ejemplos descritos más adelante. Se coloca una pluralidad de sustratos 13 de electrodo de exposición-diodo emisor de luz que tienen diodos emisores de luz 14 montados sobre los mismos y electrodos para la conexión de circuito expuesta en el exterior del

emisor de luz, sobre el mismo lado con respecto al reactor fotoquímico 11. Esta estructura permite que la luz irradiada se introduzca en el reactor fotoquímico 11. Los diodos emisores de luz (elementos emisores de luz) 14 son las fuentes de luz muy pequeñas. De este modo, los emisores de luz o módulos con series de una pluralidad de diodos emisores de luz se pueden combinar de cualquier forma que permita la construcción del circuito. Como resultado, esto permite la irradiación de luz con varias disposiciones que no se pueden lograr de forma sencilla por medio de la lámpara de descarga eléctrica y permite la irradiación con luz de objetos con varias formas, tal como una superficie plana y curvada como una superficie plana y una superficie curva. Los diodos emisores de luz tienen características direccionales elevadas, de modo que la disposición de una pluralidad de diodos emisores de luz como un emisor de luz (módulo) permite la emisión uniforme de luz sobre el emisor de luz (módulo).

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

No existe limitación específica sobre la temperatura para la emisión de los diodos emisores de luz 14 (elementos emisores de luz). La emisión de los diodos emisores de luz (elementos emisores de luz) 14 se ve afectada por, por ejemplo, la temperatura ambiente, tal como la temperatura del aire exterior y las temperaturas de las juntas de los diodos emisores de luz, el sustrato y las placas de radiador. En general, es probable que la temperatura más alta disminuya la energía de emisión por unidad de potencia eléctrica. Por consiguiente, es preferente suprimir un aumento de temperatura de los diodos emisores de luz. Siempre que se permita la reacción de fotonitrosación, es preferible una temperatura más baja de los diodos emisores de luz. Un método disponible para suprimir un aumento de temperatura durante la emisión de los diodos emisores de luz 14 puede ser el método de refrigeración por aire cuando la temperatura ambiente es sustancialmente constante y el método de refrigeración por aire puede evitar suficientemente la generación de calor de los diodos emisores de luz y suprimir un aumento de temperatura durante la emisión de los diodos emisores de luz. Por ejemplo, se puede proporcionar un disipador térmico hecho de un metal, tal como aluminio o cobre, sobre la superficie trasera de los sustratos de electrodo de exposición 13-diodo emisor de luz o una base de circuito 12 para la irradiación de los diodos emisores de luz. Para mejorar el área de contacto con el aire exterior, por ejemplo, se pueden proporcionar aletas en el disipador térmico para liberar calor. Como alternativa, con el mismo propósito se puede adoptar el método de refrigeración que usa un refrigerante. Desde el punto de vista práctico, la temperatura objetivo del control de temperatura es, preferentemente, igual o superior a 0 °C. Cualquier sustancia refrigerante, por ejemplo, agua, un líquido refrigerante orgánico, un líquido refrigerante inorgánico, el aire o el nitrógeno pueden usarse como refrigerante. Cuando se usa ciclohexano como materia prima, Es preferente utilizar agua fría de 4 °C a 10 °C de acuerdo con la relación con el punto de fusión del ciclohexano.

No existe una limitación específica en el número de carbonos incluidos en el cicloalcano usado de acuerdo con esta realización. Los ejemplos preferentes del cicloalcano incluyen ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclónonano, ciclodecano, cicloundecano y ciclododecano. Especialmente preferentes son el ciclohexano como material de caprolactama y el ciclododecano como material de lauril lactama.

El cicloalcano puede suministrarse, por ejemplo, a través de una línea de circulación de material de entrada 15 en el reactor al reactor fotoquímico 11 (figura 3). El cicloalcano que contiene un agente fotonitrosante gaseoso inyectado en el mismo de antemano y ajustado a una concentración predeterminada puede usarse como líquido de suministro. Esto permite el suplemento del agente fotonitrosante consumido en el reactor. Como alternativa, la reacción se puede realizar inyectando continuamente el agente fotonitrosante en el líquido de suministro. En este último caso, un procedimiento preferente puede controlar la cantidad de inyección del agente fotonitrosante con control de la concentración del agente fotonitrosante en el líquido de reacción.

