



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 346 098**

51 Int. Cl.:  
**C07C 45/28** (2006.01)  
**C07C 45/62** (2006.01)  
**C07C 45/85** (2006.01)  
**C07C 49/413** (2006.01)  
**C07C 49/607** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07765652 .8**  
96 Fecha de presentación : **27.06.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2041059**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2009**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de cetonas cíclicas.**

30 Prioridad: **29.06.2006 EP 06116264**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.10.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.10.2010**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Teles, Joaquim Henrique;**  
**Rosler, Beatrice;**  
**Pinkos, Rolf;**  
**Tebben, Gerd;**  
**Muller, Christian y**  
**Rust, Harald**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 346 098 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de cetonas cíclicas.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, que comprende al menos la oxidación de una composición (I), que contiene al menos un alqueno cíclico con 7 a 16 átomos de carbono con al menos dos dobles enlaces C-C por medio de monóxido de dinitrógeno bajo obtención de una composición (A), el tratamiento de la composición (A) con al menos una base bajo obtención de una composición (B), el hidrogenado de la composición (B) en presencia de al menos un catalizador, bajo obtención de  
10 una composición (C), y la purificación de la composición (C), que comprende al menos un tratamiento térmico de la composición (C) con al menos un ácido, o al menos un catalizador, que contiene al menos un metal de transición, así como una purificación adicional mediante un procedimiento seleccionado a partir del grupo constituido por destilación, extracción y cristalización.

15 La oxidación de un compuesto olefínico para dar un aldehído o una cetona por medio de monóxido de dinitrógeno se describe, a modo de ejemplo, en la GB 649 680, o la equivalente US 2 636 898. En ambos documentos se da a conocer muy generalmente que la oxidación se puede efectuar en principio en presencia de un catalizador de oxidación apropiado.

20 En los artículos científicos más recientes de G. I. Panov *et al.*, "Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Olefines with Nitrous Oxide. 1. Oxidation of Cyclohexene to Cyclohexanone", React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 76, nº 2 (2002), páginas 401-405, y K. A. Dubkov *et al.*, "Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Olefines with Nitrous Oxide. 2. Oxidation of Cyclopentene to Cyclopentanone", React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 77, nº 1 (2002) páginas 197-205, se describen igualmente oxidaciones de compuestos olefínicos con monóxido de dinitrógeno. También en el artículo científico "Liquid Phase Oxidation of Olefines with Nitrous Oxide to Carbonyl Compounds" de E. V. Starokon *et al.*  
25 en Adv. Synth. Cata. 2004, 346, 268-274, comprende un estudio mecanístico de la oxidación de olefinas con monóxido de dinitrógeno en fase líquida.

La síntesis de compuestos carbonílicos a partir de olefinas con monóxido de dinitrógeno se describe también en  
30 diversas solicitudes de patente internacionales. De este modo, la WO 03/078370 da a conocer un procedimiento para la obtención de compuestos carbonílicos a partir de olefinas alifáticas con monóxido de dinitrógeno. La reacción se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 20 a 350°C y a presiones de 0,01 a 100 atm. La WO 03/078374 da a conocer un procedimiento correspondiente para la obtención de ciclohexanona. Según la WO 03/078372 se obtienen cetonas cíclicas con 4 a 5 átomos de carbono. Según la WO 03/078375 se obtienen cetonas cíclicas a partir de olefinas cíclicas con 7 a 20 átomos de carbono bajo estas condiciones de procedimiento. La WO 03/078371 da a  
35 conocer un procedimiento para la obtención de cetonas substituidas a partir de olefinas substituidas. La WO 04/000777 da a conocer un procedimiento para la reacción de di- y poli-olefinas con monóxido de dinitrógeno para dar los correspondientes compuestos carbonílicos.

40 En la WO 2005/030690 y la WO 2005/030689 se describen procedimientos para la obtención de ciclododecanona, efectuándose una oxidación con monóxido de dinitrógeno en un paso del procedimiento. En la WO 2005/030690 se describe un procedimiento para la obtención de ciclododecanona mediante oxidación de 1,5,9-ciclododecatrieno (CDT) con N<sub>2</sub>O para dar ciclododeca-4,8-dienona, y subsiguiente hidrogenado de ciclododeca-4,8-dienona para dar ciclododecanona.

45 Alternativamente se obtiene, a modo de ejemplo, ciclododecanona, por ejemplo mediante oxidación al aire de ciclododecano en presencia de ácido bórico para dar borato de ciclododecilo, hidrólisis de borato para dar ciclo-dodecanol, y subsiguiente deshidrogenado de ciclododecanol. El propio ciclododecano se obtiene además mediante hidrogenado completo de ciclododecatrieno. Se encuentra una descripción de este procedimiento técnico para la síntesis de ciclododecanona, entre otros, en T. Schiffer, G. Oenbrink, "Cyclododecanol, Cyclododecanona y Laurilactama"  
50 en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 2000, Electronic Release, Wiley VCH.

Otro procedimiento parte de la epoxidación de ciclododecatrieno, obteniéndose ciclododecanona a partir del epóxido tras hidrogenado y transposición. Tal procedimiento se describe, a modo de ejemplo, en la EP 1 018 498 A2.

55 En la DE 103 44 595 A y la DE 103 44 594 A se describen procedimientos para la obtención de ciclododecanona, efectuándose una oxidación con monóxido de dinitrógeno en un paso del procedimiento.

60 A todos los procedimientos es común que la pureza de productos crudos no es suficiente para algunas aplicaciones sin purificación adicional. En especial compuestos orgánicos con grupos oxigenados están contenidos frecuentemente en cantidades demasiado elevadas en los productos obtenidos.

65 En la oxidación de olefinas por medio de monóxido de dinitrógeno se pueden formar, a modo de ejemplo, aldehídos como productos secundarios, como se describe, a modo de ejemplo, en Panov *et al.*, Adv. Synth. Catal. (2004) 346, 268-274.

Esto es problemático en tanto se requieran como cetonas cíclicas para diversas aplicaciones en pureza elevada. A modo de ejemplo, ciclododecanona es un producto intermedio importante para la obtención, a modo de ejemplo, de laurilactama, ácido dodecanodicarboxílico, y poliamidas derivadas del mismo, como por ejemplo Nylon 12 o Nylon

## ES 2 346 098 T3

6.12. En este caso, las impurezas contenidas en las cetonas cíclicas, como aldehídos, se pueden eliminar sólo con dificultad mediante procedimientos de purificación convencionales, como destilación, extracción o recristalización, ya que los grupos funcionales y el número de átomos de carbono son similares. Por lo tanto, en estos casos es necesaria una purificación muy costosa, a modo de ejemplo mediante destilación de muchas etapas y/o cristalización. Estos procedimientos de purificación son complicados y requieren muchos costes por este motivo.

Por lo tanto, la presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición un procedimiento con el que se pudieran obtener cetonas cíclicas de manera sencilla y con gasto reducido, en pureza elevada.

Otra tarea de la presente invención consistía en poner a disposición un procedimiento de purificación con el que se pudieran separar en especial compuestos orgánicos oxigenados de las cetonas cíclicas.

Según la invención, este problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, que comprende al menos las etapas:

- (a) oxidación de una composición (I), que contiene al menos un alqueno cíclico con 7 a 16 átomos de carbono con al menos dos dobles enlaces C-C, por medio de monóxido de dinitrógeno, bajo obtención de una composición (A),
- (b) tratamiento de la composición (A) con al menos una base, bajo obtención de una composición (B),
- (c) hidrogenado de la composición (B) en presencia de al menos un catalizador, bajo obtención de una composición (C),
- (d) purificación de la composición (C), que comprende al menos los pasos:
  - (di) tratamiento térmico de la composición (C) con al menos un ácido, o al menos un catalizador, que contiene al menos un metal de transición,
  - (dii) purificación adicional mediante un procedimiento seleccionado a partir del grupo constituido por destilación, extracción y cristalización.

Sorprendentemente, ahora se descubrió que especialmente productos secundarios, como aldehídos cíclicos y de cadena abierta, en general a partir de una mezcla con cetonas cíclicas, se pueden empobrecer selectivamente con las mismas o un número similar de átomos de carbono, tratándose en primer lugar la mezcla obtenida tras la oxidación con una base, a modo de ejemplo con una base a temperatura elevada, y tratándose de nuevo la mezcla obtenida con un ácido o un catalizador, que contiene al menos un metal de transición, tras el hidrogenado. Bajo el concepto “empobrecido”, en el ámbito de la presente invención se entiende que la cantidad de aldehído se reduce en relación con la cetona cíclica, y en especial no se ataca esencialmente la cetona cíclica.

Además, el procedimiento según la invención representa una posibilidad para mejorar el rendimiento en cetonas cíclicas, ya que el tratamiento con catalizador que contiene base, o bien ácido o metal de transición, es generalmente muy selectivo, y con ello se pierde menos producto en la purificación por destilación subsiguiente, o en la purificación mediante cristalización.

En el ámbito de la presente solicitud se entiende por “tratamiento” una puesta en contacto de una composición con el correspondiente compuesto, es decir, con al menos una base según la etapa (b), o con al menos un ácido o con al menos un catalizador, que contiene al menos un metal de transición, según la etapa (d). Según la invención, correspondientemente a la etapa (di), la composición se trata térmicamente con un catalizador que contiene al menos un metal de transición.

Mediante el procedimiento según la invención se pueden obtener cetonas cíclicas con una pureza, a modo de ejemplo, de > 99,5%. En este caso, el procedimiento según la invención se puede combinar fácilmente con instalaciones existentes, de modo que no son necesarias modificaciones de coste elevado. Además, el procedimiento según la invención representa una posibilidad para mejorar el rendimiento en cetonas cíclicas, ya que el tratamiento con catalizador que contiene base, o bien ácido o metal de transición, es generalmente muy selectivo, y con ello se pierde menos producto.

