



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 414**

51 Int. Cl.:
C07C 45/28 (2006.01)
C07C 49/00 (2006.01)
C01B 21/22 (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05784061 .3**
96 Fecha de presentación : **22.09.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1794110**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.06.2007**

54 Título: **Método para purificar y concentrar óxido nítrico.**

30 Prioridad: **23.09.2004 DE 10 2004 046 167**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.05.2011

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

72 Inventor/es: **Teles, Joaquim Henrique;**
Rössler, Beatrice;
Genger, Thomas;
Glass, Andreas;
Baumann, Dieter y
Löning, Jan-Martin

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

ES 2 359 414 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para purificar y concentrar óxido nitroso

5 La presente invención se refiere a un método para purificar una mezcla de gas que contiene óxido nitroso así como al uso de una mezcla de gases purificada de esa manera como agente de oxidación para olefinas. En otra forma de realización la presente invención también se refiere a un método para preparar cetonas que comprende la oxidación de al menos una olefina con una mezcla de gas que contiene óxido nitroso.

Del estado de la técnica se conocen diferentes métodos de preparación de óxido nitroso. También se conoce que el óxido nitroso puede emplearse como agente de oxidación para olefinas, por ejemplo.

10 Así, la WO 98/25698 divulga un método para la preparación de óxido nitroso mediante oxidación parcial catalítica de NH_3 con oxígeno. En este caso, según la WO 98/25698 se emplea un catalizador de óxido de manganeso, óxido de bismuto y óxido de aluminio, el cual conduce hacia el óxido nitroso con alta selectividad. Un sistema catalizador similar se describe más detalladamente en un trabajo científico (Noskov et al., Chem. Eng. J. 91 (2003) 235-242). Según la US 5,849,257 también se divulga un método para la preparación de óxido nitroso mediante oxidación de amoníaco. En tal caso la oxidación tiene lugar en presencia de un catalizador de cobre-óxido de manganeso.

15 Según el método divulgado en la WO 00/01654 se prepara óxido nitroso reduciendo una corriente de gas que contiene NO_x y amoníaco.

La oxidación de un compuesto olefínico a un aldehído o a una cetona por medio de óxido nitroso se describe, por ejemplo, en la GB 649,680 o en la US 2,636,898 equivalente a la primera. En ambas publicaciones en general se describe que la oxidación puede efectuarse teóricamente en presencia de un catalizador adecuado de oxidación.

20 En los artículos científicos más nuevos 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) S. 401-405, y 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) páginas 197-205 también se describen oxidaciones de compuestos olefínicos con óxido nitroso. Un artículo científico, "Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide to Carbonyl Compounds" de E. V. Starokon et al. en Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 268 - 274 también contiene un estudio sobre el mecanismo de la oxidación de alquenos con óxido nitroso en fase acuosa.

25 La síntesis de compuestos de carbonilo a partir de alquenos con óxido nitroso también se describe en diferentes solicitudes internacionales de patente. Así, la WO 03/078370 divulga un método para producir compuestos de carbonilo a partir de alquenos alifáticos con óxido nitroso. La reacción se realiza a temperaturas en el rango de 20 a 350°C y presiones de 0,01 a 100 atm. La WO 03/078374 divulga un método correspondiente para la preparación de ciclohexanona. Según la WO 03/078372 se preparan cetonas cíclicas con 4 a 5 átomos de C. Según la WO 03/078375 en estas condiciones de método se preparan cetonas cíclicas a partir de alquenos cíclicos con 7 a 20 átomos de C. WO03/078371 divulga un método para la preparación de cetonas sustituidas a partir de alquenos sustituidos. WO 04/000777 divulga un método para hacer reaccionar di- y polialquenos con óxido nitroso para producir los compuestos correspondientes de carbonilo. En estas publicaciones no se menciona la pureza del óxido nitroso.

30 Para otras reacciones, también se conoce que pueden emplearse corrientes de gas de escape que contienen óxido nitroso. Se produce óxido nitroso como subproducto indeseado en diferentes procesos químicos, en particular en oxidaciones con ácido nítrico y allí muy preferiblemente en la oxidación de ciclohexanona y/o ciclohexanol hasta ácido adípico. Otros ejemplos de métodos en los que se produce óxido nitroso como subproducto indeseado son: la oxidación de ciclododecanona y/o ciclodecanol con ácido nítrico hasta ácido dodecandicarboxílico y la oxidación parcial de NH_3 hasta NO .

35 Así, la DE 103 44 595.1, la DE 103 44 594.3 y la DE 103 19 489.4 divulgan métodos para la oxidación de olefinas con óxido nitroso, más precisamente la oxidación de ciclododecatrieno, de ciclododeceno y de ciclopenteno. Todas las tres solicitudes divulgan que además de otras fuentes de óxido nitroso también pueden usarse corrientes de gas de escape que pueden purificarse, por ejemplo, mediante métodos de destilación antes de emplearse como agentes de oxidación.

40 Tanto durante la preparación de óxido nitroso como también durante el uso de corrientes de gas de escape se produce N_2O primero como mezcla gaseosa diluida con otros componentes. Estos componentes pueden clasificarse en aquellos que actúan perjudicialmente y aquellos que se comportan de manera inerte. Para el uso como agente de

oxidación pueden nombrarse como tales gases que actúan perjudicialmente, entre otros NO_x o por ejemplo oxígeno. El término " NO_x ", tal como se entiende en el contexto de la presente invención designa todos compuestos N_aO_b , en cuyo caso a es 1 o 2 y b es un número de 1 a 6, parte de N_2O . En lugar del término " NO_x " en el contexto de la presente invención también se usa el término "óxidos de nitrógeno". Como componentes secundarios perjudiciales también pueden nombrarse NH_3 y ácidos orgánicos.

Para aplicaciones especiales, antes de la reacción es necesario purificar el óxido nitroso empleado, separar los componentes secundarios perjudiciales, como oxígeno u óxidos de nitrógeno NO_x .

Del estado de la técnica fundamentalmente se conocen métodos para separar NO_x . Por ejemplo, M. Thiemann et. al da una compilación en Ullmann's Encyclopedia, 6th Edition, 2000, Electronic Edition, capítulo "Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides", sección 1.4.2.3.

La solicitud WO 00/73202 describe un método de cómo se puede separar NO_x y O_2 de una corriente de gas que contiene N_2O . El NO_x se retira por reducción catalítica con NH_3 y el oxígeno por reducción catalítica con hidrógeno u otros agentes reductores. Pero este método tiene la desventaja que el producto se contamina con NH_3 . Una fuerte reducción del oxígeno (por ejemplo por encima del 90% de la cantidad original) solo es posible si se acepta una pérdida de de N_2O (de 3 a 5% de la cantidad contenida originalmente).

Para aplicaciones especiales puede ser imprescindible separar también los compuestos inertes puesto que pueden reducir la velocidad de la reacción deseada con N_2O por la dilución. El término "gas inerte", tal como se usa en el contexto de la presente invención designa un gas que se comporta de manera inerte respecto de la reacción de N_2O con una olefina; es decir que en las condiciones de la reacción de olefinas con N_2O no reacciona ni con las olefinas ni con el N_2O . Como gases inertes pueden nombrarse, por ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, argón, metano, etano y propano. Sin embargo, los gases inertes disminuyen el rendimiento tiempo-espacio de modo que una reducción también es ventajosa.