Se puede usar cloruro de nitrosilo o tricloronitrosometano como agente fotonitrosante. Otro método disponible puede usar un gas que produzca el agente fotonitrosante a través de una reacción. Por ejemplo, cualquiera de un gas mixto de cloruro de nitrosilo y cloruro de hidrógeno, un gas mixto de monóxido de nitrógeno y cloro, un gas mixto de monóxido de nitrógeno, cloro y cloruro de hidrógeno y un gas mixto de gas trióxido de dinitrógeno (N_2O_3) y cloro pueden actuar como cloruro de nitrosilo por una reacción en el sistema de fotorreacción. Por consiguiente, el modo de suministro del agente nitrosante no está limitado. El tricloronitrosometano obtenido mediante fotorreacción de cloruro de nitrosilo y cloroformo también se puede usar como agente fotonitrosante. La concentración del agente fotonitrosante puede medirse con respecto a un líquido muestreado mediante el cambio de color de yodo y la titulación con tiosulfato de sodio como se describe más adelante o puede determinarse mediante un método simplificado usando una velocidad de transmisión de luz. La concentración del agente fotonitrosante puede ajustarse regulando la cantidad de cloruro de nitrosilo en el líquido de reacción.

La reacción fotoquímica del cicloalcano y el agente fotonitrosante por irradiación de luz de los diodos emisores de luz da como resultado una oxima de cicloalcanona correspondiente al número de carbonos incluidos en el cicloalcano.

La reacción fotoquímica en presencia de cloruro de hidrógeno da la oxima de cicloalcanona en forma de un hidrocloreto de oxima de cicloalcanona. La oxima de cicloalcanona puede mantenerse en forma de hidrocloreto. Por ejemplo, la reacción de fotonitrosación del ciclohexano con cloruro de nitrosilo da oxima de ciclohexanona. La oxima de ciclohexanona resultante obtenida por los sedimentos de reacción en el tanque del reactor fotoquímico 11 se acumulará como producto oleoso. Este producto oleoso se extrae por medio de la línea de circulación 16 de líquido (Figura 3). El líquido sin reaccionar se descarga con el producto oleoso a través de la línea de circulación 16 de ciclohexano + oxima ciclohexanona oxima sin reaccionar y se separa del producto oleoso fuera del sistema por la diferencia de peso específico. En muchos casos, la sustancia sin reaccionar se vuelve a suministrar como materia prima al tanque de fotorreacción.

La figura 4 ilustra un ejemplo de equipos periféricos del dispositivo de la figura 3 usado para el experimento de fotorreacción. El ciclohexano sin reaccionar como material sin reaccionar y la oxima de ciclohexanona como producto oleoso se introducen desde el reactor fotoquímico 11 a través de la línea de circulación 16 de líquido de reacción hasta un separador 24 y se descargan usando una bomba de la línea de circulación 18 de líquido de reacción. El ciclohexano se separa del producto oleoso en el separador 24 por medio de la diferencia de peso específico y se devuelve a través de la línea de circulación 15 de material de entrada del reactor al reactor fotoquímico 11 usando una bomba de línea de circulación 17 de material de entrada del reactor. En el separador 24, el cloruro de nitrosilo se inyecta a través de una línea de inyección 21 de cloruro de nitrosilo y puede ser absorbido por el ciclohexano. El gas sin reaccionar se descarga a través de una línea de descarga 22 de gas sin reaccionar con cloruro de nitrosilo. La oxima de ciclohexanona a medida que el producto se extrae a través de una línea de extracción 23 de producto oleoso. Se puede suministrar una cantidad de ciclohexano correspondiente a su reducción por medio de extracción del producto a través de una línea de suministro 25 de materia prima.

