



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

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



CARTA PATENTE N.º PI 0515904-0

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 0515904-0

(22) Data do Depósito : 22/09/2005

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

(51) Classificação Internacional : C07C 45/28; C07C 49/00; C01B 21/22; B01D 53/14

(30) Prioridade Unionista : 23/09/2004 DE 10 2004 046 167.8

(54) Título : PROCESSO PARA PURIFICAR UMA MISTURA GASOSA COMPREENDENDO MONÓXIDO DE DINITROGÊNIO, USO DE UMA MISTURA GASOSA, E, PROCESSO PARA PREPARAR UMA CETONA

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

(72) Inventor : THOMAS Genger, Químico(a). Endereço: Bürgermeister-Wingerter-Str. 23, 67245 Lambsheim, Alemanha. Cidadania: Alemã.; ANDREAS GLASS, Químico(a). Endereço: Hinterstr. 81 67245 Lambsheim, Alemanha. Cidadania: Alemã.; DIETER BAUMANN, Engenheiro(a). Endereço: Goethestrasse 5, D-69190 Walldorf, Alemanha. Cidadania: Alemã.; JAN-MARTIN LÖNING, Engenheiro(a). Endereço: Achter 't Verlaat 10, 26831, Dollart, Alemanha. Cidadania: Alemã.; 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.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 22/09/2005, 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 PURIFICAR UMA MISTURA GASOSA
COMPREENDENDO MONÓXIDO DE DINITROGÊNIO, USO DE UMA
MISTURA GASOSA, E, PROCESSO PARA PREPARAR UMA CETONA”

A presente invenção refere-se a um processo para purificar
5 uma mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio e ao uso de
uma mistura gasosa purificada desta maneira, como um oxidante de olefinas.
Em uma outra forma de realização, a presente invenção também se refere a
um processo para preparar cetonas, compreendendo a oxidação de, pelo
menos, uma olefina com uma mistura gasosa que foi purificada de acordo
10 com a invenção e compreende monóxido de dinitrogênio.

A técnica anterior descreve vários processos preparativos para
monóxido de dinitrogênio. É igualmente conhecido que monóxido de
dinitrogênio pode ser usado, por exemplo, como um oxidante de olefinas.

Por exemplo, WO 98/25698 descreve um processo para
15 preparar monóxido de dinitrogênio por oxidação catalítica parcial de NH_3 com
oxigênio. De acordo com WO 98/25698, é usado um catalisador composto de
óxido de manganês, óxido de bismuto e óxido de alumínio, o qual conduz o
monóxido de dinitrogênio com alta seletividade. Um sistema catalisador
semelhante também é descrito em detalhe em um estudo científico (Noskov et
20 al., Chem. Eng. J. 91 (2003) 235-242). A US 5,849,257 descreve igualmente
um processo para preparar monóxido de dinitrogênio pela oxidação de
amônia. A oxidação ocorre na presença de um catalisador de óxido de cobre-
manganês.

No processo descrito na WO 00/01654, o monóxido de
25 dinitrogênio é preparado pela redução de uma corrente de gás compreendendo
 NO_x e amônia.

A oxidação de um composto olefinico em um aldeído ou uma
cetona por meio de monóxido de dinitrogênio é descrita, por exemplo, em GB
649,680 ou US 2,636,898, que é equivalente a ela. Ambos documentos muito

genericamente descrevem que a oxidação pode, em princípio, ser efetuada na presença de um catalisador de oxidação adequado.

Os mais recentes artigos científicos de G. L. Panov et al., “Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide. 1. Oxidation of Cyclohexene to Cyclohexanone”, *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 76, No. 2 (2002) p. 401-405, e K. A. Dubkov et al., “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 igualmente descrevem oxidações de compostos de olefinas com monóxido de dinitrogênio. Um artigo científico “Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide to Carbonyl Compounds” de E. V. Starokon et al. em *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 268 – 274 também inclui um estudo mecanicista da oxidação de alquenos com monóxido de dinitrogênio na fase líquida.

A síntese de compostos carbonila de alquenos com monóxido de dinitrogênio, também é descrita em várias aplicações de patentes internacionais. Por exemplo, WO 03/078370 descreve um processo para preparar compostos carbonila, a partir de alquenos alifáticos com monóxido de dinitrogênio. A reação é realizada em temperaturas na faixa de 20 a 350 °C e pressões de 0,01 a 100 atm. A WO 03/078374 descreve um processo correspondente para preparar ciclohexanona. De acordo com WO 03/078372, são preparadas cetonas cíclicas tendo de 4 a 5 átomos de carbonos. De acordo com WO 03/078375, são preparadas cetonas cíclicas sob estas condições de processo de alquenos cíclicos, tendo de 7 a 20 átomos de carbono. A WO 03/078371 descreve um processo para preparar cetonas substituídas de alquenos substituídos. O WO 04/000777 descreve um processo para preparar di e polialquenos com monóxido de dinitrogênio para fornecer os compostos carbonila correspondentes. A purificação de monóxido de dinitrogênio não é mencionada nestes documentos.

É igualmente sabido que correntes de gás desprendido compreendendo monóxido de dinitrogênio podem ser usadas para outras reações. O monóxido de dinitrogênio é obtido como um subproduto indesejável em vários processos químicos, especialmente em oxidações com ácido nítrico e, muito particularmente, na oxidação de cicloexanona e/ou cicloexanol em ácido adípico. Outros exemplos de processos em que o monóxido de dinitrogênio é obtido como um subproduto indesejado, são a oxidação de ciclododecanona e/ou ciclododecanol com ácido nítrico, para fornecer ácido dodecanedicarboxílico e a oxidação parcial de NH_3 a NO .

Por exemplo, as DE 103 44 595.1, DE 103 44 594.3 e DE 103 19 489.4 descrevem processos para oxidar olefinas com monóxido de dinitrogênio, especialmente a oxidação de ciclododecatríeno, de ciclododeceno e de ciclopentano. Todas as três aplicações descrevem que, além de outras fontes de monóxido de dinitrogênio, é possível também usarem-se correntes de gás desprendido que podem ser purificadas, por exemplo, por métodos destilativos, antes de serem usadas como oxidantes.

Tanto na preparação de monóxido de dinitrogênio como no uso de correntes de gás desprendido, N_2O é obtido inicialmente como uma mistura gasosa diluída com outros componentes. Estes componentes podem ser divididos em aqueles que têm um efeito de ruptura para aplicações específicas e aqueles que comportam-se inertemente. Para uso como um oxidante, os gases que têm um efeito de ruptura incluem NO_x ou, por exemplo, oxigênio. O termo “ NO_x ”, como entende-se no contexto da presente invenção, refere-se a todos compostos N_aO_b em que a é 1 ou 2 e b é um número de 1 a 6, exceto N_2O . Em lugar do termo “ NO_x ”, a expressão “óxidos de nitrogênio” é usada também no contexto da presente invenção. Os componentes de ruptura secundários também incluem NH_3 e ácidos orgânicos.

Para aplicações específicas, é necessário purificar o monóxido

de dinitrogênio usado antes da reação. Por exemplo, para o uso de monóxido de dinitrogênio como um oxidante, é necessário remover os componentes de ruptura secundários, tais como óxidos de oxigênio ou nitrogênio NO_x .

Os processos para remover NO_x são conhecidos, em princípio, pela técnica anterior. Uma recapitulação é dada, por exemplo, por M. Thiemann et. al em Ullmann's Encyclopedia, 6a. Edition, 2000, Electronic Edition, capítulo "Nitric Acid, Nitrous Acid, e Nitrogen Oxides", Seção 1.4.2.3.

O pedido WO00/73202 descreve um método de como pode ser removido NO_x e O_2 de uma corrente de gás contendo N_2O . O NO_x é removido por redução catalítica com NH_3 e o oxigênio por redução catalítica por hidrogênio ou outros agentes de redução. Entretanto, este método tem a desvantagem de que o produto é contaminado com NH_3 . A alta depleção de oxigênio (por exemplo, de mais do que 90% da quantidade original) é possível somente quando uma perda de N_2O é aceita (de 3 a 5% da quantidade presente originalmente).

Para aplicações específicas, pode ser necessário remover também compostos inertes, visto que eles podem retardar a redução desejada com N_2O por diluição. A expressão "gás inerte", como usada no contexto da presente invenção, refere-se a um gás que se comporta inertemente com relação à reação de N_2O com uma olefina, isto é, reage sob as condições da reação das olefinas com N_2O , nem com as olefinas, nem com N_2O . Gases inertes incluem, por exemplo, nitrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio, argônio, metano, etano e propano. Entretanto, os gases inertes diminuem o rendimento tempo-espaco, de modo que uma depleção é igualmente vantajosa.

A DE 27 32 267 A1 descreve, por exemplo, um processo para purificar monóxido de dinitrogênio, em que óxido de nitrogênio, dióxido de nitrogênio, dióxido de carbono e água são inicialmente removidos e a mistura

gasosa é subseqüentemente liquefeita, por compressão de 40 a 300 bar e resfriada de 0 a -88°C . A partir desta mistura gasosa liquefeita, o monóxido de dinitrogênio é então removido. Embora este método obtenha uma purificação e concentração do N_2O , ele é economicamente não atrativo, devido à requerida alta pressão (60 bar), às baixas temperaturas (-85°C) e aos altos custos de capital associados.

A US 4,177,645 descreve um processo para remover monóxido de dinitrogênio de correntes de gás desprendido, que compreende igualmente uma destilação a baixa temperatura e uma purificação. O pedido EP 1 076 217 A1 descreve igualmente um método para remover impurezas de baixa ebulição de N_2O por destilação a baixa temperatura.

As US 6,505,482, US 6,370,911 e US 6,387,161 também descrevem processos para purificar monóxido de dinitrogênio, em que uma destilação em baixa temperatura é, em cada caso, realizada em uma instalação especial.

Entretanto, como resultado das altas pressões e baixas temperaturas, uma destilação em baixa temperatura acarreta elevada demanda de aparelhos, o que torna a purificação do monóxido de dinitrogênio de tal processo, inconveniente e dispendiosa. Particularmente embaraçoso neste contexto é o fato de que o ponto de fusão de N_2O para pressão padrão é somente 3 K abaixo do ponto de ebulição. Portanto, é necessário empregarem-se altas pressões.

A DT 20 40 219 descreve um processo preparativo para monóxido de dinitrogênio, em que o monóxido de dinitrogênio obtido é concentrado e purificado após a síntese. De acordo com a DT 20 40 219, o monóxido de dinitrogênio é inicialmente preparado oxidando-se amônia. O monóxido de dinitrogênio preparado é purificado por separação dos gases oxidados e concentrado-se por absorção sob alta pressão, o que é seguido por uma dessorção sob pressão reduzida. Os componentes secundários são

removidos, por exemplo, por tratamento com uma solução alcalina. De acordo com a DT 20 40 219, água é usada como um solvente para a absorção de uma mistura gasosa.

Isto é possível com o processo descrito na DT 20 40 219 para
5 separar diferentes óxidos de nitrogênio, mas o processo requer o uso de grandes quantidades de solvente e/ou altas pressões para a absorção, devido à baixa solubilidade de N_2O em água. Isto resulta nas instalações usadas também terem que ser projetadas para grandes volumes. Isto torna o processo total não econômico.

10 Partindo-se desta técnica anterior, é um objetivo da presente invenção fornecer um processo pelo qual as correntes contendo monóxido de dinitrogênio possam ser purificadas e concentradas eficaz e economicamente, isto é, componentes de ruptura e inertes podem, simultaneamente, serem removidos. O monóxido de dinitrogênio purificado desta maneira é, em
15 particular, requerido como um oxidante.

De acordo com a invenção, este objetivo é alcançado via um processo para purificar uma mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio, pelo menos compreendendo as seguintes etapas:

A1 Absorção da mistura gasosa em um solvente orgânico
20 A2 Dessorção da mistura gasosa pelo solvente orgânico carregado

B Ajuste do teor de óxidos de nitrogênio NO_x na mistura gasosa de, no máximo, 0,5% em volume, com base num volume total da mistura gasosa.

25 Uma vantagem de acordo com o processo da invenção é que não somente os componentes destrutivos, mas também os componentes inertes são removidos. O monóxido de dinitrogênio purificado de acordo com a invenção, é assim simultaneamente concentrado. O monóxido de dinitrogênio purificado desta maneira pode ser usado especialmente na forma

líquida, vantajosamente como um oxidante, uma vez que os compostos inertes não mais aumentam o volume de reação e diminuem a reação.

A mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio que é usada pode, em princípio, originar-se de qualquer fonte.

5 A expressão “mistura gasosa” como usada no contexto da presente invenção, refere-se a uma mistura de dois ou mais compostos que estão no estado gasoso em pressão ambiente e em temperatura ambiente. Em temperatura alterada ou pressão alterada, a mistura gasosa também pode estar presente em outro estado da matéria, por exemplo, líquido e é ainda referida
10 como uma mistura gasosa no contexto da presente invenção.

Quando uma mistura é usada, seu teor de monóxido de dinitrogênio é substancialmente arbitrário, contanto que seja garantido que a purificação inventiva é possível.

As misturas gasosas contendo N_2O que são usadas por este
15 processo geralmente têm um teor de N_2O entre 2 e 80% em volume de N_2O . Ela também contém, por exemplo, de 2 a 21% em volume de O_2 e acima de 30% em volume de NO_x como componentes indesejados. Além disso, ela pode também conter quantidades variáveis de N_2 , H_2 , CO_2 , CO , H_2O , NH_3 ; traços de ácido nítrico e compostos orgânicos podem também estar presentes.

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

Em uma forma de realização preferida, de acordo com o
25 processo da invenção, uma mistura gasosa contendo pelo menos 5% em volume de monóxido de dinitrogênio é usada, mas a preferência, por sua vez, é dada ao uso de misturas tendo um teor de monóxido de dinitrogênio na faixa de 6 a 80% em volume, mais preferivelmente na faixa de 7 a 60% em volume e especial e preferivelmente na faixa de 8 a 50% em volume.

Em princípio, a composição das misturas pode ser determinada no contexto da presente invenção por qualquer modo conhecido daqueles hábeis na técnica. A composição das misturas gasosas é determinada no contexto da presente invenção, preferivelmente por cromatografia gasosa.

5 Entretanto, isto pode ser também determinado por meio de espectroscopia UV, espectroscopia IR ou por métodos químicos úmidos.

Em uma forma de realização preferida da presente invenção, a mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio é, pelo menos, um gás desprendido de um processo químico, contendo monóxido de dinitrogênio. O objetivo da presente invenção também abrange formas de

10 realização em que, pelo menos, dois gases desprendidos contendo monóxido de nitrogênio de uma única instalação servem como uma mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio. Igualmente abrangidas são as formas de realização em que, pelo menos, um gás desprendido contendo

15 monóxido de dinitrogênio, de uma instalação e pelo menos um outro gás desprendido contendo monóxido de dinitrogênio de, pelo menos outra instalação, servem como uma mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio.

Desta maneira, a presente invenção também se refere a um

20 processo como acima descrito, em que a mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio é, pelo menos, um gás desprendido contendo monóxido de dinitrogênio de, pelo menos, um processo industrial.

A expressão “mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio” refere-se, no contexto da presente invenção, tanto a formas de

25 realização em que o gás desprendido mencionado é submetido ao processo de purificação inventivo na forma não modificada, como a formas de realização em que, pelo menos, um dos gases desprendidos mencionados é submetido a uma modificação.

O termo “modificação” como usado neste contexto dentro do

objetivo da presente invenção, refere-se a qualquer processo adequado em que a composição química de uma mistura gasosa é alterada. Portanto, o termo “modificação” abrange, inter alia, formas de realização em que um gás desprendido contendo monóxido de dinitrogênio é concentrado com relação a um teor de monóxido de dinitrogênio em, pelo menos, um processo adequado. A preferência é dada para não submeter o gás desprendido a qualquer modificação.

Em outra forma de realização, a composição química de um gás desprendido pode também ser alterada por adição do gás desprendido de monóxido de dinitrogênio puro.

A mistura gasosa compreendendo N_2O que é usada pode, por exemplo, ser um gás desprendido de um processo industrial. Ela preferivelmente origina-se de um gás desprendido de uma instalação para preparar ácidos carboxílicos por oxidação de álcoois e cetonas com ácido nítrico, por exemplo, de uma instalação de ácido dodecanodicarboxílico ou ácido adípico, do gás desprendido de uma instalação de ácido nítrico que usa as correntes de gás desprendido acima como um reagente, do gás desprendido de uma instalação para a oxidação parcial de NH_3 ou do gás desprendido de uma instalação que usa, geralmente, a mistura gasosa dessa maneira, por exemplo, uma instalação de hidroxilamina.

De acordo com a invenção, também é possível usar uma mistura de diferentes gases desprendidos.

Em uma forma de realização preferida da presente invenção, pelo menos um gás desprendido contendo monóxido de dinitrogênio origina-se de uma instalação de ácido adípico, uma instalação de ácido dodecanodióico, uma instalação de hidroxilamina e/ou uma instalação de ácido nítrico, a última, por sua vez, preferivelmente sendo operada com pelo menos um desprendimento de gás de uma instalação de ácido adípico, de uma instalação de ácido dodecanodióico ou de uma instalação de hidroxilamina.

Em uma forma de realização preferida, a corrente de gás desprendido de uma instalação de ácido adípico é usada, em que geralmente de 0,8 a 1,0 mol de N_2O são formados por mole de ácido adípico formado por oxidação de misturas de cicloexanona/cicloexanol com ácido nítrico. Como descrito, por exemplo, em A. K. Uriarte et al., Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) p. 743-748, o gás desprendido de instalações de ácido adípico também contém diferentes concentrações de outros constituintes, incluindo nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, água e compostos orgânicos voláteis.

A instalação de ácido dodecanodióico supracitada é substancialmente de um tipo de instalação idêntico.

Um exemplo de uma composição típica de um gás desprendido de uma instalação de ácido adípico ou de uma instalação de ácido dodecanodióico é reproduzido na seguinte tabela:

Componente	Concentrações/ % 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 desprendido de uma instalação de ácido adípico ou de uma instalação de ácido dodecanodióico pode ser usada diretamente no processo de acordo com a invenção.

Em uma forma de realização igualmente preferida, a corrente de gás desprendido de uma instalação de ácido nítrico é usada, a qual é total ou parcialmente alimentada com gás desprendido compreendendo monóxido de dinitrogênio e óxido de nitrogênio de outros processos. Em tais instalações de ácido nítrico, óxidos de nitrogênio são adsorvidos e geralmente

convertidos a ácido nítrico, enquanto o monóxido de dinitrogênio não é convertido. Por exemplo, tal instalação de ácido nítrico pode ser suprida por óxidos de nitrogênio que são preparados por combustão seletiva da amônia e por gases desprendidos de uma instalação de ácido adípico e/ou por gases desprendidos de uma instalação de ácido dodecanodióico. É igualmente possível suprir tal instalação de ácido nítrico somente com gases desprendidos de uma instalação de ácido adípico e/ou com gases desprendidos de uma instalação de ácido dodecanodióico.

Os gases desprendidos de tais instalações de ácido nítrico também contêm concentrações variadas de ainda outros constituintes incluindo 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 desprendido de tal instalação de ácido nítrico é reproduzido na seguinte tabela:

Componente	Concentrações / % em peso
NO _x	< 0,1
N ₂ O	8 - 36
N ₂	57 - 86
O ₂	3 - 9
CO ₂	1 - 4
H ₂ O	~ 0,6

A corrente de gás desprendido de uma instalação de ácido nítrico pode ser usada diretamente no processo de acordo com a invenção.

