REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

CARTA PATENTE N.º PI 0515517-7

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0515517-7

(22) Data do Depósito : 23/09/2005

(43) Data da Publicação do Pedido : 30/03/2006

(51) Classificação Internacional : C07C 45/28; C07C 49/395

(30) Prioridade Unionista : 23/09/2004 DE 10 2004 046 171.6

(54) Título : PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CICLOPENTANONA, E, USO DE UMA MISTURA DE HIDROCARBONETO CONTENDO CICLOPENTENO

(73) Titular : BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Companhia Alemã. Endereço: 67056 Ludwigshafen, Alemanha (DE).

(72) Inventor : JOAQUIM HENRIQUE TELES, Químico(a). Endereço: Reiherstrasse 29a, 67166 Otterstadt, Alemanha. Cidadania: Portuguesa.; BEATRICE RÖSSLER, Químico(a). Endereço: Sonnenwendstrasse 58, 67098 Bad Dürkheim, Alemanha. Cidadania: Alemã.; THOMAS GENGER. Endereço: Bürgermeister-Wingerter-Str. 23, 67245 Lambsheim, Alemanha. Cidadania: Alemã.; ANDREAS GLASS, Químico(a). Endereço: Hinterstr. 81 67245 Lambsheim, Alemanha. Cidadania: Alemã.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 23/09/2005, observadas as condições legais.

Expedida em : 2 de Dezembro de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CICLOPENTANONA, E, USO DE UMA MISTURA DE HIDROCARBONETO CONTENDO CICLOPENTENO"

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de ciclopentanona, partindo de uma mistura que contém no máximo 95 % em peso de ciclopenteno. Além do ciclopenteno, a mistura pode conter outros solventes e é dada preferência a outros hidrocarbonetos, por exemplo, como constituintes da mistura. De acordo com a invenção, a ciclopentanona é obtida por reação com N_2O, usando-se N_2O puro ou uma mistura gasosa que compreende N_2O em forma líquida ou supercrítica. A presente invenção também se refere ao uso de misturas específicas obtidas em escala industrial e que compreende ciclopenteno, por exemplo, de preferência misturas de hidrocarboneto, para a preparação ciclopentanona, que usa em particular uma mistura gasosa que também é obtida em escala industrial e compreende N_2O para a reação.

Correntemente, a ciclopentanona é preparada em escala industrial substancialmente exclusivamente por ciclização cataliticamente do ácido adípico a alta temperatura. Embora esta reação forneça um bom rendimento de ciclopentanona, aproximadamente 42 % do ácido adípico usados são perdidos na forma de dióxido de carbono e água. Entre outras desvantagens, esta baixa eficiência do átomo reduz a viabilidade econômica do processo. Embora também seja possível a preparação partindo do éster adípico, a eficiência do átomo neste caso é até mesmo menor.

Como uma alternativa para a escala em laboratório, a literatura oferece a oxidação do ciclopenteno com N_2O. Por exemplo, a GB 649.680 divulga a reação de alquenos, por exemplo, ciclohexeno ou ciclopenteno, com N_2O. No entanto, os exemplos deste documento não divulgam explicitamente a reação de composição com N_2O. Outras olefinas não substituídas que são reagidas com N_2O nos exemplo são usadas como compostos puros ou

juntamente com o solvente dimetilanilina.

A US 2.636.898, que é equivalente à GB 649.680, igualmente não divulga a reação de ciclopenteno com N_2O nos exemplos. Nestes exemplos, também, as olefinas não substituídas são reagidas com N_2O exclusivamente em forma pura sem a adição de um solvente.

Em J. Chem. Soc., p. 2999-3008 (1951), F. S. Bridson-Jones e outros descrevem a reação de olefinas com N_2O, convertendo, por exemplo o ciclohexeno a ciclohexanona. Neste caso, também, o ciclohexeno é usado como tal, sem a adição, por exemplo, de um solvente adicional. Similarmente descritos, são, por exemplo as conversões de etileno, de acenaftileno e de metilenociclobutano, que usa ciclohexano ou decalina como o solvente.

K. A. Dubkov e outros, React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 77, Nº. 1, p. 197 -205 (2002) também descrevem a reação de ciclopenteno 99 % com N_2O puro, de grau para medicina. Como em todos os outros documentos citados, não é usado solvente na reação. Similarmente, nenhum outro hidrocarboneto além do ciclopenteno está presente na reação.

Os artigos científicos mais recentes de G. L. Panov e outros, "Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide, 1. Oxidation of Cyclohexeno to Cyclohexanone", React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 76, Nº. 2 (2002), p. 401-405 e K. A. Dubkov e outros, "Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide, 2. Oxidation of Cyclopentene to Cyclopentanone", React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 77, Nº. 1, (2002) p. 197 -205 similarmente descrevem oxidações de compostos olefínicos com monóxido de dinitrogênio. Um artigo científico "Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide to Carbonyl Compounds" por E. V. Starokon e outros, em *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 268-274 também inclui um estudo de mecânica da oxidação de alquenos com monóxido de dinitrogênio na fase líquida.

A síntese de compostos de carbonila partindo de alquenos com

monóxido de dinitrogênio também é descrita em vários pedidos de patente internacionais. Por exemplo, a WO 03/078370 divulga um processo para a preparação de compostos de carbonila partindo de alquenos alifáticos com monóxido de dinitrogênio. A reação é realizada a temperaturas na faixa de desde 20 até 350 °C e pressões de desde 0,01 até 100 atm. A WO 03/078374 divulga um processo correspondente para a preparação da ciclohexanona. De acordo com WO 03/078372, são preparadas cetonas cíclicas que têm de 4 a 5 átomos de carbono. De acordo com WO 03/078375, são preparadas cetonas cíclicas sob estas condições de processo partindo de alquenos cíclicos que têm de 7 a 20 átomos de carbono. A WO 03/078371 divulga um processo para a preparação de cetonas substituídas. A WO 04/ 000777 divulga um processo para a reação de di- e polialquenos com o monóxido de dinitrogênio para fornecer os compostos de carbonila correspondentes. Não há menção nestes documentos sobre a purificação do monóxido de dinitrogênio.

O uso de reagentes puros como descrito nos estudos científicos citados acima, pode ser de grande valor para a elucidação de mecanismos da reação, porém na prática está associado com algumas desvantagens. Por exemplo, o ciclopenteno pode apenas ser obtido na alta pureza descrita acima com complexidade técnica muito alta. Em processos industriais em que o ciclopenteno é obtido nas quantidades necessárias par escala industrial, ele está presente em misturas com outros hidrocarbonetos, por exemplo o ciclopentano. Como um resultados dos pontos de ebulição similares, a separação, por exemplo por processos de destilação, está associada a consideráveis custos e inconveniência.

É um objetivo da presente invenção fornecer um processo que permita o uso como um reagente na preparação de ciclopentanona de ciclopenteno que está presente em uma mistura que tem no máximo 95 % em peso de ciclopenteno, como obtido, por exemplo em processos em escala industrial.

Verificou-se que este objetivo é atingido por um processo para a preparação de ciclopentanona, que compreende pelo menos as etapas (i) a (iii) a seguir:

(i) fornecer uma mistura G(i) que compreende ciclopenteno;

(ii) fornece N_2O líquido ou supercrítico ou uma mistura gasosa líquida ou supercrítica G(ii) que compreende pelo menos 20 % em volume de N_2O, baseado no volume total da mistura G(ii);

(iii) o contato da mistura G(i) com o N_2O líquido ou supercrítico ou com a mistura G(ii) líquida ou supercrítica para obter uma mistura G(iii) que compreende a ciclopentanona,

em que a mistura G(i) contém pelo menos 25 % em peso e no máximo 95 % em peso de ciclopenteno, baseado no peso total da mistura G(i).