De acuerdo con otra realización, la reacción fotoquímica se puede realizar usando un dispositivo que tiene un conjunto de emisor de luz cilíndrico (es decir, un módulo emisor de luz) con un gran número de diodos emisores de luz unidos hacia afuera en un solo cilindro ubicado en un reactor. En este caso, el volumen de reacción, es decir, la distancia por la cual la luz pasa a través de un líquido de reacción en el curso de la irradiación de luz puede ajustarse regulando el diámetro de un cilindro externo del reactor. En otro ejemplo, el volumen de reacción se puede ajustar colocando una placa deflectora o una placa de refrigeración en la dirección de irradiación para interferir adecuadamente con la irradiación de luz. En una aplicación que utiliza una pluralidad de módulos emisores de luz para la reacción, el volumen de reacción puede ajustarse regulando la distancia entre los módulos emisores de luz a un valor óptimo, además de regular el diámetro del cilindro exterior o colocando la placa deflectora o la placa de refrigeración. Estrictamente hablando, hay un espacio libre entre los módulos emisores de luz adyacentes, pero la luz que se filtra a través de este espacio libre solo tiene una influencia limitada. No existe una limitación específica en la disposición de una pluralidad de módulos emisores de luz en el plano horizontal. La disposición triangular de colocar los respectivos módulos emisores de luz en las posiciones correspondientes a los vértices de un triángulo equilátero iguala las distancias entre los respectivos emisores de luz y permite colocar un mayor número de emisores de luz en un área limitada.

40

Ejemplos

La realización de la invención se describe a continuación más específicamente con referencia a ejemplos.

A continuación se describen las condiciones de la operación básica para la producción de una oxima de cicloalcanona en los ejemplos y ejemplos comparativos. Las oximas de cicloalcanona se produjeron cambiando parte de estas condiciones a las condiciones especificadas en los ejemplos y ejemplos comparativos respectivos.

Para la prueba de fotorreacción se usó un dispositivo de reacción fotoquímica similar al dispositivo que se muestra en las figuras 3 y 4. Como reactor fotoquímico cilíndrico 11 se usaron cuatro cilindros de vidrio "Pyrex (marca registrada)" diferentes que normalmente tienen un diámetro interno de 10 cm y tienen diferentes longitudes de 4,5 cm, 9 cm, 22,5 cm y 45 cm. Los tanques de fotorreacción se reemplazaron sucesivamente de acuerdo con los volúmenes de reacción establecidos como condición experimental, y se midieron los datos en los respectivos volúmenes de reacción. Los sustrato de electrodo de exposición 13-diodo emisor de luz, la base de circuito 12 para la irradiación de los diodos emisores de luz y los diodos emisores de luz 14 (elementos emisores de luz) que funcionan como la fuente de luz se proporcionaron como un producto integral disponible comercialmente. Los diodos emisores de luz 14 usados fueron diodos emisores de luz con el pico de energía máxima en la longitud de onda de 615 nm (diodos emisores de luz Rojo Naranja XPERDO-L1-0000-00701 o XPERDO-1L-0000-00801 fabricados por Cree, Inc. o diodos emisores de luz LXML- PH01-0050 fabricados por Philips Lumileds Lighting Company) montados en un sustrato circular de aluminio (TR-RE90 ϕ 75 fabricado por EFFECT Corporation) como la base del circuito 12 para la irradiación de diodos emisores de luz. Todos los sustratos de electrodo de exposición 13 -diodo emisor de luz y los diodos emisores de luz 14 usados fueron, respectivamente, los productos de los mismos lotes. Se ensambló un módulo emisor de luz colocando noventa sustratos de electrodo de exposición 13 -diodo emisor de luz, respectivamente, que tienen diodos emisores de luz 14 en una disposición rectangular en una placa circular de 7,5 cm ϕ . Se fijó un disipador térmico de aluminio para refrigeración al módulo emisor de luz en el lado opuesto al lado en el que se colocaron los sustratos de electrodo de exposición 13-diodo emisor de luz. Los planos de irradiación de

65

luz de los respectivos diodos emisores de luz 14 estaban dispuestos fuera y opuestos a una de las caras finales (forma circular) de la forma cilíndrica del reactor fotoquímico 11 (tipo de distancia de irradiación variable). El disipador térmico se enfrió indirectamente por el flujo externo de agua. La temperatura del agua de refrigeración se ajustó a 10 °C.

5 Se adoptó un método para irradiar el líquido de fotorreacción desde el exterior del reactor fotoquímico 11 a través de una pared de vidrio exterior de las caras de los extremos (forma circular) de la forma cilíndrica del reactor fotoquímico 11 para el sistema de irradiación de luz con diodos emisores de luz. Se utilizó un conjunto de fuente de alimentación de CC para la emisión de luz, en el que 30 diodos emisores de luz se conectaron en serie en cada línea y un total de tres líneas se conectaron en paralelo. La corriente de accionamiento promedio por cada diodo emisor de luz fue de 0,35 a 0,45 A/diodo, y la entrada de potencia eléctrica total en todos los diodos emisores de luz fue de 65 a 85 W.