Em uma forma de realização igualmente preferida do processo de acordo com a invenção, é usada uma corrente de gás desprendido de uma instalação de hidroxilamina, em que, por exemplo, a amônia é inicialmente oxidada com ar ou com oxigênio para fornecer NO e pequenas quantidades de monóxido de dinitrogênio são formadas como um subproduto. O NO subsequente é hidrogenado com hidrogênio para fornecer

hidroxilamina. Visto que o monóxido de dinitrogênio é inerte sob condições de hidrogenação, ele acumula-se no circuito de hidrogênio. Em versões de processos preferidos, a corrente de purga de uma instalação de hidroxilamina contém monóxido de dinitrogênio na faixa de 9 a 13% em volume de
5 hidrogênio. Esta corrente de purga pode ser usada como tal, para a purificação inventiva. É igualmente possível concentrar esta corrente de uma maneira adequada com relação ao teor de monóxido de dinitrogênio, como acima descrito.

Assim, a presente invenção também se refere a um processo
10 como acima descrito, em que a mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio é o gás desprendido de uma instalação de ácido adípico e/ou de uma instalação de ácido dodecanodióico e/ou de uma instalação de hidroxilamina e/ou de uma instalação de ácido nítrico operada como gás desprendido de uma instalação de ácido adípico e/ou de uma instalação de
15 ácido dodecanodióico e/ou de uma instalação de hidroxilamina.

É igualmente possível no contexto da presente invenção, preparar seletivamente monóxido de dinitrogênio para uso no processo. A preferência é dada, inter alia, à preparação via decomposição térmica de NH_4NO_3 , como descrito, por exemplo, na US 3,656,899, cujo conteúdo sobre
20 este assunto é incorporado por referência totalmente dentro do contexto do presente pedido. Preferência é igualmente dada ainda à preparação via oxidação catalítica de amônia, como descrito, por exemplo, na US 5,849,257 ou no WO 98/25698, cujo conteúdo deste assunto é incorporado por referência totalmente dentro do contexto do presente pedido.

25 O produto desejado contém, pelo menos, 50% em volume de N_2O , mais preferivelmente, pelo menos, 60% em volume de N_2O e muitíssimo preferivelmente, pelo menos, 75% em volume de N_2O . Ao mesmo tempo o produto contém menos do que 1% em volume de O_2 , em particular menos do que 0,5% em volume de O_2 , menos do que 0,5% em volume de

NO_x e menos do que 1% em volume de NH_3 .

A concentração de N_2O é efetuada, de acordo com a invenção, por absorção seletiva de N_2O da mistura gasosa bruta em um solvente orgânico adequado e subsequente dessorção de N_2O de um solvente carregado
5 na etapa A1 e A2.

Os solventes adequados para a absorção na etapa A1 são aqueles que têm uma melhor solubilidade para N_2O do que para componentes indesejados do gás reagente entrando.

De acordo com a invenção, os solventes orgânicos usados
10 podem ser quaisquer solventes em que a relação entre a solubilidade do N_2O (em mol/mol de solvente) e a solubilidade dos componentes secundários indesejados, sob condições prevalecentes do absorvedor (esta relação é referida aqui abaixo como $\square$), é de pelo menos 5. Esta relação pode ser determinada por cada componente individual presente na mistura gasosa. Os
15 solventes orgânicos preferidos têm, por exemplo, a 30 °C, um valor $\square_{\text{O}_2}$ de 6 a 30, preferivelmente de 9 a 25, e um valor $\square_{\text{N}_2}$ maior do que 10, preferivelmente maior do que 20, em particular maior do que 30.

Exemplos de solventes adequados são, por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos, preferivelmente tendo, pelo menos, 5 átomos de carbono, mais preferivelmente tendo, pelo menos, 8 átomos de carbono,
20 hidrocarbonetos aromáticos substituídos ou não substituídos, ésteres, éteres, amidas, lactonas, lactamas, nitrilas, haletos de alquila, olefinas ou misturas destes solventes.

De acordo com a invenção, preferência muito particular é dada
25 aos solventes que têm um ponto de ebulição em pressão padrão de pelo menos 100 °C, visto que isto reduz as perdas de solvente na corrente de tanto na corrente de gás desprendido como do absorvedor e do dessorvedor.

Além disso, os solventes adequados de acordo com a invenção simultaneamente possuem uma boa solubilidade para monóxido de

dinitrogênio. A solubilidade é especificada pela relação entre a pressão parcial de N_2O na fase gasosa e a proporção em peso de N_2O na fase líquida (coeficiente de Henry, H_{N_2O}), isto é, um pequeno valor significa uma alta solubilidade de monóxido de dinitrogênio no solvente. Esta relação para um
5 solvente orgânico usado de acordo com a invenção, a $30^\circ C$, é preferivelmente menor do que 1000, mais preferivelmente menor do que 750, particularmente preferível menor do que 500, em particular menor do que 260.

Os solventes adequados incluem N-metilpirrolidona, dimetilformamida, sulfóxido de dimetila, carbonato de propileno, sulfolano,
10 N, N-dimetilacetamida ou ciclopentano. Preferência particular é dada ao contexto da presente invenção, por exemplo, para tolueno, nitrobenzeno, 1,2-diclorobenzeno, tetradecano, por exemplo, uma mistura de hidrocarbonetos saturados tendo predominantemente 14 átomos de carbono de grau técnico e dimetil ftalato.

15 Em uma forma de realização preferida, a presente invenção refere-se, portanto, a um processo para purificar uma mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio como acima descrito, em que o solvente orgânico usado na etapa A1 é selecionado de um grupo consistindo de tolueno, nitrobenzeno, 1,2-diclorobenzeno, tetradecano e dimetil ftalato.

20 A absorção na etapa A1 de acordo com o processo da invenção, pode, em princípio, ser efetuada por todos os processos conhecidos daqueles hábeis na técnica. Em particular, a absorção de N_2O do solvente pode ser realizada aumentando-se a pressão do gás reagente ou pela diminuição da temperatura do solvente ou por uma combinação dos métodos
25 mencionados.

De acordo com a invenção, a absorção é efetuada em unidades (absorvedoras) em que uma interface de fase gás-líquido é gerada, através da qual a transferência de massa e calor entre as fases é possibilitada e que são providas, se requerido, com equipamento externo ou interno, para suprimento

e/ou remoção de calor.

As fases podem ser conduzidas no absorvedor em co-corrente, em contracorrente ou uma combinação delas.

De acordo com a invenção, a absorção pode ser realizada em
5 um ou mais estágios.

As formas de realização possíveis do absorvedor são colunas tendo bandejas, por exemplo, bandejas com dupla tampa ou bandejas crivadas, colunas tendo estruturas internas, por exemplo, acondicionamentos estruturados, colunas tendo partes internas não estruturadas, por exemplo,
10 acondicionamentos aleatórios, ou aparelhos em que a fase líquida está presente em forma dispersa, por exemplo, por pulverização em bicos, ou uma combinação deles.

A dessorção de N_2O do solvente carregado na etapa A2, do processo de acordo com a invenção pode ser realizada pela redução de
15 pressão via o solvente, aumento de temperatura do solvente ou por extração com vapor do solvente ou uma combinação deles.

As demandas sobre as unidades (dessorvedoras) para a dessorção de N_2O do solvente carregado e a condução das fases são análogas àquelas dos absorvedor, isto é, as unidades adequadas são aquelas em que
20 uma interface de fase gás-líquido é gerada, através da qual a transferência de massa e calor entre as fases é possibilitada e que são equipadas, se necessário, com equipamento interno ou externo para suprimento e/ou remoção de calor.

De acordo com a invenção, a dessorção pode ser realizada em um ou mais estágios.

25 As possíveis formas de realização do dessorvedor são um simples vaso (vaporização instantânea) e colunas.

Uma forma de realização preferida da presente invenção, em que a absorção e a dessorção estão combinadas em uma aparelho, é a coluna de parede divisória. Nesta coluna, a absorção e a dessorção são operadas em

contracorrente em diferentes estágios de mudança de temperatura, combinadas com uma extração com vapor de solvente.

Em uma forma de realização preferida, a presente invenção, portanto, refere-se a um processo como acima descrito, em que as etapas A1 e
5 A2 são realizadas em uma coluna de parede divisória.

Em uma forma de realização particularmente preferida da invenção, na etapa A1, a mistura gasosa compreendendo N_2O é inicialmente absorvida sob pressão elevada p_{abso} em uma coluna de absorção operada em contracorrente e tendo acondicionamento aleatório e transferida na etapa A2
10 para dentro de um vaso, em que o solvente carregado N_2O é descomprimido a uma pressão menor $p_{deso} < p_{abso}$. O processo é preferivelmente operado virtualmente isotermicamente com um diferencial de temperatura entre a temperatura de absorção e dessorção de não mais do que 20K, preferivelmente não mais do que 15K, em particular não mais do que 10K. A
15 pressão de absorção é de 1 a 100 bar, preferivelmente de 5 a 65 bar, em particular de 10 a 40 bar e a pressão de dessorção de 0,1 a 2 bar, preferivelmente de 0,5 a 1,5 bar, mais preferivelmente de 1,0 a 1,2 bar.

Uma outra forma de realização da invenção refere-se a um processo em que dois ou mais estágios de concentração de monóxido de
20 dinitrogênio compreendendo as etapas A1 e A2 são realizados sucessivamente.

Neste caso, o gás dessorvido no estágio i-1 serve como gás reagente do subsequente estágio i. Preferência particular é dada no contexto da invenção para a forma de realização em dois estágios.

25 O solvente pode ser idêntico para todos os estágios. Alternativamente, solventes diferentes podem ser usados em diferentes estágios.

A presente invenção refere-se, portanto, em uma outra forma de realização a um processo como acima descrito, que compreende uma

pluralidade de etapas A1 e A2.

O processo de acordo com a invenção, ainda compreende uma etapa B, em que o teor de óxidos de nitrogênio na mistura gasosa é ajustado em, pelo menos, 0,5% em volume, com base no volume total da mistura gasosa.

É possível no contexto da presente invenção realizar a etapa B, antes ou depois das etapas A1 e A2. A presente invenção, portanto, refere-se a uma forma de realização do processo como acima descrito, em que as etapas A1 e A2 são desempenhadas antes da etapa B. Em uma forma de realização alternativa, a presente invenção refere-se a um processo como acima descrito, em que a etapa B é realizada antes das etapas A1 e A2.

É igualmente possível no contexto da presente invenção que o processo compreenda uma pluralidade de etapas B. Desta maneira, também é possível, por exemplo, realizar uma etapa B antes das etapas A1 e A2 e uma outra etapa B depois das etapas A1 e A2.

Em princípio, todos os processos adequados para remover NO_x são usados na etapa B do processo, de acordo com a invenção. Processos adequados são, por exemplo, a redução catalítica com hidrocarbonetos ou amônia, a decomposição catalítica através de catalisadores adequados, absorção em soluções fortemente oxidantes e a absorção em soluções ácidas ou alcalinas.

As soluções oxidantes adequadas no contexto da presente invenção são, por exemplo, soluções de peróxido de hidrogênio. De acordo com a invenção, soluções fortemente ácidas adequadas são soluções compreendendo ácido nítrico ou ácido sulfúrico. De acordo com a invenção, soluções alcalinas adequadas são, por exemplo, soluções compreendendo hidróxidos ou carbonatos, por exemplo, hidróxido de sódio ou carbonato de sódio. Líquidos adequados para esta purificação gasosa, além daqueles já mencionados, são em particular aqueles que são familiares àqueles

conhecedores da técnica para remoção de NO_x de gases desprendidos. Soluções ou suspensões de purificação de gases adequadas são, por exemplo, soluções ou suspensões aquosas compreendendo carbonato de magnésio, hidróxido de magnésio, soluções de vanádio em ácido nítrico, sulfeto de amônia e bissulfeto de amônia, água de cal, amônia, peróxido de hidrogênio e, em particular, soluções compreendendo carbonato de sódio, bicarbonato de sódio ou hidróxido de sódio.

Processos adequados são especificados, por exemplo, em M. Thiemann et al. em Ullmann's Encyclopedia, 6a. Edição, 2000, Edição Eletrônica, Capítulo "Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides", seção 1.4.2.3.

Em geral, a absorção de NO_x é efetuada em unidades em que uma interface de fase gás-líquido está presente, através da qual a transferência de massa e calor entre as fases é possibilitada, e que são equipadas, se necessário, com equipamento interno ou externo para suprimento e/ou remoção de calor. As fases podem ser conduzidas no absorvedor em co-corrente, em contracorrente ou uma combinação delas.

De acordo com a invenção, a absorção pode ser realizada em um ou mais estágios.

De acordo com a invenção, a absorção é efetuada a temperaturas entre -20 e 100°C , preferivelmente entre 0 e 60°C , mais preferivelmente entre 0 e 40°C e a pressões entre $0,1$ e 100 bar, preferivelmente entre 1 e 30 bar.

Possíveis formas de realização de absorvedor são colunas tendo bandejas, por exemplo, bandejas com bolhas ou bandejas perfuradas, colunas tendo estruturas internas, por exemplo, acondicionamentos estruturados, colunas tendo partes internas não estruturadas, por exemplo, acondicionamentos aleatórios, ou aparelho em que a fase líquida está presente na forma dispersa, por exemplo, por pulverização em bicos, ou uma

combinação deles.

Ainda em uma forma de realização preferida, a presente invenção, portanto, refere-se a um processo como acima descrito, em que a etapa B compreende a absorção de óxidos de nitrogênio em solução ácida ou
5 alcalina.

No contexto da presente invenção, o NO_x é preferivelmente removido por absorção em uma solução ácida ou uma alcalina. A absorção é realizada entre -20 e 120 °C, em particular entre -10 e 75 °C, preferivelmente entre 0 e 60 °C, por exemplo, entre 0 e 40 °C e a uma pressão entre $0,2$ e 100
10 bar, em particular entre $0,5$ e 50 bar, preferivelmente entre 1 e 10 bar.

Quando a concentração de NO_x em uma mistura gasosa contendo N_2O é mais do que 1% em volume, o solvente usado pela etapa B é preferivelmente ácido nítrico aquoso, tendo um teor de HNO_3 entre 0 e 69% em peso, preferivelmente entre 0 e 10% em peso. É vantajoso neste caso que a
15 depleção de NO_x na fase gasosa seja acompanhada pela preparação de ácido nítrico com 1 - 69% em peso de HNO_3 . Para fins de outra utilidade, preferência é dada à preparação de ácido nítrico tendo 30 - 60% em peso de HNO_3 .

No contexto da presente invenção, este procedimento é usado com preferência, por exemplo, quando correntes de gás reagente contendo
20 N_2O de um processo ácido carboxílico (por exemplo, ácido adípico), em que concentrações de NO_x de 1 a 50% em volume estão presentes. A remoção de NO_x na etapa B é, neste caso, preferivelmente realizada antes da concentração de N_2O na etapa A1 e A2.

Em uma outra forma de realização da presente invenção, as
25 etapas A1 e A2 podem ser seguidas por uma outra etapa B, preferivelmente uma purificação química, mais preferivelmente com solução de carbonato de sódio ou solução de hidróxido de sódio.

No contexto da presente invenção, é possível, por exemplo, substituir a purificação química do carbonato por uma redução catalítica

seletiva com amônia em que o N_2O comporte-se inertemente. Esta tecnologia, conhecida como SCR-DeNO_x ou tecnologia DeNO_x, é descrita, por exemplo, em Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, Capítulo "Air", Seção 7.2.3.1. "Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides in Flue Gases and Process Off-Gases", por J.Wolf et al., 6a. edição (Edição em linha), 2000. Nesta
5 forma de realização preferida da presente invenção, é possível alcançarem-se concentrações de NO_x de menos do que 100 ppm, preferivelmente menos do que 50 ppm, por exemplo, menos do que 25 ppm e mais preferivelmente acima de 5 ppm e concentrações muito baixas de NH₃ no produto, por
10 exemplo, menos do que 10 ppm.

Em uma forma de realização particularmente preferida da presente invenção, a mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio que é usada no processo de acordo com a invenção, pode
originar-se de uma instalação de ácido adípico. A preferência é dada a mistura
15 e resfriamento do gás desprendido da instalação de ácido adípico com gás de síntese de NO. A corrente gasosa é então comprimida, preferivelmente a 7 bar, e misturada, se apropriado, com ar. O gás quente é resfriado depois da compressão e passado para dentro de uma torre de absorção em que NO_x é exaurido. O gás do topo da coluna preferivelmente tem uma temperatura de
20 aproximadamente 40⁰C em uma pressão de 7 bar.

O gás desprendido pode ser usado diretamente no processo de acordo com a invenção. Entretanto, em uma forma de realização mais preferida, o gás desprendido pode ser aquecido de 100 a 250⁰C, preferivelmente de 150 a 200⁰C, mais preferivelmente a 200⁰C e ser
25 conduzido para dentro da instalação DeNO_x para reação na etapa B.

Subseqüentemente, a corrente é resfriada, comprimida e resfriada novamente antes da absorção/dessorção em estágio único ou multiestágio na etapa A1 e a etapa A2 é realizada.

Quando uma concentração de NO_x de < 1% em volume está

presente na mistura gasosa contendo N_2O , por exemplo, no caso de um gás desprendido de uma instalação de ácido nítrico, o absorvente usado para a etapa B é preferivelmente uma solução alcalina. No contexto da presente invenção, este procedimento é usado com preferência para a purificação fina
5 do gás N_2O após a concentração da etapa A1 e A2.

Além disso as etapas A1, A2 e B, do processo de acordo com a invenção, podem também compreender outras etapas. Por exemplo, o processo também pode compreender um outro tratamento entre a etapa A e a etapa B. Tais tratamentos incluem, por exemplo, uma mudança da
10 temperatura ou uma mudança da pressão ou uma mudança da temperatura e da pressão.

De acordo com a invenção, a mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio, que foi purificada pelo processo de acordo com a invenção, pode ser usada em uma outra reação. Para este fim, a mistura
15 gasosa pode ser usada na forma gasosa. Entretanto, é possível também tratar inicialmente a mistura gasosa resultante de tal modo que a mistura de gás esteja presente na forma líquida ou supercrítica e então seja usada em uma outra reação. A mistura gasosa pode ser liquefeita por seleção adequada da pressão ou da temperatura.

2.0 Assim, a presente invenção também refere-se a um processo, em que a mistura de gás resultante é liquefeita.

A mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio que é obtido pelo processo de acordo com a invenção pode, em princípio, ser usada para todas aplicações em que as correntes de monóxido de dinitrogênio
25 puro são tipicamente usadas. Em particular, as misturas gasosas são adequadas, por exemplo, para a oxidação de metanol em folmaldeído, como descrito, por exemplo, em EP-A 0624 565 ou DE-A 196 05 211. A presente invenção portanto também refere-se ao uso das misturas gasosas compreendendo monóxido de dinitrogênio que são obteníveis pelo processo

de acordo com a invenção como oxidantes para metanol.

O processo de acordo com a invenção proporciona misturas gasosas compreendendo monóxido de dinitrogênio, que contêm um teor particularmente menor de componentes secundários inertes e de ruptura. Isto
5 é especialmente vantajoso para o uso da mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio como um oxidante, visto que a fração pequena dos componentes secundários de ruptura ou inertes resulta na ocorrência de quase todas as reações secundárias e assim sendo possível obterem-se produtos particularmente puros.

10 Portanto, a presente invenção também refere-se ao uso de uma mistura gasosa obtenível por um processo de acordo com a invenção, como descrito acima, como um oxidante, em particular como um oxidante para olefinas.