La reacción según etapa (a) se puede efectuar generalmente según todas las guías de procedimiento en las que la olefina y monóxido de dinitrógeno reaccionan entre sí.

Según la etapa (a) del procedimiento según la invención, la olefina cíclica se oxida mediante reacción con monóxido de dinitrógeno. En este caso, para la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno se puede emplear al menos un disolvente o diluyente apropiado. Como tales se deben citar, entre otros, alcanos cíclicos, a modo de ejemplo ciclohexano o ciclohexanona, o hidrocarburos alifáticos o aromáticos saturados, en caso dados substituidos con alquilo, siendo apropiados esencialmente todos los disolventes y/o diluyentes de uso común, bajo la condición de que no presenten un doble enlace C-C ni un triple enlace C-C, ni un grupo aldehído.

## ES 2 346 098 T3

En general, en la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno no es necesaria la adición de un disolvente o diluyente.

5 Las temperaturas en la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno se sitúan preferentemente en el intervalo de 140 a 350°C, más preferentemente en el intervalo de 180 a 320°C, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 200 a 300°C.

10 Es posible llevar a cabo la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno a dos o más temperaturas, o bien en dos o más intervalos de temperatura, que se sitúan respectivamente en los límites indicados con anterioridad. Modificaciones de temperatura en el transcurso de la reacción se pueden realizar continua, o también discontinuamente.

15 Las presiones en la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno se sitúan preferentemente por encima de la presión propia de la mezcla de eductos, o bien productos, a la temperatura de reacción seleccionada, o las temperaturas de reacción seleccionadas. Las presiones se sitúan preferentemente en el intervalo de 1 a 1000 bar, más preferentemente en el intervalo de 40 a 300 bar, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 50 a 200 bar.

20 La presión en el depósito de reacción, preferentemente en al menos un reactor tubular, se sitúa en general en valores que son mayores o iguales, preferentemente mayores que la presión propia de la mezcla de eductos, o bien de la mezcla de productos, a la temperatura de reacción seleccionada, o a las temperaturas de reacción seleccionadas, en el depósito de reacción. En general, las presiones de reacción se sitúan en el intervalo de 1 a 14000 bar, preferentemente en el intervalo de presión propia a 3000 bar, de modo especialmente preferente en el intervalo de presión propia a 1000 bar, y de modo preferente en especial en el intervalo de presión propia a 325 bar, a modo de ejemplo a 50 hasta 200 bar.

25 Es posible llevar a cabo la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno a dos o más presiones, o bien en dos o más intervalos de presión, que se sitúan respectivamente en los límites indicados con anterioridad. Modificaciones de presión en el transcurso de la reacción se pueden realizar continua, o también discontinuamente.

30 Respecto a los reactores empleables para la reacción de olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno no existen limitaciones especiales. La reacción se puede efectuar en especial en régimen discontinuo, o en régimen continuo. Por consiguiente se pueden emplear como reactores, a modo de ejemplo, al menos un CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) con al menos un cambiador de calor interno y/o al menos un cambiador de calor externo, al menos un reactor tubular, al menos un reactor de haz de tubos, o al menos una columna de burbujas con circulación en bucles. Del mismo modo es posible acondicionar al menos uno de estos reactores de modo que presente al menos dos zonas diferentes. Tales zonas se pueden diferenciar, a modo de ejemplo, en condiciones de reacción, como por ejemplo la temperatura o la presión y/o en la geometría de la zona, como por ejemplo el volumen o la sección transversal. Si la reacción se lleva a cabo en dos o más reactores, se pueden emplear dos o más tipos de reactor iguales, o al menos dos tipos de reactor diferentes.

35 La reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno se lleva a cabo preferentemente en un único reactor. A modo de ejemplo, es preferente la reacción en régimen continuo.

40 El tiempo de residencia del producto de reacción en al menos un reactor en la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno se sitúa en general en el intervalo de hasta 20 h, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 20 horas, además preferentemente en el intervalo de 0,2 a 15 horas, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 0,25 a 10 horas.

45 En la alimentación, que se añade en la reacción de monóxido de dinitrógeno con la olefina cíclica, la proporción molar de monóxido de dinitrógeno y la olefina cíclica se sitúa en general en el intervalo de 0,05 a 4, preferentemente en el intervalo de 0,06 a 1, más preferentemente en el intervalo de 0,07 a 0,5, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 0,1 a 0,4.

50 La reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno se puede llevar a cabo de modo que, con una selectividad muy elevada respecto a la cetona cíclica, se alcanza una conversión de olefina cíclica en el intervalo de hasta un 50%, preferentemente en el intervalo de un 5 a un 30%, y de modo especialmente preferente en el intervalo de un 10 a un 20%. En este caso, la selectividad, referida a la cetona cíclica, se sitúa en general en al menos un 90%, preferentemente en al menos un 92,5%, y de modo especialmente preferente en al menos un 93%.

55 En principio, según la invención se puede hacer reaccionar con monóxido de dinitrógeno cualquier olefina cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, o cualquier mezcla de dos o más olefinas cíclicas diferentes con 7 a 16 átomos de carbono. Olefinas apropiadas son, a modo de ejemplo, olefinas cíclicas con varios dobles enlaces C-C.

60 De modo especialmente preferente, la olefina cíclica presenta 2, 3 o 4 dobles enlaces C-C según la invención.

Según la invención, la olefina cíclica presenta al menos dos dobles enlaces C-C.

## ES 2 346 098 T3

Por lo tanto, la presente invención según una forma de ejecución adicional se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, para la obtención de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, presentando el alqueno cíclico tres dobles enlaces C-C.

5 Son más preferentes olefinas cíclicas con varios dobles enlaces C-C, como por ejemplo 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno o 1,5,9-ciclododecatrieno.

Como olefina se emplea 1,5,9-ciclododecatrieno de modo especialmente preferente. En este caso se deben citar, entre otros, a modo de ejemplo, 1,5,9-ciclododecatirenos, a modo de ejemplo cis, trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, 10 o cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatireno, o todo trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

Como ciclododecatrieno se emplea preferentemente cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

Por lo tanto, en una forma de ejecución preferente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la 15 obtención de una cetona como se describe anteriormente, siendo la olefina un ciclododecatrieno, en especial 1,5,9-ciclododecatrieno.

Por lo tanto, según una forma de ejecución adicional, la presente invención se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, para la obtención de una olefina cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, siendo el 20 alqueno cíclico ciclododecatrieno.

En el ámbito de una forma preferente de ejecución de la presente invención, como olefina cíclica contenida en la composición (I) se emplean ciclododecatrienos, preferentemente 1,5,9-ciclododecatrieno.

25 Por lo tanto, según una forma de ejecución adicional, la presente invención se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, para la obtención de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, siendo la olefina cíclica un ciclododecatrieno.

Preferentemente se obtiene ciclododecatrieno mediante trimerización de butadieno.

30

Por lo tanto, según una forma de ejecución adicional, la presente invención se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, para la obtención de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, siendo la olefina cíclica ciclododecatrieno, que se obtuvo por medio de trimerización a partir de butadieno.

35 Se puede obtener 1,5,9-ciclododecatrieno, a modo de ejemplo, mediante trimerización de 1,3-butadieno puro, como se describe, a modo de ejemplo, en T. Schiffer, G. Oenbrink, "Cyclododecatriene, Cyclooctadiene and 4-Vinylcyclohexene", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición (2000), Electronic Release, Wiley, VCH. En el ámbito de este procedimiento se producen, a modo de ejemplo en la trimerización en presencia de catalizadores de Ziegler, cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno y todo trans-1,5,9-ciclododeca- 40 trieno, como se describe, a modo de ejemplo, en H. Weber *et al.* "Respecto al modo de formación de cis,trans,trans-ciclododecatrieno-(1,5,9) por medio de catalizadores que contienen titanio" en: Liebigs Ann. Chem. 681 (1965) páginas 10-20. Se puede obtener ciclododecatrieno mediante trimerización de 1,3-butadieno bajo empleo de un catalizador de titanio.

45 Mientras que para la trimerización se pueden emplear en principio todos los catalizadores de titanio apropiados, es especialmente apropiado el catalizador de tetracloruro de titanio/sesquicloruro de etilaluminio descrito en el artículo de Weber *et al.*

El butadieno empleado para la trimerización presenta de modo especialmente preferente un grado de pureza deter- 50 minado a través de cromatografía de gases, de al menos un 99,6%, y más preferentemente de al menos un 99,65%. De modo especialmente preferente, el 1,3-butadieno empleado no contiene 1,2-butadieno ni 2-butino, en el ámbito de la precisión de identificación.

A partir de esta trimerización se obtienen en general mezclas que contienen al menos un 95% en peso, preferente- 55 mente al menos un 96% en peso, y más preferentemente al menos un 97% en peso de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododeca- trieno. De modo especialmente preferente, por ejemplo, las mezclas contienen cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno en aproximadamente un 98% en peso.

Esta mezcla que contiene cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno se puede emplear como tal para la reacción se- 60 gún la etapa (a). Del mismo modo es posible separar de la mezcla y emplear en la reacción según la etapa (a) el cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno a través de al menos un método apropiado, a modo de ejemplo preferentemente a través de al menos una destilación.

En el ámbito de la presente invención, según la etapa (a) se puede hacer reaccionar en principio con monóxido 65 de dinitrógeno cualquier ciclododecatrieno o cualquier mezcla de dos o más ciclododecatrienos diferentes. En este caso se deben citar, entre otros, a modo de ejemplo, 1,5,9-ciclododecatrienos, a modo de ejemplo cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno o cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, o todo trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

## ES 2 346 098 T3

Según una forma muy especialmente preferente de ejecución del procedimiento según la invención se emplea como ciclododecatrieno una mezcla de isómeros que contiene predominantemente cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, trans,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno o cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno. Preferentemente se emplea una mezcla de isómeros que contiene más de un 60% en peso, referido a la mezcla de isómeros, de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, más preferentemente más de un 70% en peso, en especial más de un 80% en peso, de modo especialmente preferente más de un 90% en peso, a modo de ejemplo más de un 91% en peso, más de un 92% en peso, más de un 93% en peso, más de un 94% en peso, más de un 95% en peso, más de un 96% en peso, más de un 97% en peso, o más de un 98% en peso.