15 El procedimiento suministró ciclohexano (producto químico de calidad especial, fabricado por Katayama Chemical Industries Co., Ltd.) a través de la línea de suministro 25 de materia prima hasta el reactor fotoquímico 11 y el separador 24 con un cambio adecuado de la cantidad de suministro como se muestra en la Tabla 1 y mantuvo la temperatura de reacción a 20 °C. El procedimiento también suministró e inyectó continuamente gas de cloruro de hidrógeno (fabricado por Tsurumi Soda Co., Ltd.) a un caudal de 2.000 ml/min y gas de cloruro de nitrosilo (obtenido por reacción sintética de ácido nitrosilsulfúrico y cloruro de hidrógeno y posterior destilación y purificación) a un caudal de 50 a 300 ml/min a través de la línea de inyección 21 de cloruro de nitrosilo en la parte inferior del separador 24. El cloruro de hidrógeno gaseoso y el cloruro de nitrosilo gaseoso se hicieron circular luego a una velocidad de 10 ml/min entre el reactor fotoquímico 11 y el separador 24. Esto provocó que el ciclohexano se expusiera al cloruro de nitrosilo gaseoso en el separador 24 y posteriormente se alimente al reactor fotoquímico 11 a través de la línea de circulación 15 de material de entrada del reactor. La concentración de cloruro de nitrosilo se midió por medio del siguiente método. Se extrajeron muestras del líquido de reacción del separador 24 a intervalos de cada 30 minutos después del comienzo de la inyección. Cada una de las muestras se dispersó en una solución de metanol de yoduro de potasio para producir yodo y, a continuación, la dispersión se sometió a valoración por oxidación-reducción usando una solución acuosa de tiosulfato de sodio.

30 Cuando comenzó la reacción, el producto de reacción se acumuló en forma de producto oleoso en el fondo del reactor fotoquímico 11. El producto oleoso en el fondo se extrajo con el material sin reaccionar a través de la línea de circulación 16 de líquido de reacción por medio de la bomba de línea de circulación 18 de líquido de reacción que se muestra en la figura 4 mientras se protegía de la irradiación de luz directa, y luego se separó en el separador 24 por medio de la diferencia peso específico. El producto oleoso separado se extrajo a través de la línea de extracción 23 de producto oleoso a intervalos regulares. Después de la prueba se midió la masa total del producto oleoso extraído.

40 La temperatura del líquido de fotorreacción se determinó midiendo la temperatura del líquido extraído del reactor fotoquímico 11 a través de la línea de circulación 16 de líquido de reacción por medio de la bomba. En una aplicación que utiliza una lámpara de descarga eléctrica, se requiere enfriar el plano de irradiación de luz debido al calor generado por la lámpara de descarga eléctrica. Los diodos emisores de luz 1, sin embargo, tienen una generación de calor extremadamente baja en el plano de irradiación de luz y, en consecuencia, no necesitan enfriar el plano de irradiación de luz.

45 Los diodos emisores de luz 14 se levantaron para comenzar la reacción. Después de alimentar el líquido de reacción al separador 24, solo el producto oleoso se acumuló en el separador 24 debido a la diferencia de peso específico, mientras que el ciclohexano sin reaccionar se expuso al cloruro de nitrosilo y se volvió a suministrar al reactor fotoquímico 11.

50 El gas de escape se descargó a través de la línea de descarga 22 de gas sin reaccionar con cloruro de nitrosilo y se absorbió en agua en un depurador. El líquido absorbido se neutralizó con carbonato de sodio.

55 Para el propósito de una medición estable, el objeto de evaluación fue el producto oleoso extraído después de un lapso de 120 minutos a 180 minutos desde el inicio de la iluminación de los diodos emisores de luz.