Em princípio, as misturas gasosas compreendendo monóxido
15 de dinitrogênio que são obteníveis de acordo com a invenção são adequadas para oxidar olefinas. As olefinas adequadas são, por exemplo, olefinas de cadeia aberta ou cíclica tendo uma ou mais ligações duplas. Maior preferência é dada a olefinas cíclicas tendo uma ou mais ligações duplas, por exemplo, ciclopentano, ciclo-hexano, ciclo-heptano, ciclo-octano, ciclodecano,
20 cicloundecano, 1,4-ciclo-hexadieno, 1,5-ciclo-octadieno, 1,5-ciclododecadieno ou 1,5,9-ciclododecatrieno.

Esta corrente de gás contendo N_2O enriquecida e purificada é particularmente muito adequada para a oxidação de olefinas em cetonas. Para este propósito, é possível, preferivelmente absorver os gases N_2O diretamente
25 dentro da olefina a ser oxidada ou outro solvente, ou o N_2O pode primeiro ser liquefeito antes de ser reagido com a olefina.

Especialmente no caso do uso de uma mistura gasosa liquefeita compreendendo monóxido de dinitrogênio, é vantajoso quando a proporção de gases inertes na mistura gasosa é muito baixa, uma vez que o

volume do reator é, por outro lado, desnecessariamente aumentado.

Portanto, a presente invenção também refere-se a um processo para preparar uma cetona, compreendendo, pelo menos, as seguintes etapas:

A1 Absorção da mistura gasosa em um solvente orgânico

5 A2 Dessorção da mistura gasosa do solvente orgânico carregado

B Ajuste do teor de óxidos de nitrogênio NO da mistura gasosa de, pelo menos, 0,5% em volume, com base no volume total da mistura gasosa.

10 C Contatar a mistura de gás com pelo menos uma olefina.

Para as formas de realização preferidas das etapas A1, A2 e B, as observações acima se aplicam. Para a preparação de uma cetona também, as seqüências das etapas A1, A2 por um lado e B por outro podem variar. De acordo com a invenção, a etapa B pode ser realizada após as etapas A1 e A2.

15 Entretanto, é igualmente possível que a etapa B seja realizada antes das etapas A1 e A2. Entretanto, a etapa C é, em cada caso, realizada após as etapas A1, A2 e B.

É possível, em princípio, realizar a etapa B antes das etapas A1 e A2. Entretanto, é igualmente possível, no contexto da presente invenção, que a etapa B seja realizada após as etapas A1 e A2. Em uma outra forma de realização, a presente invenção, portanto, também refere-se a um processo para preparar uma cetona como descrito acima, em que as etapas A1 e A2 são realizadas antes da etapa B. Em uma forma de realização alternativa, a presente invenção também refere-se a um processo para preparar uma cetona, 25 em que a etapa B é realizada antes das etapas A1 e A2.

É igualmente possível, no contexto da presente invenção, que o processo compreenda uma pluralidade de etapas A1 e A2 ou uma pluralidade de etapas B, em cujo caso a etapa B pode ser realizada antes ou após as etapas A1 e A2.

A reação na etapa C pode geralmente ser realizada de acordo com quaisquer versões do processo em que a olefina e a mistura de gás, compreendendo monóxido de dinitrogênio, reagem entre si. Em particular, tanto as reações contínuas e modos de reação como reações em batelada são possíveis. De acordo com a invenção, as condições de reação para a etapa C são selecionadas de tal modo que uma reação da pelo menos uma olefina com a mistura de gás purificada de acordo com a presente invenção ocorre. Pressão e temperatura podem ser selecionadas apropriadamente.

A reação pode ser realizada na presença de um solvente adequado. Entretanto, é igualmente possível, no contexto da invenção, realizar a reação da etapa C sem a adição de um solvente.

Entretanto, é também possível, de acordo com a invenção, que o processo para preparar uma cetona compreenda mais etapas. Por exemplo, a mistura de gás compreendendo monóxido de dinitrogênio pode ser tratada, por exemplo, antes da etapa C e após as etapas A1, A2 e B. Um possível tratamento é, por exemplo, uma mudança de pressão e/ou temperatura da mistura de gás. Um outro possível tratamento é, por exemplo, absorção em um solvente, de modo que a mistura de gás absorvida possa ser usada na etapa C. O solvente pode ser qualquer solvente adequado. O solvente é preferivelmente a olefina que é para ser oxidada na etapa C.

Entretanto, é também possível, no contexto da presente invenção, que a mistura de gás compreendendo monóxido de dinitrogênio seja liquefeita por seleção adequada da pressão e/ou temperatura ou seja trazida para um estado supercrítico antes da etapa C e após as etapas A1, A2 e B. A mistura de gás liquefeita, compreendendo monóxido de dinitrogênio, pode então ser contatada diretamente com a olefina na etapa C.

A presente invenção, portanto, também refere-se em uma outra forma de realização a um processo para preparar uma cetona como descrito acima, em que a mistura de gás usada na etapa C foi liquefeita.

Em princípio, é possível na etapa C do processo de acordo com a presente invenção utilizar todas as olefinas adequadas, por exemplo, olefinas tendo de 2 a 18 átomos de carbono, em particular olefinas tendo de 5 a 12 átomos de carbono. Olefinas adequadas são, por exemplo, olefinas de
5 cadeia aberta ou cíclicas, tendo um ou mais duplas ligações. Preferência é ainda dada a olefinas cíclicas, tendo uma ou mais duplas ligações, por exemplo, ciclopenteno, ciclo-hexeno, ciclo-hepteno, ciclo-octeno, ciclodeceno, cicloundeceno, ciclododeceno, 1,4-ciclo-hexadieno, 1,5-ciclo-octadieno, 1,5-ciclododecadieno ou 1,5,9-ciclododecatrieno.

10 Preferência particular é dada à utilização como a olefina ciclopenteno, ciclododeceno ou 1,5,9-ciclododecatrieno. A presente invenção, portanto, refere-se em uma forma de realização preferida a um processo para preparar uma cetona como descrito acima, em que a olefina foi selecionada do grupo consistindo de ciclopenteno, ciclododeceno e 1,5,9-ciclododecatrieno.

15 Quando a presente invenção refere-se à preparação de uma cetona compreendendo o contato da mistura de gás que foi purificada de acordo com a presente invenção e compreende monóxido de dinitrogênio com ciclopenteno, uma mistura G(i), compreendendo ciclopenteno, é usada na etapa C do processo de acordo com a presente invenção. Uma mistura
20 compreendendo ciclopentanona é obtida. Condições de processo preferidas desta forma de realização são descritas abaixo.

Em princípio, a mistura G(i), além de ciclopenteno, pode compreender quaisquer outros compostos. Compostos adequados também incluem aqueles que não podem reagir com N_2O no contato da etapa C.
25 Preferência é dada neste contexto àqueles compostos que podem, em princípio, reagir com N_2O , mas são inertes em relação a N_2O sob as condições de relação selecionadas na etapa C. O termo “inerte”, como usado no contexto desta forma de realização da presente invenção, refere-se a compostos que não reagem com N_2O sob as condições de reação selecionadas na etapa C ou,

em comparação com a reação de ciclopenteno com N_2O , reagem em uma tal extensão restringida que seu produto de reação com N_2O na mistura resultante da etapa C está presente em uma extensão de no máximo 15 % em peso, preferivelmente em uma extensão de no máximo 10 % em peso e, mais preferivelmente, em uma extensão de no máximo 5 % em peso, com base em
5 cada caso no peso total da mistura resultante da etapa C.

Portanto, a presente invenção também refere-se a um processo como descrito acima, em que a mistura G(i), além de ciclopenteno, compreende pelo menos um composto que é inerte em relação a N_2O no
10 contato da etapa C.

Compostos inertes adequados são alcanos, por exemplo, hexano, octano, decano, dodecano, ciclopentano ou ciclododecano ou alquilbenzenos, por exemplo, benzeno, tolueno, xilenos, etilbenzeno ou éteres, por exemplo, metil terc-butil éter, tetraidrofurano, dietil éter, ou
15 ésteres, por exemplo, metil acetato, etil acetato, metil benzoato ou nitrilas, por exemplo, acetonitrila, benzonitrila ou álcoois, por exemplo, butanol, 2-etilexanol, etanol ou fenóis, por exemplo, fenol cresóis ou aminas, por exemplo, anilina, trietilamina, N,N-dimetilanilina ou misturas de dois ou mais dos compostos mencionados ou dois ou mais compostos das classes
20 mencionadas.

Preferência muito particular é dada àqueles compostos que não reagem com N_2O sob as condições de reação selecionadas na etapa C.

No contexto de uma forma de realização do processo de acordo com a presente invenção, que é preferido a este respeito, a mistura
25 reagente G(i) usada é uma mistura que é obtida da clivagem e hidrogenação parcial de dicitopentadieno, na presença de um solvente, e compreende ciclopenteno, em que o solvente é selecionado dos compostos inertes acima mencionados. Preferência é dada neste contexto à hidrogenação parcial de uma mistura 2:1 de dicitopentadieno e tolueno. Este processo é descrito, por

exemplo, na JP 2000053597 A, que é incorporada totalmente a este respeito por referência no contexto do presente pedido. De acordo com JP 200053597, ciclopentadieno é obtido por termólise de dicitopentadieno, na presença de um solvente aromático, preferivelmente tolueno, a taxa de conversão sendo
5 98%. O gás resultante é passado para dentro de um tubo de reação de aço inoxidável, que é carregado com catalisador de paládio/alumina. O gás é condensado com um refrigerante na saída do tubo de reação.

Em uma outra forma de realização preferida do processo de acordo com a presente invenção, a mistura G(i) consiste de uma extensão de
10 pelo menos 99 % em peso, com base no peso total da mistura G(i), de hidrocarbonetos. Além dos hidrocarbonetos, a mistura G(i) pode, por conseguinte, também conter até no máximo 1% em peso de pelo menos um outro composto e compostos incluindo pelo menos um dos compostos preferidos inertes supracitados que não hidrocarbonetos podem estar presentes
15 em uma extensão de no máximo 1 % em peso. É também possível para outros compostos estarem presentes em uma extensão de no máximo 1 % em peso, com a condição de que não rompam a conversão de ciclopenteno da etapa C.

A expressão “mistura de hidrocarbonetos”, como usada no contexto da presente invenção, refere-se a uma mistura de compostos dos
20 quais cada um é um hidrocarboneto não substituído e, portanto, consiste somente dos átomos C e H. As misturas de hidrocarbonetos no contexto da presente invenção contêm mais compostos em uma extensão de no máximo 1 % em peso, com base no peso total da mistura particular G(i). A mistura mais preferivelmente contém mais compostos em uma extensão de no máximo 0,5
25 % em peso, mais preferivelmente em uma extensão de no máximo 0,1% em peso, mais preferivelmente em uma extensão de no máximo 0,01 % em peso e, muitíssimo preferivelmente, em uma extensão de no máximo 0,001 % em peso. Preferência especial é dada a misturas G(i), que não contenham quaisquer outros compostos dentro da precisão de medição dos métodos

analíticos usados em cada caso.

Em uma forma de realização preferida, a mistura G(i) é líquida ou supercrítica sob as condições de reação selecionadas na etapa C. Entre outras misturas, preferência é dada neste contexto a misturas G(i), que são
5 líquidas em temperatura ambiente e pressão ambiente. Por exemplo, isto inclui misturas das quais cada composto presente é líquido em temperatura ambiente e pressão ambiente. Igualmente concebível são misturas que são líquidas em temperatura ambiente e pressão ambiente e compreendem pelo menos um composto que é, por exemplo, sólido ou gasoso em temperatura
10 ambiente e pressão ambiente, mas é em forma líquida na mistura G(i) em temperatura ambiente e pressão ambiente.

No contexto de uma forma de realização igualmente preferida do processo de acordo com a presente invenção, uma mistura G(i) é usada que consiste de uma extensão de pelo menos 99 % em peso de hidrocarbonetos C₅
15 e hidrocarbonetos tendo mais do que 5 átomos de carbono. Além de ciclopenteno, é desta maneira possível que pelo menos mais um hidrocarboneto C₅ ou pelo menos um hidrocarboneto tendo mais do que 5 átomos de carbono ou uma mistura de pelo menos um outro hidrocarboneto C₅ e pelo menos um hidrocarboneto tendo mais do que 5 átomos de carbono
20 esteja presente em G(i).

Por conseguinte, a presente invenção também descreve um processo como descrito acima, em que a mistura G(i) contém pelo menos 99 % em peso de hidrocarbonetos C₅ e hidrocarbonetos tendo mais do que 5 átomos de carbono.

25 Hidrocarbonetos particularmente preferidos, tendo mais do que 5 átomos de carbono, incluem os correspondentes hidrocarbonetos já mencionados acima no contexto dos compostos inertes.

Como já mencionado acima, as misturas reagentes G(i) usadas são preferivelmente aquelas misturas que são obtidas nos processos

industriais. No contexto da presente invenção, preferência é dada a misturas que consistem em uma extensão de pelo menos 95 % em peso, mais preferivelmente em uma extensão de pelo menos 97 % em peso e, particularmente preferível, em uma extensão de pelo menos 99% em peso de

5 hidrocarbonetos C₅, C₆ e C₇.

Dessa maneira, a presente invenção também refere-se a um processo como descrito acima, em que a mistura G(i) contém uma extensão de pelo menos 99% em peso de hidrocarbonetos C₅ e C₆ ou C₅ e C₇ ou C₅ e C₆ e C₇.

10 No contexto da presente invenção, a mistura G(i), além de ciclopenteno, pode compreender pelo menos mais um hidrocarboneto C₅ ou pelo menos um hidrocarboneto C₆ ou pelo menos um hidrocarboneto C₇ ou uma mistura de pelo menos mais um hidrocarboneto C₅ e pelo menos um hidrocarboneto C₆, ou uma mistura de pelo menos mais um hidrocarboneto C₅

15 e pelo menos um hidrocarboneto C₇ ou uma mistura de pelo menos mais um hidrocarboneto C₅ e pelo menos um hidrocarboneto C₆ e pelo menos um hidrocarboneto C₇.

Em uma forma de realização preferida do processo de acordo com a presente invenção, a mistura de reagente G(i) usada é uma mistura de

20 hidrocarbonetos, que é obtida de um craqueador a vapor ou uma refinaria e compreende ciclopenteno. Neste contexto, preferência é dada, por exemplo, a frações C₅ de instalações de craqueador a vapor, que compreendem substancialmente somente hidrocarbonetos C₅ e C₆. Hidrocarbonetos tendo mais do que 6 átomos de carbono não estão presentes nas frações C₅ obtidas

25 industrialmente, que compreendem, além de ciclopenteno, por exemplo, 2-butenos, isopentano, 1-penteno, 2-metilbuteno-1, trans-2-penteno, n-pentano, cis-2-penteno, 2-metilbuteno-2, ciclopentano, 2,2-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, n-hexano e benzeno. Em geral, uma fração C₅ de uma instalação de craqueador a vapor contém ciclopenteno na faixa de 5 a

60 % em peso e, preferivelmente, na faixa de 15 a 50 % em peso.

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

5 De acordo com a invenção, esta mistura de hidrocarbonetos substancialmente C_5 e C_6 , que é preferivelmente obtida como uma fração C_5 de uma instalação de craqueador a vapor, pode ser usada como tal. Preferência é dada a submeter a mistura de hidrocarbonetos substancialmente C_5 e C_6 , antes da conversão inventiva da etapa C, a uma purificação em que
10 compostos de mais baixa ebulição, em comparação com ciclopenteno, são por sua vez removidos preferencialmente. Embora todos os métodos concebíveis possam ser usados neste contexto, preferência é dada à separação destilativa da mistura.

No contexto da presente invenção, preferência é dada a
15 misturas G(i), que contêm no máximo 10% em peso de hidrocarbonetos C_5 e/ou C_6 , que têm um ponto de ebulição mais baixo do que ciclopenteno. Caso pelo menos um hidrocarboneto C_4 adicionalmente esteja presente na mistura G(i) a ser purificada, a destilação usada com preferência propicia preferivelmente misturas G(i) que contêm no máximo 10 % em peso de
20 hidrocarbonetos C_4 e/ou C_5 e/ou C_6 , que têm um mais baixo ponto de ebulição do que ciclopenteno. No contexto da presente invenção, preferência particular é dada à obtenção de misturas G(i) que contêm no máximo 5 % em peso, mais preferivelmente no máximo 3 % em peso e, particularmente preferível no máximo 2 % em peso de hidrocarbonetos C_5 e/ou C_6 , que têm um mais baixo
25 ponto de ebulição do que ciclopenteno. Caso pelo menos um hidrocarboneto C_4 esteja adicionalmente presente na mistura G(i) a ser purificada, a destilação usada com preferência propicia preferivelmente misturas G(i) que contêm no máximo 5 % em peso, mais preferivelmente no máximo 3 % em peso e muitíssimo preferivelmente no máximo 2 % em peso de

hidrocarbonetos C_4 e/ou C_5 e/ou C_6 , que têm um mais baixo ponto de ebulição do que ciclopenteno.

Portanto, a presente invenção também descreve um processo como descrito acima, em que a mistura G(i) contém pelo menos 99 % em peso, com base no peso total da mistura G(i), de hidrocarbonetos C_5 e C_6 e no máximo 2 % em peso, com base no peso total da mistura G(i), de hidrocarbonetos tendo um mais baixo ponto de ebulição, em comparação com ciclopenteno.

No contexto de uma forma de realização igualmente preferida do processo de acordo com a presente invenção, uma mistura G(i) é usada que consiste de no máximo pelo menos 99 % em peso de hidrocarbonetos C_5 e C_7 . Além do ciclopenteno, pelo menos mais um hidrocarboneto C_5 ou pelo menos um hidrocarboneto C_7 ou uma mistura de pelo menos mais um hidrocarboneto C_5 e pelo menos um hidrocarboneto C_7 podem, desta maneira, estar presentes em G(i).

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

Um exemplo particularmente preferido de um hidrocarboneto C_7 é tolueno.

No contexto de uma forma de realização do processo de acordo com a presente invenção, que é preferido a este respeito, a mistura de reação G(i) usada é uma mistura de hidrocarbonetos que é obtida da clivagem e hidrogenação parcial do diciticlopentadieno, na presença de tolueno como solvente e compreende ciclopenteno. Preferência é dada neste contexto a parcialmente hidrogenar uma mistura 2:1 de diciticlopentadieno e tolueno. Este processo é descrito, por exemplo, na JP 2000053597A, que é totalmente incorporada a este respeito pela referência dentro do contexto do presente pedido.

As misturas obtidas desta maneira geralmente contêm ciclopenteno em uma faixa de 25 a 75 % em peso, preferivelmente em uma faixa de 35 a 65 % em peso e, mais preferivelmente, em uma faixa de 40 a 60 % em peso. Além de ciclopenteno, as misturas de reação compreendem principalmente ciclopenteno e tolueno. Em geral, a mistura obtida da clivagem e hidrogenação parcial de uma mistura de dicitopenteno e tolueno, que pode ser usada como uma mistura G(i) no processo de acordo com a presente invenção, consiste no máximo de pelo menos 99% em peso de ciclopenteno, tolueno e ciclopentano.

A mistura obtida nesta forma de realização preferida, que consiste no máximo de pelo menos 99 % em peso de ciclopenteno, tolueno e ciclopenteno, pode ser usada como tal.