De la reacción según la invención de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno con monóxido de dinitrógeno según la etapa (a) resulta en general una mezcla de isómeros de ciclododeca-4,8-dienona, que contiene al menos dos de los isómeros cis,trans-ciclododeca-4,8-dienona, trans,cis-ciclododeca-4,8-dienona y trans,trans-ciclododeca-4,8-dienona. Según la invención se obtiene preferentemente una mezcla de isómeros en la que se forma el isómero trans,cis y el isómero cis,trans aproximadamente en cantidades iguales, y el isómero trans,trans se forma sólo en cantidades reducidas en comparación con ambos isómeros. Una mezcla de isómeros típica, a modo de ejemplo, presenta correspondientemente los isómeros en proporciones molares de aproximadamente 1 : 1 : 0,8.

A partir de la reacción según la invención de la composición (I) que contiene ciclododecatrieno con monóxido de dinitrógeno según la etapa (a) se obtiene generalmente como composición (A) una mezcla que contiene ciclododeca-dienona, preferentemente ciclododeca-4,8-dienona, y en caso dado educto no transformado y/o en caso dado al menos un producto secundario. Según utilización y/o elaboración subsiguiente, a partir de esta mezcla se puede separar la ciclododecadienona, preferentemente la ciclododeca-4,8-dienona.

A partir de esta mezcla se puede separar la ciclododeca-4,8-dienona mediante al menos un método apropiado. En este caso es preferente la separación por destilación. En este caso, la destilación se efectúa a una presión en el intervalo generalmente de 0,001 a 2 bar, preferentemente en el intervalo de 0,01 a 2, y en especial preferentemente en el intervalo de 0,02 a 0,5 bar.

Según una forma especialmente preferente de ejecución del procedimiento según la invención, según la etapa (c) se obtiene una composición (B) que contiene ciclododeca-4,8-dienona respecto a una composición (C) que contiene ciclododecanona.

La reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno se puede efectuar en principio en presencia de un catalizador, pero sin adición de un catalizador.

En el ámbito de la presente invención se puede emplear monóxido de dinitrógeno en forma pura o en forma de una mezcla de gases que contiene monóxido de dinitrógeno.

En la etapa (a) del procedimiento según la invención se puede emplear en principio cualquier mezcla de gases que contiene monóxido de dinitrógeno. Según la invención también es posible purificar o concentrar la mezcla de gases que contiene monóxido de dinitrógeno antes de empleo en la reacción según la etapa (a). Un procedimiento de purificación apropiado comprende, a modo de ejemplo, la absorción de la mezcla gaseosa en un disolvente orgánico o agua, la desorción de la mezcla gaseosa del disolvente orgánico cargado, o del agua cargada, y el ajuste del contenido en óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$  en la mezcla gaseosa a un máximo de un 0,01 a un 0,001% en volumen, referido al volumen total de la mezcla gaseosa. Tal procedimiento se describe, a modo de ejemplo, en la DE 10 2004 046 167.8.

En este caso, la mezcla gaseosa empleada que contiene monóxido de dinitrógeno puede proceder en principio de cualquier fuente. En especial es posible emplear como fuente de monóxido de dinitrógeno el gas de escape de un procedimiento, como se describe en la DE 10 2004 046 167.8.

El concepto "mezcla gaseosa", como se emplea en el ámbito de la presente invención, designa una mezcla de dos o más compuestos, que se encuentran en estado gaseoso a presión ambiental y a temperatura ambiental. A temperatura modificada o a presión modificada, la mezcla gaseosa se puede presentar también en otro estado de agregación, a modo de ejemplo líquido, y en el ámbito de la presente invención se denomina mezcla gaseosa de modo subsiguiente.

Según la invención, también se puede emplear una mezcla de diferentes gases de escape. Según otra forma preferente de ejecución de la presente invención, el gas de escape que contiene al menos un monóxido de dinitrógeno procede de una instalación de ácido adípico, una instalación de diácido dodecanoico, una instalación de hidroxilamina y/o una instalación de ácido nítrico, accionándose la última, de modo preferente a su vez, con al menos un gas de escape de una instalación de ácido adípico, una instalación de diácido dodecanoico, o una instalación de hidroxilamina.

Según la invención se puede emplear la mezcla gaseosa en forma de gas. No obstante, también es posible tratar la mezcla gaseosa que contiene monóxido de dinitrógeno en primer lugar de modo que la mezcla gaseosa, o bien el monóxido de dinitrógeno, se presente y se emplee entonces en forma líquida o supercrítica. La mezcla gaseosa, o bien el monóxido de dinitrógeno, se puede licuar mediante selección apropiada de la presión o la temperatura. Del mismo modo, en el ámbito de la presente invención es posible disolver la mezcla gaseosa en un disolvente.

## ES 2 346 098 T3

Según la invención, la composición (I) contiene la olefina cíclica habitualmente en una cantidad de más de un 80% en peso, preferentemente un 85 a un 99,999% en peso, en especial un 90 a un 99,99%, de modo especialmente preferente un 92 a un 99,9% en peso, a modo de ejemplo un 95 a un 99,8% en peso. La composición (I) puede contener, además de la olefina cíclica, habitualmente otros compuestos, en especial compuestos orgánicos.

5

La composición (I) puede contener como compuestos orgánicos, a modo de ejemplo, vinilciclohexeno, ciclooctadieno, y a modo de ejemplo isómeros bicíclicos de 1,5,9-ciclododecatrieno. Además es posible que estén contenidas trazas de componentes con 16 átomos de carbono, componentes con 24 átomos de carbono, u oligómeros superiores.

10

En la reacción según la etapa (a) del procedimiento según la invención, la olefina cíclica contenida en la composición (I) se oxida por medio de monóxido de dinitrógeno. En este caso se obtiene una composición (A) que contiene al menos una cetona cíclica.

15

En el ámbito de la presente invención, la composición (A) contiene al menos una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono. Según la invención, la composición (A) contiene la cetona cíclica en una cantidad de más de un 5% en peso, preferentemente más de un 10% en peso, preferentemente un 10 a un 90% en peso, en especial un 11 a un 50% en peso, de modo especialmente preferente un 12 a un 40% en peso, en especial preferentemente un 13 a un 30% en peso, a modo de ejemplo un 14 a un 20% en peso, o un 15 a un 18% en peso. Además de la olefina cíclica, la composición (A) contiene habitualmente otros compuestos, en especial compuestos orgánicos, a modo de ejemplo educto no transformado, o compuestos orgánicos con grupos oxigenados, a modo de ejemplo alcoholes, aldehídos o epóxidos. En este caso, los compuestos orgánicos pueden presentar el mismo número de átomos de C que la cetona cíclica contenida en la composición (A).

20

25

La composición (A) se puede emplear directamente en la etapa (b) del procedimiento según la invención. No obstante, también es posible someter la composición (A) a un tratamiento intermedio antes de la etapa (b). A modo de ejemplo, se puede separar educto no transformado de la composición (A). Del mismo modo es posible separar productos secundarios de la oxidación, a modo de ejemplo dicetonas. Según la invención se pueden separar preferentemente educto no transformado y dicetonas. La separación se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante destilación, llevándose a cabo la destilación en una o varias columnas, preferentemente en al menos dos columnas.

30

Según la invención, la composición (A) según la etapa (b) se trata con al menos una base. En este caso, las condiciones de procedimiento de tratamiento son variables en amplios intervalos, en tanto se garantice la reducción de la concentración de al menos un aldehído.

35

En este caso, según la invención se reduce la cantidad de aldehído, no atacándose esencialmente la cetona cíclica. En este caso, según la invención se degradan aldehídos de cadena abierta preferentemente en más de un 90%, en especial en más de un 95%, y de modo especialmente preferente en un 99,99%. Aldehídos cíclicos con grupos aldehído exocíclicos se degradan preferentemente hasta en un 30%, en especial hasta un 35%, y de modo especialmente preferente hasta un 40%. Según la invención, la cetona cíclica se degrada sólo en un 0,5 a un 2,0%, preferentemente en un 0,75 a un 1,75%, en especial en un 1,0 a un 1,5%.

40

Por regla general, el tratamiento con base se continúa hasta al menos un 90%, preferentemente al menos un 95% de al menos un aldehído, preferentemente al menos de un aldehído de cadena abierta.

45

Según la invención, el tratamiento con al menos una base según la etapa (b) se efectúa preferentemente durante un intervalo de tiempo de 1 minuto a 10 horas, en especial 5 minutos a 5 horas, de modo especialmente preferente 10 a 60 minutos, más preferentemente 20 a 50 minutos.

50

En este caso, el tratamiento en el ámbito del procedimiento según la invención se puede efectuar en especial a una temperatura de 100 a 250°C, preferentemente 110 a 220°C, de modo especialmente preferente 120 a 200°C, más preferentemente 150 a 190°C.

55

Por lo tanto, según otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, para la obtención de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, efectuándose el tratamiento según la etapa (b) a una temperatura de 100 a 250°C, y durante un intervalo de tiempo de 1 minuto a 10 horas.

60

Para el tratamiento con la base son apropiados todos los tipos de reactor posibles. Para un control de reacción continuo se emplean preferentemente reactores con una característica tubular, como por ejemplo reactores tubulares, cascadas de calderas de agitación, o reactores comparables. Para un control de reacción discontinuo (procedimiento discontinuo) son muy apropiadas calderas de agitación simples. La reacción se desarrolla preferentemente de modo sensiblemente homogéneo en la fase líquida.

65

El tratamiento según la etapa (b) comprende preferentemente dos pasos parciales (b1) y (b2), tratándose según el paso (b1) la composición (A) con al menos una base, y separándose la base según el paso (b2).