60 Las cantidades de oxima de ciclohexanona y la impureza se midieron mediante análisis GC (GC-14B fabricado por Shimadzu Corporation) después de que el producto oleoso extraído se disolviera en una solución de etanol y se neutralizara con polvo de bicarbonato de sodio. Se determina la concentración (porcentaje en masa) de oxima de ciclohexanona a partir de la curva de calibración de análisis GC. Se calcula la cantidad (g) de oxima de ciclohexanona obtenida por medio de la reacción a partir de la masa (g) del producto oleoso y se convierte en valor molar según lo adecuado. Las condiciones del análisis GC fueron las siguientes: 7 % de Thermon-3000 usado como líquido de fase estacionaria; de 80 a 100 mallas de Chromosorb W-AW (DMCS) usadas como portador de fase estacionaria; columna de vidrio de 2,1 m de longitud y 3,2 mm de diámetro interior; gas nitrógeno a una velocidad de 25 ml/minuto usado como gas portador; temperatura del termostato de la columna a 180 °C y temperatura de la entrada a 240 °C; FID (detector de ionización de llama de hidrógeno) usado como detector; y éter de difenilo usado como el material de patrón interno.

El rendimiento (g/kWh) de la oxima de ciclohexanona se calculó como la cantidad (g) de oxima de ciclohexanona producida en relación con la potencia de entrada (kWh) por hora.

5 Ejemplo 1

La reacción se realizó usando un reactor fotoquímico que tiene la longitud, es decir, la distancia de irradiación de la luz, de 4,5 cm con un suministro de 2 litros de ciclohexano y usando diodos emisores de luz Rojo Naranja XPERDO-L1-0000-00701 fabricados por Cree, Inc. (eficiencia de conversión de energía del 35 %) como diodos emisores de luz para irradiación de luz (lo mismo se aplica a los Ejemplos 2 a 4). Los diodos emisores de luz Rojo Naranja XPERDO-L1-0000-00701 fabricados por Cree, Inc. están diseñados para emitir luz que satisfaga las condiciones que, en una distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda de la luz, la longitud de onda que proporciona el valor máximo de energía de emisión está en un intervalo de 600 nm a 650 nm y un intervalo de longitud de onda continua que incluye la longitud de onda que proporciona el valor máximo y la energía de salida del 5 % o mayor del valor máximo es igual o inferior a 150 nm. Bajo el ajuste de la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectado en un separador, se midió que la concentración de cloruro de nitrosilo en el líquido de reacción después de 120 minutos a después de 180 minutos era del 0,4 % en moles. Las otras condiciones fueron las mismas que las de la operación básica descrita anteriormente y las especificadas en la Tabla 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

20 Ejemplo 2

La reacción se realizó usando un reactor fotoquímico que tiene la distancia de irradiación de luz, es decir, la longitud del cilindro, de 9 cm. El volumen de suministro de ciclohexano fue de 2,3 litros. Bajo el ajuste de la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectado en un separador, se midió que la concentración de cloruro de nitrosilo en el líquido de reacción después de 120 minutos a después de 180 minutos era del 0,4 % en moles. Las otras condiciones fueron las mismas que las del Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

30 Ejemplo 3

La reacción se realizó usando un reactor fotoquímico que tiene la distancia de irradiación de luz, es decir, la longitud del cilindro, de 22,5 cm. El volumen de suministro de ciclohexano fue de 3,2 litros. Bajo el ajuste de la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectado en un separador, se midió que la concentración de cloruro de nitrosilo en el líquido de reacción después de 120 minutos a después de 180 minutos era del 0,4 % en moles. Las otras condiciones fueron las mismas que las del Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

La reacción se realizó usando un reactor fotoquímico que tiene la distancia de irradiación de luz, es decir, la longitud del cilindro, de 45 cm. El volumen de suministro de ciclohexano fue de 5,4 litros. Bajo el ajuste de la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectado en un separador, se midió que la concentración de cloruro de nitrosilo en el líquido de reacción después de 120 minutos a después de 180 minutos era del 0,4 % en moles. Las otras condiciones fueron las mismas que las del Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

45 Ejemplo 5

La reacción se realizó usando XPERDO-L1-0000-00801 del mayor rendimiento fabricado por Cree, Inc. que el XPERDO-L1-0000-00701 usado en los Ejemplos 2 a 4 como diodos emisores de luz y usando un reactor fotoquímico con la distancia de irradiación de la luz, la longitud del cilindro, es decir, la longitud del cilindro, de 9 cm. Los diodos emisores de luz Rojo Naranja XPERDO-L1-0000-00801 fabricados por Cree, Inc. están diseñados para emitir luz que satisfaga las condiciones que, en la distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda de la luz, la longitud de onda que proporciona el valor máximo de energía de emisión está en un intervalo de 600 nm a 650 nm y un intervalo de longitud de onda continua que incluye la longitud de onda que proporciona el valor máximo y la energía de salida del 5 % o mayor del valor máximo es igual o inferior a 150 nm. El volumen de suministro de ciclohexano fue de 2,3 litros. Bajo el ajuste de la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectado en un separador, se midió que la concentración de cloruro de nitrosilo en el líquido de reacción después de 120 minutos a después de 180 minutos era del 0,4 % en moles. Las otras condiciones fueron las mismas que las del Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