En la DE 27 32 267 A1 se divulga, por ejemplo, un método para purificar óxido nitroso en el cual primero se separan óxido nítrico, dióxido nítrico, dióxido de carbono y agua y después la mezcla de gas se licúa por compresión a 40 hasta 300 bar y enfriamiento desde 0 hasta -88°C . De esta mezcla gaseosa licuada se separa luego el óxido nitroso. Aunque este método alcanza una purificación y una concentración del N_2O , debido sin embargo a la presión alta requerida (60 bar), a las bajas temperaturas (-85°C) y a las altas inversiones relacionadas con esto, no es atractivo económicamente.

En la US 4,177,645 se divulga un método para separar óxido nitroso de corrientes de gas de escape, el cual también comprende una pre-purificación y una destilación a bajas temperaturas. La solicitud EP 1 076 217 A1 también describe un método para retirar impurezas con bajo punto de ebullición del N_2O por medio de destilación a baja temperatura.

La US 6,505,482, la US 6,370,911 y la US 6,387,161 divulgan un método para purificar óxido nitroso en el que se realiza respectivamente una destilación a baja temperatura en un dispositivo especial.

Sin embargo, una destilación a baja temperatura, mediante presiones altas y bajas temperaturas, requiere un gasto alto en términos de aparatos, lo cual hace que la purificación del óxido nitroso mediante un método de este tipo sea dispendiosa e intensa en costes. Particularmente perjudicial aquí es el hecho de que a presión normal el punto de fusión de N_2O se encuentra solo 3 K por debajo del punto de ebullición. De allí que deban aplicarse presiones altas.

DE 20 40 219 divulga un método de preparación de óxido nitroso en el que el óxido nitroso obtenido se concentra y se purifica después de la síntesis. En tal caso, según la DE 20 40 219 primero se produce óxido nitroso mediante oxidación de amoníaco. El óxido nitroso producido se purifica separando los gases oxidados y concentrando mediante absorción a presión alta, a la cual le sigue una desorción a presión disminuida. Los subcomponentes se retiran, por ejemplo, mediante tratamiento con una solución alcalina. De acuerdo con la DE 20 40 219 como solvente para la absorción de la mezcla gaseosa se usa agua.

Con el método divulgado en la DE 20 40 219 es posible una separación de diferentes óxidos de nitrógeno, aunque debido a la baja solubilidad de N_2O en agua el método requiere el empleo de grandes cantidades de solvente y/o de presiones altas para absorción. Esto conduce a que los dispositivos empleados también deban ser dimensionados para gran volumen. Esto hace que el método no sea económico en conjunto.

A partir de este estado de la técnica el objetivo de la presente invención consiste en suministrar un método por el cual las corrientes que contienen óxido nitroso puedan purificarse y concentrarse de manera efectiva y económica,

es decir que los componentes perjudiciales e inertes puedan segregarse simultáneamente. El óxido nitroso purificado de esta manera se requiere en particular como agente oxidante.

Según la invención este objetivo se logra mediante un método para purificar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, que comprende al menos los siguientes pasos:

5 A1 Absorción de la mezcla de gases en un solvente orgánico

A2 Desorción de la mezcla de gases a partir del solvente orgánico cargado

B Ajuste del contenido de óxidos de nitrógeno NO_x en la mezcla de gases a máximo 0,5 % en volumen, respecto del volumen total de la mezcla de gases.

10 El método de la invención tiene, entre otras, la ventaja de que además de los componentes perjudiciales también se separan los componentes inertes. El óxido nitroso purificado según la invención simultáneamente también se concentra. El óxido nitroso purificado de esta manera en particular puede emplearse ventajosamente en forma líquida como agente oxidante ya que no hay otros compuestos inertes que aumenten el volumen y retarden la reacción.

15 En tal caso, la mezcla de gases empleada, que contiene óxido nitroso, puede provenir fundamentalmente de cualquier fuente.

El concepto "mezcla de gases", tal como se usa en el contexto de la presente invención designa una mezcla de dos o más compuestos que se encuentran en estado gaseoso a presión ambiente y temperatura ambiente. La mezcla de gases también puede presentarse en otro estado de agregación a temperatura modificada o a presión modificada, por ejemplo en estado líquido, y en el contexto de la presente invención se sigue denominando mezcla de gases.

20 Si se emplea una mezcla de gases, entonces su contenido de óxido nitroso es esencialmente cualquiera siempre que se garantice que es posible la purificación de acuerdo con la invención.

25 Las mezclas de gases que contienen N_2O , las cuales se usan para este método, tienen regularmente un contenido de N_2O entre 2 y 80 % en volumen de N_2O . Además contiene, por ejemplo, 2 a 21 % en volumen de O_2 y hasta 30 % en volumen de NO_x como componentes indeseados. También puede contener además N_2 , H_2 , CO_2 , CO , H_2O , NH_3 en cantidades variables, en cantidades vestigiales también pueden estar contenidos ácido nítrico y compuestos orgánicos.

En el marco de la presente invención se indica la composición de la mezcla de gases o de la mezcla de gases licuada en % en volumen. En este caso, los datos se refieren a la composición de la mezcla de gas a presión ambiental y temperatura ambiental.

30 Según una forma preferida de realización del método de la invención se emplea una mezcla de gases que contiene al menos 5 % en volumen de óxido nitroso, en cuyo caso a su vez se emplean preferiblemente mezclas con un contenido de óxido nitroso en el rango de 6 a 80 % en volumen, más preferiblemente en el rango de 7 a 60 % en volumen y particularmente preferible en el rango de 8 a 50 % en volumen.

35 En el contexto de la presente invención, fundamentalmente la composición de la mezcla puede determinarse de cualquier manera conocida por el técnico en la materia. En el marco de la presente invención, la composición de la mezcla de gas se determina preferiblemente por cromatografía. Sin embargo, también puede determinarse por medio de espectroscopia UV, espectroscopia IR o por medio de análisis químico "mojado".

40 De acuerdo con una forma preferida de realización de la presente invención, la mezcla de gas que contiene óxido nitroso es al menos un gas de escape que contiene óxido nitroso, proveniente de un método químico. En el contexto de la presente invención también están comprendidas formas de realización en las que al menos dos gases de escape de un único dispositivo que contienen monóxido de nitrógeno sirven de mezcla de gases que contiene óxido nitroso. Así mismo se encuentran comprendidas formas de realización en las que al menos un gas de escape que contiene óxido nitroso de un dispositivo y al menos otro gas de escape que contiene óxido nitroso de al menos otro dispositivo sirven como mezcla de gases que contiene óxido nitroso.

45 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método como el descrito arriba, el cual se caracteriza porque la mezcla de gases que contiene óxido nitroso es al menos un gas de escape que contiene óxido nitroso y que proviene al menos de un proceso industrial.

El concepto "mezcla de gases que contiene óxido nitroso" designa en el contexto de la presente invención tanto formas de realización en las que el gas de escape nombrado se somete al proceso de purificación de la invención en forma no modificada, como también formas de realización en las que al menos uno de los gases de escape nombrados se somete a una modificación.