É dada preferência ao uso de NO_2 líquido ou de uma mistura G(ii) liquefeita.

A DE 103 19 489.4 divulga um processo para a preparação de ciclopentanona, que usa o monóxido de dinitrogênio como um agente oxidante. No entanto, não menção ali do uso de monóxido de dinitrogênio líquido ou supercrítico.

Em princípio, a mistura G(i), além do ciclopenteno, pode conter qualquer outro composto. Os compostos adequados também incluem aqueles que podem similarmente reagir com N_2O no contato de (iii). É dada preferência neste contexto àqueles compostos que podem em princípio reagir com o N_2O porém são inertes em relação ao N_2O sob as condições da reação selecionadas em (iii). O termo "inerte" como usado no contexto da presente invenção refere-se a compostos que reagem ou não com N_2O sob as condições da reação selecionadas em (iii) ou reagem até uma extensão limitada comparada à reação de ciclopenteno com N_2O que no máximo 15 % em peso, de preferência no máximo 10 % em peso e mais preferivelmente no máximo 5

% em peso, de seu produto da reação com N_2O está presente na mistura que resulta de (iii), baseado em cada caso no peso total da mistura que resulta de (iii).

A presente invenção portanto também se refere a um processo, em que, como descrito acima, a mistura G(i), além do ciclopenteno, compreende pelo menos um composto que seja inerte em relação a N_2O durante o contato de (iii).

Os compostos inertes úteis no contexto da presente invenção são alcanos, por exemplo ciclopentano, hexano, octano, decano, dodecano ou benzeno ou alquilbenzenos, por exemplo tolueno, xilenos, etilbenzeno ou éteres, por exemplo metil tert-butil éter, tetrahidrofurano, dietil éter ou ésteres, por exemplo acetato de metila, acetato de etila, benzoato de metila ou nitrilas, por exemplo acetonitrila, benzonitrila ou álcoois, por exemplo butanol, 2-etilhexanol, etanol ou fenóis, por exemplo fenol, cresóis ou aminas, por exemplo anilina, trietilamina, N,N-dietilanilina ou misturas de dois ou mais dos compostos mencionados ou dois ou mais compostos das classes mencionadas.

É dada preferência muito especial àqueles compostos que não reagem com N_2O sob as condições da reação selecionadas em (iii).

No contexto de uma modalidade do processo de acordo com a invenção que é preferido sob este aspecto, a mistura reagente G(i) usada como uma mistura que é obtida pela dissociação e hidrogenação parcial de diciclopentadieno na presença de um solvente e ciclopenteno e o solvente é selecionado entre os compostos inertes mencionados antes. É dada preferência neste contexto ao uso de uma mistura de 2;1 de diciclopentadieno e tolueno para a hidrogenação parcial. Este processo é descrito, por exemplo, na JP 2000053597 A, que está totalmente incorporada sob esta associação por referencia no contexto do presente pedido de patente. De acordo com a JP 2000053597 A, é obtido o ciclopentadieno por termólise do diciclopentadieno

na presença de um hidrocarboneto aromático, de preferência tolueno, a conversão sendo 98 %. O gás resultante é passado para um tubo da reação de aço inoxidável que é carregado com catalisador de paládio / alumina. O gás é condensado com um resfriador na saída do tubo da reação.

Em uma outra modalidade preferida do processo de acordo com a invenção, a mistura G(i) consiste de pelo menos 99 % em peso, baseado no peso total da mistura G(i), de hidrocarbonetos. Além dos hidrocarbonetos, a mistura G(i) pode portanto também conter no máximo 1 % em peso de pelo menos um outro composto, em cujo caso, entre outros compostos, possa estar presente no máximo 1 % em peso de pelo menos um dos compostos inertes preferidos mencionados acima sem ser os hidrocarbonetos. No máximo 1 % em peso dos outros compostos também podem estar presentes com a condição de que eles não interfiram na conversão de ciclopenteno de (iii).

O termo "mistura de hidrocarbonetos" como usado no contexto da presente invenção refere-se a uma mistura de compostos, dos quais cada um é um hidrocarboneto não substituído e portanto consiste apenas de átomos de carbono e de hidrogênio. As misturas de hidrocarbonetos que são usadas no contexto da presente invenção contêm no máximo 1 % em peso, baseado no peso total da mistura G(i) de outros compostos. Maior preferência é dada à mistura que contém no máximo 0,5 % em peso, maior preferência até no máximo 0,1 % em peso, maior preferência a no máximo 0,01 % em peso e preferência muito especial a no máximo 0,001 % em peso, de outros compostos. Preferência é dada em particular a misturas G(i) que não contenham outros compostos dentro da precisão da medida dos métodos de análise em particular usados.

Em uma modalidade preferida, a mistura G(i) é líquida ou supercrítica sob as condições da reação selecionadas em (iii). Preferência é dada neste contexto, entre outras, a misturas G(i) que sejam líquidas à

temperatura ambiente e à pressão ambiente. Por exemplo, estas incluem misturas das quais cada composto presente é liquido à temperatura ambiente e à pressão ambiente. Igualmente concebíveis são misturas que são líquidas à temperatura ambiente e à pressão ambiente e contêm pelo menos um composto que é, por exemplo sólido ou gasoso à temperatura ambiente e à pressão ambiente, porém é dissolvido na mistura G(i) à temperatura ambiente e à pressão ambiente.

Em uma modalidade do processo de acordo com a invenção que é similarmente preferido, é usada uma mistura G(i) que consiste de pelo menos 99 % em peso de C_5 hidrocarbonetos e hidrocarbonetos que têm mais do que 5 átomos de carbono. Conseqüentemente, pelo menos um outro C_5 hidrocarboneto ou pelo menos um hidrocarboneto que tenha mais do que 5 átomos de carbono ou uma mistura de pelo menos um outro C_5 hidrocarboneto e pelo menos um hidrocarboneto que tenha mais do que 5 átomos de hidrocarboneto pode estar presente além do ciclopenteno em G(i).

Conseqüentemente, a presente invenção também descreve um processo como descrito acima, em que a mistura G(i) contém pelo menos 99 % em peso de C_5 hidrocarbonetos e hidrocarbonetos que tenha mais do que 5 átomos de carbono.

Os hidrocarbonetos que têm mais do que 5 átomos de carbono usados que, entre outros hidrocarbonetos, são particularmente preferidos são os hidrocarbonetos correspondentes já mencionados acima no contexto dos compostos inertes.

Com já mencionado acima, as misturas de reagentes G(i) usadas são de preferência aquelas misturas como obtidas em processos em escala industrial. No contexto da presente invenção, é dada preferência neste contexto a misturas que consistem de pelo menos 95 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 97 % em peso e particularmente preferivelmente de pelo menos 99 % em peso, de C_5, C_6 e C_7 hidrocarbonetos.

A presente invenção portanto refere-se a um processo como descrito acima, em que a mistura G(i) contém pelo menos 99 % em peso, de C_5 e C_6 ou de C_5 e C_7 ou de C_5 e C_6 e C_7 hidrocarbonetos.

No contexto da presente invenção, a mistura G(i), além do ciclopenteno, pode conter pelo menos um outro C_5 hidrocarboneto ou pelo menos um outro C_6 hidrocarboneto ou pelo menos um outro C_7 hidrocarboneto ou uma mistura de pelo menos um outro C_5 hidrocarboneto e pelo menos um outro C_6 hidrocarboneto ou uma mistura de pelo menos um outro C_5 hidrocarboneto e pelo menos um outro C_7 hidrocarboneto ou uma mistura de pelo menos um outro C_5 hidrocarboneto e pelo menos um C_6 hidrocarboneto e pelo menos um C_7 hidrocarboneto.