60 Ejemplo Comparativo 1

La reacción se realizó usando un reactor fotoquímico que tiene la distancia de irradiación de luz, es decir, la longitud del cilindro, de 22,5 cm y utilizando diodos emisores de luz Rojo Naranja LXML-PH01-0050 fabricados por Philips Lumileds Lighting Company (eficiencia de conversión de energía del 20 %) como diodos emisores de luz para la irradiación de luz. Los diodos emisores de luz Rojo Naranja LXML-PH01-0050 fabricados por Philips Lumileds Lighting Company están diseñados para emitir luz que no cumple las siguientes condiciones: en la distribución de

energía de emisión con respecto a la longitud de onda de la luz, (i) la longitud de onda que proporciona el valor máximo de la energía de emisión está en el intervalo de 600 nm a 650 nm; y (ii) el intervalo de longitud de onda continua que incluye la longitud de onda que proporciona el valor máximo y la energía de salida del 5 % o mayor del valor máximo es igual o inferior a 150 nm. Bajo el ajuste de la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectado en un separador, se midió que la concentración de cloruro de nitrosilo en el líquido de reacción después de 120 minutos a después de 180 minutos era del 0,3 % en moles. Las otras condiciones fueron las mismas que las de la operación básica descrita anteriormente y las especificadas en la Tabla 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2

La reacción se realizó usando un reactor fotoquímico que tiene la distancia de irradiación de luz, es decir, la longitud del cilindro, de 45 cm. Bajo el ajuste de la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectado en un separador, se midió que la concentración de cloruro de nitrosilo en el líquido de reacción después de 120 minutos a después de 180 minutos era del 0,3 % en moles. Las otras condiciones fueron las mismas que las de la operación básica descrita anteriormente y las especificadas en la Tabla 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 3

La reacción se realizó usando un reactor fotoquímico que tiene la distancia de irradiación de luz, es decir, la longitud del cilindro, de 22,5 cm y cambiando los diodos emisores de luz para la irradiación de luz a diodos emisores de luz Rojo Naranja XPERDO-L1-0000-00701 fabricados por Cree, Inc. (eficiencia de conversión de energía del 35 %). Bajo el ajuste de la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectado en un separador, se midió que la concentración de cloruro de nitrosilo en el líquido de reacción después de 120 minutos a después de 180 minutos era del 0,4 % en moles. Las otras condiciones fueron las mismas que las de la operación básica descrita anteriormente y las especificadas en la Tabla 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 4

La reacción se realizó usando un reactor fotoquímico que tiene la distancia de irradiación de luz, es decir, la longitud del cilindro, de 45 cm. Bajo el ajuste de la cantidad de cloruro de nitrosilo inyectado en un separador, se midió que la concentración de cloruro de nitrosilo en el líquido de reacción después de 120 minutos a después de 180 minutos era del 0,4 % en moles. Las otras condiciones fueron las mismas que las de la operación básica descrita anteriormente y las especificadas en la Tabla 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Tabla. 1

	Volumen de líquido V	Potencia eléctrica E	Eficiencia de conversión de energía η	η E/V	Distancia de irradiación	Corriente eléctrica	NOCl en líquido	Rendimiento de oxima	Tasa de selección
EJ. 1	CREE								
EJ. 2	CREE	65	35	11,4	45	0,35	0,4	222,9	86,8
EJ. 3	CREE	65	35	9,9	90	0,35	0,4	348,8	86,4
EJ. 4	CREE	85	35	7,1	225	0,35	0,4	404,4	85,1
EJ. 5	CREE	74,5	38	12,3	90	0,35	0,4	397,9	87,7
EJ. COMP. 1	Lumileds	85	20	2,8	225	0,35	0,3	140	80,8
EJ. COMP. 2	Lumileds	85	20	2,8	450	0,35	0,3	153	79,0
EJ. COMP. 3	CREE	85	35	5,0	225	0,35	0,4	460	82,8
EJ. COMP. 4	CREE	85	35	5,0	450	0,35	0,4	419	79,2

Los ejemplos 1 a 4 proporcionaron las altas eficiencias como la selectividad de 85,1 % a 87,6 % en la cantidad de irradiación de energía por unidad de volumen $\eta_{E/V}$ igual o mayor de 5,5 W/l, independientemente de la distancia de irradiación. Estos ejemplos también mantuvieron los altos rendimientos de oxima.