5 El término "modificación", tal como se usa en este contexto en el marco de la presente invención, designa cada método adecuado mediante el cual se modifica la composición química de una mezcla de gases. Por consiguiente, el término "modificación" comprende, entre otras, formas de realización en las que un gas de escape que contiene óxido nitroso se concentra respecto del contenido de óxido nitroso según al menos un método adecuado. Preferentemente el gas de escape no se somete a modificación alguna.

10 Según una forma más de realización, la composición química de un gas de escape también puede modificarse mediante adición de óxido nitroso puro al gas de escape.

La mezcla de gas empleada que contiene N₂O puede ser un gas de escape de un proceso industrial, por ejemplo. Preferentemente proviene de un gas de escape de un dispositivo para preparar ácidos carboxílicos por oxidación de alcoholes o cetonas con ácido nítrico, como por ejemplo de una planta de ácido adípico o de ácido dodecandioico, del gas de escape de una planta de ácido nítrico la cual emplea las corrientes de gas de escape de arriba en calidad de materia prima, a partir del gas de escape de una planta para la oxidación parcial de NH₃ o a partir de un gas de escape de una planta que emplea las mezclas de gases allí generadas, como por ejemplo una planta de hidroxilamina.

15

De acuerdo con la invención también puede emplearse una mezcla de diferentes gases.

20 Según otra forma preferida de realización de la presente invención, el gas de escape que contiene al menos un óxido nitroso proviene de una planta de ácido adípico, de una planta de ácido dodecandioico, de una planta de hidroxilamina y/o de una planta de ácido nítrico, en cuyo caso está última opera a su vez preferiblemente con al menos un gas de escape de una planta de ácido adípico, de una planta de ácido dodecandioico o de una planta de hidroxilamina.

25 De acuerdo con una forma preferida de realización se emplea una corriente de gas de escape de una planta de ácido adípico en la que en general se forman de 0,8 a 1,0 mol de N₂O mediante oxidación de mezclas de ciclohexanol/ciclohexanona con ácido nítrico por mol de ácido adípico. Tal como se describe, por ejemplo, en A. K. Uriarte et al., Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) páginas 743-748, los gases de escape de las plantas de ácido adípico contienen además otros componentes en diferentes concentraciones como, entre otros, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, agua y compuestos orgánicos volátiles.

30

La planta de ácido dodecandioico mencionada previamente es esencialmente un tipo de planta idéntico.

Una composición típica de un gas de escape de una planta de ácido adípico o de una planta de ácido dodecandioico se reproduce, por ejemplo, en la siguiente tabla:

Componente	Concentraciones / % en peso
NO _x	19 - 25
N ₂ O	20-28
N ₂	30-40
O ₂	7-10
CO ₂	2-3
H ₂ O	~ 7

35 La corriente de gas de escape de una planta de ácido adípico o de una planta de ácido dodecandioico puede emplearse directamente en el método de la invención.

5 Según una forma también preferida de realización se emplea la corriente de gas de escape de una planta de ácido nítrico que se alimenta total o parcialmente con gases de escape que contiene óxido nitroso y óxidos de nitrógeno de otros procesos. En plantas de ácido nítrico de este tipo se adsorben óxidos de nitrógeno y se convierten en su mayor parte en ácido nítrico, mientras que el óxido nitroso no reacciona. A manera de ejemplo, una planta de ácido nítrico de este tipo puede alimentarse por óxidos de nitrógeno que se producen mediante combustión dirigida de amoníaco y por gases de escape de una planta de ácido adípico y/o por gases de escape de una planta de ácido dodecandioico. Así mismo es posible alimentar una planta de ácido nítrico de este tipo solo mediante gases de escape de ácido adípico y/o mediante gases de escape de una planta de ácido dodecandioico.

10 Los gases de escape de plantas de ácido nítrico de este tipo contienen fundamentalmente otros componentes más en diferentes concentraciones como, entre otros, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, agua y compuestos orgánicos volátiles.

Una composición típica de un gas de escape de una planta de ácido nítrico de este tipo se reproduce en la siguiente tabla:

Componente	Concentraciones / % en 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

15 La corriente de gas de escape de una planta de ácido nítrico puede emplearse directamente en el método de la invención.

20 Según una forma también preferida de realización del método de la invención se emplea la corriente de gas de escape de una planta de hidroxilamina en la cual, por ejemplo, primero se oxida amoníaco con aires u oxígeno hasta NO, en cuyo caso se forman pequeñas cantidades de óxido nitroso como subproducto. El NO se hidrogena a continuación con hidrógeno hasta hidroxilamina. Puesto que el óxido nitroso es inerte en condiciones de hidrogenación, éste se acumula en el circuito de hidrógeno. En modalidades preferidas del método la corriente de purga de una planta de hidroxilamina contiene óxido nitroso en el rango de 9 a 13 % en volumen en hidrógeno. Esta corriente de purga puede emplearse como tal para la purificación de acuerdo con la invención. Así mismo es posible concentrar adecuadamente esta corriente respecto del contenido de óxido nitroso, tal como se describe arriba.

25 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método como el descrito arriba que se caracteriza porque la mezcla de gases que contiene óxido nitroso es el gas de escape de una planta de ácido adípico y/o de una planta de ácido dodecandioico y/o de una planta de hidroxilamina y/o de una planta de ácido nítrico operada con el gas de escape de una planta de ácido adípico y/o de una planta de ácido dodecandioico y/o de una planta de hidroxilamina.

30 De la misma manera, en el contexto del método de la invención puede producirse óxido nitroso de manera dirigida para el empleo en el método. En tal caso se prefiere, entre otras, la producción por la descomposición térmica de NH₄NO₃, tal como se describe a manera de ejemplo en la US 3,656,899. Así mismo se sigue prefiriendo la producción por la oxidación catalítica de amoníaco, tal como ésta se describe a manera de ejemplo en la US 5,849,257 o en la WO 98/25698.

35 El producto deseado contiene al menos 50 % en volumen de N₂O, particularmente preferible al menos 60 % en volumen de N₂O y muy particularmente preferible al menos 75 % en volumen de N₂O. Simultáneamente el producto contiene menos de 1 % en volumen de O₂, en particular menos de 0,5 % en volumen de O₂, menos de 0,5 % en volumen de NO_x y menos de 1 % en volumen de NH₃.

La concentración de N₂O se efectúa según la invención por absorción selectiva de N₂O de la mezcla de gas crudo en un solvente orgánico adecuado y a continuación desorción de N₂O a partir del solvente cargado de acuerdo con el paso A1 y A2.

5 Solventes adecuados para la absorción según el paso A1 son aquellos que tienen una mejor solubilidad para N₂O que para los componentes indeseados del gas reactante que va entrando.

10 Como solvente orgánico de acuerdo con la invención pueden emplearse todos los solventes en los que la proporción entre la solubilidad de N₂O (en mol/mol de solvente) y la solubilidad de los componentes secundarios indeseados en las condiciones que rigen en el absorbedor (esta proporción se llama en lo sucesivo K) es de al menos 5. Esta proporción puede determinarse para cada componente individual contenido en la mezcla de gases. Los solventes orgánicos preferidos tienen, por ejemplo, a 30 °C un valor K_{O₂} de 6 a 30, preferible de 9 a 25 y un valor K_{N₂} de más de 10, preferible de más de 20, en particular de más de 30.