Em uma forma de realização mais preferida, a mistura obtida da clivagem e hidrogenação parcial de uma mistura de dicitopentadieno e tolueno é submetida, antes do uso como mistura G(i) no processo de acordo com a presente invenção, a pelo menos uma separação destilativa, em que uma mistura de baixa ebulição é obtida que contém ciclopenteno geralmente na faixa de 60 a 95 % em peso, preferivelmente na faixa de 70 a 90 % em peso e, mais preferivelmente, na faixa de 75 a 85 % em peso. Esta mistura de baixa ebulição compreende ainda tolueno, especialmente na faixa de no máximo 20 % em peso, preferivelmente no máximo 10 % em peso e, mais preferivelmente, no máximo 5 % em peso, e ciclopentano geralmente na faixa de 5 a 25 % em peso, preferivelmente na faixa de 7 a 22 % em peso e, mais preferivelmente, na faixa de 10 a 20 % em peso. Esta mistura de baixa ebulição é então usada no processo de acordo com a presente invenção como mistura G(i).

Preferência é ainda dada à mistura G(i) usada no processo de acordo com a presente invenção contendo ciclopenteno em uma faixa de 30 a 90 % em peso, mais preferivelmente em uma faixa de 40 a 90 % em peso,

mesmo mais preferivelmente em uma faixa de 45 a 90 % em peso e especialmente preferível em uma faixa de 50 a 85 % em peso, com base em cada caso no peso total da mistura G(i).

Em particular, a presente invenção, portanto, também refere-se
5 ao uso de uma mistura de hidrocarbonetos contendo ciclopenteno como um reagente para preparar ciclopentanona, em que a mistura de hidrocarbonetos contendo ciclopentanona é a fração C_5 de uma instalação de craqueador a vapor ou a mistura obtida da hidrogenação parcial de ciclopentadieno e compreendendo ciclopenteno ou uma mistura da fração C_5 de uma instalação
10 de craqueador a vapor e a mistura obtida da hidrogenação parcial de ciclopentadieno e compreendendo ciclopenteno.

A reação da etapa C pode geralmente ser realizada em quaisquer versões do processo em que ciclopentanona é formada da mistura G(i) compreendendo ciclopenteno e a mistura de gás compreendendo
15 monóxido de dinitrogênio. Em particular, as versões de reação contínua e métodos de reação como uma reação de batelada são possíveis.

Em uma forma de realização, a reação da etapa C é realizada em modo de batelada. Preferência é dada, por sua vez, a inicialmente carregar a mistura G(i) em um vaso de reação adequado. Uma vez que a reação, como
20 descrito acima, é efetuada preferivelmente em mais elevadas pressões do que pressão atmosférica, o vaso de reação usado é preferivelmente um autoclave.

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

Após a mistura G(i) ter sido inicialmente carregada nas temperaturas e pressões acima mencionadas, ela é contatada com a mistura de gás inventivamente purificada, compreendendo monóxido de dinitrogênio, e o

ar presente no vaso de reação pode ser removido pelo menos parcialmente antes de contato por um meio adequado. Preferência é dada a jatear o vaso de reação com pelo menos um gás ou mistura de gás, preferência sendo dada a jatear, por exemplo, com nitrogênio ou outro gás inerte ou uma mistura de
5 dois ou mais destes gases. Preferência particular é dada à utilização de nitrogênio como o gás de jateamento.

A mistura G(i) e a mistura inventivamente purificada, compreendendo N_2O , são introduzidas em quantidades em que a relação molar de ciclopenteno para N_2O é geralmente na faixa de 0,05 a 5,
10 preferivelmente na faixa de 0,5 a 3 e, mais preferivelmente, na faixa de 0,9 a 1,5.

Para o contato das misturas G(i) e da mistura de gás inventivamente purificada compreendendo monóxido de dinitrogênio, o último é geralmente introduzido dentro do vaso de reação em uma pressão na
15 faixa de 5 a 500 bar, preferivelmente na faixa de 10 a 365 bar e, mais preferivelmente, na faixa de 25 a 250 bar. As temperaturas em que o contato é realizado são ajustadas por medidas adequadas, de modo que a reação do ciclopenteno presente na mistura G(i) com o N_2O presente na mistura de gás inventivamente purificada ocorre preferivelmente em fase líquida ou
20 supercrítica. Por conseguinte, as temperaturas em que a reação ocorre são geralmente na faixa de 150 a 320 °C, preferivelmente na faixa de 180 a 300 °C e, mais preferivelmente, na faixa de 200 a 290 °C.

Em uma forma de realização particularmente preferida do processo de acordo com a presente invenção, a mistura de gás inventivamente
25 purificada é inicialmente introduzida no vaso de reação sob as pressões acima especificadas e a temperatura dentro do vaso de reação é subsequentemente aumentada em uma taxa de geralmente 1 a 10 °C/min, preferivelmente de 1,5 a 5 °C/min e, mais preferivelmente, de 2 a 4 °C/min.

Quando a temperatura tiver sido aumentada em um tal grau

que a temperatura especificada acima, requerida para a reação, tenha sido obtida, esta temperatura é mantida geralmente por um período na faixa de 1 a 48 h, preferivelmente na faixa de 2 a 30 h e, mais preferivelmente, na faixa de 5 a 25 h. É concebível não manter a temperatura constante, mas
5 preferivelmente variá-la adequadamente dentro dos limites acima especificados.

Portanto, a presente invenção também refere-se a um processo como descrito acima, em que a etapa C compreende pelo menos os seguintes estágios (a) a (d):

- 10 (a) Introduzir a mistura G(i) em um vaso de reação em uma temperatura na faixa de 0 a 320 °C e uma pressão na faixa de 1 a 500 bar;
- (b) contatar a mistura de reação G(i) dentro do vaso de reação com a mistura de gás inventivamente purificada compreendendo monóxido de dinitrogênio, em uma pressão na faixa de 5 a 500 bar;
- 15 (c) aumentar a temperatura da mistura obtida em (b) em uma taxa na faixa de 1 a 10 °C/min a uma temperatura na faixa de 150 a 320 °C;
- (d) manter o ajuste de temperatura de (c) por um período na faixa de 0,1 a 48 h.

No término da reação do ciclopenteno com N₂O, a mistura sob
20 pressão no vaso de reação é esfriada. O interior do vaso de reação é descomprimido ao mesmo tempo que ou após o esfriamento, ou tanto durante como após o esfriamento.

Além da reação acima descrita em um reator de batelada, o processo de acordo com a presente invenção pode, em princípio, ser realizado
25 em qualquer outro reator adequado para ele. Igualmente possível é uma combinação de dois ou mais reatores idênticos ou diferentes. Um exemplo de uma maneira pela qual a reação da etapa C pode ser realizada é em pelo menos uma coluna de bolhas. Preferência é dada à realização da reação da etapa C em pelo menos um reator contínuo. Por exemplo, a reação da etapa C

pode ser realizada em um CSTR (reator de tanque agitado contínuo) ou em uma bateria CSTR. Preferência é ainda dada a pelo menos um dos reatores contínuos ser um reator tubular contínuo.

Por conseguinte, a presente invenção também refere-se a um
5 processo como descrito acima, em que as misturas G(i) e a mistura de gás que foi purificada de acordo com a presente invenção e compreende monóxido de dinitrogênio, são contatadas na etapa C em um reator tubular contínuo.

Em uma outra forma de realização preferida, pelo menos um dos reatores de tubo contínuo usado de acordo com a presente invenção é um
10 reator de feixe de tubos.

As misturas G(i) e a mistura de gás que foi purificada de acordo com a presente invenção e compreende monóxido de dinitrogênio, podem ser contatadas nos reatores contínuos essencialmente sob quaisquer condições de reação adequadas, que permitam que o ciclopenteno reagir com
15 N₂O para fornecer ciclopentanona. Preferência especial é dada à seleção das condições de reação no pelo menos um reator contínuo, de tal maneira que a reação da etapa C processa-se em fase líquida ou supercrítica. Preferência é ainda dada às condições de reação sob as quais o inteiro conteúdo do reator é líquido. A expressão “conteúdo do reator” refere-se às misturas G(i) e à
20 mistura de gás purificada de acordo com a presente invenção, após terem sido introduzidas dentro do reator e a mistura resultante destas misturas.

Preferência especial é dada à introdução das misturas G(i) e da mistura de gás purificada de acordo com a presente invenção dentro do reator separadamente entre si.

25 Entretanto, é igualmente possível, no contexto da presente invenção, misturar a mistura de gás, que foi purificada de acordo com a presente invenção e compreende monóxido de dinitrogênio, e a mistura G(i) ou uma parte da mistura G(i), e introduzir esta mistura dentro do reator. De acordo com a invenção, a mistura de gás, que foi purificada de acordo com a

presente invenção e compreende monóxido de dinitrogênio, e a mistura G(i) ou uma parte da mistura G(i) são misturadas em temperaturas em que nenhuma reação ocorre. Preferência é dada à realização da mistura em uma temperatura na faixa de 80 a 200 °C, preferivelmente na faixa de 90 a 150 °C, em particular na faixa de 100 a 120 °C.

Por conseguinte, a presente invenção também refere-se a um processo como descrito acima, em que o reator contínuo é carregado substancial e exclusivamente com líquido durante a reação na Etapa C.

Preferência muito particular é dada à seleção das condições de reação de tal maneira que a mistura dentro do reator é homogênea e monofásica.

A mistura G(i) é geralmente introduzida dentro do reator contínuo em temperaturas na faixa de 0 a 320 °C, preferivelmente na faixa de 180 a 300 °C e, mais preferivelmente, na faixa de 200 a 290 °C, e as pressões são geralmente na faixa de 1 a 500 bar, preferivelmente na faixa de 10 a 365 bar e, mais preferivelmente, na faixa de 25 a 300 bar.

A mistura de gás que foi purificada de acordo com a presente invenção e compreende monóxido de dinitrogênio é geralmente introduzida dentro do reator contínuo em temperaturas na faixa de 0 a 320 °C, preferivelmente na faixa de 180 a 300 °C e, mais preferivelmente, na faixa de 200 a 290 °C e as pressões são geralmente na faixa de 5 a 500 bar, preferivelmente na faixa de 10 a 365 bar e, mais preferivelmente, na faixa de 25 a 300 bar.

No reator contínuo, as misturas G(i) e a mistura que foi purificada de acordo com a presente invenção e compreende monóxido de dinitrogênio são contatadas. A mistura G(i) e a mistura de gás purificada de acordo com a presente invenção são introduzidas em quantidades em que a relação molar de ciclopenteno para N₂O é geralmente na faixa de 0,05 a 10, preferivelmente na faixa de 0,5 a 7 e, mais preferivelmente, na faixa de 1 a 5.

O ciclopenteno presente na mistura de gás G(i) é reagido com o N₂O presente na mistura de gás que foi purificada de acordo com a presente invenção no pelo menos um reator contínuo, em temperaturas geralmente na faixa de 150 a 320 °C, preferivelmente na faixa de 180 a 300 °C e, mais
5 preferivelmente, na faixa de 200 a 290 °C. As pressões no reator contínuo são geralmente na faixa de 5 a 500 bar, preferivelmente na faixa de 10 a 400 bar e, mais preferivelmente, na faixa de 100 a 365 bar.

O tempo de residência da mistura de reação no reator contínuo é geralmente na faixa de 0,1 a 48 h, preferivelmente na faixa de 0,2 a 5 h e,
10 mais preferivelmente, na faixa de 0,3 a 2,5 h. É concebível não manter-se a temperatura ou a pressão ou ambas dentro do reator constantes, porém preferivelmente variá-las adequadamente dentro dos limites supracitados.

Por conseguinte, a presente invenção também fornece um processo como descrito acima, em que a etapa C compreende pelo menos os
15 seguintes estágios (aa) a (dd):

(aa) introduzir a mistura G(i) dentro de um reator contínuo, em uma temperatura na faixa de 0 a 320 °C e uma pressão na faixa de 1 a 500 bar;

(bb) introduzir a mistura de gás que foi purificada de acordo com a presente invenção e compreende monóxido de dinitrogênio dentro do reator contínuo, em uma temperatura na faixa de 0 a 320 °C e uma
20 pressão na faixa de 5 a 500 bar;

(cc) contatar a mistura G(i) com a mistura de gás purificada de acordo com a presente invenção no reator contínuo em uma
25 temperatura na faixa de 100 a 320 °C e uma pressão na faixa de 5 a 500 bar;

(dd) reagir as misturas G(i) e a mistura de gás purificada de acordo com a presente invenção durante um tempo de residência da mistura de reação dentro do reator contínuo na faixa de 0,1 a 48 h.

O processo de acordo com a presente invenção, das versões de

processo acima descritas, utilizando as misturas G(i) e a mistura de gás purificada de acordo com a presente invenção, obtém conversões de ciclopenteno que são geralmente de pelo menos 10%, preferivelmente pelo menos 20% e mais preferivelmente pelo menos 50%. O limite superior das conversões é geralmente de 98%, preferivelmente 99% e, mais preferivelmente, de 99,9%.

As seletividades da ciclopentanona da reação baseada em ciclopenteno são, neste contexto, geralmente na faixa de 92 a 99,5%.

Por conseguinte, a presente invenção também refere-se a um processo como descrito acima, em que o ciclopenteno usado é convertido na faixa de 10 a 99,9%, com base na quantidade total do ciclopenteno usado, com a seletividade da ciclopentanona baseada em ciclopenteno na faixa de 92 a 99,5%.

A mistura que é obtida na etapa C e compreende ciclopentanona pode ainda ser trabalhada por quaisquer processos para recuperar a ciclopentanona. Estes mais preferivelmente incluem processos destilativos.

Quando a presente invenção refere-se à preparação de uma cetona compreendendo a contatação da mistura de gás que foi purificada com a invenção e compreende monóxido de dinitrogênio com ciclododeceno, o ciclododeceno é usado na etapa C do processo de acordo com a presente invenção. Uma mistura compreendendo ciclododecanona é obtida. Condições de processo preferidas desta forma de realização são descritas abaixo.

O ciclododeceno pode preferivelmente ser preparado de ciclododecatríeno por hidrogenação parcial. No processo de acordo com a presente invenção, o ciclododeceno puro ou uma mistura compreendendo ciclododeceno pode ser usado. Além disso, o ciclododeceno pode estar presente como o cis-isômero ou como o trans-isômero ou como uma mistura de cis e trans-isômero.

No contexto da reação inventiva de ciclododeceno com a mistura de gás que foi purificada de acordo com a presente invenção e compreende monóxido de dinitrogênio, pelo menos um solvente ou diluente adequado pode ser usado. Estes incluem ciclododeceno ou ciclododecanona, embora substancialmente todos solventes e/ou diluentes comuns sejam adequados, com a condição de que não tenham uma dupla ligação C-C, uma tripla-ligação C-C nem um grupo aldeído.

Em geral, não há necessidade de adicionar-se solvente ou diluente na conversão inventiva na etapa C.

A conversão do ciclododeceno da etapa C pode ser realizada continuamente ou em modo de batelada, e combinações de modo contínuo ou de batelada são também possíveis. Preferência é dada à reação contínua.

Os reatores incluem quaisquer reatores adequados. Por exemplo, a conversão do ciclododeceno na etapa C pode ser realizada em pelo menos um CSTR (reator de tanque agitado contínuo) com trocador de calor interno ou externo, em pelo menos um reator tubular, em pelo menos um reator de circuito fechado ou uma combinação de pelo menos dois destes reatores. É igualmente possível configurar pelo menos um destes reatores de tal maneira que ele tenha pelo menos duas diferentes zonas. Tais zonas podem diferir, por exemplo, nas condições de reação, por exemplo, na temperaturas ou na pressão e/ou na geometria da zona, por exemplo, o volume ou a seção transversal. É também concebível um perfil de temperatura axial que possa ser realizado, por exemplo, por esfriamento co-corrente e apropriado ajuste da quantidade de refrigerante.

Preferência particular é dada à realização da oxidação de ciclododeceno em pelo menos um reator tubular.

Portanto, a presente invenção também refere-se a um processo como descrito acima, em que a reação do ciclododeceno com monóxido de dinitrogênio é realizada em pelo menos um reator tubular.

A conversão do ciclododeceno é realizada preferivelmente em uma temperatura na faixa de 140 a 350 °C, mais preferivelmente na faixa de 200 a 325 °C e, particularmente preferível, na faixa de 225 a 300 °C.

Por conseguinte, a presente invenção também refere-se a um
5 processo como descrito acima, em que a conversão da etapa C é realizada continuamente em pelo menos um reator tubular em uma temperatura na faixa de 140 a 350 °C.

A pressão dentro do vaso de reação, preferivelmente em pelo menos um reator tubular, é geralmente em valores que são maiores do que ou
10 iguais a, preferivelmente maiores do que, a pressão autógena da mistura de reação ou da mistura de produto na temperatura de reação selecionada ou nas temperaturas de reação selecionadas no vaso de reação. Em geral, as pressões de reação são na faixa de 1 a 14000 bar, preferivelmente na faixa da pressão autógena a 3000 bar, mais preferivelmente na faixa da pressão autógena a
15 1000 bar e especialmente preferível na faixa da pressão autógena a 325 bar.

O tempo de residência dos reagentes dentro do reator é geralmente até 30 h, preferivelmente na faixa de 0,1 a 30 h, mais preferivelmente na faixa de 0,25 a 25 h e especialmente preferível na faixa de 0,3 a 20 h.

20 A relação molar do monóxido de dinitrogênio:reagentes de ciclododeceno é geralmente de até 0,05 a 5, preferivelmente na faixa de 0,07 a 2, mais preferivelmente na faixa de 0,1 a 2 e particularmente preferível na faixa de 0,1 a 1.

Preferência especial é dada à seleção das condições de reação
25 de tal maneira que a conversão do ciclododeceno seja na faixa de 5 a 95%, mais preferivelmente na faixa de 7 a 80% e, especialmente preferível na faixa de 10 a 50%.

O termo “conversão”, como usado acima, refere-se à conversão total de ciclododeceno. Quando o reagente usado é exclusivamente

cis-ciclododeceno ou exclusivamente trans-ciclododeceno, a conversão total corresponde à conversão do isômero particular. Quando o reagente usado é uma mistura de cis e trans-isômero contendo x %mol de cis-isômero e y %mol de trans-isômero e o cis-isômero é convertido em uma extensão de m% e o trans-isômero em uma extensão de n%, a conversão total é calculada como a soma de $mx + ny$.

No caso em que o reagente usado é mistura isomérica, preferência é dada, no contexto da presente invenção, à realização da reação da etapa C em pelo menos duas etapas, mais preferivelmente em duas ou três etapas e, muitíssimo preferivelmente, em duas etapas.

Em uma primeira etapa, uma temperatura é selecionada que é preferivelmente na faixa de 140 a 300 °C, mais preferivelmente na faixa de 180 a 290 °C e, especialmente preferível, na faixa de 225 a 275 °C. Nesta primeira etapa, principalmente o trans-isômero é oxidado em ciclododecanona. Em uma segunda etapa, uma temperatura elevada, em comparação com a primeira etapa, é selecionada que é preferivelmente na faixa de 165 a 350 °C, mais preferivelmente na faixa de 225 a 325 °C e especialmente preferível na faixa de 275 a 310 °C. Nesta segunda etapa, o cis-isômero é oxidado em ciclododecanona.

Desta maneira, a presente invenção também refere-se a um processo como descrito acima, em que uma mistura compreendendo cis-ciclododeceno e trans-ciclododeceno é reagida com monóxido de dinitrogênio em dois estágios.

Igualmente, a presente invenção também refere-se a um processo como descrito acima, em que a conversão no primeiro estágio é realizada em uma temperatura na faixa de 140 a 300 °C e a conversão no segundo estágio em uma temperatura na faixa de 165 a 350 °C, a temperatura do primeiro estágio sendo mais baixa do que a temperatura do segundo estágio.

No que se refere a outros parâmetros de reação, por exemplo, pressão, tempo de residência ou vasos de reação dos dois estágios do processo de dois estágios preferidos acima mencionados, referência é feita a este assunto às formas de realização gerais e preferidas do processo de um estágio
5 acima descrito.