- 5 Los ejemplos comparativos 1 a 4 tuvieron eficiencias disminuidas como la selectividad de 79,0 % a 82,8 % modificando distancia de irradiación de 22,5 cm a 45 cm. Estos ejemplos comparativos proporcionaron rendimientos sustancialmente equivalentes de oxima en condiciones de misma eficiencia de conversión de energía.

- 10 Estos resultados demuestran la mejora de la selectividad mientras se mantiene el rendimiento de oxima cuando la cantidad de energía de irradiación por unidad de volumen $\eta_{E/V}$ es igual o mayor a 5,5 W/l.

- 15 Lo anterior describe la presente invención con detalle con referencia a algunas realizaciones y ejemplos preferentes. La invención está, sin embargo, no limitada a ninguna de las realizaciones y las configuraciones descritas anteriormente. La invención incluye diversas modificaciones y configuraciones equivalentes. De manera adicional, los componentes respectivos de la invención desvelada se describen en diversas combinaciones y configuraciones. Estos son, sin embargo, solo ilustrativos. El número de cada uno de estos componentes puede aumentarse o disminuirse, y puede ser incluso uno solo. Todas estas modificaciones deben interpretarse dentro del alcance de la invención.

20 **Aplicabilidad industrial**

- 25 Los diodos emisores de luz tienen poco efecto sobre el entorno global, permiten el uso eficiente de la energía y tienen una vida larga, de modo que la reacción fotoquímica o, más específicamente, la reacción de fotonitrosación se habilita utilizando los diodos emisores de luz que se espera que sean la fuente de luz para la próxima generación, como la fuente de luz. Como resultado, la aplicabilidad de los diodos emisores de luz a la reacción fotoquímica amplía el uso de los diodos emisores de luz. De manera adicional, la aplicación de diodos emisores de luz a la producción aprovechando la reacción fotoquímica (por ejemplo, producción de caprolactama o lauril lactama o, más específicamente, producción de caprolactama a partir de oxima de ciclohexanona mediante la reacción de fotonitrosación, aunque el intervalo de aplicación de la invención no se limita a dicha producción) permite que la energía de emisión sea usada eficientemente para la reacción de fotonitrosación y permite la reducción de la carga ambiental, el ahorro de energía y la ampliación de la duración, al tiempo que se espera una reducción costes significativa.

35 **Listado de signos de referencia**

- 1 Diodo emisor de luz
- 2 Reactor fotoquímico
- 3 Disipador térmico
- 4 Línea de suministro de cicloalcano
- 5 Línea de suministro de fotonitrosante
- 6 Refrigerador
- 7 Línea de suministro de agua de refrigeración de la reacción
- 8 Línea de descarga de agua de refrigeración de la reacción
- 9 Línea de gas sin reaccionar
- 10 Línea de producto de reacción
- 11 Reactor fotoquímico (tipo de volumen de reacción variable)
- 12 Base de circuito para irradiación de diodos emisores de luz
- 13 Sustrato de electrodo de exposición-diodo emisor de luz
- 14 diodo emisor de luz (elemento emisor de luz)
- 15 Línea de circulación del material de entrada del reactor
- 16 Línea de circulación de líquido de reacción
- 17 Bomba de la línea de circulación del material de entrada del reactor
- 18 Bomba de línea de circulación de líquido de reacción
- 21 Línea de inyección de cloruro de nitrosilo
- 22 Línea de descarga de gas sin reaccionar-cloruro de nitrosilo
- 23 Línea de extracción de producto oleoso
- 24 Separador
- 25 Línea de suministro de materia prima