Ejemplos de solventes adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, preferiblemente con al menos 5 átomos de C, más preferible con al menos 8 átomos de C, hidrocarburos aromáticos, sustituidos o sin sustituir, ésteres, éteres, amidas, lactonas, lactamas, nitrilos, alquilhaluros, olefinas o mezclas de estos solventes.

15 De acuerdo con la invención muy particularmente se prefieren solventes que tienen un punto de ebullición a presión normal de al menos 100°C, puesto que de esta manera se reducen las pérdidas de solvente tanto en la corriente de gas de escape como también del desorbedor.

20 Además, los solventes adecuados de acuerdo con la invención tienen simultáneamente una buena solubilidad para el óxido nitroso. La solubilidad se indica por la proporción entre la presión parcial de N₂O en la fase gaseosa y la fracción de peso de N₂O en la fase líquida (Coeficiente de Henry, H_{N₂O}); es decir, un valor pequeño significa una alta solubilidad de óxido nitroso en el solvente. Preferentemente, esta proporción para el solvente orgánico empleado de acuerdo con la invención a 30 °C es menor que 1000; más preferiblemente es menor que 750, particularmente preferible menor que 500, en especial menor que 260.

25 Los solventes adecuados son, entre otros, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, propilencarbonato, sulfolano, N,N-dimetilacetamida o ciclopentano. Particularmente se prefieren en el contexto de la presente invención, a manera de ejemplo, tolueno, nitrobeneno, 1,2-diclorobenceno, tetradecano, por ejemplo una mezcla técnica de hidrocarburos saturados, de manera preponderante con 14 átomos de carbono, y ftalato de dimetilo.

30 Por lo tanto, en una forma de realización la presente invención se refiere a un método para la purificación de una mezcla de gases que comprende óxido nitroso tal como se describe arriba, en cuyo caso el solvente orgánico empleado en el paso A1 se selecciona del grupo compuesto de tolueno, nitrobeneno, 1,2-diclorobenceno, tetradecano y ftalato de dimetilo.

35 La absorción según el paso A1 del método de la invención puede efectuarse fundamentalmente según todos los métodos conocidos para el técnico en la materia. En particular, la absorción de N₂O en el solvente se produce mediante incremento de la presión del gas reactante o por disminución de la temperatura del solvente o por una combinación de las medidas nombradas.

La absorción se efectúa de acuerdo con la invención en dispositivos (absorbedores) en los que se genera una interfase gas-líquida, por lo cual se hace posible una transferencia de materia y de calor entre las fases y en caso de necesidad están provistos con dispositivos internos o externos para suministrar y/o retirar el calor.

40 La conducción de las fases puede efectuarse en el absorbedor en la misma dirección de una corriente, a contracorriente o una combinación de las mencionadas.

La absorción puede realizarse de acuerdo con la invención en una o en varias etapas.

45 Formas posibles de realización del absorbedor son columnas con bandejas, por ejemplo bandejas de burbujas o bandejas de tamiz, columnas con componentes internos estructurados, como por ejemplo empaques, columnas con componentes internos no estructurados, como por ejemplo cuerpos de relleno, o aparatos en los que la fase líquida se presenta dispersa, por ejemplo mediante aspersion en toberas o una combinación de las nombradas.

La desorción de N₂O del solvente cargado según el paso A2 del método de la invención puede producirse por reducción de la presión sobre el solvente, incremento de la temperatura del solvente o por arrastre (stripping) con vapor de solvente o una combinación de los mencionados.

Los requisitos para los dispositivos (desorbedores) para la desorción de N_2O del solvente cargado así como la conducción de las fases son análogos a aquellos del absorbedor; es decir, son adecuados los dispositivos en los que se genera una interfase gas-líquido, por la cual se hace posible una transferencia de materia y de calor entre las fases, y los cuales están provistos en caso de necesidad con dispositivos internos o externos para suministrar calor y/o para retirar calor.

La desorción puede realizarse de acuerdo con la invención en una o más etapas.

Las formas posibles de realización del desorbedor son un sencillo contenedor (de despresurización) y columnas.

Una forma de realización de la presente invención, en la cual están unidas la absorción y la desorción en un aparato, es la columna de pared de separación. En tal caso la absorción y la desorción operan por cambio de temperatura en el mismo sentido de corriente combinadas con un arrastre con el vapor del solvente.

En una forma de realización la presente invención se refiere por lo tanto a un método como el descrito arriba, en cuyo caso los pasos A1 y A2 se realizan en una columna de pared de separación.

En el sentido de una forma particularmente preferida de realización de acuerdo con el paso A1 primero se absorbe la mezcla de gases que contiene N_2O a presión elevada p_{Abso} en una columna de absorción que opera en contracorriente con cuerpos de carga para relleno y después del paso A2 se transfiere a un contenedor en el que el solvente cargado con N_2O se despresuriza a una presión más baja $p_{Deso} < p_{Abso}$. El proceso se opera de manera casi isotérmica con una diferencia de temperatura entre la temperatura absorción y la de desorción de máximo 20K, preferentemente de máximo 15K, en especial de máximo 10 K. la presión de absorción alcanza aquí de 1 a 100 bar, preferible de 5 a 65 bar, en especial de 10 a 40 bar y la presión de desorción alcanza de 0,1 a 2 bar, preferentemente de 0,5 a 1,5 bar, particularmente preferible de 1,0 a 1,2 bar.

Otra forma de realización de la invención se refiere a un método en el que se realizan sucesivamente dos o más etapas de concentración de óxido nítrico que comprenden los pasos A1 y A2.

Aquí el gas desorbido en la etapa i-1 sirve como gas reactante de la etapa i siguiente a ésta. En el sentido de la invención particularmente se prefiere una forma de realización de dos etapas.

El solvente aquí puede ser idéntico para todas las etapas. De manera alternativa pueden emplearse diversos solventes en etapas diferentes.

En otra forma de realización la presente invención se refiere, por lo tanto, a un método como se describe arriba en donde el método comprende varios pasos A1 y A2.

El método de la invención comprende además un paso B en cuyo caso el contenido de óxidos de nitrógeno en la mezcla de gases se ajusta a máximo 0,5 % en volumen respecto del volumen total de la mezcla de gases.

En tal caso en el contexto de la presente invención puede realizarse el paso B antes o después de los pasos A1 y A2. Por lo tanto, en una forma de realización la presente invención se refiere a un método como se ha descrito arriba en cuyo caso los pasos A1 y A2 se realizan antes del paso B. En una forma alternativa de realización, la presente invención se refiere a un método como se ha descrito arriba en cuyo caso el paso B se efectúa antes de los pasos A1 y A2.

De la misma manera, en el contexto de la presente invención es posible que el método comprenda varios pasos B. De esta manera también puede realizarse un paso B antes de los pasos A1 y A2 y otro paso B después de los pasos A1 y A2.

Fundamentalmente, para el paso B del método de la invención se consideran todos los métodos adecuados para la separación de NO_x . Por ejemplo, son adecuados la reducción catalítica con hidrocarburos o amoníaco, la descomposición catalítica en catalizadores adecuados, absorción en soluciones fuertemente oxidantes, así como la absorción en soluciones ácidas o alcalinas.