## ES 2 346 098 T3

Por lo tanto, según otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, para la obtención de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, comprendiendo la etapa (b) los pasos parciales (b1) y (b2):

5 (b1) tratamiento de la composición (A) con al menos una base,

(b2) separación de la base.

10 La separación de la base según (b2) se puede efectuar según todos los procedimientos habituales, a modo de ejemplo mediante destilación. En especial si se emplean como bases NaOH o KOH, la separación se efectúa preferentemente mediante evaporación, por ejemplo en forma de un evaporador molecular por gravedad, un wiped film evaporator, o evaporador tubular helicoidal, o mediante extracción de la base, a modo de ejemplo con agua.

15 En el ámbito de la presente invención se pueden emplear en principio todas las bases apropiadas. Preferentemente se emplean bases orgánicas o inorgánicas, cuyos ácidos conjugados tienen un  $pK_a$  de  $> 9$  en relación con agua. En el ámbito de la presente invención son preferentes, a modo de ejemplo, trialkilaminas, alcoholatos alcalinos o alcalinotérreos, e hidróxidos tetraalkilamónicos, alcalinos o alcalinotérreos. Son muy especialmente preferentes hidróxido sódico y potásico.

20 Por lo tanto, según otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, para la obtención de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, seleccionándose la base a partir de hidróxido sódico e hidróxido potásico.

25 Según la invención, la base se puede emplear como sustancia pura o como disolución. Las bases líquidas se emplean preferentemente sin la adición de un disolvente. Las bases sólidas se emplean preferentemente como disolución. Como disolvente se emplea preferentemente el ácido conjugado. Las bases especialmente preferentes NaOH y KOH ser emplean preferentemente como disolución acuosa concentrada. Una base empleada como disolución presenta preferentemente una concentración de al menos un 25% en peso, en especial de al menos un 40% en peso, de modo  
30 especialmente preferente de aproximadamente un 50% en peso.

La cantidad de base empleada según la etapa (b) se puede variar en amplios intervalos. Se pueden emplear entre 0,01 y 5 moles de base/mol de aldehído. Preferentemente se emplean entre 0,05 y 2 moles de base/mol de aldehído. De modo especialmente preferente se emplean entre 0,1 y 1 moles de base/mol de aldehído.

35 El tratamiento con la base se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas entre 100 y 250°C. La reacción se lleva a cabo preferentemente entre 110 y 220°C. De modo especialmente preferente, la reacción se lleva a cabo entre 150 y 190°C. El tiempo de tratamiento se determina mediante la temperatura seleccionada, tipo y cantidad de baño, y mediante el grado de empobrecimiento deseado para los aldehídos. En este caso, las condiciones se seleccionan preferentemente de modo que el tiempo de tratamiento se sitúa entre 1 minuto y 10 horas, a modo de ejemplo entre 10 minutos y 5 horas, en especial entre 20 minutos y 4 horas, preferentemente entre 30 minutos y 3 horas, más preferentemente entre 40 minutos y 2 horas, de modo especialmente preferente entre 50 minutos y 1,5 horas.

45 Según una forma de ejecución preferente, el tratamiento con la base se lleva a cabo a una temperatura de 160 a 185°C durante un tiempo de 30 a 40 minutos. El tratamiento se lleva a cabo preferentemente con un 0,1 a un 0,15% en peso de hidróxido sódico, referido a la composición total. Según una forma de ejecución especialmente preferente, el tratamiento con la base se lleva a cabo a una temperatura de 160 a 185°C durante un tiempo de 30 a 40 minutos con un 0,1 a un 0,15% en peso de hidróxido sódico, referido a la composición total.

50 Según la invención, la composición (B) contiene al menos una cetona cíclica. En este caso, la composición (B) contiene la cetona cíclica habitualmente en una cantidad de más de un 40% en peso, preferentemente un 50 a un 99,9% en peso, en especial un 55 a un 99% en peso, de modo especialmente preferente un 60 a un 95% en peso.

55 A modo de ejemplo, la composición (B) puede contener también otros compuestos orgánicos, por ejemplo 1,5,9-ciclododecatrieno, 1,2-epoxiciclododeca-5,9-dieno, cicloundecadiencarbaldehído, dicetonas con 12 átomos de carbono, o trazas de compuestos oligómeros. La composición (B) puede contener, a modo de ejemplo, 1,5,9-ciclododecatrieno en cantidades de un 0,2 a un 0,6% en peso de 1,2-epoxiciclododeca-5,9-dieno en cantidades de un 0,01 a un 0,1% en peso, cicloundecadiencarbaldehído en cantidades de un 0,5 a un 1,2% en peso, dicetonas con 12 átomos de carbono en cantidades de un 0,5 a un 3,0% en peso, o trazas de compuestos oligómeros.

60 Tras la separación de al menos una parte de base se puede someter la composición a otros tratamientos intermedios.

En el ámbito de la presente invención, la olefina cíclica presenta al menos dos dobles enlaces C-C, es decir, a modo de ejemplo 2,3,4 o 5.

65 Por lo tanto, según otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, para la obtención de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, presentando la olefina cíclica al menos dos dobles enlaces C-C.

## ES 2 346 098 T3

Ya que la olefina cíclica presenta más de un doble enlace C-C, en la oxidación según la etapa (b) del procedimiento según la invención se oxida preferentemente sólo uno de los dobles enlaces C-C. Según la invención, la cetona cíclica contenida en la composición (A) presenta al menos dos dobles enlaces C-C.

5 En este caso, según la invención, la oxidación según la etapa (a) se lleva a cabo de modo que en la reacción se produzca el menor remezclado posible, en especial de modo que no se produzca el mismo.

Tras la oxidación según la etapa (a), según la invención se hace reaccionar de modo subsiguiente al menos el doble enlace C-C remanente de la cetona cíclica contenida en la composición (A) o en la composición (B) tras la etapa (b) en la etapa (c).

Según la invención, la composición (B) obtenida en la etapa (b) se hidrogena según la etapa (c).

15 En el hidrogenado según la etapa (c) se hidrogena la cetona cíclica contenida en la composición (B). En este caso se obtiene una composición (C) que contiene una cetona cíclica, no presentando ya esta cetona cíclica preferentemente ningún enlace C-C.

En este caso, la composición (C) contiene la cetona cíclica habitualmente en una cantidad de más de un 80% en peso, preferentemente un 85 a un 99,9% en peso, en especial un 88 a un 99,9%, de modo especialmente preferente un 90 a un 99,6% en peso, de modo más preferente un 92 a un 99,0% en peso. Además de la cetona cíclica, la composición (C) contiene habitualmente otros compuestos, en especial compuestos orgánicos, preferentemente aquellos con grupos oxigenados, a modo de ejemplo alcoholes, aldehídos o epóxidos. En este caso, los compuestos orgánicos pueden presentar en especial el mismo número de átomos de carbono que la cetona cíclica contenida en la composición (C).

25 Los componentes secundarios están contenidos en la composición (C) en especial en menos de un 20% en peso, en especial en menos de un 15% en peso, de modo especialmente preferente en menos de un 12% en peso. A modo de ejemplo, los componentes secundarios están contenidos en una cantidad de un 0,001 a un 10% en peso, en especial de un 0,1 a un 9% en peso, preferentemente de un 0,5 a un 5% en peso, de modo especialmente preferente de un 1 a un 4% en peso.

30 Según la presente invención, la composición (B) se puede emplear directamente en la etapa (c). No obstante, en el ámbito de la presente invención es posible tratar en primer lugar, y emplear después en la etapa (c) la composición (B).

35 Para el hidrogenado según la etapa (c) se pueden emplear todos los catalizadores apropiados. En especial son empleables al menos un catalizador homogéneo o al menos un catalizador heterogéneo, o tanto al menos un catalizador homogéneo y al menos un catalizador heterogéneo.

40 Los catalizadores empleables contienen preferentemente al menos un metal del grupo secundario 7, 8, 9, 10 u 11 del sistema periódico de los elementos. De modo más preferente, los catalizadores empleables según la invención contienen al menos un elemento seleccionado a partir del grupo constituido por Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu y Au. De modo especialmente preferente, los catalizadores empleables según la invención contienen al menos un elemento seleccionado a partir del grupo constituido por Fe, Ni, Pd, Pt y Cu. De modo especialmente preferente, los catalizadores empleables según la invención contienen Pd, Pt, Ru o Ni.

45 A modo de ejemplo son apropiados catalizadores homogéneos que contienen al menos un elemento del grupo secundario 8, 9 o 10. Además son preferentes catalizadores homogéneos que contienen Ru, Rh, Ir y/o Ni. En este caso se deben citar, a modo de ejemplo,  $\text{RhCl}(\text{TTP})_3$  o  $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ . Son especialmente preferentes aquellos catalizadores homogéneos que contienen Ru. A modo de ejemplo se emplean catalizadores homogéneos, como se describen en la US 5,180,870, US 5,321,176, US 5,177,278, US 3,804,914, US 5,210,349 US 5,128,296, US B 316,917 y en D.R. Fahey en J. Org. Chem. 38 (1973), páginas 80-87. Tales catalizadores son, por ejemplo,  $(\text{TTP})_2(\text{CO})_3\text{Ru}$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ ,  $(\text{TTP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{TTP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$ ,  $(\text{TTP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$ ,  $(\text{TTP})_2(\text{CO})_2\text{RuClH}$  o  $(\text{TTP})_3(\text{CO})\text{RuCl}_2$ .