O processo de dois estágios acima descrito pode ser realizado em quaisquer versões adequadas do processo. Por exemplo, o processo de dois estágios pode ser realizado em pelo menos dois reatores, em cujo caso a temperaturas mais baixa é ajustada em pelo menos um reator e a temperatura
10 mais elevada em pelo menos mais um reator. É igualmente possível realizar as diferentes temperaturas em um único reator que tenha pelo menos duas zonas de diferentes temperaturas. Quando um reator, tendo pelo menos duas zonas de diferentes temperaturas, é usado, as duas temperaturas podem fundir-se contínua ou descontinuamente entre si. Por exemplo, preferência
15 particular é dada neste contexto a um reator tubular tendo um perfil de temperatura axial que pode ser realizado, por exemplo, como descrito acima.

Quando pelo menos dois diferentes reatores são usados no contexto do processo de dois estágios, pode haver um tratamento intermediário dos reagentes entre pelo menos dois destes reatores.
20 Tratamentos intermediários possíveis incluem, por exemplo:

- aquecimento dos reagentes;
- mudança da pressão sob as quais os reagentes estão. Preferência é dada neste contexto, por exemplo, ao aumento da pressão via, por exemplo, pelo menos uma bomba e/ou pelo menos um compressor;
- 25 - introdução com medição pelo menos um reagente. Em particular, o monóxido de dinitrogênio e/ou ciclododeceno podem ser introduzidos com medição. No caso do ciclododeceno, ele pode ser reagente fresco e/ou ciclododeceno, que não é convertido no segundo estágio e é removido da corrente produto em pelo menos uma medida adequada e

reciclado para dentro do processo.

- remoção da ciclododecanona formada por pelo menos uma medida adequada, por exemplo e com preferência por pelo menos uma etapa destilativa.

5 Em uma outra forma de realização preferida do processo de acordo com a presente invenção, no caso em que o reagente seja usado como mistura de cis e trans-ciclododeceno, é adicionado pelo menos um catalisador que é capaz de catalisar a obtenção do equilíbrio entre cis e trans-isômero sob as condições de reação, que são selecionadas para a conversão do
10 ciclododeceno.

 É em princípio possível para esta finalidade utilizarem-se catalisadores adequados. Preferência particular é dada no processo de acordo com a presente invenção à utilização para esta finalidade de pelo menos um catalisador, como é também usado para hidrogenações, por exemplo, de
15 olefinas ou polienos. Preferência especial é dada no processo de acordo com a presente invenção à utilização daqueles catalisadores de isomerização que compreendem pelo menos um metal de transição, incluindo preferivelmente Ru.

 Os catalisadores de isomerização para ajustar o equilíbrio entre
20 cis e trans-isômero podem ser homogêneos ou heterogêneos. É igualmente possível utilizar-se pelo menos um catalisador homogêneo e pelo menos um heterogêneo. Os catalisadores heterogêneos podem ser usados como um catalisador de suspensão ou como um catalisador de leito fixo. É igualmente possível utilizar-se tanto pelo menos um catalisador de suspensão heterogêneo
25 como pelo menos um catalisador de leito fixo heterogêneo, se apropriado, além de pelo menos um catalisador homogêneo. Preferência particular é dada à utilização de pelo menos um catalisador homogêneo.

 Embora seja possível, em princípio, utilizarem-se todos catalisadores homogêneos adequados, preferência é dada à utilização daqueles

que contêm Ru como o metal ativo. Preferência particular é ainda dada à utilização de catalisadores como descrito nas 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 e em D.R. Fahey in J. Org. Chem. 38 (1973), p. 80-87, cuja descrição-conteúdo
 5 sobre este assunto é incorporada totalmente dentro do contexto do presente pedido. Tais catalisadores são, por exemplo, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_3\text{rU}$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$, $(\text{TPP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO}_2)\text{RuClH}$ ou $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuCl}_2$.

Um catalisador usado com preferência muito particular é
 10 $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuCl}_2$ ou uma correspondente variante livre-Cl, por exemplo, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$, em que TPP é trifenilfosfina.

Em uma outra forma de realização preferida, o catalisador usado é preparado in situ no processo de acordo com a presente invenção. Nesta preparação in situ, os materiais de partida são, por exemplo e com
 15 preferência, os compostos cloreto de rutênio, acetato de rutênio, acetilacetato de rutênio ou outros compostos Ru.

Em geral, adicionalmente adicionado à oxidação, além do pelo menos um componente Ru, é pelo menos um dos compostos NR_3 , PR_3 , AsR_3 ou SbR_3 , em que R é um radical alquila, aralquila, alcarila ou arila, tendo
 20 preferivelmente de 1 a 20 átomos de carbono. Preferência particular é dada no contexto da presente invenção a trifenilfosfina.

No contexto de mais uma forma de realização, a oxidação é realizada na presença de pelo menos um ácido carboxílico, como descrito na DE 198 56 862 A1, cujo conteúdo sobre este assunto é incorporado
 25 totalmente por referência no contexto do presente pedido.

O ácido carboxílico usado pode, por exemplo, ser um ácido carboxílico alifático, cicloalifático, aromático ou aralifático. Preferência é dada à utilização daqueles que são solúveis sob as condições de reação do sistema de reação. Preferência é dada, por exemplo, a ácidos

monocarboxílicos C_1 - C_{20} , ácidos dicarboxílicos C_2 - C_6 , ácido cicloexilcarboxílico, ácido benzóico, ácido tereftálico, ácido ftálico ou ácido fenilacético. Ácidos particularmente preferidos são ácidos alifáticos mono e dicarboxílicos, especialmente ácido acético, ácido propiônico e ácidos graxos C_{12} - C_{20} , ácido succínico e ácido adípico.

Na preparação in situ do catalisador, preferência particular é dada à utilização também de pelo menos uma fonte de CO. Esta pode ser o próprio CO. Fontes de CO ainda possíveis são, por exemplo, formaldeído, metanol, etanol ou outros álcoois primários adequados, por exemplo, álcool benzílico ou dióis ou polióis tendo pelo menos um grupo álcool primário, por exemplo, etileno glicol, propileno glicol ou glicerol.

Da oxidação inventiva do ciclododeceno geralmente resulta uma mistura produto. Esta mistura produto preferivelmente contém na faixa de 5 a 95 % em peso, mais preferivelmente de 7 a 80 % em peso e especialmente preferível de 10 a 75 % em peso de ciclododecanona, com base em cada caso no peso total da mistura produto após esfriar a 20 °C e descompressão à pressão padrão.

Como outros constituintes, a mistura produto compreende qualquer catalisador que tenha sido usado antes do estágio de oxidação e ciclododeceno não removido, desconvertido, e também quaisquer compostos introduzidos dentro da oxidação com o reagente, por exemplo, ciclododecano, e compostos também convertidos na reação com monóxido de dinitrogênio, como descrito abaixo.

O catalisador de isomerização usado para a reação pode subsequente ser reciclado dentro do processo, ser descartado ou ser trabalhado, por exemplo, a fim de recuperar o pelo menos um metal presente no catalisador. Quando o catalisador é reciclado para dentro do processo, ele pode ser reciclado dentro do estágio de reação do processo com monóxido de dinitrogênio ou dentro de qualquer outra etapa que o processo da invenção

possa adicionalmente ter. Em uma forma de realização particularmente preferida descrita abaixo, o processo de acordo com a presente invenção tem, como tal etapa adicional, a hidrogenação parcial de pelo menos um ciclododecatrieno e a hidrogenação parcial mencionada é mais preferivelmente realizada na presença do mesmo catalisador que é usado como o catalisador de isomerização para ajustar o equilíbrio entre o cis e o trans-isômero de ciclododeceno. Portanto, o catalisador removido pode ser adicionado a esta hidrogenação parcial também, em cujo caso o catalisador pode ser submetido a uma etapa de regeneração adequada antes de ser adicionado.

O ciclododeceno usado como reagente, que pode ser usado como o cis-isômero ou como o trans-isômero ou uma mistura de cis e trans-isômero, pode, em princípio, originar-se de qualquer fonte.

Preferência muito particular é dada no contexto da presente invenção ao preparo de ciclodeceno por hidrogenação parcial de pelo menos um ciclododecatrieno, preferivelmente por hidrogenação parcial de pelo menos um 1,5,9-ciclododecatrieno, por exemplo, cis, trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno ou cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno ou totalmente-trans-1,5,9-ciclododecatrieno e especialmente de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

Estes compostos preferidos podem ser preparados, por exemplo, por trimerização de 1,3-butadieno puro, como descrito, por exemplo, em T. Schiffer, G. Oenbrink, "Cyclododecatrieno, Ciclooctadieno e 4-Vinilcicloexeno", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6a. Edição (2000), Electronic Release, Wiley VCH. Este processo forma, por exemplo no caso de trimerização na presença de catalisadores Ziegler, cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno e totalmente-trans-1,5,9-ciclododecatrieno, como descrito, por exemplo, em H. Weber et al., "Zur Bildungsweise von cis,trans,trans-ciclododecatrien-(1.5.9)

mittels titanhltiger Katalysatoren” em: Liebigs Ann. Chem. 681 (1965) p. 10-20. Embora todos estes ciclododecatrienos possam ser parcialmente hidrogenados no contexto do processo de acordo com a presente invenção, preferência particular é dada, como descrito acima, à conversão de
5 cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno no contexto do presente processo de acordo com a presente invenção. Este cis,trans,trans-1,5,9-diclododecatrieno é mais preferivelmente preparado de acordo com o artigo supracitado de Weber et al., cujo conteúdo sobre este assunto é incorporado totalmente no contexto do presente pedido.

10 Por conseguinte, a presente invenção também descreve um processo como descrito acima, em que o ciclododecatrieno é preparado por trimerização de 1,3-butadieno, usando-se um catalisador de titânio.

Embora seja possível, em princípio, utilizarem-se todos catalisadores de titânio adequados para a trimerização, preferência particular é
15 dada ao catalisador de tetracloreto de titânio/sesquicloreto de etilalumínio descrito no artigo de Weber et al.

O butadieno usado para a trimerização especial e preferivelmente tem um grau de pureza, determinado por cromatografia gasosa, de pelo menos 99,6% e, mais preferivelmente, de pelo menos 99,65%.
20 Especial e preferivelmente, o 1,3-butadieno usado não contém 1,2-butadieno e nem 2-butina dentro da precisão de detecção.

Desta trimerização preferida, são geralmente obtidas misturas que contêm pelo menos 95 % em peso, preferivelmente pelo menos 96 % em peso e, mais preferivelmente, pelo menos 97 % em peso de cis,trans,trans-
25 1,5,9-ciclododecatrieno. Por exemplo, preferência especial é dada às misturas contendo cerca de 98 % em peso de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

Portanto, a presente invenção também refere-se a um processo para preparar ciclododecanona, em que a ciclododecanona usada na etapa C é preparada por hidrogenação parcial de ciclododecatrieno.

O ciclododecatrieno usado neste processo é preferivelmente preparado trimerizando-se 1,3-butadieno.

A trimerização é realizada preferivelmente na presença de um catalisador de titânio; o ciclododecatrieno resultante é preferivelmente
5 cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

A presente invenção também descreve ainda um processo integrado para preparar ciclododecanona, que compreende pelo menos as seguintes etapas (a) e (b) e também (i) e (ii):

(a) preparação de ciclododecatrieno de 1,3-butadieno;
10 (b) hidrogenação parcial do ciclododecatrieno para obter-se ciclododeceno;

(i) provisão de uma mistura de gás contendo monóxido de dinitrogênio, em cada caso de 0 a 0,5 % em volume e/ou óxidos de nitrogênio, baseados em pelo menos uma corrente de gás desprendido de uma instalação
15 de ácido adípico e/ou uma instalação de ácido nítrico e/ou de uma instalação de hidroxilamina e/ou de uma instalação de ácido nítrico operada com o gás desprendido de uma instalação de ácido adípico e/ou de uma instalação de ácido dodecanodióico e/ou uma instalação de hidroxilamina;

(ii) reação de ciclodeceno obtido em (b) com a mistura de gás
20 provida em (i), para obter-se ciclododecanona.

Processos para a hidrogenação parcial catalítica de ciclododecatrieno são descritos na literatura. É geralmente essencial que o rendimento nesta reação seja muito elevado, uma vez que pequenas diferenças de massa e polaridade resultam nos reagentes e produtos sendo separáveis
25 entre si por destilação, somente com um alto nível de complexidade e despesa, se de algum modo. A conversão do ciclododecatrieno, portanto, tem que ser substancialmente quantitativa.

É descrita a hidrogenação de polienos em monoenos através de catalisadores Ru homogêneos com a adição de água, por exemplo, na US

5.180.870. No exemplo 2 deste documento, uma conversão de ciclododecatrieno de 98,4 % é obtida após um tempo de reação de 4 h com a adição de água. Que rendimento de ciclododeceno é obtido não é citado. No exemplo 1 deste documento, somente uma conversão insatisfatória de 85,8%
5 é obtida com a adição de um tanto menos água do que no exemplo 2, após um tempo de reação de 8 h.

A US 5.321.176 descreve a adição de aminas à hidrogenação homogeneamente catalisada.

Na US 5.177.278, a hidrogenação por ciclododecatrieno é
10 realizada com catalisadores Ru homogêneos, na presença de solventes tais como éteres ou ésteres. Nos exemplos deste documento, as melhores seletividades de ciclododeceno são 96 – 98%. Entretanto, conversão quantitativa não é nunca obtida, de modo que um problema de separação se apresenta na elaboração.

15 Na US 3.925.494, a operação é igualmente realizada em solventes. O máximo rendimento de ciclododeceno é dito ser de aproximadamente 95%. Entretanto, a conversão não é quantitativa aqui também.

Em J. Org. Chem. 38 (1973) p. 80-87, D. R. Fahey descreve a
20 hidrogenação de ciclododecatrieno através de vários catalisadores Ru homogêneos. Em todos os exemplos, a operação é realizada na presença de quantidades relativamente grandes de solvente. Rendimentos de ciclododeceno de aproximadamente 98% são descritos. Entretanto, a quantidade citada de Ru usado, com base no ciclododecatrieno, é muito alta.

25 A DE 198 56 862 A1 descreve a hidrogenação de ciclododecatrieno através de catalisadores Ru homogêneos, na presença de ácidos carboxílicos. Rendimentos de ciclododeceno de 98% podem ser obtidos neste caso.

No contexto da presente invenção, a hidrogenação parcial

catalítica de ciclododecatrieno em ciclododeceno pode ser realizada por todos métodos adequados.

Em particular, a hidrogenação parcial catalítica pode ser realizada com catalisadores homogêneos ou heterogêneos, e os catalisadores heterogêneos podem ser usados na forma de uma suspensão ou na forma de um leito fixo.

Os sistemas de catalisadores heterogêneos são preferivelmente aqueles que contêm pelo menos um dos elementos Pd, Pt, Ru, Ir, Ni e Rh como o metal hidrogenante ativo.

Em uma forma de realização particularmente preferida, o ciclododecatrieno é parcialmente hidrogenado em ciclododeceno no processo de acordo com a presente invenção, na presença de pelo menos um catalisador de hidrogenação homogêneo.

Embora seja possível, em princípio, utilizarem-se todos catalisadores homogêneos adequados, preferência é dada à utilização daqueles que contêm Ru como o metal hidrogenante ativo. Preferência particular é ainda dada à utilização de catalisadores como descrito nas 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 e em D.R. Fahey em J. Org. Chem. 38 (1973), p. 80 – 87, cuja descrição-conteúdo sobre este assunto são incorporados totalmente no contexto do presente pedido. Tais catalisadores são, por exemplo, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_3\text{Ru}$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$, $(\text{TPP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO}_2)\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuClH}$ ou $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuCl}_2$.

Um catalisador usado com preferência muito particular é $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuCl}_2$ ou uma correspondente variante livre-Cl, por exemplo, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$, em que TPP é trifenilfosfina.

Em ainda outra forma de realização preferida, o catalisador usado para hidrogenação parcial é preparado in situ no processo de acordo com a presente invenção. Nesta preparação, os materiais de partida são, por

exemplo e com preferência, os compostos cloreto de rutênio, acetato de rutênio, acetilacetato de rutênio ou outros compostos Ru.

Em geral, é adicionalmente adicionado à reação de hidrogenação, além do pelo menos um componente RU, pelo menos um dos
5 compostos NR_3 , PR_3 , AsR_3 ou SbR_3 , em que R é um radical alquila, alcarila ou arila, tendo preferivelmente de 1 a 20 átomos de carbono. Preferência especial é dada no contexto da presente invenção a trifenilfosfina.

Com base em 1 kg de ciclododecatrieno, calculado como o metal, geralmente de 0,1 a 2000 mg de metal hidrogenante ativo, mais
10 preferivelmente Ru, são usados no processo de acordo com a presente invenção. Preferência é dada à utilização de 1 a 1000 mg e particular preferência à utilização de 10 a 200 mg.

Em uma forma de realização do processo de acordo com a presente invenção, o catalisador é removido dos reagentes no término da
15 hidrogenação parcial. Em uma outra forma de realização da presente invenção, o catalisador removido é alimentado a qualquer processo e preferência muito particular é dada à sua reciclagem dentro do processo de acordo com a presente invenção. De acordo com a presente invenção, o catalisador é mais preferivelmente removido em pelo menos uma destilação,
20 em cujo caso o produto da hidrogenação parcial, ciclododeceno, é removido via o topo, e o catalisador, em alguns casos com frações de ciclododeceno, via o fundo.

Como consequência das quantidades muito pequenas de material catalisador, como descrito acima e, portanto, os custos muito baixos
25 para o catalisador, é geralmente não necessário no processo de acordo com a presente invenção remover o catalisador da mistura de reação após a hidrogenação parcial e sua reciclagem dentro do processo.

Em uma outra forma de realização, a hidrogenação parcial é realizada na presença de pelo menos um ácido carboxílico, como descrito na

DE 198 56 862 A1, cujo conteúdo sobre este assunto é totalmente incorporado por referência dentro do contexto do presente pedido.

O ácido carboxílico usado pode ser, por exemplo, um ácido carboxílico alifático, cicloalifático, aromático ou aralifático. Preferência é
5 dada à utilização daqueles que são solúveis no sistema de reação sob as condições de reação. Exemplos são ácidos monocarboxílicos C_1 - C_{20} , ácidos dicarboxílicos C_2 - C_6 , ácido ciclohexanocarboxílico, ácido benzóico, ácido tereftálico, ácido ftálico ou ácido fenilacético. Ácidos particularmente preferidos são ácidos alifáticos mono e dicarboxílicos, em particular ácido
10 acético, ácido propiônico e ácidos graxos C_{12} - C_{20} , ácido succínico e ácido adípico.

A quantidade de ácido adicionado por kg de ciclododecatrieno é geralmente de 0,001 a 100 g, preferivelmente de 0,001 a 50 g e, mais preferivelmente, de 0,05 a 25 g.

Na preparação in situ do catalisador, preferência particular é
15 dada também à utilização de pelo menos uma fonte de CO. Esta pode ser o próprio CO. Outras fontes possíveis de CO são, por exemplo, formaldeído, metanol, etanol ou outros álcoois primários adequados, por exemplo, benzil álcool ou dióis ou polióis, tendo pelo menos um grupo álcool primário, por
20 exemplo, etileno glicol, propileno glicol ou glicerol.

No processo de acordo com a presente invenção, a hidrogenação parcial geralmente ocorre em temperaturas na faixa de 50 a 300 °C, preferivelmente na faixa de 80 a 250 °C e, mais preferivelmente, na faixa de 100 a 200 °C. As pressões de reação são na faixa de 1 a 300 bar,
25 preferivelmente na faixa de 1 a 200 bar e, mais preferivelmente, na faixa de 1 a 100 bar.