Em uma modalidade preferida do processo de acordo com a invenção, a mistura de reagente G(i) usada é uma mistura de hidrocarboneto que é obtida partindo um craqueador de vapor d'água ou de uma refinaria e contém ciclopenteno. Neste contexto, é dada preferência, por exemplo a faixas de C_5 provenientes de craqueadores de vapor d'água que contêm substancialmente apenas C_5 e C_6 hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos que têm mais do que 6 átomos de carbono não estão presentes nas faixas de C_5 obtidas em escala industrial que, além di ciclopenteno, compreendem, por exemplo, 2-buteno, isopentano, 1-penteno, 2-metilbuteno-1, trans-2-penteno, n-pentano, cis-2-penteno, 2-metilbueno-2, ciclopentano, 2,2-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, n-hexano e benzeno. Em geral, uma faixa de C_5 proveniente um craqueador de vapor d'água contém ciclopenteno na faixa de desde 5 até 60 % em peso e de preferência na faixa de desde 15 até 50 % em peso.

A presente invenção portanto também descreve um processo como descrito acima, em que a mistura G(i) contém pelo menos 99 % em peso de uma mistura de C_5 e C_6 hidrocarbonetos.

De acordo com a invenção, a mistura de substancialmente C_5 e

C_6 hidrocarbonetos que é de preferência obtida como uma faixa de C_5 proveniente um craqueador de vapor d'água pode ser usada como tal. É dada preferência sujeitar a mistura de substancialmente C_5 e C_6 hidrocarbonetos antes da reação de acordo com a invenção da etapa (iii) a uma purificação em que os compostos de ponto de ebulição mais baixo comparados ao ciclopenteno são de preferência de novo removidos. Enquanto podem ser usados todos os processos concebíveis neste contexto, é dada preferência a separação por destilação da mistura.

No contexto da presente invenção, é dada preferência sob esta associação à obtenção de misturas G(i) que contenham no máximo 10 % em peso de C_5 e/ou C_6 hidrocarbonetos que têm um ponto de ebulição menor do que o ciclopenteno. Devia pelo menos um C_4 hidrocarboneto em alguns casos adicionalmente estar presente na mistura G(i) para ser purificado, é dada preferência à obtenção de misturas G(i) pela destilação usada com preferência que consistem de no máximo 10 % em peso de C_4 e/ou de C_5 e/ou de C_6 hidrocarbonetos que têm um ponto de ebulição menor do que o ciclopenteno. No contexto da presente invenção, é dada preferência em particular sob esta associação à obtenção de misturas G(i) que contenham no máximo 5 % em peso, mais preferivelmente no máximo 3 % em peso e particularmente preferivelmente no máximo 2 % em peso de C_5 e/ou de C_6 hidrocarbonetos que têm um ponto de ebulição menor do que o ciclopenteno. Devia pelo menos um C_4 hidrocarboneto em alguns casos adicionalmente estar presente na mistura G(i) para ser purificado, é dada preferência à obtenção de misturas G(i) pela destilação usada com preferência que contenha no máximo 5 % em peso, mais preferivelmente no máximo 3 % em peso e particularmente preferivelmente no máximo 2 % em peso de C_4 e/ou de C_5 e/ou de C_6 hidrocarbonetos que têm um ponto de ebulição menor do que o ciclopenteno.

A presente invenção portanto também descreve um processo como descrito acima, em que a mistura G(i) consiste de pelo menos 99 % em

peso, baseado no peso total da mistura G(i) de C_5 e/ou de C_6 hidrocarbonetos e no máximo 2 % em peso baseado no peso total da mistura G(i) de hidrocarbonetos que tenham um ponto de ebulição menor do que o ciclopenteno.

Em uma modalidade do processo de acordo com a invenção que é similarmente preferido, é usada uma mistura G(i) que consiste de pelo menos 99 % em peso de C_5 e C_7 hidrocarbonetos. Conseqüentemente, pelo menos um outro C_5 hidrocarboneto ou pelo menos um outro C_7 hidrocarboneto ou uma mistura de pelo menos um outro C_5 hidrocarboneto e pelo menos um outro C_7 hidrocarboneto pode estar presente além do ciclopenteno em G(i).

Conseqüentemente, a presente invenção também descreve um processo como descrito acima, em que a mistura G(i) contém pelo menos 99 % em peso de C_5 e C_7 hidrocarbonetos.

Um exemplo de um C_7 hidrocarboneto particularmente preferido é o tolueno.

No contexto de uma modalidade do processo de acordo com a invenção que é preferido sob este aspecto, a mistura de reagente G(i) usada é uma mistura de hidrocarboneto que é obtida pela dissociação e hidrogenação parcial de diciclopentadieno na presença de tolueno como um solvente e contém ciclopenteno. E dada preferência neste contexto a hidrogenação parcialmente de uma mistura de 2:1 de diciclopentadieno e tolueno. Este processo é descrito, por exemplo na JP 2000053597 A, que está totalmente incorporada sob este aspecto por referencia no contexto do presente pedido de patente.

As misturas obtidas desta maneira geralmente contêm o ciclopenteno na faixa de desde 25 até 75 % em peso, de preferência na faixa de desde 35 até 65 % em peso e mais preferivelmente na faixa de desde 40 até 60 % em peso. Além do ciclopenteno, as misturas da reação contêm

principalmente ciclopenteno e tolueno. Em geral, a mistura que é obtida pela dissociação e hidrogenação parcial de uma mistura de diciclopentadieno e tolueno e pode ser usada como a mistura G(i) no contexto do processo de acordo com a invenção consiste de pelo menos 99 % em peso de ciclopenteno, tolueno e ciclopentano.

A mistura que é obtida nesta modalidade preferida e consiste de pelo menos 99 % em peso de ciclopenteno, tolueno e ciclopentano pode ser usada como tal.

Em uma outra modalidade preferida, a mistura obtida pela dissociação e hidrogenação parcial de uma mistura de diciclopentadieno e tolueno é sujeita antes do uso como a mistura G(i) no processo de acordo com a invenção a pelo menos uma separação por destilação em que é obtida uma mistura de baixo ponto de ebulição que contém ciclopenteno geralmente na faixa de desde 60 até 95 % em peso, de preferência na faixa de desde 70 ate 90 % em peso e mais preferivelmente na faixa de desde 75 até 85 % em peso. Esta mistura de baixo ponto de ebulição contém tolueno geralmente na região de no máximo 20 % em peso, de preferência de no máximo 10 % em peso e mais preferivelmente de no máximo 5 % em peso e ciclopentano geralmente na faixa de desde 5 até 25 % em peso, de preferência na faixa de desde 7 até 22 % em peso e mais preferivelmente na faixa de desde 10 até 20 % em peso. Esta mistura de baixo ponto de ebulição é então usada no processo de acordo com a invenção como mistura G(i).

E dada preferência adicional à mistura G(i) usada no processo de acordo com a invenção que contém ciclopenteno na faixa de desde 30 até 90 % em peso, mais preferivelmente na faixa de desde 40 até 90 % em peso, até mesmo mais preferivelmente na faixa de desde 45 até 90 % em peso e especialmente de preferência na faixa de desde 50 até 85 % em peso, baseado em cada caso no peso total da mistura G(i).

Em particular, a presente invenção portanto também se refere

ao uso de uma mistura de hidrocarboneto contendo ciclopenteno como um reagente para a preparação de ciclopentanona, em que a mistura de hidrocarboneto contendo ciclopenteno está na faixa de C_5 de um craqueador de vapor d'água da mistura obtida pela hidrogenação parcial de ciclopentadieno e que compreende ciclopenteno ou uma mistura da faixa de C_5 de um craqueador de vapor d'água e a mistura obtida pela hidrogenação parcial de ciclopentadieno e que compreende ciclopenteno.