55 En especial es apropiado al menos un catalizador heterogéneo, pudiéndose emplear al menos uno de los metales citados anteriormente como tal, como catalizador de Raney y/o aplicado sobre un soporte habitual. Materiales soporte preferentes son, por ejemplo, carbón activo u óxidos, como por ejemplo óxidos de aluminio, óxidos de silicio, óxidos de titanio u óxidos de circonio. Del mismo modo, entre otros se deben citar bentonitas como materiales soporte. Si se emplean dos o más metales, éstos se pueden presentar por separado o como aleación. En este caso es posible emplear al menos un metal como tal, y al menos otro metal como catalizador de Raney, o al menos un metal como tal y al menos otro metal aplicado sobre al menos un soporte, o al menos un metal como catalizador de Raney y al menos otro metal aplicado sobre al menos un soporte, o al menos un metal como tal, y al menos otro metal como catalizador de Raney, y al menos otro metal, aplicado sobre al menos un soporte.

65 Los catalizadores empleados pueden ser, a modo de ejemplo, también los denominados catalizadores de precipitación. Tales catalizadores se pueden obtener precipitándose sus componentes con actividad catalítica a partir de sus disoluciones salinas, en especial a partir de las disoluciones de sus nitratos y/o acetatos, a modo de ejemplo mediante adición de disoluciones de hidróxido metálico alcalino y/o alcalinotérreo, y/o disoluciones de carbonato, a modo de ejemplo hidróxidos poco solubles, hidratos de óxido, sales básicas o carbonatos, secándose los precipitados obtenidos

## ES 2 346 098 T3

a continuación, y transformándose éstos entonces, mediante calcinado en general a 300 hasta 700°C, en especial 400 a 600°C, en los correspondientes óxidos, óxidos mixtos y/o óxidos de valencia mixta, reduciéndose los gases contenidos mediante un tratamiento con hidrógeno o con gases que contienen hidrógeno en el intervalo generalmente de 50 a 700°C, en especial 100 a 400°C, para dar los respectivos metales y/u compuestos oxídicos de bajo grado de oxidación, y transformándose los mismos en la verdadera forma con actividad catalítica. En este caso, por regla general se reduce hasta que ya no se forma agua. En la obtención de catalizadores de precipitación que contienen un material soporte, la precipitación de los componentes con actividad catalítica se puede efectuar en presencia del material soporte en cuestión. Los componentes con actividad catalítica se pueden precipitar ventajosamente junto con el material soporte a partir de las respectivas disoluciones salinas.

Preferentemente se emplean catalizadores de hidrogenado, que contienen metales o compuestos metálicos que catalizan el hidrogenado precipitados sobre un material soporte.

Además de los catalizadores de precipitado citados anteriormente, que contienen adicionalmente un material soporte, aparte de los componentes con actividad catalítica, para el procedimiento según la invención son apropiados en general aquellos materiales soporte en los que el componente de acción catalítica-hidrogenante se ha aplicado sobre un material soporte, a modo de ejemplo mediante impregnado.

El tipo de aplicación de metal con actividad catalítica sobre el soporte no es crítico generalmente, y se puede realizar de diferentes maneras. Los metales con actividad catalítica se pueden aplicar sobre estos materiales soporte, a modo de ejemplo, mediante impregnado con disoluciones o suspensiones de sales u óxidos de los respectivos elementos, secado, y subsiguiente reducción de los compuestos metálicos para dar los respectivos metales o compuestos de bajo grado de oxidación por medio de un agente reductor, preferentemente con hidrógeno o hidruros complejos. Otra posibilidad de aplicación de metales con actividad catalítica sobre estos soportes consiste en impregnar los soportes con disoluciones de sales fáciles de descomponer por vía térmica, a modo de ejemplo con nitratos, o compuestos complejos fáciles de descomponer por vía térmica, a modo de ejemplo complejos de carbonilo o hidruro de metales con actividad catalítica, y calentar el soporte impregnado de este modo a temperaturas en el intervalo de 300 a 600°C para la descomposición térmica de compuestos metálicos adsorbidos. Esta descomposición térmica se efectúa preferentemente bajo una atmósfera de gas de protección. Gases de protección apropiados son, a modo de ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono, hidrógeno o los gases nobles. Además, los metales con actividad catalítica se pueden precipitar sobre el soporte catalizador mediante evaporación o mediante proyección a la llama. El contenido de estos catalizadores soporte en los metales con actividad catalítica no es crítico en principio para la consecución del procedimiento según la invención. En general, contenidos más elevados en metales con actividad catalítica de estos catalizadores soporte conducen a rendimientos espacio-tiempo que contenidos más reducidos. En general se emplean catalizadores soporte cuyo contenido en metales con actividad catalítica se sitúa en el intervalo de un 0,1 a un 90% en peso, preferentemente en el intervalo de un 0,5 a un 40% en peso, referido al peso total de catalizador. Ya que estos datos de contenido se refieren al catalizador total, incluido material soporte, pero los diferentes materiales soporte tienen pesos específicos y superficies específicas muy diferentes, también es concebible que estos datos se puedan no alcanzar o sobrepasar sin que esto ejerza una influencia desfavorable sobre el resultado del procedimiento según la invención. Naturalmente, también varios de los metales con actividad catalítica pueden estar aplicados sobre el respectivo material soporte. Además, los metales con actividad catalítica se pueden aplicar sobre el soporte, a modo de ejemplo, conforme al procedimiento de la DE-OS 25 19 817, la EP 1 477 219 A1 o la EP 0 285 420 A1. En los catalizadores según los documentos citados anteriormente, los metales con actividad catalítica se presentan como aleaciones, que se generan mediante tratamiento térmico y/o reducción, por ejemplo mediante impregnado del material soporte con una sal o complejo de metales citados anteriormente.

Tanto el activado de los catalizadores de precipitación, como también de los catalizadores soporte, se puede efectuar *in situ* al comienzo de la reacción mediante el hidrógeno presente. Preferentemente, estos catalizadores se activan por separado antes de su empleo.

Como materiales soporte, en general se pueden emplear los óxidos de aluminio y titanio, dióxido de circonio, dióxido de silicio, óxidos de aluminio, como por ejemplo montmorillonitas, silicatos, como por ejemplo silicatos de magnesio o aluminio, zeolitas, como por ejemplo de los tipos estructurales ZSM-5 o ZSM-10, o carbón activo. Materiales soporte preferentes son óxidos de aluminio, dióxidos de titanio, dióxido de silicio, dióxido de circonio y carbón activo. Naturalmente, también mezclas de diversos materiales soporte pueden servir como soporte para catalizadores empleables en el procedimiento según la invención.

Según la invención, catalizadores muy especialmente preferente son aquellos que contienen Ni, Pt y/o Pd y están aplicados sobre un soporte. Soportes muy preferentes son o contienen carbón activo, óxido de aluminio, dióxido de titanio y/o dióxido de silicio.

El catalizador heterogéneo, al menos uno, se puede emplear, a modo de ejemplo, como catalizador en suspensión y/o como catalizador de lecho fijo.

A modo de ejemplo, si en el ámbito del procedimiento según la invención se lleva a cabo el hidrogenado según la etapa (c) con al menos un catalizador en suspensión, preferentemente se hidrogena en al menos un reactor de agitación o en al menos una columna de burbujas, o en al menos una columna de burbujas empaquetada, o en una combinación de dos o más reactores iguales o diferentes.

## ES 2 346 098 T3

En el presente caso, el concepto “reactores diferentes” designa tanto diferentes tipos de reactor, como también reactores del mismo tipo, que se diferencian, a modo de ejemplo, en su geometría, como por ejemplo su volumen y/o su sección transversal y/o en las condiciones de hidrogenado en los reactores.

5 A modo de ejemplo, si en el ámbito del procedimiento según la invención se lleva a cabo el hidrogenado según etapa (c) con al menos un catalizador de disposición fija, preferentemente se emplea al menos un reactor tubular, como por ejemplo al menos un reactor de pozo y/o al menos un reactor de haz de tubos, pudiéndose accionar un reactor aislado en régimen de inundación o lluvia fina. En el caso de empleo de dos o más reactores se puede accionar al menos uno en régimen de inundación, y al menos uno en régimen de lluvia fina.

10 Si se emplea como catalizador en el hidrogenado, a modo de ejemplo, un catalizador heterogéneo como catalizador en suspensión, éste se separa preferentemente mediante al menos un paso de filtración en el ámbito de la presente invención. El catalizador separado de tal manera se puede devolver al hidrogenado, o alimentar al menos a cualquier otro procedimiento. Del mismo modo es posible elaborar el catalizador para recuperar, a modo de ejemplo, el metal contenido en el catalizador.

15 Si se emplea como catalizador en el hidrogenado según la etapa (c), a modo de ejemplo, un catalizador homogéneo, éste se separa preferentemente mediante al menos un paso de destilación en el ámbito de la presente invención. En el ámbito de esta destilación se pueden emplear una o dos, o más columnas de destilación. El catalizador separado de tal manera se puede devolver al hidrogenado, o alimentar al menos a cualquier otro procedimiento. Del mismo modo es posible elaborar el catalizador para recuperar, a modo de ejemplo, el metal contenido en el catalizador.

20 Antes del empleo en cualquier procedimiento, como por ejemplo antes de la recirculación en el procedimiento según la invención, se puede regenerar tanto catalizador homogéneo, al menos uno, como también el catalizador heterogéneo, al menos uno, si esto fuera necesario, mediante al menos un procedimiento apropiado.

25 En el reactor empleado según la invención, el calor se puede descargar internamente, a modo de ejemplo a través de serpentines y/o externamente, a modo de ejemplo, a través de al menos un cambiador de calor. A modo de ejemplo, si se emplea preferentemente al menos un reactor tubular para el hidrogenado, la reacción se lleva a cabo preferentemente a través de circulación externa, en la que está integrada la descarga de calor.

30 Si el hidrogenado se lleva a cabo continuamente según una forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención, de modo subsiguiente se emplean preferentemente al menos dos reactores, de modo más preferente al menos dos reactores tubulares, de modo más preferente al menos dos reactores tubulares acoplados en serie, y en especial, de modo preferente, exactamente dos reactores tubulares acoplados en serie. Las condiciones de hidrogenado en los reactores empleados pueden ser respectivamente iguales o diferentes, y se sitúan en los intervalos descritos anteriormente en cada caso.