Os tempos de reação por batelada no modo de batelada, ou os tempos de residência no caso da versão de processo contínuo, são geralmente na faixa de 0,5 a 48 h. Eles são determinados substancialmente pelos

tamanhos da batelada e as possibilidades de ser capaz de suprir e remover energia. A adição de ácido carboxílico acima descrita torna-a não crítica se a batelada de reação for manipulada sob condições de reação por mais do que o necessário. Isto torna possível consideravelmente simplificados controle de
5 reação e monitoração da reação.

A versão do processo preferido da hidrogenação parcial é o modo contínuo. Exemplos de reatores preferidos são reatores agitados ou reatores misturados por bombas, em que a introdução de hidrogênio deve ser muito eficiente. Isto pode ser conseguido, por exemplo, por defletores em
10 sistemas agitados ou em outros sistemas.

Em uma das formas de realização preferidas da presente invenção, no local em que a hidrogenação ocorre, o calor liberado é removido e usado, por exemplo, para aumentar o vapor. Esta versão de processo é, por exemplo, preferivelmente realizada em pelo menos um reator de feixe de
15 tubos. Quando os sistemas de reator tubular são usados, é vantajoso, por exemplo, por dispositivos internos adequados, acelerar a mistura dentro do hidrogênio, como é costumeiro, por exemplo, em colunas guarnecidas com bolhas.

Para completar a conversão, é possível no contexto da presente
20 invenção operar pelo menos dois reatores em série. Por exemplo, um primeiro reator pode ter vigorosa mistura, que pode ser conseguida, por exemplo, por reciclagem do produto por meio de uma bomba, enquanto um segundo e opcionalmente terceiro reator são meramente atravessados com fluxo e hidrogênio pode opcionalmente ser adicionado. Em um forma de realização
25 preferida da versão de processo específica, uma conversão na faixa de 80 a 98% é conseguida no primeiro reator, enquanto o pós-reator ou pós-reatores asseguram a conversão restante.

Quando se iniciando a hidrogênio, preferência especial é dada a não carregar inicialmente o reagente ciclododecatrieno ou não inicialmente

carregá-lo puro junto com o catalisador e/ou precursor de catalisador, uma vez que isto pode resultar em indesejadas reações exotérmicas. Em geral, pelo menos um solvente ou diluente adequado pode ser adicionado. Tais solventes ou diluentes úteis são, por exemplo, ciclododecano, ciclododeceno, hidrocarbonetos alifáticos saturados, hidrocarbonetos aromáticos ou misturas de dois ou mais deles. Em uma forma de realização preferida, o ciclododeceno ou ciclododecano ou uma mistura de ciclododeceno e ciclododecano ou uma mistura de ciclododeceno e ciclododecatrieno ou uma mistura de ciclododecano e ciclododecatrieno ou uma mistura de ciclododeceno, ciclododecano e ciclododecatrieno é inicialmente carregado. Embora o teor de ciclododecatrieno das misturas correspondentes seja geralmente não crítico, no processo contínuo ele é preferivelmente na faixa de até 30 % em peso, mais preferivelmente até 25 % em peso e especialmente preferível até 20 % em peso.

Por conseguinte, a presente invenção também se refere a um processo como descrito acima, em que a hidrogenação parcial é começada carregando-se inicialmente uma mistura de ciclododecano e/ou ciclododeceno junto com ciclododecatrieno, o teor de ciclododecatrieno desta mistura sendo na faixa de até 30 % em peso.

O produto que é obtido da hidrogenação parcial inventiva é geralmente uma mistura. Em uma forma de realização preferida, esta mistura contém ciclododeceno em uma faixa de 92 a 99,9 % em peso, mais preferivelmente em uma faixa de 94 a 99 % em peso e especialmente preferível na faixa de 96 a 98 % em peso, baseados em cada caso no peso total da mistura produto.

Em geral, o ciclododeceno é obtido como uma mistura de cis e trans-isômero. Em geral, a relação molar do cis-isômero para o trans-isômero é na faixa de 0,4:1 a 2,0:1.

Além do ciclododeceno, a mistura produto geralmente contém

ciclododeceno em uma faixa de 0,1 a 8 % em peso, preferivelmente em uma faixa de 0,3 a 7 % em peso e, mais preferivelmente, na faixa de 0,5 a 6,5 % em peso, com base, em cada caso, no peso total da mistura produto.

Além de ciclododeceno e ciclododecano, a mistura produto
5 pode conter traços de ciclododecadieno e/ou ciclododecatrieno não convertido e/ou catalisador. O processo de acordo com a presente invenção pode, em princípio, ser conduzido de tal modo que o ciclododecatrieno usado é convertido totalmente em ciclododeceno. Em geral, a mais preferivelmente contém o reagente ciclododecatrieno não convertido em uma quantidade
10 menor do que 0,5 % em peso, preferivelmente menor do que 0,25 % em peso e especialmente preferível de menos do que 0,1 % em peso, com base, em cada caso, no peso total da mistura produto.

Se desejado, o ciclododecatrieno não-convertido pode ser removido da mais preferivelmente por pelo menos um método adequado, por
15 exemplo e com preferência pelo menos uma medida destilativa, e reciclado dentro do processo. Como consequência da muito elevada conversão do ciclododecatrieno, preferência particular é dada no processo de acordo com a presente invenção de não removê-lo da mistura produto da hidrogenação parcial e alimentar traços de ciclododecatrieno junto com o ciclododeceno à
20 oxidação com monóxido de dinitrogênio na etapa C.

Em uma forma de realização preferida do processo de acordo com a presente invenção, o pelo menos um catalisador, usado para a hidrogenação parcial, pode ser removido da mistura produto da hidrogenação parcial. Esta remoção pode ser realizada por qualquer processo adequado,
25 dependendo do catalisador usado.

Quando o catalisador usado na hidrogenação parcial for, por exemplo, um catalisador heterogêneo como um catalisador de suspensão, preferência é dada no contexto da presente invenção a sua remoção por pelo menos uma etapa de filtração. O catalisador removido desta maneira pode

subseqüentemente ser reciclado para dentro do processo ou ser usado em outro processo, descartado ou trabalhado, por exemplo, a fim de recuperar o pelo menos um metal presente no catalisador.

Quando o catalisador usado na hidrogenação parcial for, por exemplo, um catalisador homogêneo, preferência é dada no contexto da presente invenção a sua remoção por pelo menos uma etapa de destilação. Nesta destilação, uma ou duas ou mais colunas de destilação podem ser usadas.

Na pelo menos uma coluna de destilação, a mistura produto da hidrogenação parcial é separada em pelo menos 2 frações. A fração de alta ebulição compreende substancialmente a inteira quantidade do catalisador de hidrogenação homogêneo usado. O catalisador removido desta maneira pode, opcionalmente, após pelo menos uma etapa de regeneração adequada, subseqüentemente ser reciclado no processo, descartado ou trabalhado, por exemplo, a fim de recuperar pelo menos um metal presente no catalisador. É também possível utilizar-se o catalisador removido em outro processo.

Em uma forma de realização particularmente preferida do processo de acordo com a presente invenção, uma parte do catalisador de hidrogenação homogêneo removida desta maneira pode ser reciclada dentro do processo e o resto do catalisador removido descarregado do processo.

A fração principal do trabalho destilativo acima mencionado da mistura produto da hidrogenação parcial compreende substancialmente ciclododeceno, com pequenos traços de ciclododecano e, em alguns casos, traços de ciclododecadienos, como já foi descrito acima.

Em uma forma de realização preferida do processo de acordo com a presente invenção, esta fração principal é alimentada à oxidação com monóxido de dinitrogênio da etapa C.

É igualmente possível remover materiais de baixa ebulição da fração principal em pelo menos uma etapa de destilação adequada, antes de

alimentá-los à oxidação.

Em uma outra forma de realização preferida do processo de acordo com a presente invenção, o pelo menos um catalisador usado para a hidrogenação parcial não é removido da mistura produto da hidrogenação parcial. Preferência particular é dada a esta forma de realização, quando um catalisador homogêneo é usado para a hidrogenação. Preferência é ainda dada neste caso a não trabalhar a mistura produto da hidrogenação parcial e alimentá-la diretamente para a oxidação com monóxido de dinitrogênio da etapa C.

10 Como já descrito acima, em uma forma de realização preferida da oxidação de ciclododeceno com monóxido de dinitrogênio da etapa C, é usado um catalisador adequado que é capaz de catalisar o estabelecimento do equilíbrio entre cis e trans-isômero de ciclododeceno.

Em uma forma de realização particularmente preferida, o catalisador usado para este estabelecimento de equilíbrio é o mesmo catalisador que para a hidrogenação parcial de ciclododecatrieno.

Por conseguinte, a presente invenção também refere-se a um processo como descrito acima, em que a hidrogenação do ciclododecatrieno em ciclododeceno e a conversão de ciclododeceno em ciclododecanona com monóxido de dinitrogênio na etapa C são afetadas na presença do mesmo catalisador.

Um considerável vantagem de tecnologia de processo do processo de acordo com a presente invenção é o fato de que, quando o mesmo catalisador homogêneo é usado em hidrogenação parcial e oxidação com monóxido de dinitrogênio, o catalisador não tem que ser removido da mistura produto da hidrogenação parcial e de que esta mistura pode ser alimenta diretamente à oxidação com monóxido de dinitrogênio, sem elaboração destilativa onerosa e inconveniente do catalisador.

Por conseguinte, a presente invenção também se refere a um

processo como descrito acima, em que uma mistura resultante da hidrogenação do ciclododecatríeno em ciclododeceno, na presença de um catalisador homogêneo, compreendendo ciclododeceno e catalisador homogêneo, pode ser usada como um reagente para a reação com monóxido de dinitrogênio.

No contexto da presente invenção, é também possível remover somente uma parte do catalisador da mistura produto da hidrogenação parcial e alimentar a mistura resultante, compreendendo ciclododeceno e a parte restante do catalisador, à oxidação com monóxido de dinitrogênio. Neste caso, pelo menos mais um catalisador pode opcionalmente ser adicionado na oxidação com monóxido de dinitrogênio. É também possível não remover o catalisador da mistura produto da hidrogenação parcial e adicionar o mesmo e/ou pelo menos um outro catalisador na oxidação com monóxido de dinitrogênio.

Uma das vantagens do processo acima descrito, de acordo com a presente invenção, para preparar ciclododecanona, é que a ciclododecanona é obtida em algumas etapas e simultaneamente com alta seletividade.

Uma outra considerável vantagem é o fato de que o reagente usado para o processo de acordo com a presente invenção pode ser gases desprendidos contendo monóxido de dinitrogênio de preferivelmente instalações industriais, que primeiramente são disponíveis sem grande custo e inconveniência e em segundo lugar possibilitam a integração do processo de acordo com a presente invenção dentro de um sistema de instalações integrado existente, o que permite o trajeto de transporte para o reagente seja mantido em um mínimo e ditos gases desprendidos também, visto que gases de estufa potenciais não têm que ser alimentados a um tratamento especial para descarte, mas ao contrário, escoam diretamente para dentro de um produto de valor.

A ciclododecanona preparada de acordo com a presente

invenção pode, por exemplo e com particular preferência, ser usada para preparar ácido dodecanodicarboxílico e/ou laurilactama e/ou polímeros derivados deles, por exemplo, poliamidas tais como náilon-12 ou náilon-6,12.

Quando a presente invenção refere-se à preparação de uma
5 cetona compreendendo a contatação da mistura de gás que foi purificada de acordo com a presente invenção e compreende monóxido de dinitrogênio com ciclododecatrieno, ciclododecatrieno é usado na etapa C do processo de acordo com a presente invenção. Uma mistura compreendendo ciclododecadienona é obtida. Condições de processo preferidas desta forma
10 de realização são descritas abaixo.

A ciclododecadienona pode preferivelmente ser convertida em ciclododecanona por hidrogenação.

A preparação da ciclododeca-4,8-dienona de 1,5,9-ciclododecatrieno tinha até agora sido possível somente via uma síntese de
15 dois estágios, em que 1,5,9-ciclododecatrieno era epoxidado em uma primeira etapa em 1,2-epoxiciclododeca-5,9-dieno e o epóxido era rearranjado cataliticamente em ciclododeca-4,8-dienona em uma segunda etapa. Este processo tem duas desvantagens decisivas: primeira, é difícil obter-se uma monoepoxidação seletiva. Segunda, o processo necessariamente tem dois
20 estágios.

Por conseguinte, a forma de realização acima descrita preferida no contexto do processo de acordo com a presente invenção oferece a possibilidade de obter-se ciclododeca-4,8-dienona partindo-se de 1,5,9-ciclododecatrieno em uma única etapa em alta seletividade.

25 O processo total de acordo com a presente invenção, para preparar ciclododecanona, portanto, compreende as etapas A1, A2, B e C, em cujo caso ciclododecatrieno é reagido com monóxido de dinitrogênio na etapa C, para obter-se ciclododecadienona e, em uma outra etapa, a ciclododecadienona é hidrogenada para obter-se ciclododecanona.

Comparado com o processo comum acima descrito, que necessariamente compreende as quatro etapas de:

- hidrogenação completa de ciclododecatrieno em ciclododecano;
- 5 - oxidação por ar do ciclododecano, na presença de ácido bórico, para fornecer ciclododecil borato;
- hidrólise do borato para fornecer ciclododecanol;
- desidrogenação do ciclododecanol para obter-se ciclododecanona,

10 o processo de acordo com a presente invenção, para preparar ciclododecanona, é desta maneira notável, entre outros aspectos, pelo fato de que o produto ciclododecanona pode ser preparado começando-se do mesmo reagente, ciclododecatrieno, com uma economia de dois estágios de reação, e o número de estágios de reação pode, assim, ser dividido pela metade.

15 No contexto da reação inventiva de ciclododecatrieno com monóxido de dinitrogênio da etapa C, é possível utilizar-se pelo menos um solvente ou diluente adequado. Substâncias adequadas como tais incluem ciclododecano ou ciclododecanona ou hidrocarbonetos opcionalmente aquil-substituídos, saturados, alifáticos ou aromáticos, embora substancialmente
20 todos solventes e/ou diluentes comuns sejam adequados, com a condição de que eles não tenham uma dupla ligação C-C nem uma tripla ligação C-C, nem um grupo aldeído.

Em geral, não há necessidade de adicionar-se um solvente ou diluente na reação inventiva com monóxido de dinitrogênio na etapa C.

25 Genericamente, não existem restrições particulares com respeito às condições de reação da conversão de ciclododecatrieno da etapa C, contanto que seja assegurado que ciclododeca-4,8-dienona seja obtida da reação.

As temperaturas da reação de ciclododecatrieno com

monóxido de dinitrogênio são preferivelmente na faixa de 140 a 350 °C, mais preferivelmente na faixa de 180 a 320 °C e particularmente preferível na faixa de 200 a 300 °C.

No contexto do processo de acordo com a presente invenção, é possível realizar a reação da etapa C em duas ou mais temperaturas ou em duas ou mais faixas de temperatura, cada uma das quais estando dentro dos limites acima especificados. As mudanças de temperatura, no curso da reação, podem ser realizadas contínua ou então descontinuamente.

As pressões na reação de ciclododecatríeno com monóxido de dinitrogênio da etapa C são preferivelmente mais elevadas do que a pressão autógena da mistura de reação ou mistura produto na temperatura de reação selecionada ou nas temperaturas de reação selecionadas. As pressões são preferivelmente na faixa de 1 a 1000 bar, mais preferivelmente na faixa de 40 a 300 bar e, particularmente preferível, na faixa de 50 a 200 bar.

No contexto do processo de acordo com a invenção, é possível realizar a reação em duas ou mais pressões dentro de duas ou mais faixas de pressão, cada uma das quais estando dentro dos limites especificados acima. As mudanças de pressão, no curso da reação, podem ser realizadas contínua ou então descontinuamente.

Por conseguinte, a presente invenção também refere-se a um processo como descrito acima, em que a reação da etapa C é realizada em uma temperatura na faixa de 140 a 350 °C e uma pressão na faixa de 1 a 1000 bar.

Com respeito aos reatores que podem ser usados para a conversão da etapa C, não há restrições particulares. Em particular, a conversão pode ser realizada em modo de batelada ou em modo contínuo. Portanto, os reatores usados podem, por exemplo, ser pelo menos um CSTR (reator de tanque agitado contínuo), tendo pelo menos um trocador de calor interno e/ou pelo menos um externo, pelo menos um reator tubular ou pelo

menos um reator de circuito fechado. É igualmente possível configurar pelo menos um destes reatores de tal maneira que ele tenha pelo menos duas diferentes zonas. Tais zonas podem diferir, por exemplo nas condições de reação, por exemplo, temperatura ou pressão e/ou na geometria da zona, por exemplo, o volume ou a seção transversal. Quando a conversão é realizada em 5 dois ou mais reatores, dois ou mais tipos idênticos de reator ou pelo menos dois tipos diferentes de reator podem ser usados.

Em uma forma de realização preferida, a reação inventiva com monóxido de dinitrogênio da etapa C é realizada em um único reator. Por 10 exemplo e com preferência, a reação é em modo contínuo.

O tempo de residência dos reagentes no pelo menos um reator é geralmente na faixa de até 20 h, preferivelmente na faixa de 0,1 a 20 horas, mais preferivelmente na faixa de 0,2 a 15 horas e, particularmente preferível, na faixa de 0,25 a 10 h.

15 Na alimentação que é realizada à reação de monóxido de dinitrogênio com ciclododecatrieno da etapa C, a relação molar do monóxido de dinitrogênio para ciclododecatrieno é geralmente na faixa de 0,05 a 4, preferivelmente na faixa de 0,06 a 1, mais preferivelmente na faixa de 0,07 a 0,5 e, particularmente preferível na faixa de 0,1 a 0,4.

20 Em uma forma de realização particularmente preferida, o processo de acordo com a presente invenção é realizado de tal maneira que uma conversão de ciclododecatrieno na faixa de até 50%, preferivelmente na faixa de 5 a 30% e especialmente preferível na faixa de 10 a 20%, é obtida em uma seletividade muito elevada para ciclododecadienona. A seletividade 25 baseada em ciclododecadienona é geralmente de pelo menos 90%, preferivelmente pelo menos 92,5% e, mais preferivelmente, pelo menos 95%.

Desta maneira, a presente invenção também refere-se a um processo como descrito acima, em que a reação de monóxido de dinitrogênio com ciclododecatrieno da etapa C tem uma conversão de ciclododecatrieno na

faixa de 1 a 80%, preferivelmente na faixa de 5 a 30%, em uma seletividade baseada em ciclododecadienona de pelo menos 90%.

No contexto da presente invenção, é possível, em princípio, converter na etapa C qualquer ciclododecatrieno ou qualquer mistura de dois
5 e mais diferentes ciclododecatrienos, com a mistura que foi purificada de acordo com a presente invenção e compreende monóxido de dinitrogênio. Estes incluem, por exemplo, 1,5,9-ciclododecatrienos, por exemplo, cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno ou cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno ou cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno ou totalmente-trans-
10 1,5,9-ciclododecatrieno.

Em uma forma de realização particularmente preferida do processo de acordo com a presente invenção, o ciclododecatrieno usado é cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

Portanto, a presente invenção também refere-se a um processo
15 como descrito acima, em que o ciclododecatrieno usado é cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

Em particular, a presente invenção, portanto, também descreve um processo como descrito acima, em que cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno é reagido com monóxido de dinitrogênio na etapa C, para
20 obter-se ciclododeca-4,8-dienona.