Soluciones oxidantes adecuadas en el contexto de la presente invención son por ejemplo, soluciones de peróxido de hidrógeno. De acuerdo con la invención, como soluciones fuertemente ácidas son adecuadas, por ejemplo, soluciones que contienen ácido nítrico o ácido sulfúrico. De acuerdo con la invención, como soluciones alcalinas son adecuadas soluciones que contienen hidróxidos o carbonatos, por ejemplo hidróxido de sodio o carbonato de sodio. Como líquidos para este lavado son adecuados en particular, además de los ya nombrados, aquellos que son

corriente para el técnico en la materia para retirar NO_x de los gases de escape. Como soluciones o suspensiones de lavado son adecuadas, por ejemplo, soluciones o suspensiones acuosas que contienen carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, soluciones de vanadio en ácido nitroso, sulfuro de amonio y bisulfuro de amonio, agua de cal, amoníaco, peróxido de hidrógeno y, en particular, soluciones que contienen carbonato de sodio, bicarbonato de sodio o hidróxido de sodio.

Métodos adecuados se nombran, por ejemplo, en M. Thiemann et. al en Ullmann's Enciclopedia, 6th Edition, 2000, Electronic Edition, capítulo "Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides", sección 1.4.2.3.

Generalmente, la absorción de NO_x se efectúa en dispositivos en los que se presenta una interfase gas-líquido, por la cual se hace posible una transferencia de materia y calor entre las fases, y los cuales están provistos en caso de necesidad con dispositivos internos o externos para suministrar y/o retirar calor. La conducción de las fases en el absorbedor puede efectuarse en el mismo sentido de la corriente, en contracorriente o en una combinación de las nombradas.

La absorción puede realizarse en una o más etapas.

La absorción se efectúa según la invención a temperaturas entre -20 y 100 °C, preferible entre 0 y 60 °C, particularmente preferible entre 0 y 40 °C y a presiones entre $0,1$ y 100 bar, preferible entre 1 y 30 bar.

Formas posibles de construcción del absorbedor son columnas con bandejas, por ejemplo bandejas de burbujas o bandejas de tamices, columnas con columnas con componentes internos estructurados, como por ejemplo empaques, columnas con componentes internos no estructurados, como por ejemplo cuerpos de relleno, o aparatos en los que la fase líquida se presenta dispersa, por ejemplo mediante aspersion en toberas o una combinación de las nombradas.

En otra forma de realización, la presente invención se refiere por lo tanto a un método como el arriba descrito en cuyo caso el paso B comprende la absorción de óxidos de nitrógeno en solución ácida o alcalina.

En el sentido de la presente invención, la separación de NO_x se efectúa preferiblemente mediante absorción en una solución ácida o alcalina. La absorción se realiza entre -20 y 120 °C, en particular entre -10 y 75 °C, preferible entre 0 y 60 °C, por ejemplo entre 0 y 40 °C y a una presión entre $0,2$ y 100 bar, en particular entre $0,5$ a 50 bar, preferible entre 1 y 10 bar.

Siempre que la concentración de NO_x en la mezcla de gases que contiene N_2O sea más de 1 % en volumen, como solvente para el paso B se emplea preferiblemente ácido nítrico acuoso, con un contenido de HNO_3 entre 0 y 69 % en peso, preferible entre 0 y 10 % en peso. Lo ventajoso aquí es que la disminución de NO_x en la fase gaseosa va acompañada de la producción de ácido nítrico con $1-69$ % en peso de HNO_3 . Para propósitos de mayor utilidad se prefiere preparar ácido nítrico que tiene $30-60$ % en peso de HNO_3 .

Este procedimiento se usa en el contexto de la presente invención de manera preferible, por ejemplo, cuando el gas reactante que contiene N_2O proviene de un proceso de ácido carboxílico (por ejemplo ácido adípico), en cuyo caso se presentan concentraciones de NO_x de 1 a 50 % en volumen. La separación de NO_x según el paso B se realiza en este caso preferiblemente antes de la concentración de N_2O después del paso A1 y A2.

Según una forma de realización de la presente invención a los pasos A1 y A2 puede seguirles otro paso B, preferentemente un lavado químico, particularmente preferible con solución de carbonato de sodio o hidróxido de sodio.

En el contexto de la presente invención el lavado químico de carbonato puede reemplazarse por una reducción catalítica selectiva con amoníaco en la que el N_2O se comporta de manera inerte. Esta tecnología conocida como SCR-De NO_x o De NO_x se describe en Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, capítulo "Air", sección 7.2.3.1. "Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides in Flue Gases and Process Off-Gases", de J. Wolf et al., 6. Edición (Online Edition), 2000. Según esta forma preferida de realización de la presente invención pueden lograrse concentraciones de NO_x de menos de 100 ppm, preferentemente de menos de 50 ppm, por ejemplo de menos de 25 ppm y particularmente preferible de hasta 5 ppm y concentraciones bajas de NH_3 en el producto, por ejemplo de menos de 10 ppm.

Según una forma particularmente preferida de realización de la presente invención la mezcla de gases empleada en el método de la invención, la cual contiene óxido nitroso, puede provenir de una planta de ácido adípico. El gas de escape de la planta del ácido adípico se mezcla preferentemente con gas de síntesis-NO y se enfría. Luego se

comprime la corriente gaseosa, preferentemente a 7 bar, y opcionalmente se mezcla con aire. El gas caliente después de la compresión se enfría y se conduce a una torre de absorción en la cual se reduce NO_x . El gas en la cabeza de la columna tiene preferentemente una temperatura de cerca de 40°C a una presión de 7 bar.

5 El gas de escape puede emplearse directamente en el método de la invención. Aunque según otra forma preferida de realización el gas de escape se calienta a 100 hasta 250°C , preferentemente 150 hasta 200°C , particularmente preferible a 200°C y se lleva a hacerse reaccionar después del paso B en la planta DeNO_x .

A continuación se enfría la corriente, se comprime y vuelve a enfriarse, antes de realizar una absorción/desorción según el paso A1 y A2.

10 Siempre que se presente una concentración de NO_x de $< 1\%$ en volumen en la mezcla de gases que contiene N_2O , como por ejemplo en un gas de escape de una planta de ácido nítrico, se emplea como absorbente para el paso B preferiblemente una solución alcalina. En el sentido de la presente invención este procedimiento se usa preferiblemente para la purificación fina del gas N_2O después de la concentración después del paso A1 y A2.

15 Además de los pasos A1, A2 y B, el método de la invención también puede comprender otros pasos. Así, el método también puede comprender, por ejemplo, un tratamiento más entre los pasos A y el paso B. Tratamientos de este tipo comprenden, por ejemplo, una modificación de la temperatura o una modificación de la presión o una modificación de la temperatura y de la presión.

20 Según la invención la mezcla de gases que contiene óxido nitroso que se purifica mediante el método de la invención se emplea una reacción más. Para esto puede usarse la mezcla de gases en forma gaseosa. Aunque también es posible tratar la mezcla de gases primero de tal manera que la mezcla de gases se presente en forma líquida o supercrítica y luego se emplee en una reacción más. La mezcla de gases puede licuarse mediante selección adecuada de la presión o de la temperatura.