35 Si el hidrogenado según la etapa (c) se lleva a cabo en al menos un catalizador suspendido, el tiempo de residencia se sitúa en general en el intervalo de 0,05 a 50 h, a modo de ejemplo en el intervalo de 0,5 a 50 h, preferentemente en el intervalo de 1 a 30 h, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 1,5 a 25 h, de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 1,5 a 10 h. En este caso carece de importancia si se emplea un reactor principal y un reactor subsiguiente, o adicionalmente otros reactores según la invención. Para todas estas formas de ejecución, el tiempo de residencia total se sitúa en los intervalos indicados anteriormente.

40 Si en el ámbito del procedimiento según la invención se lleva a cabo el hidrogenado en régimen continuo en al menos un catalizador de disposición fija, la carga de catalizador (kg de alimentación/litros de catalizador x h) se sitúa generalmente en el intervalo de 0,03 a 20, preferentemente en el intervalo de 0,05 a 5, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 0,1 a 2. En este caso carece de importancia si se emplea un reactor principal y un reactor subsiguiente, o adicionalmente otros reactores según la invención. Para todas estas formas de ejecución, la carga total se sitúa en los intervalos indicados anteriormente.

45 La temperatura de hidrogenado en el reactor principal se sitúa generalmente en el intervalo de 0 a 350°C, preferentemente en el intervalo de 20 a 300°C, de modo más preferente en el intervalo de 50 a 250°C, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 80 a 220°C.

50 En el hidrogenado según la invención, la presión de hidrógeno en el reactor principal se sitúa generalmente en el intervalo de 1 a 325 bar, preferentemente en el intervalo de 5 a 300 bar, de modo más preferente en el intervalo de 10 a 250 bar, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 15 a 150 bar.

55 En el ámbito del hidrogenado según la invención conforme a la etapa (c) se puede emplear al menos un disolvente o diluyente apropiado. Como tales se deben citar en principio todos los disolventes y diluyentes que no se hidrogenan o transforman de otro modo bajo las condiciones de hidrogenado, por ejemplo alcoholes, éteres, hidrocarburos, agua, compuestos aromáticos o cetonas, en especial tolueno o ciclododecano.

60 Conforme a una forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención, el hidrogenado según la etapa (c) se lleva a cabo sin adición de un disolvente o diluyente.

## ES 2 346 098 T3

Según la invención, la composición (C) se pueden emplear directamente en la etapa (d). No obstante, también es posible someter la composición (C) a un tratamiento intermedio antes de la etapa (d).

5 El procedimiento según la invención comprende además la etapa (d) con las etapas (di) y (dii). Según la etapa (di), la composición (C) se trata térmicamente con un ácido o con un catalizador que contiene al menos un metal de transición. Según la etapa (dii), la composición (C) tratada de tal manera se purifica de modo subsiguiente mediante destilación, extracción y/o cristalización. En este caso, destilación, extracción y/o cristalización se pueden llevar a cabo según todos los procedimientos habituales conocidos por el especialista.

10 Disolventes apropiados para la cristalización según la etapa (dii) son, a modo de ejemplo, alcoholes, éteres, hidrocarburos, hidrocarburos aromáticos, cetonas, preferentemente tolueno, xileno, metanol, etanol, propanol, butanol, acetona, dietilcetona o metil-terc-butiléter. Según la invención es igualmente posible no emplear disolvente, sino llevar a cabo una cristalización en fusión.

15 La purificación por destilación se puede efectuar en una o varias columnas. En este caso se trabaja preferentemente a presiones entre 1 y 2000 mbar. Especialmente en el caso de cetonas cíclicas con más de 8 átomos de carbono son preferentes presiones entre 5 y 500 mbar, son especialmente preferentes 10 a 200 mbar. Las temperaturas (temperatura de cola) se sitúan en 100 a 300°C. La temperatura en la purificación por destilación se sitúa preferentemente en 130 a 250°C, de modo especialmente preferente en 150 a 220°C.

20 Según una forma preferente de ejecución de la invención, la purificación por destilación se lleva a cabo a una presión de 1 a 2000 mbar, preferentemente 5 a 500 mbar, de modo especialmente preferente 10 a 200 mbar, y a una temperatura de cola de 100 a 300°C, preferentemente 130 a 250°C, de modo especialmente preferente 150 a 220°C.

25 En tanto en la purificación por destilación se emplee una columna, el producto de valor se obtiene preferentemente a través de una extracción lateral. En este caso, según la invención es posible obtener el producto deseado en forma líquida o gaseosa. A través de la cola se separan preferentemente productos de punto de ebullición elevado, a través de la cabeza preferentemente productos de bajo punto de ebullición. Si se emplean dos columnas, el producto de valor pasa a través de la cola a la segunda columna, preferentemente junto con productos de punto de ebullición elevado, desde la que se pueden obtener entonces a través de la cabeza, o a su vez como extracción lateral. Según la invención, también se pueden emplear columnas de pared separadora.

30 En este caso, según la invención también es posible efectuar tratamientos subsiguientes entre los pasos aislados del procedimiento. Según la invención es posible en especial separar el ácido o el catalizador, que contiene al menos un metal de transición, tras la etapa (di).

35 Antes de la destilación, extracción, o bien cristalización según la etapa (dii), puede ser ventajoso eliminar de la composición (C) tratada el ácido o el catalizador, que contiene al menos un metal de transición, en especial si el catalizador se presenta disuelto de forma homogénea. Esto puede suceder en el caso de ácidos o catalizadores heterogéneos, a modo de ejemplo mediante filtración, en el caso de ácidos o catalizadores homogéneos se ofrecen, a modo de ejemplo, extracción, a modo de ejemplo con agua, o una destilación, separándose el ácido, según punto de ebullición, a través de la cabeza o a través de la cola, y separándose el catalizador preferentemente a través de la cola.

40 Ventajosamente, el ácido o el catalizador se puede emplear de nuevo en la etapa (di) tras la separación. Según la invención, también es posible someter el ácido o el catalizador a un tratamiento intermedio tras la separación, a modo de ejemplo una purificación, antes de emplearse de nuevo en la etapa (di).

45 Por lo tanto, según otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, para la obtención de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, efectuándose entre los pasos (di) y (dii) una separación de ácido o de catalizador, que contiene al menos un metal de transición.

50 Por lo tanto, según una forma de ejecución preferente, la presente invención se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, separándose el ácido tras la etapa (di), y empleándose de nuevo en la etapa (di) a continuación.

55 El tratamiento con ácido o con un catalizador, que contiene al menos un metal de transición, se efectúa preferentemente a temperaturas de 30 a 350°C, a modo de ejemplo 60 a 350°C, en especial de 100 a 270°C, de modo especialmente preferente de 130 a 260°C.

60 Por lo tanto, según otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, para la obtención de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, llevándose a cabo el tratamiento según el paso (di) a una temperatura de 60 a 350°C.

65 Sorprendentemente se descubrió que en el tratamiento de composiciones que contienen al menos una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono con ácidos o con un catalizador, que contiene al menos un metal de transición, con una purificación adicional subsiguiente, a modo de ejemplo mediante destilación, extracción y/o mediante cristalización, se pueden obtener cetonas cíclicas en rendimientos elevados, en purezas de más de un 99,5%. En este caso, la cetona cíclica en sí misma no es atacada, o es atacada de manera apenas insignificante. Según la invención, en el caso de los compuestos separados se trata especialmente de alcoholes, aldehídos y epóxidos.

## ES 2 346 098 T3

Referido a la cetona cíclica contenida en la composición, según la invención se pierde menos de un 10% de cetona, preferentemente menos de un 5%, en especial menos de un 3%.

En este caso, el tratamiento según la etapa (di) se puede efectuar tanto en la fase gaseosa, como también en la fase líquida. En este caso, la presión es ajustable en amplios intervalos. A modo de ejemplo, se puede situar entre 0,001 y 300 bar, preferentemente entre 0,01 y 200 bar, de modo especialmente preferente entre 0,1 y 100 bar. Según la invención es preferente una presión a la que se pueden eliminar del sistema por destilación productos de bajo punto de ebullición, que se producen en caso dado, es decir, a una presión de 0,25 a 70 bar, preferentemente 0,35 a 50 bar, de modo especialmente preferente 0,5 a 30 bar.

El tratamiento según la etapa (di) se puede llevar a cabo de manera discontinua o continua, siendo preferente un tratamiento continuo. Los tiempos de residencia se sitúan en este caso, a modo de ejemplo, entre 0,1 y 50 horas, preferentemente entre 0,2 y 24 horas, a modo de ejemplo entre 0,5 y 15 horas, en especial entre 1 hora y 19 horas, de modo especialmente preferente entre 1,5 y 10 horas.

Por lo tanto, según otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, para la obtención de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, llevándose a cabo el tratamiento según el paso (di) durante un tiempo de 0,1 a 50 horas.

Los ácidos empleados según la invención son ácidos de Brönstedt o de Lewis, pudiéndose emplear también mezclas de dos o más ácidos. Los ácidos empleados pueden estar disueltos de manera homogénea o ser heterogéneos. Según la invención, ácidos heterogéneos pueden estar suspendidos o presentar disposición fija.

Por lo tanto, según otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, presentándose el ácido en forma homogénea o heterogénea.

Los ácidos solubles de manera homogénea empleados según la invención son, a modo de ejemplo, ácidos minerales o ácidos orgánicos. Son ejemplos ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido perclórico, heteropoliácidos, como se describen, a modo de ejemplo, en la EP 0 158 229 B1, ácidos carboxílicos con 1 a 30 átomos de carbono, como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico o similares.

Ácidos homogéneos preferentes son ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos y heteropoliácidos, como por ejemplo ácido wolframatofosfórico. Son especialmente preferentes ácido fosfórico y ácido wolframatofosfórico.