Em geral, uma mistura de isômero de ciclododeca-4,8-dienona resulta da reação inventiva de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno com monóxido de dinitrogênio da etapa C e compreende pelo menos dois dos isômeros cis,trans-ciclododeca-4,8-dienona, trans,cis-ciclododeca-4,8-dienona
25 e trans,trans-ciclododeca-4,8-dienona. Preferência é dada, de acordo com a presente invenção, à obtenção de uma mistura isomérica em que trans,cis-isômero e cis,trans-isômero são obtidos em aproximadamente as mesmas quantidades e o trans,trans-isômero é formado em somente pequenas quantidades, em comparação com os dois outros isômeros. Um exemplo de

uma mistura isomérica típica, portanto, tem os isômeros nas relações molares de cerca de 1:1:0,08.

A conversão inventiva de pelo menos um ciclododecatrieno, preferivelmente a conversão de pelo menos um 1,5-ciclododecatrieno e
5 especialmente preferível a conversão de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno da etapa C pode, em princípio, ser realizada na presença de um catalisador. Em uma forma de realização particularmente preferida do processo de acordo com a presente invenção, a reação com monóxido de dinitrogênio da etapa C é realizada sem adição de um catalisador.

10 Desta maneira, a presente invenção também descreve um processo como acima descrito, em que a reação de ciclododecatrieno com monóxido de dinitrogênio da etapa C é realizada sem adição de um catalisador.

Em geral, não há necessidade de adicionar-se um solvente ou
15 diluente na reação inventiva da etapa C com monóxido de dinitrogênio.

O 1,5,9-ciclododecatrieno usado com preferência pode ser preparado, por exemplo, por trimerização de 1,3-butadieno puro, como descrito, por exemplo, em T. Schiffer, G. Oenbrink, "Cyclodecatriene, Cyclooctadiene and 4-Vinylcyclohexene", Ullmann's Encyclopedia of
20 Industrial Chemistry, 6a. Edição (2000), Electronic Release, Wiley VCH. Este processo forma, por exemplo, no caso de trimerização na presença de catalisadores Ziegler, cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno e totalmente-trans-1,5,9-ciclododecatrieno, como descrito, por exemplo, em H. Weber et al. "Zur Bildungsweise von
25 cis,trans,trans-Cyclodecatrien-(1.5.9) mittels titanhaltiger Katalysatoren" em: Liebigs Ann. Chem. 681 (1965) p. 10 – 20. Embora todos os ciclododecatrienos possam ser oxidados individualmente ou como uma mistura de dois ou mais deles, por meio de monóxido de dinitrogênio no processo de acordo com a presente invenção, preferência particular é dada,

como descrito acima, à conversão de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatríeno no presente processo de acordo com a presente invenção. Este cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatríeno é mais preferivelmente preparado de acordo com o artigo acima mencionado de Weber et al., cujo conteúdo sobre este assunto é
5 incorporado totalmente por referência dentro do contexto do presente pedido.

Portanto, a presente invenção também descreve um processo como descrito acima, em que o ciclododecatríeno usado como reagente é preparado por trimerização de 1,3-butadieno, utilizando-se um catalisador de titânio.

10 Embora seja possível, em princípio, utilizarem-se todos catalisadores de titânio adequados para a trimerização, preferência particular é dada ao catalisador de tetracloreto de titânio/sesquicloreto de etilalumínio descrito no artigo de Weber et al..

O butadieno usado para a trimerização especial e
15 preferivelmente tem um grau de pureza, determinado por cromatografia gasosa, de pelo menos 99,6% e, mais preferivelmente, de pelo menos 99,65%.

Especial e preferivelmente, a 1,3-butadieno não contém 1,2-butadieno e nem 2-butina dentro da precisão de detecção.

Desta trimerização preferida, misturas são geralmente obtidas
20 que contêm pelo menos 95 % em peso, preferivelmente pelo menos 96 % em peso e, mais preferivelmente, pelo menos 97 % em peso, de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatríeno. Por exemplo e com especial preferência, as misturas contêm cerca de 98% em peso de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatríeno.

Esta mistura contendo cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatríeno
25 pode ser usada como tal para a reação com monóxido de dinitrogênio da etapa C. É igualmente possível remover-se o cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatríeno da mistura por pelo menos um método adequado, por exemplo e com preferência por pelo menos uma destilação, e usá-lo na reação com monóxido de dinitrogênio. Preferência é dada a tal purificação não ocorrendo no

processo de acordo com a presente invenção.

Com respeito a mais detalhes sobre a trimerização, referência é feita ao artigo de Weber et al.

Pela reação inventiva de ciclododecatrieno com monóxido de dinitrogênio da etapa C, uma mistura é geralmente obtida que compreende
5 ciclododecadienona, preferivelmente ciclododeca-4,8-dienona, com ou sem reagente não-convertido e com ou sem pelo menos um subproduto. Dependendo de mais utilização e/ou elaboração, a ciclododecadienona, preferivelmente a ciclododeca-4,8-dienona, pode ser removida desta mistura.
10 No caso de que a mistura compreenda ciclododecadienona e, por exemplo, uma dicetona, tal como ciclododecenodiona, é possível remover-se a ciclododecadienona, preferivelmente a ciclododeca-4,8-dienona, de uma maneira simples e alimentá-la a uma outra etapa do processo, por exemplo, a hidrogenação parcial em ciclododecenona ou, preferivelmente, a
15 hidrogenação em ciclododecenona.

Desta mistura, a ciclododeca-4,8-dienona pode ser removida por pelo menos um método adequado. Preferência é dada neste contexto à remoção destilativa. A destilação é realizada em uma pressão na faixa de geralmente 0,001 a 2 bar, preferivelmente na faixa de 0,01 a 1 bar e
20 especialmente preferível na faixa de 0,03 a 0,5 bar.

A ciclododecadienona obtida de acordo com a presente invenção da reação de ciclododecatrieno com monóxido de dinitrogênio pode ser alimentada a um ou mais de outros processos arbitrários. Por exemplo, o grupo ceto da ciclododecadienona pode ser submetido a uma reação química.
25 Igualmente, pelo menos uma das duplas ligações C-C pode ser submetida a uma reação química. Por exemplo e com preferência, pelo menos uma dupla ligação C-C, preferivelmente duplas ligações C-C, podem ser hidrogenadas.

Independente de que regioisômeros de ciclododecadienona ou que mistura de pelo menos duas ciclododecadienonas regioisoméricas possam

ser obtidos da reação inventiva com monóxido de dinitrogênio, este regioisômero ou esta mistura de regioisômeros é preferivelmente hidrogenada em ciclododecanona.

Em uma forma de realização particularmente preferida do
5 processo de acordo com a presente invenção, a ciclododeca-4,8-dienona é hidrogenada em ciclododecanona.

Portanto, a presente invenção também refere-se a um processo como descrito acima, em que a ciclododecadienona, obtida da reação de ciclododecatrieno com monóxido de dinitrogênio da etapa C, é hidrogenada
10 para obter-se ciclododecanona.

Para a hidrogenação da ciclododecadienona e especialmente preferível ciclododeca-4,8-dienona, é possível utilizarem-se quaisquer catalisadores adequados. Em particular, é possível utilizar-se pelo menos um catalisador homogêneo ou pelo menos um heterogêneo ou ambos pelo menos
15 um homogêneo e pelo menos um heterogêneo.

Os catalisadores utilizáveis preferivelmente contêm pelo menos um metal do grupo de transição 7, 8, 9, 10 ou 11 da Tabela Periódica dos Elementos. Preferência é ainda dada aos catalisadores utilizáveis de acordo com a presente invenção, contendo pelo menos um elemento
20 selecionado do grupo consistindo de Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu e Au. Preferência especial é dada aos catalisadores utilizáveis de acordo com a presente invenção, contendo pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo de Fe, Ni, Pd, Pt e Cu. Preferência particular é dada aos catalisadores utilizáveis de acordo com a presente invenção, contendo Pd.

25 Os catalisadores homogêneos usados com preferência no processo de acordo com a presente invenção contêm pelo menos um elemento de grupo de transição 8, 9 ou 10. Preferência é ainda dada a catalisadores homogêneos, que contêm Ru, Rh, Ir e/ou Ni. Exemplos que devem ser mencionados neste contexto são $\text{RhCl}(\text{TTP})_3$ ou $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$. Preferência

particular é dada àqueles catalisadores homogêneos que contêm Ru. Por exemplo, catalisadores homogêneos usados são aqueles descritos na 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 e em D.R. Fahey em J. Org. Chem. 38 (1973), p. 80 – 87, cuja descrição-conteúdo sobre este assunto são incorporados totalmente no contexto do presente pedido. Tais catalisadores são, por exemplo, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_3\text{Ru}$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$, $(\text{TPP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuClH}$ ou $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuCl}_2$.

Preferência especial é dada no contexto do processo de acordo com a presente invenção à utilização de pelo menos um catalisador heterogêneo, em cujo caso é possível utilizar-se pelo menos um dos metais supracitados, na forma do metal como tal, na forma de catalisador de Raney e/ou aplicado a um suporte costumeiro. Materiais de suporte preferidos são, por exemplo, carbonos ou óxidos ativados, por exemplo, aluminas, sílicas, titânias ou zircônias. Outros materiais de suporte que devem ser mencionados incluem bentonitas. Quando dois ou mais metais são usados, eles podem estar presentes separadamente ou como uma liga. É possível neste caso utilizar-se pelo menos um metal como tal e pelo menos um metal na forma de catalisador de Raney, ou pelo menos um metal como tal e pelo menos um outro metal aplicado a pelo menos um suporte, ou pelo menos um metal na forma de catalisador de Raney e pelo menos um metal aplicado em pelo menos um suporte ou pelo menos um metal como tal e pelo menos um outro metal na forma de catalisador de Raney e pelo menos um outro metal aplicado a pelo menos um suporte.

Os catalisadores usados no processo de acordo com a presente invenção podem, por exemplo, também ser o que é conhecido como catalisadores de precipitação. Tais catalisadores podem ser preparados precipitando-se seus componentes cataliticamente ativos de suas soluções salinas, em particular das soluções de seus nitratos e/ou acetatos, por

exemplo, adicionando-se soluções de hidróxido de metal alcalino e/ou carbonato e/ou hidróxido de metal alcalino terroso e/ou soluções de carbonato, por exemplo, hidróxidos, hidratos de óxido, sais básicos ou carbonatos moderadamente solúveis, subseqüentemente secando os precipitados resultantes e então convertendo-os por calcinação a geralmente de 300 a 700 °C, em particular de 400 a 600 °C, nos correspondentes óxidos, óxidos mistos e/ou óxidos de valência-mista, que são reduzidos por um tratamento com hidrogênio ou com gases contendo hidrogênio, na faixa de geralmente 50 - 700 °C, em particular de 100 a 400 °C, nos metais e/ou compostos oxídicos de baixo estado de oxidação em questão e convertidos na forma cataliticamente ativa real. A redução é geralmente realizada até não mais água ser formada. Na preparação dos catalisadores de precipitação que compreendem um material suporte, os componentes cataliticamente ativos podem ser precipitados na presença do material suporte em questão. Os componentes cataliticamente ativos podem vantajosamente ser precipitados das soluções de sal em questão simultaneamente como material de suporte.

Preferência é dada à utilização de catalisadores de hidrogenação no processo de acordo com a presente invenção, que contêm os metais ou compostos metálicos catalisando a hidrogenação depositada em um material de suporte.

Além dos catalisadores de precipitação acima mencionados, que, além dos componentes cataliticamente ativos, também adicionalmente compreendem um material de suporte, materiais de suporte adequados para o processo de acordo com a presente invenção são geralmente aqueles em que o componente cataliticamente hidrogenante foi aplicado a um material de suporte, por exemplo, por impregnação.

A maneira pela qual o metal cataliticamente ativo é aplicado ao suporte é geralmente não crítica e pode ser realizada de várias diferentes maneiras. Os metais cataliticamente ativos podem ser aplicados aos materiais

de suporte, por exemplo, por impregnação com soluções ou suspensões dos sais ou óxidos dos elementos em questão, secagem e subsequente redução dos compostos metálicos nos metais ou compostos de baixo estado de oxidação em questão, por meio de um agente de redução, preferivelmente com

5 hidrogênio ou hidretos complexos. Outro meio de aplicar os metais cataliticamente ativos nestes suportes é impregnar os suportes com soluções de sais térmica e prontamente decomponíveis, por exemplo, com nitratos ou complexos térmica e prontamente decomponíveis, por exemplo, complexos de carbonila ou hidrido dos metais cataliticamente ativos e aquecer o assim

10 impregnado suporte a temperaturas na faixa de 300 a 600 °C para termicamente decompor os compostos metálicos adsorvidos. Esta decomposição térmica é preferivelmente realizada sob uma atmosfera gasosa protetora. Gases protetores adequados são, por exemplo, nitrogênio, bióxido de carbono, hidrogênio ou os gases nobres. Além disso, os metais

15 cataliticamente ativos podem ser depositados no suporte catalisador por deposição por vapor ou por pulverização de chama. O teor dos catalisadores suportados dos metais cataliticamente ativos é em princípio não crítico para o sucesso do processo de acordo com a presente invenção. Em geral, conteúdos mais elevados de metais cataliticamente ativos nos catalisadores suportados

20 resultam em conversões de espaço-tempo mais elevados do que mais baixos conteúdos. Em geral, são usados catalisadores suportados, cujo conteúdo de metais cataliticamente ativos é na faixa de 0,1 a 90 % em peso, preferivelmente na faixa de 0,5 a 40 % em peso, com base no peso total do catalisador. Uma vez que estes dados de conteúdo são baseados no catalisador

25 total incluindo material de suporte, porém os diferentes materiais de suporte têm pesos específicos e áreas de superfície específicas muito diferentes, é também concebível que o conteúdo seja mais baixo ou mais elevado do que estes dados, sem que isto tenha um efeito desvantajoso sobre o resultado do processo de acordo com a presente invenção. Observamos que uma

pluralidade de metais cataliticamente ativos também podem ser aplicados ao material de suporte particular. Além disso, os metais cataliticamente ativos podem também ser aplicados ao suporte, por exemplo, pelo processo da DE-A 25 19817 ou EP 0 285 420 A1. Nos catalisadores de acordo com os

5 documentos supracitados, os metais cataliticamente ativos estão presentes na forma de uma liga que é gerada pelo tratamento térmico e/ou redução da, por exemplo, impregnação com um sal ou complexo dos metais supracitados.

Tanto os catalisadores de precipitação como os catalisadores suportados podem também ser ativados in situ no início da reação pelo

10 hidrogênio presente. Preferência é dada a separadamente ativar estes catalisadores antes de seu uso.

Os materiais de suporte usados podem geralmente ser os óxidos de alumínio e de titânio, bióxido de zircônio, bióxido de silício, minerais argilosos, por exemplo, montmorilonitas, silicatos, por exemplo,

15 silicatos de magnésio ou silicatos de alumínio, zeólitos, por exemplo, dos tipos de estrutura ZSM-5 ou ZSM-10 ou carvão ativado. Materiais de suporte preferidos são aluminas, bióxidos de titânio, bióxido de silício, bióxido de zircônio e carvão ativado. Observamos que misturas de diferentes materiais de suporte podem também servir como o suporte para catalisadores utilizáveis

20 no processo de acordo com a presente invenção.

O pelo menos um catalisador heterogêneo pode ser usado, por exemplo, na forma de um catalisador em suspensão e/ou na forma de um catalisador de leito fixo.

Quando, por exemplo, a hidrogenação é realizada no processo

25 de acordo com a invenção, com pelo menos um catalisador em suspensão, a preferência é dada para hidrogenar em, pelo menos, um reator tubular ou em pelo menos uma coluna em bolha ou em pelo menos uma coluna de em bolha guarneçada ou em uma combinação de dois ou mais reatores idênticos ou diferentes.

O termo “reatores diferentes” refere-se no presente contexto tanto a diferentes tipos de reatores como a reatores do mesmo tipo, que diferem, por exemplo, pela sua geometria, por exemplo, seu volume e/ou sua seção cruzada e/ou as condições de hidrogenação dos reatores.

5 Quando, por exemplo, a hidrogenação é realizada no processo de acordo com a invenção, com pelo menos um catalisador de leito fixo, a preferência é dada ao uso de pelo menos um reator tubular, por exemplo, pelo menos um reator de eixo e/ou pelo menos um reator de feixe de tubos, em cujo caso é possível operar um único reator no modo de fase líquida ou no
10 modo de gotejamento. No caso do uso de dois ou mais reatores, pelo menos um pode ser operado no modo de fase líquida e pelo menos um no modo de gotejamento.

Em uma forma de realização preferida do processo de acordo com a invenção, o pelo menos um catalisador usado para a hidrogenação é
15 removido da mistura produto da hidrogenação. Esta remoção pode ser efetuada, dependendo do catalisador usado, em qualquer versão adequada de processo.

Quando o catalisador usado na hidrogenação é, por exemplo, um catalisador heterogêneo como um catalisador em suspensão, a preferência
20 é dada, no contexto da presente invenção, a removê-lo em pelo menos uma etapa de filtragem. O catalisador removido deste modo pode ser reciclado dentro da hidrogenação ou alimentado em pelo menos um outro processo arbitrário. É igualmente possível trabalhar o catalisador, a fim de, por exemplo, recuperar o metal presente no catalisador.

25 Quando o catalisador usado na hidrogenação é, por exemplo, um catalisador homogêneo, a preferência é dada a removê-lo do contexto da presente invenção, em pelo menos uma etapa de destilação. Nessa destilação, uma ou duas ou mais colunas de destilação podem ser usadas. O catalisador removido deste modo pode ser reciclado dentro da hidrogenação ou

alimentado em pelo menos um outro processo arbitrário. É igualmente possível trabalhar o catalisador, a fim de, por exemplo, recuperar o metal presente no catalisador.

Antes de usar em um processo arbitrário, por exemplo, antes
5 da reciclagem dentro do processo de acordo com a invenção, o pelo menos um catalisador homogêneo ou o pelo menos um heterogêneo pode ser regenerado caso isto seja necessário, em pelo menos um processo adequado.

A remoção de calor pode ser realizada no reator usado de acordo com a invenção, internamente, por exemplo, via serpentina de
10 resfriamento e/ou externamente, por exemplo, via pelo menos um trocador de calor. Quando, por exemplo e com preferência, pelo menos um reator tubular é usado para a hidrogenação, a preferência é dada a conduzir a reação via circulação externa, em que o calor removido é integrado.

Quando, em uma forma de realização preferida do processo de
15 acordo com a invenção, a hidrogenação é realizada continuamente, a preferência é ainda dada a usar, pelo menos, dois reatores, mais preferivelmente, pelo menos, dois reatores tubulares, mais preferivelmente, pelo menos dois reatores tubulares serialmente acoplados e especialmente preferível, dois reatores tubulares serialmente acoplados. As condições de
20 hidrogenação em cada um dos reatores usados podem ser as mesmas ou diferentes e estão dentro das faixas acima descritas.

Quando a hidrogenação é realizada através de pelo menos um catalisador suspenso, o tempo de residência é geralmente na faixa de 0,5 a 50 h, preferivelmente na faixa de 1 a 30 h e mais preferivelmente na faixa de 1,5
25 a 25 h. Isto não é importante se, de acordo com a invenção, um reator ou pelo menos dois reatores conectados em série forem usados. Para todas essas formas de realização, o tempo de residência total está dentro das faixas especificadas acima.

Quando, no processo de acordo com a invenção, a

hidrogenação é realizada de modo contínuo sobre pelo menos um catalisador de leito fixo, o tempo de residência é geralmente na faixa de 0,1 a 20 h, preferivelmente na faixa de 0,2 a 15 h e mais preferivelmente na faixa de 0,3 a 10 h. Isto não é importante se, de acordo com a invenção, um reator ou pelo menos dois reatores conectados em série forem usados. Para todas estas formas de realização, o tempo de residência total está dentro das faixas especificadas acima.