De acordo com a invenção, uma mistura gasosa G(ii) que contém pelo menos 20 % em volume de N_2O é usada para a reação da etapa (iii) e é geralmente também possível usar N_2O puro, em cujo caso a mistura gasosa G(ii) ou o N_2O é usado em forma líquida ou supercrítica, de preferência em forma líquida. E dada preferência à seleção de pressão e de temperatura de uma maneira tal que a mistura gasosa esteja presente em forma líquida ou supercrítica, mais preferivelmente em forma líquida. Também é possível de acordo com a invenção que a mistura gasosa G(ii) ou o N_2O seja absorvido em um solvente.

O termo "mistura gasosa" como usado no contexto da presente invenção refere-se a uma mistura de dois ou mais compostos que estão no estado gasoso à pressão ambiente e à temperatura ambiente. Quando a temperatura for alterada ou a pressão for alterada, a mistura gasosa também pode estar presente em um outro estado da matéria, por exemplo líquido e é citada subseqüentemente no contexto da presente invenção como mistura gasosa.

De acordo com a invenção, esta mistura gasosa é liquefeita e então usada na forma líquida. O monóxido de dinitrogênio ou a mistura gasosa que compreende o monóxido de dinitrogênio pode ser liquefeita por todos os processos conhecidos dos peritos na técnica, em particular por seleção adequada da pressão e da temperatura.

Em uma modalidade preferida, é usada uma mistura gasosa

G(ii) que contém pelo menos 20 % em volume de N_2O e é dada preferência por sua vez a misturas G(ii) que tenham um teor de N_2O na faixa de desde 20 até 97 % em volume, mais preferivelmente na faixa de desde 40 até 94 % em volume e especialmente de preferência na faixa de desde 50 até 93 % em volume.

No contexto da presente invenção, a composição das misturas gasosas ou das misturas gasosas liquefeitas é especificada em % em volume. Os dados se referem à composição das misturas gasosas à pressão ambiente e à temperatura ambiente.

A presente invenção portanto também se refere a um processo como descrito acima, em que a mistura gasosa G(ii) contém no máximo 93 % em volume de N_2O.

Quando for usada uma mistura gasosa G(ii), esta também pode conter, além de N_2O, pelo menos um outro gás. Essencialmente todos os gases são concebíveis neste contexto, desde que seja garantido que seja possível a reação de ciclopenteno com N_2O da etapa (iii). Conseqüentemente é dada preferência misturas G(ii) que, além de N_2O contenham pelo menos um gás inerte. O termo "gás inerte" como usado no contexto da presente invenção refere-se a um gás que, em relação à reação de N_2O com ciclopenteno, se comporta como inerte. Os gases inertes incluem, por exemplo, nitrogênio, dióxido de carbono, argônio, metano, etano e propano.

Similarmente também podem estar presentes na mistura gasosa G(ii) gases que não se comportem como gases inertes na reação de N_2O com ciclopenteno. Tais gases incluem, entre outros, NO_x ou, por exemplo, oxigênio. O termo "NO_x" como entendido no contexto da presente invenção refere-se a todos os compostos N_aO_b em que a é 1 ou 2 e b é desde 1 até 6, além do N_2O. Em vez do termo "NO_x", o termo «óxidos de nitrogênio » também é usado no contexto da presente invenção. Em um tal caso, é dada preferência ao uso daquelas mistura G(ii) cujo teor destes gases seja no

máximo de 0,5 % em volume, baseado no peso total da mistura gasosa G(ii).

A presente invenção portanto também se refere a um processo como descrito acima, em que a mistura gasosa G(ii) contém no máximo 0,5 % em volume de oxigênio ou no máximo 0,5 % em volume de óxidos de nitrogênio, baseados em cada caso no volume total da mistura gasosa G(ii). Um valor, por exemplo, de 0,5 % em volume refere-se neste contexto a um teor total de todos os óxidos de nitrogênio possíveis além de N_2O de 0,5 % em volume.

Em princípio, a composição das misturas pode ser determinada no contexto da presente invenção de qualquer maneira conhecida dos peritos na técnica. No contexto da presente invenção, a composição das misturas gasosas G(ii) é determinada por meio de espectroscopia UV, espectroscopia IR ou por métodos químicos úmidos.

De acordo com a invenção, a mistura gasosa G(ii) é usada em forma líquida ou supercrítica, de preferência em forma líquida. É possível de acordo com a invenção que a mistura gasosa (ii) seja sujeita antes da liquefação a um tratamento para reduzir a concentração de compostos inertes e incômodos na mistura gasosa G(ii).

De acordo com a invenção este tratamento pode incluir, por exemplo, uma absorção da mistura gasosa em um solvente adequado e subseqüente dessorção para remover os compostos inertes da mistura gasosa. Um solvente adequado é, por exemplo, a água, como descrito da DT 20 40 219.

De acordo com a invenção, o tratamento da mistura gasosa também pode incluir uma etapa de purificação para remover o NO_x da mistura gasosa. Tais processos para a remoção de NO_x são em princípio conhecidos da técnica anterior. De acordo com a invenção, todos os processos conhecidos dos peritos na técnica podem ser usados para a remoção de NO_x.

Em particular, é possível no contexto da presente invenção

usar misturas gasosas G(ii) que são obtidas por processos de escala industrial. Conseqüentemente, estas misturas G(ii) contêm mis do que 0,5 % em volume de oxigênio e/ou de óxidos de nitrogênio, elas podem geralmente ser usadas no processo de acordo com a invenção. É dada preferência a sujeitar estas misturas G(ii), como tais misturas G(ii) de composição similar que não são obtidas por processos de escala industrial, antes do uso no processo de acordo com a invenção, a pelo menos uma etapa de purificação em que o teor de oxigênio e/ou de óxidos de nitrogênio é ajustado até no máximo 0,5 % em volume.

Em uma modalidade da presente invenção, a mistura gasosa G(ii) usada é pelo menos um gás de saída que contém N_2O de um processo químico.

Em uma modalidade da presente invenção, a fonte de monóxido de dinitrogênio é pelo menos um gás de saída que contém monóxido de dinitrogênio de um processo químico. O âmbito da presente invenção também inclui modalidades em que pelo menos dois gases de saída que contêm monóxido de dinitrogênio de uma única planta servem como a fonte de monóxido de dinitrogênio. Similarmente estão incluídas modalidades em que pelo menos um gás de saída que contém monóxido de dinitrogênio de uma planta e pelo menos um outro gás de saída que contém monóxido de dinitrogênio de uma outra planta servem como a fonte de monóxido de dinitrogênio.

Conseqüentemente, a presente invenção também se refere a um processo como descrito acima, em que a fonte de monóxido de dinitrogênio usada é pelo menos um gás de saída que contém monóxido de dinitrogênio de pelo menos um processo industrial.

É igualmente possível no contexto do processo de acordo com a invenção preparar seletivamente o monóxido de dinitrogênio para uso no processo. E dada preferência entre outro à preparação por meio da

decomposição térmica de NH_4NO_3, como descrito, por exemplo, na US 3.656.899, cujos teores sobre este assunto são incorporados totalmente por referencia no contexto do presente pedido de patente. Similarmente é dada preferência ainda à preparação pela oxidação catalítica de amônia, como descrito, por exemplo, na US 5.849.257 ou na WO 98/25698, cujos teores sobre este assunto são incorporados totalmente por referencia no contexto do presente pedido de patente.

No contexto da presente invenção, o termo "fonte de monóxido de dinitrogênio" refere-se tanto a modalidades em que é usado o gás de saída mencionado em forma não modificada na reação da invenção de ciclopenteno e em modalidades em que pelo menos um dos gases de saída mencionados é sujeito a uma modificação.