El contenido en ácido soluble de manera homogénea se sitúa generalmente entre un 0,01 y un 10% en peso, referido a la cetona cíclica. Preferentemente se emplea un ácido disuelto de manera homogénea en una cantidad de un 0,05 a un 5% en peso, de modo especialmente preferente un 0,1 a un 1% en peso.

Según una forma preferente de ejecución de la presente invención se emplea un ácido soluble de manera homogénea en una cantidad de un 0,1 a un 1% en peso.

Preferentemente, el ácido se devuelve al menos en parte a la etapa de tratamiento tras separación por destilación de la cetona cíclica.

Ácidos heterogéneos apropiados según la invención son, a modo de ejemplo, productos sólidos de óxidos metálicos, que se han tratado según la invención, a modo de ejemplo con ácidos minerales, como ácido fosfórico o ácido sulfúrico, para el aumento de su fortaleza como ácido. Preferentemente se emplean óxidos u óxidos mixtos de B, Al, Si, Sn, Ti, Cr, Zr, Fe y Zn, que pueden contener aún otros componentes. A modo de ejemplo son apropiados óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de silicio y combinaciones de los mismos, como aluminosilicatos, como por ejemplo zeolitas. A modo de ejemplo son empleables silicatos estratificados u óxidos de aluminio naturales. Del mismo modo son empleables ácidos heterogéneos de base orgánica, como por ejemplo cambiadores de iones ácidos.

Si el procedimiento según la invención se lleva a cabo discontinuamente con ácidos heterogéneos, por regla general se emplea un 0,1 a un 50% en peso de ácido, referido a la cetona cíclica. Preferentemente se emplea un ácido heterogéneo en una cantidad de un 0,5 a un 20% en peso, de modo especialmente preferente de un 1 a un 10% en peso.

Si el procedimiento se lleva a cabo continuamente con un ácido heterogéneo, preferentemente se ajusta una carga de catalizador, es decir, la carga de ácido heterogéneo, de 0,01 a 10 kg de cetona cíclica/litro de catalizador x h. En especial se ajusta una carga de catalizador de 0,05 a 2 kg de cetona cíclica/litro de catalizador x h, de modo especialmente preferente 0,1 a 1 kg de cetona cíclica/litro de catalizador x h.

Por lo tanto, según una forma de ejecución preferente, la presente invención se refiere a un procedimiento, como se describe anteriormente, empleándose un ácido heterogéneo con una carga de catalizador de 0,01 a 10 kg de cetona cíclica/litro de catalizador x h.

## ES 2 346 098 T3

Los catalizadores empleados según la invención contienen al menos un metal de transición, pudiéndose emplear también catalizadores que contienen dos o más metales de transición, o mezclas de dos o más catalizadores que contienen al menos un metal de transición. Los catalizadores empleados pueden estar disueltos de manera homogénea, o ser heterogéneos. Según la invención, catalizadores heterogéneos pueden estar suspendidos o presentar disposición fija.

Por lo tanto, según otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, presentándose el catalizador, que contiene al menos un metal de transición, en forma homogénea o heterogénea.

En el ámbito de la presente invención se pueden emplear todos los catalizadores habituales como catalizador que contiene al menos un metal de transición. En este caso, como metal de transición entran en consideración en principio todos los metales de transición conocidos por el especialista.

Los catalizadores empleados según la invención, solubles de manera homogénea, se describen, a modo de ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo IV/1c, páginas 45 a 67, editorial Thieme Stuttgart, 1980.

Catalizadores homogéneos preferentes contienen Ru, Rh y/o Pd como metal de transición. Es especialmente preferente Ru.

El contenido en catalizador soluble de manera homogénea se sitúa generalmente entre un 0,001 y un 1% en peso, referido a la cetona cíclica. Preferentemente se emplea un catalizador soluble de manera homogénea en una cantidad de un 0,005 a un 0,5% en peso, de modo especialmente preferente un 0,01 a un 0,1% en peso.

Según una forma preferente de ejecución de la presente invención se emplea un catalizador soluble de manera homogénea en una cantidad de un 0,01 a un 0,1% en peso.

Preferentemente, el catalizador se devuelve al menos en parte a la etapa de tratamiento (di) tras separación por destilación de la cetona cíclica.

Catalizadores heterogéneos apropiados según la invención se describen, a modo de ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo IV/1c, páginas 16 a 26, editorial Thieme Stuttgart, 1980. Estos contienen al menos un metal de transición. Metales de transición preferentes son Ni, Cu, Pd, Ru, Ir, Pt, Co y/o Rh. Son especialmente preferentes Pd, Ru, Pt, son muy especialmente preferentes Ru y Pd.

Los catalizadores heterogéneos se pueden emplear en forma suspendida, o preferentemente con disposición fija. Los catalizadores que contienen al menos un metal de transición pueden contener el metal de transición como elemento, o en forma de un compuesto químico, a modo de ejemplo como óxido. Mezclas de diversos metales de transición pueden contener los elementos o sus compuestos como mezclas o como aleaciones. En este caso, también se pueden emplear elementos que no contienen metal de transición o sus compuestos como componente catalizador, a modo de ejemplo en los denominados catalizadores de Raney, empleándose, a modo de ejemplo, Al u óxido de aluminio, preferentemente junto con Ni, Cu o Ru.

Según la invención son apropiados, a modo de ejemplo, también Ru sobre óxido de aluminio, silicio, titanio, circonio, bario, calcio, Ru sobre carbón activo, Pd sobre óxido de aluminio, silicio, titanio, circonio, bario, calcio, Pd sobre carbón activo, Pt sobre óxido de aluminio, silicio, titanio, circonio, bario, calcio, o Pt sobre carbón activo. Como materiales soporte se pueden emplear también mezclas o compuestos de diferentes materiales, a modo de ejemplo óxidos de aluminio o zeolitas.

Según la invención es apropiado, a modo de ejemplo, también el catalizador empleado en el hidrogenado.

Los catalizadores que contienen al menos un metal de transición pueden estar aplicados también sobre un soporte según la invención. Estos soportes son, a modo de ejemplo, productos sólidos de óxidos metálicos, básicos, neutros o ácidos, que se pueden haber tratado según la invención, a modo de ejemplo con ácidos minerales, como ácido fosfórico o ácido sulfúrico, para el aumento del carácter ácido. Preferentemente se emplean óxidos u óxidos mixtos de B, Al, Si, Sn, Ti, Cr, Zr, Fe y Zn, que pueden contener aún otros componentes. A modo de ejemplo son apropiados óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de silicio, y combinaciones de los mismos, como alumosilicatos, como por ejemplo zeolitas. A modo de ejemplo son empleables silicatos estratificados y óxidos de aluminio naturales.

Si el procedimiento según la invención se lleva a cabo discontinuamente con catalizadores heterogéneos, por regla general se emplea un 0,1 a un 50% en peso de catalizador, referido a la cetona cíclica. Preferentemente se emplea un catalizador heterogéneo en una cantidad de un 0,5 a un 20% en peso, de modo especialmente preferente de un 1 a un 10% en peso.

Si el procedimiento según la etapa (di) se lleva a cabo continuamente con un catalizador heterogéneo, preferentemente se ajusta una carga de catalizador, es decir, la carga de catalizador heterogéneo, de 0,01 a 10 kg de cetona cíclica/litro de catalizador x h. En especial se ajusta una carga de catalizador de 0,05 a 2 kg de cetona cíclica/litro de catalizador x h, de modo especialmente preferente 0,1 a 1 kg de cetona cíclica/litro de catalizador x h.

## ES 2 346 098 T3

Por lo tanto, según una forma de ejecución preferente, la presente invención se refiere a un procedimiento, como se describe anteriormente, empleándose según la etapa (d) un catalizador heterogéneo con una carga de catalizador de 0,01 a 10 kg de cetona cíclica/litro de catalizador x h.

5 Según la invención es posible separar el ácido o el catalizador, que contiene al menos un metal de transición, en el paso (dii). No obstante, en el ámbito de la presente invención es igualmente posible separar el ácido o el catalizador tras el paso (di) y antes del paso (dii). Procedimientos posibles para la separación son, a modo de ejemplo, destilación, extracción, precipitación o cristalización.

10 Por lo tanto, según otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, separándose al menos parcialmente el ácido o el catalizador, que contiene al menos un metal de transición, tras el paso (di) y antes del paso (dii).

15 En el ámbito de la presente invención es posible efectuar al menos un tratamiento intermedio entre las etapas (a) y (b), o entre las etapas (b) y (c), o entre las etapas (c) y (d), o entre las etapas (a) y (b) y (b) y (c) y (c) y (d). En este caso, a modo de ejemplo es posible eliminar completa o parcialmente educto o productos secundarios no transformados en el ámbito del tratamiento intermedio. En tanto a continuación de la etapa (a) se efectúe un tratamiento intermedio de la composición (A), según la invención se obtiene una composición (A'), que se emplea después en la etapa (b). Según la invención es igualmente posible efectuar a continuación de la etapa (b) un tratamiento intermedio de la composición (B), obteniéndose entonces una composición (B') según la invención, que se emplea después en la etapa (c). Según la invención es igualmente posible efectuar un tratamiento intermedio de la composición (C) a continuación de la etapa (c), obteniéndose entonces una composición (C') según la invención, que se emplea después en la etapa (d).

20 Por lo tanto, según otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento, como se describe anteriormente, para la obtención de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, eliminándose de la composición (A) educto no transformado o productos secundarios tras la etapa (a) y antes de la etapa (b), bajo obtención de una composición (A').

30 En el ámbito de la invención es igualmente posible que un tratamiento intermedio comprenda varios pasos distintos, que pueden ser iguales o diferentes.

Como posibles tratamientos intermedios subsiguientes se deben citar, a modo de ejemplo:

- 35 - calentamiento del producto de reacción;
- modificación de la presión, bajo la que se encuentra el producto de reacción. En este contexto es preferente, a modo de ejemplo, el aumento de la presión, a modo de ejemplo a través de al menos una bomba y/o al menos un compresor;
- 40 - adición con dosificación de al menos un educto. En especial se puede añadir con dosificación disolvente;
- separación de producto formado mediante al menos una medida apropiada, como por ejemplo preferentemente mediante al menos un paso de destilación;
- 45 - separación de educto no transformado mediante al menos una medida apropiada, como por ejemplo preferentemente mediante al menos un paso de destilación.