A mistura que é obtida do primeiro reator tubular compreende ciclododecanona em uma proporção, baseada sobre o teor total na mistura de componentes C₁₂, preferivelmente na faixa de 50 a 99,9% em peso e mais preferivelmente na faixa de 70 a 99,5% em peso. Esta mistura é, se apropriado depois de pelo menos um tratamento intermediário adequado, alimentada pelo segundo reator tubular. A mistura que é obtida do segundo reator tubular compreende ciclododecanona em uma proporção preferivelmente na região de pelo menos 99,5%, mais preferivelmente na região de 99,9% e especialmente preferível de 99,99% em peso.

A pressão do hidrogênio na hidrogenação inventiva é geralmente na faixa de 1 a 325 bar, preferivelmente na faixa de 1,5 a 200 bar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 100 bar e especialmente preferível na faixa de 2,5 a 50 bar.

A temperatura de hidrogenação é geralmente na faixa de 0 a 250°C, preferivelmente na faixa de 20 a 200°C, mais preferivelmente na faixa de 30 a 180°C e especialmente preferível na faixa de 40 a 170 °C.

Desta maneira, a presente invenção também refere-se a um processo como acima descrito, em que a hidrogenação é realizada na presença de um catalisador de hidrogenação, preferivelmente de um catalisador de hidrogenação heterogêneo, a uma temperatura na faixa de 0 a 250°C e uma pressão na faixa de 1 a 325 bar.

No contexto da hidrogenação inventiva, pelo menos um

solvente ou diluente adequado pode ser usado. Substancias adequadas como tais incluem ciclododecanona ou ciclododecano e também, em princípio, quaisquer solventes e diluentes que não são hidrogenados ou convertidos de outras maneiras sob as condições de hidrogenação.

- 5 Em uma forma de realização do processo de acordo com a invenção, a hidrogenação é realizada sem a adição de um solvente ou diluente.

 A partir da hidrogenação inventiva, é geralmente obtida uma mistura que, além da ciclododecanona, em alguns casos compreende, pelo
10 menos, um subproduto e/ou, pelo menos, um reagente não convertido e/ou, pelo menos, um outro composto que foi alimentado via hidrogenação, por exemplo, uma mistura compreendendo reagente. A partir desta mistura, a ciclododecanona pode ser removida por pelo menos um método adequado, por exemplo e com preferência, via pelo menos uma destilação.

- 15 Uma das vantagens do processo acima descrito, de acordo com a invenção, para preparar ciclododecanona, é que a ciclododecanona e também a ciclododecadienona são obtidas em poucas etapas e simultaneamente com alta seletividade. Uma outra vantajosa considerável é o fato de que os gases desprendidos, contendo monóxido de dinitrogênio de
20 instalações preferivelmente industriais, podem ser usados como um reagente para o processo de acordo com a invenção e primeiramente são disponíveis sem grande custo e inconveniência e, em segundo lugar possibilitam a integração dos processos de acordo com a invenção em um sistema integrado de instalação existente, o qual permite que o trajeto de transporte para o
25 reagente seja mantido a um mínimo e, também, como gases potenciais de estufa, não têm que ser alimentados a um tratamento especial para descarte, mas ao contrário, escoam diretamente para dentro de um produto de valor.

 A ciclododecanona que é obtida com preferência especial de acordo com a invenção e foi, se apropriado, removida do produto da mistura

gasosa, pode, por exemplo e com particular preferência, ser usada para preparar ácido dodecanodicarboxílico e/ou laurilactama e/ou polímeros derivados deles, por exemplo poliamidas tais como náilon-12 ou náilon-6,12.

A presente invenção é ilustrada pelos exemplos a seguir.

5 Exemplos:

Exemplo 1

Absorção de um estágio com tetradecano.

Um gás reagente (151 mol/h) com a composição especificada na tabela 1.1 é comprimido a 25 bar abs., resfriado a 30°C e alimentado em uma bandeja mais baixa da coluna de absorção ($\phi = 8$ cm, altura = 400 cm, com guarnecimento Kühni Rombopak). A partir do topo, 96 kg/h de tetradecano de grau técnico (vindo do estágio dessorvedor) são alimentados. O esgotamento de gás despreendido do topo da coluna é descartado. O solvente carregado do resíduo da coluna de absorção é descomprimido em um vaso de vaporização instantânea ($\phi = 20$ cm, altura = 50 cm, operado a 30°C) a 1 bar abs. O solvente é então bombeado de volta para dentro do estágio absorvente. O produto gasoso dessorvido (12,9 mol/h) é analisado e descartado. A composição é igualmente especificada na tabela 1.1.

Componentes	Composição / % em volume	
	Gás reagente	Gás produto
N ₂ O	6,3	49
O ₂	4,3	2,6
N ₂	87,7	44,8
NO _x	0,05	0,16
CO ₂	0,6	3,3

O rendimento formal de N₂O (definido como 100x(mol de N₂O no produto gasoso)/(mol de N₂O em um gás reagente)) é de 66%.

Exemplo 2

Absorção de dois estágio com tetradecano

O Exemplo 1 foi repetido, exceto que a mistura de gás produto do primeiro estágio dessorvedor (12,9 mol/h) e com a composição especificada na tabela 1.2 foi comprimida a 25 bar abs., esfriada a 30 °C e alimentada na bandeja mais baixa de uma segunda coluna de absorção ($\phi = 5$ cm, altura = 400 cm, com guarnecimento Kühni Rombopack). A partir do topo, 12 kg/h de tetradecano de grau técnico (vindo do segundo estágio dessorvedor) são alimentados. O gás despreendido exaurido no topo da segunda coluna de absorção é descartado. O solvente carregado no fundo da segunda coluna de absorção é descomprimido em um segundo vaso de vaporização instantânea ($\phi = 10$ cm, altura = 40 cm, operado a 30 °C) a 1 bar abs. O solvente é bombeado de volta para dentro do segundo estágio absorvedor. O gás produto dessorvido da segunda coluna (6,8 mol/h) é então analisado. A composição é igualmente especificada na tabela 1.2.

Tabela 1.2

Componentes	Composição / % em volume	
	gás reagente 2o. estágio (= gás produto do 1o. estágio)	gás produto 2o. estágio
N ₂ O	49	88,5
O ₂	2,6	0,9
N ₂	44,8	1,5
NO _x	0,16	0,4
CO ₂	3,3	8,5

O rendimento formal de N₂O (definida como 100x(mol de N₂O no gás produto do 2o. estágio)/(mol de N₂O no gás reagente do 1o. estágio)) é de 63%.

Exemplo 3

Absorção de dois estágios com tetradecano e subsequente purificação

O Exemplo 2 foi repetido, exceto que o gás produto do

segundo estágio dessorvedor (6,8 mol/h), tendo a composição especificada na tabela 1.3, foi alimentado à bandeja mais baixa de uma coluna de purificação ($\phi = 5$ cm, altura = 300 cm, com anéis Pall de 10 mm). Do topo, 20 kg/h de uma solução de NaHCO_3 aquosa (concentração: 40 g/kg) são alimentados. O

5 gás no topo da coluna de purificação é então analisado. A composição é igualmente especificada na tabela 1.3.

Tabela 1.3

Componente	Composição / % em vol.	
	Gás reagente coluna purificação (= gás produto 2o. estágio)	Gás produto após a coluna de purificação
N_2O	88,5	87,6
O_2	0,9	0,9
N_2	1,5	1,4
NO_x	0,4	0,1
CO_2	8,5	9,6

O rendimento formal de N_2O (definida como $100 \times (\text{mol de } \text{N}_2\text{O no gás produto após a coluna de purificação}) / (\text{mol de } \text{N}_2\text{O no gás reagente do 1o. estágio}))$ é de 62%.

10

Exemplo 4

Absorção de dois estágios com tetradecano com subsequente purificação e liquefação

O Exemplo 3 foi repetido, exceto que o gás produto, após a

15 coluna de purificação (6,7 mol/h), com a composição especificada na tabela 1.4, foi comprimido nos estágios a 25 bar abs. e esfriada a -30°C . O produto condensado (6,6 mol/h) é então analisado. A composição é igualmente especificada na tabela 1.4.

Tabela 1.4

Componente	Composição / % em volume	
	gás produto após a coluna de purificação	Produto líquido
N ₂ O	87,6	89,1
O ₂	0,9	0,1
N ₂	1,4	1,2
NO _x	0,1	0,1
CO ₂	9,6	8,6

O rendimento formal de N₂O (definida como 100x(mol de N₂O no gás liquefeito)/(mol de N₂O no gás reagente do 1o. estágio) é de 61%.

Exemplo 5

5 Absorção de dois estágios com nitrobenzeno

Um gás reagente (150 mol/h), com a composição especificada na tabela 1.5, é comprimido a 25 bar, esfriado a 30 °C e alimentado na bandeja mais baixa de uma primeira coluna de absorção ($\varnothing = 8$ cm, altura = 400 cm, com guarnecimento Kühni Rombopack). A partir do topo 63 kg/h de nitrobenzeno (vindo do primeiro estágio dessorvedor) são alimentados. O gás desprendido exaurido do topo da primeira coluna de absorção é descartado. O solvente carregado na base da primeira coluna de absorção é descomprimido em um vaso de vaporização instantânea ($\varnothing = 20$ cm, altura = 50 cm, operado a 30 °C) a 1 bar. O solvente é então bombeado de volta para dentro do primeiro estágio absorvedor. O gás produto dessorvido do primeiro estágio dessorvedor é então comprimido a 25 bar, esfriado a 30 °C e alimentado para a bandeja mais baixa de uma segunda coluna de absorção ($\varnothing = 5$ cm, altura = 400 cm, com guarnecimento Kühni Rombopack). Do topo, 5 kg/h de nitrobenzeno (vindo do segundo estágio dessorvedor) são alimentados. O gás desprendido exaurido no topo da segunda coluna de absorção é descartado. O solvente carregado na base da segunda coluna de absorção é descomprimido em um

segundo vaso de vaporização instantânea ($\varnothing = 10$ cm, altura = 40 cm, operado a 30 °C) a 1 bar. O solvente é bombeado de volta para dentro do segundo estágio absorvedor. O produto dessorvido da segunda coluna (8,4 mol/h) é então analisado. A composição é igualmente especificada na tabela 1.5.

5

Tabela 1.5

Componente	Composição / % em volume	
	Gás reagente	Gás produto
N ₂ O	9	90
O ₂	5,1	0,1
N ₂	84,1	0,7
NO _x	0,05	0,2
CO ₂	0,87	8,7

O rendimento formal de N₂O (definida como 100x(mol de N₂O do gás produto do 2o. estágio)/(mol de N₂O do gás reagente do 1o. estágio)) é de 56%.

Exemplo 6

- 10 Purificação, absorção de dois estágio com nitrobenzeno, purificação de hidrogeno carbonato e liquefação

Um gás reagente (210 mol/h) com a composição especificada na tabela 1.6 é comprimido a 4 bar e primeiro lavado a 40 °C em uma coluna de purificação ($\varnothing = 8$ cm, altura = 400 cm, com guarnecimento Kühni Rombopack) a que 3,3 kg/h de água são alimentados. O ácido nítrico diluído formado é transferido para mais utilização. O gás purificado é então comprimido a 25 bar, esfriado a 30 °C e alimentado na bandeja mais baixa da primeira coluna de absorção ($\varnothing = 8$ cm, altura = 400 cm, com guarnecimento Kühni Rombopack). A partir do topo, 73 kg/h de nitrobenzeno de grau técnico (vindo do primeiro estágio dessorvedor) são alimentados. O gás desprendido exaurido no topo da primeira coluna de absorção é descartado. O solvente carregado no fundo da primeira coluna de absorção é descomprimido em um

15

20

vaso de vaporização instantânea ($\varnothing = 20$ cm, altura = 50 cm, operado a 30 °C) a 1 bar. O solvente é então bombeado de volta para dentro do primeiro estágio absorvedor. O gás produto dessorvido do primeiro estágio dessorvedor é então comprimido a 25 bar, esfriado a 30 °C e alimentado na bandeja mais

5 baixa de uma segunda coluna de absorção ($\varnothing = 5$ cm, altura = 400 cm, com guarnecimento Kühni Rombopack). Do topo, 16 kg/h de nitrobenzeno grau técnico (vindo do segundo estágio dessorvedor) são alimentados. O gás despreendido exaurido no topo da segunda coluna de absorção é descartado. O solvente carregado no fundo da segunda coluna de absorção é descomprimido

10 em um segundo vaso de vaporização instantânea ($\varnothing = 10$ cm, altura = 40 cm, operado a 30 °C) a 1 bar. O solvente é bombeado de volta para dentro do segundo estágio absorvedor. O gás produto dessorvido do segundo estágio dessorvedor é então alimentado na bandeja mais baixa de uma segunda coluna de purificação ($\varnothing = 0,5$ cm, altura = 300 cm, com anéis Pall de 10 mm). Do

15 topo, 24 kg/h de uma solução de NaHCO_3 aquosa (concentração: 40 g/kg) são alimentados. O gás no topo da segunda coluna de purificação (34,2 mol/h) é então comprimido a 25 bar e esfriado a -30 °C e o produto líquido é analisado. A composição é igualmente especificada na tabela 1.6.

Tabela 1.6

Componente	Composição -/ % em volume	
	Gás reagente	Produto líquido
N_2O	22	92,9
O_2	8,2	0,03
N_2	42,2	0,6
NO_2	22,1	0,08
NO	1	0
CO_2	2,3	4,9

N_2O no gás liquefeito)/(mol de N_2O no gás reagente do 1o. estágio)) é de 69%.

Exemplo 7:

De apropriados vasos reservatórios, 2000 g/h de
 5 cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno (dos quais 200 g/h é reagente fresco e
 1800 g/h é reciclado) e 73 g/h de uma mistura líquida tendo 93,5% em peso
 de N_2O , são bombeados via um misturador estático para dentro de um reator
 tubular (tubo encamisado, enrolado, diâmetro interno 6 mm, comprimento 36
 m). O tubo é termostatado a 280 °C bombeando-se óleo veículo quente na
 10 circulação dentro da camisa. A pressão interna do reator é controlada a 100
 bar. Após ter passado a zona de reação, a mistura de reação é descomprimida
 em dois vasos de vaporização instantânea, inicialmente a 3 bar e,
 subseqüentemente, a 60 mbar, a fim de remover o N_2 formado, N_2O
 desconvertido e inertes presentes no N_2O (principalmente N_2 e CO_2).

15 O produto líquido é então destilado a 60 mbar em uma coluna
 tendo pelo menos 7 placas teóricas ($T_{\text{base}} = 170$ °C, $T_{\text{topo}} = 130$ °C). O produto
 de topo obtido é em média 1800 g/h de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno
 não convertido, que são reciclados de volta pra dentro da reação. O efluente
 de fundo, que compreende principalmente ciclododeca-4,8-dienona, é
 20 alimentado dentro de mais uma coluna, tendo pelo menos 12 placas teóricas, e
 destilado a 45 mbar. Aqui, a ciclododeca-4,8-dienona é destilada aereamente
 como uma mistura isomérica ($T_{\text{base}} = 193$ °C, $T_{\text{topo}} = 160$ °C).

Em média, 209 g/h de ciclododeca-4,8-dienona são obtidos. A
 seletividade para ciclododeca-4,8-dienona é de 95% (com base em
 25 cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno convertido).

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para purificar uma mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio, caracterizado pelo fato de pelo menos compreender as seguintes etapas:

- 5 A1 Absorção da mistura gasosa em um solvente orgânico
 A2 Dessorção da mistura gasosa do solvente orgânico carregado
- B Ajuste do teor de óxidos de nitrogênio NO_x na mistura gasosa a no máximo 0,5% em volume, com base no volume total da mistura
- 10 gasosa.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da mistura gasosa, compreendendo monóxido de dinitrogênio, é o gás desprendido de uma instalação de ácido adípico e/ou de uma instalação de ácido dodecanodióico e/ou de uma instalação de hidroxilamina e/ou de uma

15 instalação de ácido nítrico operada com o gás desprendido de uma instalação de ácido adípico e/ou de uma instalação de ácido dodecanodióico e/ou de uma instalação de hidroxilamina.

3. Processo de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato do solvente orgânico ser selecionado do

20 grupo consistindo de tolueno, nitrobenzeno, 1,2-diclorobenzeno, tetradecano e ftalato de dimetila.

4. Processo para purificar uma mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio, caracterizado pelo fato de pelo menos compreender as seguintes etapas:

- 25 A1 Absorção da mistura gasosa em um solvente orgânico
 A2 Dessorção da mistura gasosa do solvente orgânico carregado
- B Ajuste do teor de óxidos de nitrogênio NO_x na mistura gasosa a no máximo 0,5% em volume, com base no volume total da mistura

gasosa,

em que o solvente orgânico é selecionado do grupo consistindo de tolueno, nitrobenzeno, 1,2-diclorobenzeno, tetradecano e ftalato de dimetila.

5 5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato das etapas A1 e A2 serem realizadas em uma coluna de parede divisória.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de compreender uma pluralidade de etapas A1 e A2.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de a etapa B compreender a absorção dos óxidos de nitrogênio em solução ácida ou alcalina.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de as etapas A1 e A2 serem realizadas antes da etapa B.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato da etapa B ser realizada antes das etapas A1 e A2.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato da mistura gasosa resultante ser liquefeita.

11. Uso de uma mistura gasosa obténível pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de ser como um oxidante para olefinas.

12. Processo para preparar uma cetona, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos as seguintes etapas

A1 Absorção da mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio em um solvente orgânico

A2 Dessorção da mistura gasosa do solvente orgânico carregado

B Ajuste do teor de óxidos de nitrogênio NO_x na mistura gasosa

a no máximo 0,5% em volume, com base no volume total da mistura gasosa.

C Contato da mistura gasosa com pelo menos uma olefina.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato das etapas A1 e A2 serem realizadas antes da etapa B.

5 14. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato da etapa B ser realizada antes das etapas A1 e A2.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 14, caracterizado pelo fato da mistura gasosa usada na etapa C ter sido liquefeita.

10 16. Processo para preparar uma cetona, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos as seguintes etapas

A1 Absorção da mistura gasosa compreendendo monóxido de dinitrogênio em um solvente orgânico

A2 Dessorção da mistura gasosa do solvente orgânico carregado

15 B Ajuste do teor de óxidos de nitrogênio NO_x na mistura gasosa a no máximo 0,5% em volume, com base no volume total da mistura gasosa.

C Contato da mistura gasosa com pelo menos uma olefina, em que a mistura gasosa usada na etapa C foi liquefeita.

20 17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 16, caracterizado pelo fato da olefina ser selecionada de um grupo consistindo de ciclopenteno, ciclododeceno e 1,5,9-ciclododecatieno.

RESUMO

“PROCESSO PARA PURIFICAR UMA MISTURA GASOSA COMPREENDENDO MONÓXIDO DE DINITROGÊNIO, USO DE UMA MISTURA GASOSA, E, PROCESSO PARA PREPARAR UMA CETONA”

- 5 A invenção refere-se a um método para purificar uma mistura gasosa contendo monóxido de dinitrogênio e ao uso de uma mistura gasosa, purificada desta maneira, como um oxidante de olefinas. Em uma outra forma de realização, a invenção também refere-se a um método para preparar cetonas, compreendendo a oxidação de uma olefina com uma mistura gasosa
- 10 que foi purificada de acordo com a invenção e compreende monóxido de dinitrogênio.