O termo "modificação" como usado neste contexto dentro do âmbito da presente invenção refere-se a qualquer processo adequado pelo qual é alterada a composição química de um gás de saída. Conseqüentemente, o termo "modificação" abrange, entre outros, as modalidades em que um gás de saída que contém monóxido de dinitrogênio é concentrado em relação ao teor de monóxido de dinitrogênio em pelo menos um processo adequado. Tais processos são descritos, por exemplo, na DE-A 27 32 267, na EP 1 076 217 A2 ou na WO 00/73202 A1, cujos conteúdos teores sobre este assunto são incorporados completamente por referencia no contexto do presente pedido de patente.

De acordo com a invenção, é dada preferência a sujeitar o gás de saída a um tratamento que compreende a absorção em um solvente adequado e dessorção subseqüente para remover os compostos inertes. Um solvente adequado é, por exemplo, a água, como descrito na DT 20 40 219.

Em um exemplo de uma modalidade preferida do processo de acordo com a invenção, é possível concentrar por ali do gás de saída que contém o monóxido de dinitrogênio mencionado antes a pelo menos uma

coluna de adsorção e dissolver o monóxido de dinitrogênio em pelo menos um solvente orgânico. Um exemplo de um solvente adequado para esta finalidade é o ciclopenteno. Esta variante do processo da invenção oferece a vantagem de que a solução resultante de monóxido de dinitrogênio em ciclopenteno pode ser alimentada à reação da invenção sem processamento adicional. Esta solução de monóxido de dinitrogênio em ciclopenteno pode conter monóxido de dinitrogênio em todas as concentrações concebíveis até a saturação. Em outras modalidades, pelo menos um outro solvente ou uma mistura de ciclopenteno e pelo menos um outro solvente pode ser usado para a adsorção. Tais outros solventes incluem N-metilpirrolidona, dimetilformamida, sulfóxido de dimetila, carbonato de propileno, sulfolano ou N,N-dimetilacetamida. Quando for usado pelo menos um outro solvente ou uma mistura de ciclopenteno e pelo menos um outro solvente, em uma outra modalidade preferida, o monóxido de dinitrogênio é obtido pelo menos parcialmente, de preferência substancialmente completamente, partindo da solução enriquecida com monóxido de dinitrogênio em pelo menos uma etapa de dessorção adequada e alimentada à reação da invenção.

Em uma outra modalidade a composição química de um gás de saída também pode ser alterada por adição de monóxido de dinitrogênio puro ao gás de saída.

Em uma outra modalidade preferida da presente invenção, pelo menos um gás de saída que contém monóxido de dinitrogênio provém de uma planta de ácido adípico, de uma planta de hidroxilamina e/ou de uma planta de ácido nítrico e esta última é de preferência operada por sua vez com pelo menos um gás de saída de uma planta de ácido adípico, de uma planta de ácido dodecanodióico ou de uma planta de hidroxilamina.

Em uma modalidade muito particularmente preferida, a mistura gasosa G(ii) usada é a corrente de gás de saída de uma planta de ácido adípico em que geralmente desde 0,8 até 1,0 mol de N_2O é formado por

oxidação de misturas de ciclohexanol / ciclohexanona com ácido nítrico por mol de ácido adípico formado. No entanto, como descrito, por exemplo, em A. Uriate e outros, Stud. Surf. Sci. Catal. 130, p. 743 – 748 (2000), os gases de saída de plantas de ácido adípico também contêm, em concentrações diferentes, outros constituintes que incluem nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, água e compostos orgânicos voláteis.

Como já descrito acima, tal como uma corrente de gás de saída de uma planta de ácido adípico pode ser usada diretamente no processo de acordo com a invenção. E dada preferência à purificação da corrente de gás de saída. São concebíveis para esta finalidade, por exemplo, todos os processos que permitem que o oxigênio e/ou os óxidos de nitrogênio da corrente de gás de saída sejam ajustados até no máximo 0,5 % em volume. O documento citado acima de A. Uriate e outros divulga vários meios de purificação de uma tal corrente de gás de saída para uso em hidroxilação catalítica do benzeno. São descritos processos de absorção, por exemplo absorção com oscilação de pressão, processos de separação em membrana, destilação a baixa temperatura ou uma combinação de redução catalítica seletiva com amônia, seguida por remoção catalítica de oxigênio. Todos estes processos de purificação podem ser empregados para purificar a corrente de gás de saída de uma planta de ácido adípico que é usada no processo de acordo com a invenção.

Particular preferência é dada no contexto da presente invenção à purificação da corrente de gás de saída de uma planta de ácido adípico no caso em que esta contém em cada caso mais do que 0,5 % em volume de oxigênio e/ou de óxidos nítricos. É dada preferência para efetuar esta purificação por destilação.

Em uma modalidade similarmente preferida, a mistura gasosa G(ii) usada é a corrente de gás de saída de uma planta de ácido dodecanodióico. Comparada com a planta de ácido adípico, esta planta de

ácido dodecanodióico é substancialmente de um tipo de planta idêntico.

Um exemplo de uma composição típica de um gás de saída de uma planta de ácido dodecanodióico ou de uma planta de ácido adípico é reproduzido na tabela a seguir:

Componente	Concentrações em % em peso
NO_x	19-25
N_2O	20-28
N_2	30-40
O_2	7-10
CO_2	2-3
H_2O	-7

A corrente de gás de saída de uma planta de ácido dodecanodióico pode ser usada diretamente no processo de acordo com a invenção. É dada preferência à purificação da corrente de gás de saída de uma planta de ácido dodecanodióico antes do uso no processo de acordo com a invenção. Neste caso, por exemplo, o teor de oxigênio e/ou de óxidos de nitrogênio na corrente de gás de saída é vantajosamente ajustado até os teores na região de, em cada caso, no máximo 0,5 % em volume, isto é, de desde 0 até 0,5 % em volume. O documento citado acima de A. Uriate e outros divulga vários meios de purificação tal como uma corrente de gás de saída para uso na hidroxilação catalítica do benzeno. São descritos processos de absorção, por exemplo absorção com oscilação de pressão, processos de separação em membrana, destilação a baixa temperatura ou uma combinação de redução catalítica seletiva com amônia, seguida por remoção catalítica de oxigênio. Todos estes processos de purificação podem ser empregados para purificar a corrente de gás de saída que contém monóxido de dinitrogênio de uma planta industrial, por exemplo de uma planta de ácido dodecanodióico ou de uma planta de ácido adípico ou de uma planta de ácido nítrico.

Particular preferência é dada no contexto da presente invenção à purificação da corrente de gás de saída de uma planta de ácido dodecanodióico no caso em que ela contenha, em cada caso, mais do que 0,5

% em volume de oxigênio e/ou de óxido de nitrogênio.

Em uma modalidade similarmente preferida, a mistura gasosa G(ii) usada é a corrente de gás de saída de uma planta de ácido nítrico que é alimentada parcialmente ou completamente com gases de saída, que compreendem monóxido de dinitrogênio e óxidos de nitrogênio, provenientes de outros processos. Em tais plantas de ácido nítrico, os óxidos de nitrogênio são adsorvidos e em sua maior parte convertidos a ácido nítrico, enquanto o monóxido de dinitrogênio não é convertido. Por exemplo, uma tal planta de ácido nítrico pode ser alimentada por óxidos de nitrogênio que são preparados por combustão seletiva de amônia e por gases de saída de uma planta de ácido adípico e/ou gases de saída de uma planta de ácido dodecanodióico. É igualmente possível alimentar uma tal planta de ácido nítrico unicamente por gases de saída de uma planta de ácido adípico e/ou gases de saída de uma planta de ácido dodecanodióico.

Em princípio, os gases de saída de tais plantas de ácido nítrico também contêm concentrações diferentes de outros constituintes que incluem nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, água e compostos orgânicos voláteis.