De esta manera, la presente invención también se refiere a un método en el que la mezcla de gases se licúa.

25 La mezcla de gases que contiene óxido nitroso obtenida según un método según la invención puede emplearse fundamentalmente para todas las aplicaciones en las que usualmente se usan corrientes puras de óxido nitroso. En particular son adecuadas las mezclas de gas para la oxidación de metanol hasta formaldehído, por ejemplo, tal como se describe en la EP-A 0 624 565 o DE-A 196 05 211, por ejemplo. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al uso de las mezclas de gases que contienen óxido nitroso, que pueden obtenerse según un método según la invención, en calidad de agente de oxidación para metanol.

30 Por el método de la invención se obtienen mezclas de gases que contienen óxido nitroso las cuales contienen una porción particularmente baja de sub-componentes perjudiciales e inertes. Esto es ventajoso en particular para el uso de la mezcla de gases que contiene óxido nitroso como agente de oxidación ya que gracias a una baja fracción de sub-componentes perjudiciales o inertes casi no se producen reacciones secundarias y de esta manera pueden obtenerse productos particularmente puros.

35 Fundamentalmente son adecuadas las mezclas de gases que contienen óxido nitroso, obtenibles según la invención, para la oxidación de olefinas. Olefinas adecuadas son, por ejemplo, olefinas de cadena abierta, o cíclicas, con uno o varios enlaces dobles. Se prefieren más las olefinas cíclicas son uno o varios enlaces dobles, por ejemplo ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclodeceno, cicloundeceno, ciclododeceno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno o 1,5,9-ciclododecatrieno.

40 Esta corriente enriquecida y purificada que contiene N_2O es adecuada muy particularmente para la oxidación de olefinas hasta cetonas. Para este propósito preferentemente o bien el N_2O gaseoso puede absorberse de manera directa a la olefina a oxidarse, o en otro solvente, o bien el N_2O puede licuarse primero antes de llevarse a reacción con la olefina.

45 En particular, al emplear una mezcla de gases licuada que contiene óxido nitroso es ventajoso cuando la fracción de gases inertes en la mezcla de gases es lo más baja posible ya que de otra manera el volumen del reactor se aumenta innecesariamente.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un método para la preparación de una cetona, que al menos comprende los siguientes pasos

A1 Absorción de la mezcla de gases en un solvente orgánico

A2 Desorción de la mezcla de gases del solvente orgánico cargado

B Ajuste del contenido de óxidos de nitrógeno NO_x en la mezcla de gases a máximo 0,5 % en volumen, respecto del volumen total de la mezcla de gases

5 C Entrada en contacto de la mezcla de gases con al menos una olefina, en cuyo caso la mezcla de gases empleada en el paso C está licuada.

10 Para las formas preferidas de realización de los pasos A1, A2 y B se aplican las modalidades previas. Para la producción de una cetona, también puede variar la sucesión de los pasos A1 y A2, por un lado, y B, por otro lado. Según la invención en este caso el paso B puede efectuarse después de los pasos A1 y A2. Aunque también es posible que el paso B se realice antes de los pasos A1 y A2. En cada caso, sin embargo, el paso C se realiza después de los pasos A1, A2 y B.

15 Fundamentalmente es posible efectuar el paso B antes de los pasos A1 y A2. Aunque de la misma manera es posible en el marco de la presente invención que el paso B se efectúe después de los pasos A1 y A2. Por lo tanto, la presente invención en otra forma de realización también se refiere a un método para la producción de una cetona tal como se describe arriba, en el que los pasos A1 y A2 se realizan antes del paso B. Según una forma alternativa de realización la presente invención también se refiere a la preparación de una cetona en la que el paso B se realiza antes de los pasos A1 y A2.

Así mismo es posible en el contexto de la presente invención que el método comprenda varios pasos A1 y A2 o varios pasos B, en cuyo caso el paso B puede efectuarse antes o después de los pasos A1 y A2.

20 La reacción según el paso C puede efectuarse generalmente de acuerdo con cualesquiera versiones de proceso en los que la olefina u la mezcla de gases que contiene óxido nitroso reaccionan entre sí. En particular son posibles tanto los modos continuos de proceso y las formas continuas de la reacción como también la reacción por lotes. Las condiciones de reacción para el paso C se seleccionan según la invención de tal modo que tenga lugar una reacción de al menos una olefina con la mezcla de gases purificada según la invención. La presión y la temperatura pueden seleccionarse de manera correspondiente.

25 En tal caso, la reacción puede realizarse en presencia de un solvente adecuado. Pero así mismo según la invención es posible efectuar la reacción de acuerdo con el paso C sin la adición de un solvente.

30 No obstante, según la invención también es posible que el método comprenda pasos adicionales para la producción de una cetona. Así, la mezcla de gases que contiene óxido nitroso puede tratarse antes del paso C, por ejemplo, y después de los pasos A1, A2 y B. Un tratamiento posible es, por ejemplo, una modificación de presión y/o temperatura de la mezcla de gases. Otro tratamiento posible es, por ejemplo, la absorción en un solvente, de modo que la mezcla de gases absorbida pueda emplearse en el paso C. En tal caso el solvente puede ser cualquier solvente adecuado. El solvente es preferiblemente la olefina que debe oxidarse de acuerdo con el paso C.

35 En el contexto de la presente invención la mezcla de gases que contiene óxido nitroso se licúa antes del paso C y después de los pasos A1, A2 y B mediante selección adecuada de la presión y/o de la temperatura. La mezcla de gases licuada que contiene óxido nitroso luego se pone en contacto de manera directa con la olefina de acuerdo con el paso C.

40 Fundamentalmente en el paso C del método de la invención pueden emplearse todas las olefinas adecuadas, por ejemplo olefinas con 2 hasta 18 átomos de C, en particular olefinas con 5 hasta 12 átomos de C. Olefinas adecuadas son, por ejemplo, olefinas cíclicas o de cadena abierta, con uno o varios enlaces dobles. Se prefieren más las olefinas cíclicas con uno o varios enlaces dobles, por ejemplo ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclodeceno, cicloundeceno, ciclododeceno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno o 1,5,9-ciclododecatrieno.

45 Particularmente se prefiere emplear como olefina al ciclopenteno, ciclododeceno o 1,5,9-ciclododecatrieno. Por lo tanto, la presente invención en una forma preferida de realización se refiere a un método para la producción de una cetona, como se describe arriba, en cuyo caso la olefina se selecciona del grupo que se compone de ciclopenteno, ciclododeceno y 1,5,9-ciclododecatrieno.

En cuanto la presente invención se refiere a la producción de una cetona, la que comprende poner en contacto la mezcla de gases que contiene óxido nitroso según la invención con ciclopenteno, se emplea en el paso C del

método de la invención una mezcla G(i) que contiene ciclopenteno. Se obtiene una mezcla que contiene ciclopentanona. En lo sucesivo se describen las condiciones de proceso preferidas de esta forma de realización.