50 Mediante el procedimiento según la invención se obtiene en una pureza de > 95%, a modo de ejemplo > 98%, en especial > 99%, determinada a través de métodos de cromatografía de gases. La cetona cíclica se obtiene preferentemente en una pureza de > 99,5%, preferentemente > 99,8%, de modo especialmente preferente > 99,9%.

55 Mediante la combinación según la invención de un tratamiento con una base, en el que se atacan en especial aldehídos, y el tratamiento con un ácido o un catalizador que contiene metal de transición, en el que se atacan predominantemente epóxidos y alcoholes, se obtienen productos especialmente puros. En este caso, el procedimiento según la invención es sencillo en cuanto a instalaciones, y económico.

60 A continuación se explica más detalladamente la presente invención por medio de ejemplos.

### Ejemplos

#### Ejemplo comparativo 1

65 La oxidación de 1,5,9-ciclododecatrieno con N<sub>2</sub>O y la elaboración de la descarga de reacción se llevaron a cabo análogamente al ejemplo 7 de la WO 2005/030690.

## ES 2 346 098 T3

El destilado resultante en este caso contenía un 97% de ciclododeca-4,8-dienona y aproximadamente un 2,8% de aldehídos de cadena abierta y cíclicos (4,8,11-dodecatrional, cicloundecadiencarbaldehído). Se hidrogenaron en el intervalo de 5 horas 500 g de destilado en un autoclave de 1 litro en 50 ml de un catalizador de Pd/carbón activo al 5%, a aproximadamente 120°C y 30 bar de presión de hidrógeno. El catalizador se separó a continuación de producto de hidrogenado mediante filtración a aproximadamente 65°C. A continuación, el producto obtenido se sometió a destilación fraccionada a 10 mbar (absolutos) a través de una columna de cuerpos de relleno de 1 m, con anillos de tejido metálico de 5 m como cuerpos de relleno.

Se obtuvo un 75% de educto de destilación empleado como ciclododecanona con una pureza de un 98,8%. Como componentes secundarios estaba contenido un 0,2% de ciclododecanonas insaturadas, un 0,4% de cicloundecanocarbaldehído, un 0,2% de dodecanal, un 0,3% de dodecanol, así como trazas de otros compuestos.

### Ejemplo 2

Se oxidó 1,5,9-ciclododecatriono según el ejemplo 7 de la WO 2005/030690 con N<sub>2</sub>O, separándose en una primera columna 1,5,9-ciclododecatriono no transformado, como se describe en la misma. La descarga de cola de la primera columna tenía la siguiente composición: ciclododeca-4,8-dienona (90% en peso), dodeca-4,8,11-trienal (2,2% en peso), cicloundeca-3,7-dienocarbaldehído (0,9% en peso) y ciclododecendiona (2,1% en peso). Se disponen 550 g de esta mezcla en un matraz de agitación y se calienta a 160°C bajo gas de protección (N<sub>2</sub>). A continuación se añadieron 2,75 g de una disolución de NaOH acuosa al 25% con una jeringa. En este caso, la mezcla de reacción siguió siendo clara y homogénea. A intervalos regulares se extrajeron muestras y se analizaron con GC. Después de 35 min, la disolución contenía sólo unas 150 ppm en peso de dodeca-4,8,11-trienal y un 0,4% en peso de cicloundeca-3,7-dienocarbaldehído. Después de 95 min, la disolución contenía sólo aproximadamente < 30 ppm en peso de dodeca-4,8,11-trienal y 760 ppm en peso de cicloundeca-3,7-dienocarbaldehído.

El contenido en ciclododeca-4,8-dienona no se modificó apenas (88% en peso tras 95 min). La mezcla se liberó de componentes de punto de ebullición elevado en un evaporador de vía corta. Se obtuvieron 500 g de destilado.

### Ejemplo 3

Se oxidó 1,5,9-ciclododecatriono según el ejemplo 7 de la WO 2005/030690 con N<sub>2</sub>O, y se elaboró. Se destiló de modo que el producto de cabeza de la segunda columna de destilación tenía la siguiente composición: ciclododeca-4,8-dienona (98% en peso), dodeca-4,8,11-trienal (0,2% en peso) y cicloundeca-3,7-dienocarbaldehído (0,7% en peso).

Se dispusieron 520 g de descarga de cabeza en un matraz de agitación y se calentaron a 160°C bajo atmósfera de gas de protección (N<sub>2</sub>). A continuación se añadieron 5,0 g de una disolución de NaOH acuosa al 25% con una jeringa. La mezcla de reacción siguió siendo clara y homogénea. A intervalos regulares se extrajeron muestras y se analizaron con GC. Después de 35 min, la disolución contenía menos de 20 ppm en peso de dodeca-4,8,11-trienal, y sólo aproximadamente un 0,2% en peso de cicloundeca-3,7-dienocarbaldehído. Después de 95 min, la disolución contenía menos de 10 ppm en peso de dodeca-4,8,11-trienal y 400 ppm en peso de cicloundeca-3,7-dienocarbaldehído. Por el contrario, el contenido en ciclododeca-4,8-dienona no se modificó apenas (97% en peso).

### Ejemplo 4

Los 500 g de destilado del ejemplo 2 se hidrogenaron en un autoclave de 1 l en 50 ml de un catalizador de Pd/carbón activo al 5% a aproximadamente 120°C y 30 bar de presión de hidrógeno en el intervalo de 5 horas. A continuación, el catalizador se liberó de producto de hidrogenado mediante filtración a aproximadamente 65°C. El producto se sometió a destilación fraccionada a continuación a través de una columna de cuerpos de relleno de 1 m, con anillos de tejido metálico de 5 mm como cuerpos de relleno, a 10 mbar (absolutos).

Se obtuvo un 85% de educto de destilación empleado como ciclododecanona con una pureza de un 99,8%. Como componentes secundarios estaban contenidos aún un 0,03% de cicloundecanocarbaldehído, un 0,01% de dodecanol, así como trazas de otros compuestos.

### Ejemplo 5

Se repitieron los ejemplos 2 y 4 con la diferencia de que la descarga de hidrogenado filtrada se mezcló con 1 g de ácido fosfórico al 85%, y se calentó 0,5 h a 200°C. A continuación se destiló por vía corta para separar el producto del ácido fosfórico. El destilado de vía corta se destiló como se describe en el ejemplo 2.

Se obtuvo un 85% de educto de destilación empleado en una pureza de un 99,85%. Ya no eran identificables en el producto ciclododecanonas insaturadas, cicloundecanocarbaldehído, dodecanal y dodecanol.

## ES 2 346 098 T3

### Ejemplo 6

Los 500 g de destilado del ejemplo 2 se hidrogenaron en un autoclave de 1 l en 50 ml de un catalizador de Pd/carbón activo al 5% a aproximadamente 120°C y 30 bar de presión de hidrógeno en el intervalo de 5 horas. A continuación, el catalizador se liberó de producto de hidrogenado mediante filtración a aproximadamente 65°C. El producto se trató entonces a 200°C en presencia de 20 g de TiO<sub>2</sub> durante 1 hora, a continuación se separó por filtración el dióxido de titanio, y seguidamente el filtrado se sometió a destilación fraccionada a través de una columna de cuerpos de relleno de 1 m, con anillos de tejido metálico de 5 mm como cuerpos de relleno, a 10 mbar (absolutos).

Se obtuvo un 90% de educto de destilación empleado como ciclododecanona con una pureza de un 99,9%. En el producto ya no eran identificables ciclododecanonas insaturadas, cicloundecancarbaldehído, dodecanal y dodecanol.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la obtención de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de carbono, que comprende al menos las etapas:
- 10 (a) oxidación de una composición (I), que contiene al menos un alqueno cíclico con 7 a 16 átomos de carbono con al menos dos dobles enlaces C-C, por medio de monóxido de dinitrógeno, bajo obtención de una composición (A),
  - 15 (b) tratamiento de la composición (A) con al menos una base, bajo obtención de una composición (B),
  - (c) hidrogenado de la composición (B) en presencia de al menos un catalizador, bajo obtención de una composición (C),
  - (d) purificación de la composición (C), que comprende al menos los pasos:
    - 20 (di) tratamiento térmico de la composición (C) con al menos un ácido, o al menos un catalizador, que contiene al menos un metal de transición,
    - (dii) purificación adicional mediante un procedimiento seleccionado a partir del grupo constituido por destilación, extracción y cristalización.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, comprendiendo la etapa (b) los pasos (b1) y (b2):
- (b1) tratamiento de la composición (A) con al menos una base,
  - (b2) separación de la base.
- 30 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, presentando el alqueno cíclico tres dobles enlaces C-C.
- 35 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, eliminándose educto no transformado o productos secundarios de la composición tras la etapa (a) y antes de la etapa (b), bajo obtención de una composición (A').
- 40 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, efectuándose entre los pasos (di) y (dii) una separación de ácido o de catalizador, que contiene al menos un metal de transición.
- 45 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, siendo el alqueno cíclico 1,5,9-ciclododecatrieno.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, siendo el alqueno cíclico ciclododecatrieno, que se obtuvo por medio de trimerización a partir de butadieno.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, seleccionándose la base a partir de hidróxido sódico e hidróxido potásico.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, efectuándose el tratamiento según la etapa (b) a una temperatura de 100 a 250°C, y durante un intervalo de tiempo de 1 minuto a 10 horas.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, llevándose a cabo el tratamiento según el paso (di) a una temperatura de 60 a 350°C.
- 55 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, llevándose a cabo el tratamiento según el paso (di) durante un tiempo de 0,1 a 50 horas.
- 60
- 65