Um exemplo de uma composição típica de um gás de saída de uma tal planta de ácido nítrico é reproduzido na tabela a seguir:

Componente	Concentrações em % em peso
NO_x	< 0,1
N_2O	8-36
N_2	57-86
O_2	3-9
CO_2	1-4
H_2O	~ 0,6

A corrente de gás de saída de uma planta de ácido nítrico pode ser usada diretamente no processo de acordo com a invenção. É dada preferência à purificação da corrente de gás de saída da planta de ácido nítrico antes do uso no processo de acordo com a invenção. Por exemplo, os teores

de oxigênio e/ou de óxidos de nitrogênio na corrente de gás de saída são vantajosamente ajustados até teores na região de no máximo 0,5 % em volume, isto é, em cada caso, desde 0 até 0,5 % em volume. Os processos adequados pelos quais estes valores podem ser ajustados são descritos acima no contexto da planta de ácido adípico e da planta de ácido dodecanodióico. No contexto dos gases de saída da planta de ácido nítrico, preferência muito particular também é dada à purificação por destilação e desse modo concentração por destilação.

No contexto da presente invenção, particular preferência é dada à purificação da corrente de gás de saída da planta de ácido nítrico no caso em que ele contenha em cada caso mais do que 0,5 % em volume de oxigênio e/ou de óxidos de nitrogênio.

Em uma modalidade similarmente preferida do processo de acordo com a invenção a mistura gasosa G(ii) usada é a corrente de gás de saída de uma planta de hidroxilamina, em que, por exemplo, a amônia é inicialmente oxidada com ar ou com oxigênio para fornecer o NO, durante cujo período de tempo são formadas pequenas quantidades de monóxido de dinitrogênio como um subproduto. O NO é subseqüentemente hidrogenado com hidrogênio para fornecer a hidroxilamina. Como o monóxido de dinitrogênio é inerte sob as condições de hidrogenação, ele se acumula no circuito de hidrogênio. Em versões preferidas do processo, a corrente purgada de uma planta de hidroxila contém monóxido de dinitrogênio na faixa de desde 9 até 13 % em volume em hidrogênio. É dada preferência à concentração adequada desta corrente em relação ao teor de monóxido de dinitrogênio antes do uso no processo de acordo com a invenção.

Conseqüentemente, a presente invenção também descreve um processo como descrito acima, em que a mistura gasosa G(ii) usada é o gás de saída de uma planta de ácido adípico e/ou de uma planta de ácido dodecanodióico e/ou de uma planta de hidroxilamina e/ou de uma planta de

ácido nítrico operadas com o gás de saída de uma planta de ácido adípico e/ou de uma planta de ácido dodecanodióico e/ou de uma planta de hidroxilamina.

Conseqüentemente, a presente invenção também descreve o uso de uma mistura de hidrocarboneto contendo ciclopenteno como um reagente para a preparação da ciclopentanona, em que a mistura de hidrocarboneto contendo ciclopenteno está na faixa de C_5 de um craqueador de vapor d'água ou a mistura obtida pela hidrogenação parcial de ciclopentadieno e que compreende ciclopenteno ou uma mistura da faixa de C_5 de um craqueador de vapor d'água e a mistura obtida pela hidrogenação parcial de ciclopentadieno e que compreende ciclopenteno e em que a corrente de gás de saída de uma planta de ácido adípico e/ou de uma planta de ácido dodecanodióico e/ou de uma planta de hidroxilamina e/ou de uma planta de ácido nítrico operadas com o gás de saída de uma planta de ácido adípico e/ou de uma planta de ácido dodecanodióico e/ou de uma planta de hidroxilamina é usada para a reação.

A presente invenção similarmente descreve o uso como descrito acima, em que o teor da corrente de gás de saída da planta de ácido adípico e/ou da planta de ácido dodecanodióico e/ou da planta de hidroxilamina e/ou da planta de ácido nítrico operadas com o gás de saída de uma planta de ácido adípico e/ou de uma planta de ácido dodecanodióico e/ou de uma planta de hidroxilamina de oxigênio e/ou de óxidos de nitrogênio foi ajustado antes da reação com a mistura de hidrocarbonetos até, em cada caso, no máximo de 0,5 % em volume, baseado no volume total da corrente de gás de saída.

A reação da etapa (iii) pode geralmente ser efetuada por todos os procedimentos do processo em que a ciclopentanona é formada partindo da mistura G(i) e da mistura G(ii). Em particular, são possíveis procedimentos do processo contínuos e métodos da reação como uma reação em batelada.

Em uma modalidade preferida, a conversão da etapa (iii) é

efetuada em modo de batelada. É dada preferência neste contexto por sua vez para carregar inicialmente a mistura gasosa G(i) em um reator adequado. Como a reação, como descrito a seguir, é de preferência efetuada a pressões mais altas do que a pressão atmosférica, o reator usado é de preferência uma autoclave.

A mistura G(i) é geralmente inicialmente carregada a temperaturas na faixa de desde 0 até 320 °C, de preferência na faixa de desde 180 até 300 °C e mais preferivelmente na faixa de desde 200 até 290 °C. As pressões estão geralmente na faixa de desde 1 até 500 bar, de preferência na faixa de desde 10 até 365 bar e mais preferivelmente na faixa de desde 25 até 250 bar.

Uma vez a mistura G(i) ter sido inicialmente carregada sob as temperaturas e as pressões especificadas acima, ela é posta em contato com a mistura G(ii) e o ar presente no reator pode ser parcialmente removido antes do contato por uma medida adequada. É dada preferência à purga do reator com pelo menos um gás ou uma mistura gasosa e a purga pode ser efetuada usando-se, por exemplo, nitrogênio ou um outro gás inerte adequado ou uma mistura de dois ou mais destes gases. Particular preferência é dada ao uso de nitrogênio como o gás de purga.

A mistura G(i) e a mistura G(ii) ou o N_2O puro são introduzidos em quantidades em que a razão molar de ciclopenteno para N_2O geralmente está na faixa de desde 0,05 até 5, de preferência na faixa de desde 0,5 até to 3 e mais preferivelmente na faixa de desde 0,9 até 1,5.

Para por em contato as misturas G(i) e G(ii), a mistura G(ii) é geralmente introduzida no reator a uma pressão na faixa de desde 5 até 500 bar, de preferência na faixa de desde 10 até 365 bar e mais preferivelmente na faixa de desde 25 até 250 bar. As temperaturas às quais é efetuado o contato são ajustadas por medidas adequadas de uma maneira tal que a reação do ciclopenteno presente na mistura G(i) com o N_2O presente na mistura G(ii) de

preferência ocorre na fase líquida ou supercrítica. Conseqüentemente, as temperaturas às quais ocorre a reação estão geralmente na faixa de desde 150 até 320 °C, de preferência na faixa de desde 180 até 300 °C e mais preferivelmente na faixa de desde 200 até 290 °C.

Em uma modalidade particularmente preferida do processo de acordo com a invenção, a mistura G(ii) é inicialmente introduzida no reator às pressões especificadas acima e a temperatura no reator é subseqüentemente aumentada a uma taxa de geralmente desde 1 até 10 °C/min, de preferência de desde 1,5 até 5 °C/min e mais preferivelmente de desde 2 até 4 °C/min.

Quando a temperatura for aumentada até uma extensão tal que seja atingida a temperatura especificada acima necessária para a reação, esta temperatura é geralmente mantida durante um período de tempo na faixa de desde 1 até 48 horas, de preferência na faixa de desde 2 até 30 horas e mais preferivelmente na faixa de desde 5 até 25 horas. É concebível não manter a temperatura constante, porém variá-la de uma maneira adequada dentro dos limites especificados acima.