5 Básicamente la mezcla G(i) puede contener adicionalmente al ciclopenteno cualquier otro compuesto. También son adecuados, ente otros, compuestos que no pueden reaccionar con N₂O al entrar en contacto según el paso C. Se prefieren en este caso tales compuestos que si bien pueden reaccionar en teoría con N₂O, sin embargo son inertes frente a N₂O en las condiciones de reacción seleccionadas de acuerdo con el paso C. El término "inerte", tal como se usa en el contexto de esta modalidad de la presente invención, designa compuestos que o bien no reaccionan con N₂O en las condiciones de reacción seleccionadas de acuerdo con el paso C, o bien en comparación con la reacción de ciclopenteno con N₂O reaccionan limitadamente de tal modo que su producto de reacción con N₂O está contenido en la mezcla resultante del paso C en máximo 15 % en peso, preferible en máximo 10 % en peso y particularmente preferible en máximo 5 % en peso, cada caso respecto del peso total de la mezcla resultante del paso C.

15 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método, como se describe arriba, que se caracteriza porque la mezcla G(i) contiene adicionalmente al ciclopenteno al menos un compuesto inerte frente a N₂O al entrar en contacto de acuerdo con el paso C.

20 Como compuestos inertes son adecuados alcanos como, por ejemplo, hexano, octano, decano, dodecano, ciclopentano o ciclododecano o alquilbencenos como, por ejemplo, benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno o éteres como, por ejemplo, metil-terc-butiléter, tetrahidrofurano, dietiléter o ésteres como, por ejemplo, acetato de metilo, acetato de etilo, benzoato de metilo o nitrilos como, por ejemplo, acetonitrilo, benzonitrilo o alcoholes como, por ejemplo, butanol, 2-etilhexanol, etanol o fenoles como, por ejemplo, fenol, cresoles o aminas como, por ejemplo, anilina, trietilamina, N,N-dimetilanilina o mezclas de dos o más de los compuestos nombrados o dos o más compuestos de las clases nombrados.

Muy particularmente se prefieren tales compuestos que no reaccionan con N₂O en las condiciones de reacción seleccionadas de acuerdo con el paso C.

25 En el contexto de una forma de realización del método de la invención, que se prefiere a este respecto, como mezcla reactante G(i) se emplea una mezcla que se obtiene de la escisión y de la hidrogenación parcial de diciticlopentadieno en presencia de un solvente y contiene ciclopenteno, en cuyo caso el solvente se selecciona de los compuestos inertes arriba nombrados. Aquí se prefiere emplear para la hidrogenación parcial una mezcla 2:1 de diciticlopentadieno y tolueno. Este método se describe, por ejemplo, en la JP 2000053597 A. Según la JP 2000053597 se obtiene ciclopentadieno por termólisis de diciticlopentadieno en presencia de hidrocarburos aromáticos, preferible tolueno, en cuyo caso la velocidad de reacción es de 98%. El gas obtenido se conduce a un tubo de reacción de acero inoxidable el cual se llena con el catalizador de paladio/óxido de aluminio. El gas se condensa con un refrigerante a la salida del tubo de reacción.

35 Según una forma preferida adicional del método de la invención la mezcla G(i) se compone de al menos 99 % en peso, respecto del peso total de la mezcla G(i), de hidrocarburos. Además de los hidrocarburos la mezcla G(i) aún puede contener por consiguiente máximo 1 % en peso de al menos otro compuesto, en cuyo caso puede estar contenido, entre otros, al menos uno de los compuestos inertes preferidos arriba mencionados, diferentes de hidrocarburos hasta máximo 1 % en peso. Otros compuestos también pueden estar contenidos hasta máximo 1 % en peso con la condición de que no obstaculicen la reacción de ciclopenteno según el paso C.

40 El término "mezcla de hidrocarburos", tal como se usa en el contexto de la presente invención designa una mezcla de compuestos de los cuales cada uno es un hidrocarburo no sustituido y por lo tanto solo se compone de átomos de C y H. Las mezclas empleadas en el contexto de la presente invención contienen en tal caso hasta máximo 1 % en peso, respecto del peso total de la mezcla respectiva G(i), de otros compuestos. Más preferiblemente la mezcla contiene hasta máximo 0,5 % en peso, más preferiblemente hasta máximo 0,1 % en peso, más preferiblemente hasta máximo 0,01 % en peso y muy particularmente preferible hasta máximo 0,001 % en peso de otros compuestos. En particular se prefieren mezclas G(i) que en el contexto de la exactitud de medida de los métodos de investigación empleados respectivos no contienen compuestos adicionales.

45 De acuerdo con una forma preferida de realización la mezcla G(i) es líquida o supercrítica en las condiciones de reacción seleccionadas de acuerdo con el paso C. Entre otros aquí se prefieren mezclas G(i), que son líquidas a temperatura y presión ambiente. De la misma manera son concebibles mezclas que son líquidas a temperatura y presión ambiente y en tal caso contienen al menos un compuesto que, por ejemplo, es sólido o gaseoso a temperatura y presión ambiente aunque se presenta disuelto en la mezcla G(i) a temperatura y presión ambiente.