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de una oxima de cicloalcanona mediante una reacción fotoquímica de un cicloalcano con un agente fotonitrosante en un líquido por medio de irradiación de luz,
5 en el donde el método usa una fuente de luz configurada para emitir luz satisfactoria en condiciones que, en una distribución de energía de emisión con respecto a la longitud de onda de la luz, una longitud de onda que proporciona un valor máximo de energía de emisión está en un intervalo de 550 nm a 700 nm y un intervalo de longitud de onda continua que incluye la longitud de onda que proporciona el valor máximo y la energía de salida de o más del 5 % del valor máximo es igual o inferior a 150 nm, en donde
10 una relación $\eta E/V$ entre una energía de irradiación de luz ηE de la entrada de energía eléctrica E en la fuente de luz y un volumen de reacción V que es un volumen de un espacio para la reacción fotoquímica del cicloalcano con el agente fotonitrosante es igual o mayor de 5,5 w/l e igual o menor de 15,0 w/l;
en donde la longitud de onda que proporciona el valor máximo de la energía de emisión está en un intervalo de 600 nm a 650 nm.
15
2. El método de producción de la oxima de cicloalcanona oxima de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fuente de luz es un diodo emisor de luz.
3. El método de producción de la oxima de cicloalcanona de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2,
20 en el que el cicloalcano es ciclohexano o ciclododecano, y la oxima de cicloalcanona es oxima de ciclohexanona u oxima de ciclododecanona.
4. Un método de producción de una lactama seleccionada de caprolactama y lauril lactama, que comprende producir una oxima de cicloalcanona por medio de un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y,
25 a continuación, producir la lactama haciendo reaccionar la oxima de cicloalcanona producida.

Fig.1

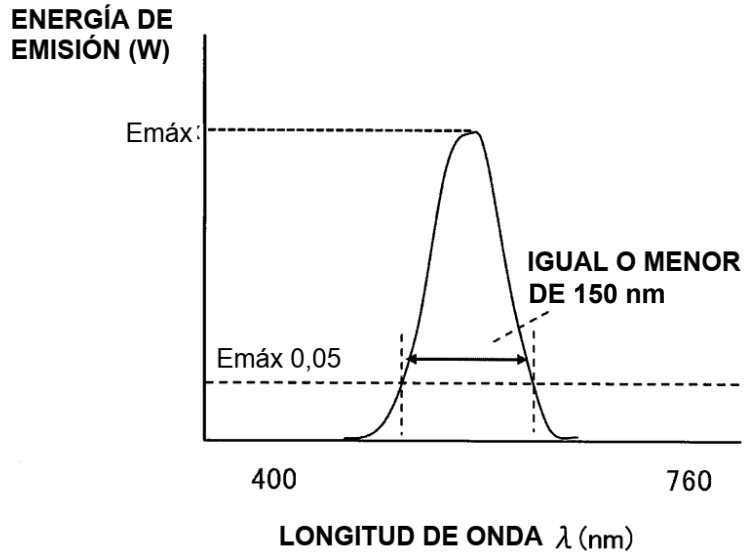


Fig.2

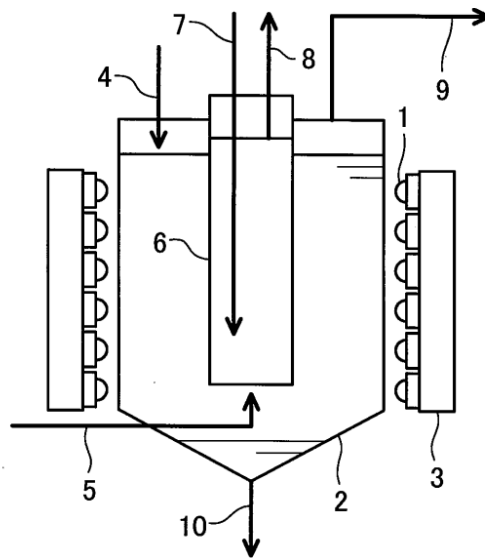


Fig.3

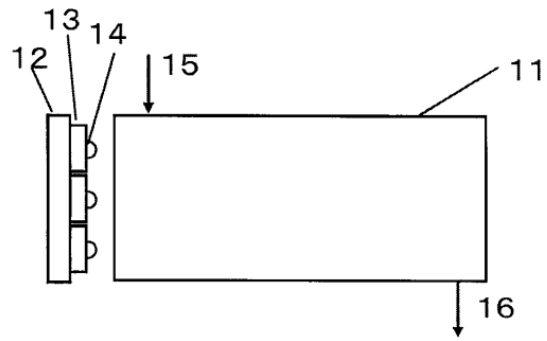


Fig.4