A presente invenção portanto se refere a um processo como descrito acima, em que a etapa (iii) compreende pelo menos os seguintes estágios (a) a (d):

(a) introdução da mistura G(i) em um reator a uma temperatura na faixa de desde 0 até 320 °C e a uma pressão na faixa de desde 1 até 500 bar;

(b) contato da mistura G(i) no reator com a mistura G(ii) a uma pressão na faixa de desde 5 até 500 bar;

(c) aumento da temperatura da mistura obtida em (b) a uma taxa na faixa de desde 1 até 10 °C/minuto até uma temperatura na faixa de desde 150 até 320 °C.

(d) manutenção da temperatura ajustada em (c) durante um período de tempo na faixa de desde 0,1 até 48 horas.

Ao se completar a reação do ciclopenteno com N_2O, a mistura sob pressão no reator é resfriada. O interior do reator é descomprimido, durante ou depois do resfriamento ou tanto durante como depois do resfriamento.

Além da reação descrita acima em um reator em batelada, o processo de acordo com a invenção pode em princípio ser realizado em qualquer outro reator adequado para esta finalidade. É similarmente possível combinar dois ou mais reatores idênticos ou diferentes. Um exemplo de uma aparelhagem possível para a reação de (iii) é pelo menos uma coluna de borbulhamento. É dada preferência à realização da reação de (iii) em pelo menos um reator contínuo. Por exemplo, a reação de (iii) pode ser efetuada em um CSTR (reator de tanque contínuo agitado) ou em uma cascata de CSTR. É dada preferência também a pelo menos um de pelo menos um dos reatores contínuos que é um reator tubular contínuo.

A presente invenção portanto também se refere a um processo como descrito acima, em que, na etapa (iii), as misturas G(i) e G(ii) estão em contato em um reator contínuo, em particular em um reator tubular contínuo.

Em uma outra modalidade preferida, pelo menos um dos reatores tubulares contínuos usados de acordo com a invenção é um reator de feixe de tubos.

As misturas G(i) e G(ii) podem estar em contato nos reatores contínuos substancialmente sob quaisquer condições de reação que permitam que o ciclopenteno reaja com o N_2O para fornecer a ciclopentanona e sob as quais a mistura esteja em forma líquida ou supercrítica. É dada preferência em particular à seleção às condições da reação pelo menos em um reator contínuo de uma maneira tal que a reação de (iii) seja efetuada na fase líquida ou supercrítica. É dada preferência também às condições da reação em que todo o conteúdo do reator seja líquido. O termo "conteúdo do reator" refere-se às misturas G(i) e G(ii) depois que elas foram introduzidas no reator e também à

mistura resultante destas misturas. É dada preferência em particular à introdução das misturas G(i) e G(ii) separadamente no reator.

A presente invenção conseqüentemente também se refere a um processo como descrito acima, em que o reator contínuo, em particular o reator tubular contínuo é cheio substancialmente exclusivamente com liquido durante a reação de (iii).

A presente invenção similarmente se refere a um processo como descrito acima, em que o conteúdo do reator contínuo, em particular do reator tubular contínuo, durante a reação em (iii) permanece substancialmente na fase supercrítica.

Preferência muito especial é dada à seleção das condições da reação de uma maneira tal que a mistura no reator é homogênea e monofásica. A mistura G(i) é geralmente introduzida a temperaturas na faixa de desde 0 até 320 °C, de preferência na faixa de desde 180 até 300 °C e mais preferivelmente na faixa de desde 200 até 290 °C e as pressões estão geralmente na faixa de desde 1 até 500 bar, de preferência na faixa de desde 10 até 365 bar e mais preferivelmente na faixa de desde 25 até 300 bar.

A mistura G(ii) é geralmente introduzida no reator contínuo a temperaturas na faixa de desde 0 até 320 °C, de preferência na faixa de desde 180 até 300 °C e mais preferivelmente na faixa de desde 200 até 290 °C e as pressões estão geralmente na faixa de desde 5 até 500 bar, de preferência na faixa de desde 10 até 365 bar e mais preferivelmente na faixa de desde 25 até 300 bar.

No reator contínuo, as misturas G(i) e G(ii) são postas em contato. A mistura G(i) e a mistura (ii) e o N_2O puro, são usados em razões tais em que a razão molar de ciclopenteno para N_2O está geralmente na faixa de desde 0,05 até 10, de preferência na faixa de desde 0,5 até 7 e mais preferivelmente na faixa de desde 1 até 5.

No entanto, é igualmente possível no contexto da presente

invenção misturar a mistura G(ii) e a mistura G(i) ou uma parte da mistura G(i) e introduzir esta mistura no reator. De acordo com a invenção, a mistura G(ii) e a mistura G(i) ou uma parte da mistura G(i) são misturadas a temperaturas nas quais não ocorre a reação. É dada preferência para efetuar a misturação a uma temperatura na faixa de desde 80 até 200 °C, de preferência na faixa de desde 90 até 150 °C, em particular na faixa de desde 100 até 120 °C.

A reação do ciclopenteno presente na mistura G(i) com o N_2O presente na mistura G(ii) pelo menos em um reator contínuo é efetuada a temperaturas geralmente na faixa de desde 150 até 320 °C, de preferência na faixa de desde 180 até 300 °C e mais preferivelmente na faixa de desde 200 até 290 °C. As pressões no reator contínuo estão geralmente na faixa de desde 5 até 500 bar, de preferência na faixa de desde 10 até 400 bar e mais preferivelmente na faixa de desde 100 até 365 bar.

O tempo de residência da mistura da reação no reator contínuo está geralmente na faixa de desde 0,1 até 48 horas, de preferência na faixa de desde 0,2 até 5 horas e mais preferivelmente na faixa de desde 0,3 até 2,5 horas. É concebível não manter constante a temperatura ou a pressão ou ambas no reator, porém variá-las de uma maneira adequada dentro dos limites especificados acima.

A presente invenção portanto também se refere a um processo como descrito acima, em que a etapa (iii) compreende pelo menos os estágios (aa) a (dd) a seguir:

(aa) introdução da mistura G(i) em um reator contínuo a uma temperatura na faixa de desde 0 até 320 °C e uma pressão na faixa de desde 1 até 500 bar;

(bb) introdução da mistura G(ii) no reator contínuo a uma temperatura na faixa de desde 0 até 320 °C e uma pressão na faixa de desde 5 até 500 bar;

(cc) contato da mistura G(i) com a mistura G(ii) no reator contínuo a uma temperatura na faixa de desde 100 até 320 °C e uma pressão na faixa de desde 5 até 500 bar;

(dd) reação das misturas G(i) e G(ii) durante um tempo de residência da mistura da reação no reator contínuo na faixa de desde 0,1 até 48 horas.

Como já detalhado, também é possível no contexto da presente invenção misturar as misturas G(i) e G(ii) antes da introdução no reator. Em uma modalidade alternativa, a presente invenção portanto também se refere a um processo como descrito acima, em que a etapa (iii) compreende pelo menos os estágios (aa') a (dd') a seguir:

(aa') misturação da mistura G(i) ou de uma parte de uma mistura G(i) com a mistura G(ii) a uma temperatura de desde 80 até 200 °C;

(bb') introdução da mistura obtida na etapa (aa') e de qualquer outra mistura G(i) em um reator contínuo a uma temperatura na faixa de desde 0 até 320 °C e a uma pressão na faixa de desde 5 até 500 bar;

(cc') aumento da temperatura da mistura obtida em (bb') até uma temperatura na faixa de desde 100 até 320 °C;

(dd') manutenção da temperatura ajustada em (cc') durante um período de tempo na faixa de desde 0,1 até 48 horas.

O processo de acordo com a invenção de acordo com os procedimentos do processo, que usa as misturas G(i) e G(ii) consegue conversões do ciclopenteno que são geralmente de pelo menos 10 %, de preferência de pelo menos 20 %, em particular de pelo menos 30 % e mais preferivelmente de pelo menos 50 %. O limite superior das conversões é geralmente de 90 %, em particular de 98 %, de preferência de 99 % e mais preferivelmente de 99,9 %.

As seletividades em ciclopentanona da reação em relação ao ciclopenteno estão geralmente na faixa de desde 92 até 99,5 %.

A presente invenção também descreve um processo como descrito acima, o ciclopenteno usado na faixa de desde 10 até 99,9 %, baseado na quantidade total de ciclopenteno usado, é convertido a uma seletividade em ciclopentanona em relação ao ciclopenteno na faixa de desde 92 até 99,5 %.

A mistura obtida na etapa (iii) e que contém ciclopentanona pode ainda ser processada por todos os processos adequados para a obtenção da ciclopentanona. Particular preferência é dada neste contexto a processos de destilação.

Os exemplos a seguir ilustram a invenção com mais detalhes.

Exemplos

Exemplo 1: Oxidação de ciclopenteno / ciclopentano a ciclopentanona

Partindo dos reservatórios correspondentes, 2000 g/h de uma mistura 1:1 de ciclopenteno /ciclopentano (dos quais 400 g/h são novos e 1600 g/h são de reagente reciclado, 1: 1 de ciclopenteno /ciclopentano) e 140 g/h de uma mistura líquida que tem 93,5 % em peso de N_2O são bombeados por meio de um misturados estático para um reator tubular (tubo com camisa, em espiral, diâmetro interno 6 mm, comprimento 85 m). O tubo é termostatado a 280 °C por bombeamento de veículo oleoso térmico em circulação na camisa. A pressão interna do reator é controlada a 300 bar. Depois da passagem através da zona da reação, a mistura da reação é descomprimida em dois recipientes de vaporização instantânea inicialmente até 16 bar e subseqüentemente até 5 bar para remover o N_2 formado, o N_2O que não foi convertido e os inertes presentes no N_2O (principalmente N_2 e CO_2).

O produto líquido é então destilado em uma coluna que tenha pelo menos 27 pratos teóricos a 1 bar (T do fundo = 79 °C, T do topo = 46 °C). O produto do topo obtido é, em média, 1600 g/h de ciclopenteno não convertido em uma mistura (aproximadamente 1: 1) com ciclopentano que é

reciclado de volta para o reator. O efluente do fundo que contém aproximadamente 50 % de ciclopentanona (ciclopentanona bruta) e aproximadamente 50 % de ciclopentano é transferido para uma cuba de produto.

Em média, são obtidos 237 g/h de ciclopentanona bruta que ainda precisam ser separados do ciclopentano em uma destilação adicional. A seletividade para ciclopentanona é de 96 % (baseada no ciclopenteno convertido).

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de ciclopentanona compreendendo pelo menos as etapas (i) a (iii) a seguir:

(i) fornecer uma mistura G(i) que compreende ciclopenteno;

(ii) fornece N_2O líquido ou supercrítico ou uma mistura gasosa líquida ou supercrítica G(ii) que compreende pelo menos 20 % em volume de N_2O, baseado no volume total da mistura G(ii);

(iii) o contato da mistura G(i) com o N_2O líquido ou supercrítico ou com a mistura G(ii) líquida ou supercrítica para obter uma mistura G(iii) que compreende a ciclopentanona,

caracterizado pelo fato de que a mistura G(i) contém pelo menos 25 % em peso e no máximo 95 % em peso de ciclopenteno, baseado no peso total da mistura G(i).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura G(i), além do ciclopenteno, compreende pelo menos um composto que é inerte em relação ao N_2O durante o contato de (iii).

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a mistura G(i) contém pelo menos 99 % em peso, baseado no peso total da mistura, de hidrocarbonetos.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a mistura G(i) contém pelo menos 99 % em peso de C_5 e C_6 ou de C_5 e C_7 ou de C_5 e C_6 e C_7 hidrocarbonetos.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a mistura G(ii) contém no máximo 93 % em volume de N_2O.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a mistura G(ii) contém no máximo 0,5 % em volume de oxigênio ou no máximo 0,5 % em volume de óxidos de

nitrogênio ou no máximo 0,5 % em volume de oxigênio 0,5 % em volume de óxidos de nitrogênio, baseado em cada caso no volume total da mistura G(ii).

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a etapa (iii) compreende pelo menos os estágios (a) a (d) a seguir:

(a) introdução da mistura G(i) em um reator a uma temperatura na faixa de desde 0 até 320 °C e a uma pressão na faixa de desde 1 até 500 bar;

(b) contato da mistura G(i) no reator com a mistura G(ii) a uma pressão na faixa de desde 5 até 500 bar;

(c) aumento da temperatura da mistura obtida em (b) a uma taxa na faixa de desde 1 até 10 °C/minuto até uma temperatura na faixa de desde 150 até 320 °C.

(d) manutenção da temperatura ajustada em (c) durante um período de tempo na faixa de desde 0,1 até 48 horas.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que, na etapa (iii), as misturas G(i) e G(ii) são postas em contato em um reator contínuo.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a etapa (iii) compreende pelo menos os estágios (aa') a (dd') a seguir:

(aa') misturação da mistura G(i) ou de uma parte de uma mistura G(i) com a mistura G(ii) a uma temperatura de desde 80 até 200 °C;

(bb') introdução da mistura obtida na etapa (aa') e de qualquer outra mistura G(i) em um reator contínuo a uma temperatura na faixa de desde 0 até 320 °C e a uma pressão na faixa de desde 5 até 500 bar;

(cc') aumento da temperatura da mistura obtida em (bb') até uma temperatura na faixa de desde 100 até 320 °C;

(dd') manutenção da temperatura ajustada em (cc') durante um

período de tempo na faixa de desde 0,1 até 48 horas.

10. Processo de acordo com uma das reivindicações 8 e 9, caracterizado pelo fato de que o reator contínuo é cheio substancialmente exclusivamente com líquido durante a conversão de (iii).

11. Processo de acordo com uma das reivindicações 8 a 10, caracterizado pelo fato de que o conteúdo do reator no reator contínuo está substancialmente na fase supercrítica durante a reação em (iii).

12. Uso de uma mistura de hidrocarboneto contendo ciclopenteno como eduto para a preparação de ciclopentanona, caracterizado pelo fato de que a mistura de hidrocarboneto contendo ciclopenteno está na faixa de C_5 de um craqueador de vapor d'água da mistura obtida pela hidrogenação parcial de ciclopentadieno e que compreende ciclopenteno ou uma mistura da faixa de C_5 de um craqueador de vapor d'água e a mistura obtida pela hidrogenação parcial de ciclopentadieno e que compreende ciclopenteno.

RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CICLOPENTANONA, E, USO DE UMA MISTURA DE HIDROCARBONETO CONTENDO CICLOPENTENO"

Um processo para a produção de ciclopentanona que consiste pelo menos das etapas a seguir: (i) fornecimento de uma mistura G(i) que contém ciclopenteno; (ii) fornecimento de N_2O líquido ou supercrítico ou de uma mistura gasosa líquida ou supercrítica G(ii) que contém pelo menos 20 % de N_2O em volume, em relação ao volume global da mistura G(ii); (iii) a colocação da mistura G(i) em contato com o N_2O líquido ou supercrítico ou com a mistura G(ii) líquida ou supercrítica para obter uma mistura G(iii) que contém a ciclopentanona, caracterizado pelo fato de que a mistura G(i) contém pelo menos 25 % e no máximo 95 % de ciclopenteno em peso, em relação ao peso total da mistura G(i).