- En el contexto de una forma también preferida del método de la invención se emplea una mezcla G(i) que se compone hasta al menos 99 % en peso de hidrocarburos de C₅ e hidrocarburos con más de 5 átomos de carbono. Además de ciclopenteno pueden estar contenidos, por consiguiente, al menos otro hidrocarburo de C₅ o al menos un hidrocarburo con más de 5 átomos de carbono o una mezcla de al menos otro hidrocarburo de C₅ y de al menos un hidrocarburo con más de 5 átomos de carbono en G(i).
- Por consiguiente la presente invención también describe un método, como se describe arriba, el cual se caracteriza porque la mezcla G(i) contiene al menos 99 % en peso de hidrocarburos de C₅ e hidrocarburos con más de 5 átomos de carbono.
- Como hidrocarburos particularmente preferidos con más de 5 átomos de carbono se emplean, entre otros, los compuestos correspondientes ya nombrados arriba en el contexto de los compuestos inertes.
- Como ya se había mencionado arriba, como gases reactantes G(i) se emplean preferiblemente aquellas mezclas como las que se producen en procesos industriales a gran escala. En el contexto de la presente invención se prefieren mezclas que se componen de hasta al menos 95 % en peso, más preferible hasta al menos 97 % en peso y particularmente preferible hasta al menos 99 % en peso de hidrocarburos de C₅, C₆ y C₇.
- Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método, tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque la mezcla G(i) contiene al menos hasta 99 % en peso de hidrocarburos de C₅ y C₆ o C₅ y C₇ o C₅ y C₆ y C₇.
- En el contexto de la presente invención la mezcla G(i) puede contener además de ciclopenteno o bien al menos un hidrocarburo de C₅ adicional o al menos un hidrocarburo de C₆ o al menos un hidrocarburo de C₇ o una mezcla de al menos otro hidrocarburo C₅ y al menos un hidrocarburo de C₆ o una mezcla de al menos otro hidrocarburo de C₅ y al menos un hidrocarburo de C₇ o una mezcla de al menos otro hidrocarburo de C₅ y al menos un hidrocarburo de C₆ y al menos un hidrocarburo de C₇.
- En el contexto de una forma preferida de realización del método de la invención como mezcla de gas reactante G(i) se emplea una mezcla de hidrocarburos que se obtiene de un steamcracker (vapocraqueador) o una refinería y que contiene ciclopenteno. En este contexto se prefieren secciones de C₅ de las plantas de vapocraqueador que contienen esencialmente solo hidrocarburos de C₅ y C₆. Hidrocarburos con más de 6 átomos de carbono no están contenidos en secciones de C₅ que se producen a gran escala industrial, que además de ciclopenteno contienen, por ejemplo, 2-buteno, 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 y benceno. En general una sección de C₅ de una planta vapocraqueadora contiene ciclopenteno en el rango de 5 hasta 60 % en peso y preferiblemente en el rango de 15 hasta 50 % en peso.
- Por lo tanto, la presente invención también describe un método, tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque la mezcla G(i) contiene al menos hasta 99 % en peso de una mezcla de hidrocarburos de C₅ y C₆.
- Según la invención, esta mezcla esencialmente de hidrocarburos de C₅ y C₆, la cual se obtiene preferiblemente como corte de C₅ de una planta vapocraqueadora, puede emplearse como tal. Antes de la reacción de la invención según el paso C, esta mezcla de esencialmente hidrocarburos de C₅ y C₆ preferiblemente se somete a una purificación en la que se separan a su vez preferiblemente los compuestos que en comparación con el ciclopenteno bullen más fácilmente. Mientras que todos los métodos concebibles pueden usarse aquí, se prefiere no obstante la separación de la mezcla por destilación.
- En el contexto de la presente invención se obtienen preferiblemente mezclas G(i) que contienen hasta máximo 10 % en peso de hidrocarburos de C₅ y/o C₆ que bullen más fácil que el ciclopenteno. Si en la mezcla a purificar G(i) además está opcionalmente contenido al menos un hidrocarburo de C₄, entonces mediante la destilación empleada preferiblemente se obtienen mezclas G(i) que contienen preferiblemente hasta máximo 10 % en peso de hidrocarburos de C₄ y/o C₅ y/o C₆, que bullen más fácil que el ciclopenteno. En el contexto de la presente invención se obtiene de manera particularmente preferible mezclas G(i) que contienen hasta máximo 5 % en peso, más preferiblemente hasta máximo 3 % en peso y particularmente preferible hasta máximo 2 % en peso de hidrocarburos de C₅ y/o C₆, que bullen más fácil que el ciclopenteno. Si en la mezcla G(i) a purificar debe estar contenido además opcionalmente al menos un hidrocarburo de C₄, entonces mediante la destilación empleada preferiblemente se obtienen mezclas G(i) que contienen preferiblemente hasta máximo 5 % en peso, más preferiblemente hasta máximo 3 % en peso y particularmente preferible hasta máximo 2 % en peso de hidrocarburos de C₄ y/o C₅ y/o C₆, los cuales bullen más fácil que el ciclopenteno.

Por consiguiente la presente invención también describe un método, tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque la mezcla G(i) contiene al menos 99 % en peso, respecto del peso total de la mezcla G(i), de hidrocarburos de C₅ y C₆ y máximo 2 % en peso, respecto del peso total de la mezcla G(i), de hidrocarburos que bullen más fácil en comparación con el ciclopenteno.

- 5 En el contexto una forma también preferida de realización del método de la invención se emplea una mezcla G(i) que se compone de hasta al menos 99 % en peso de hidrocarburos de C₅ y C₇. Además del ciclopenteno pueden estar contenidos, por consiguiente, al menos otro hidrocarburo de C₅ o al menos un hidrocarburo de C₇ o una mezcla de al menos otro hidrocarburo de C₅ y al menos un hidrocarburo de C₇ en G(i).

- 10 Por consiguiente la presente invención también describe un método, tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque la mezcla G(i) contiene al menos 99 % en peso de hidrocarburos de C₅ y C₇.

Como hidrocarburo de C₇ puede nombrarse de manera particularmente preferible al tolueno, por ejemplo.

- 15 En el contexto de una forma preferida de realización a este respecto del método de la invención, como mezcla reactante G(i) se emplea una mezcla de hidrocarburos que se obtiene de la escisión y de la hidrogenación parcial del dicitopentadieno en presencia de tolueno como solvente y contiene ciclopenteno. Preferiblemente aquí se usa para la hidrogenación parcial una mezcla 2:1 de dicitopentadieno y tolueno. Este método se describe, por ejemplo, en la JP 2000053597 A.

- 20 Las mezclas obtenidas de esta manera contienen en general ciclopenteno en un rango de 25 hasta 75 % en peso, preferible en un rango de 35 hasta 65 % en peso y particularmente preferible en un rango de 40 hasta 60 % en peso. Además de ciclopenteno, las mezclas de reacción contienen principalmente ciclopentano y tolueno. En general, la mezcla obtenida de la escisión e hidrogenación parcial de una mezcla de dicitopentadieno y tolueno, que puede emplearse como mezcla G(i) en el contexto del método de la invención, se compone de hasta al menos 99 % en peso de ciclopenteno, tolueno y ciclopentano.

La mezcla obtenida según esta forma preferida de realización que se compone de hasta al menos 99 % en peso de ciclopenteno, tolueno y ciclopentano, puede emplearse como tal.

- 25 Según otra forma preferida de realización la mezcla obtenida de la escisión e hidrogenación parcial de una mezcla de dicitopentadieno y tolueno, antes de emplearse como mezcla G(i) en el método de la invención, se somete al menos a una separación por destilación en la cual se obtiene una mezcla con un punto de ebullición bajo que contiene ciclopenteno en general en el rango de 60 hasta 95 % en peso, preferible en el rango de 70 hasta 90 % en peso y particularmente preferible en el rango de 75 hasta 85 % en peso. Además, esta mezcla con punto de ebullición bajo contiene tolueno en general en el rango de máximo 20 % en peso, preferible de máximo 10 % en peso y particularmente preferible de máximo 5 % en peso, y ciclopentano en general en el rango de 5 hasta 25 % en peso, preferible en el rango de 7 hasta 22 % en peso y particularmente preferible en el rango de 10 hasta 20 % en peso. Esta mezcla con punto de ebullición bajo se emplea entonces en el método según la invención como mezcla G(i).

- 35 De manera más preferible la mezcla G(i) empleada en el contexto del método de la invención contiene ciclopenteno en un rango de 30 hasta 90 % en peso, particularmente preferible en un rango de 40 hasta 90 % en peso, más particularmente preferible en un rango de 45 hasta 90 % en peso y en especial preferiblemente en un rango de 50 hasta 85 % en peso, cada caso respecto del peso total de la mezcla G(i).

- 40 En particular, la presente invención también se refiere por lo tanto al uso de una mezcla de hidrocarburos que contiene ciclopenteno como reactante para producir ciclopentanona, **caracterizado porque** la mezcla de hidrocarburos que contiene ciclopenteno o bien es el corte de C₅ de una planta vapocraqueadora o bien la mezcla obtenida de la hidrogenación parcial de ciclopentadieno y que contiene ciclopenteno o una mezcla del corte de C₅ de una planta vapocraqueadora y de la mezcla obtenida de la hidrogenación parcial de ciclopentadieno y que contiene ciclopenteno.

- 45 La reacción según el paso C puede efectuarse generalmente según cualesquiera versiones de proceso en que de la mezcla G(i) que contiene ciclopenteno y la mezcla de gases que contiene óxido nitroso se genera ciclopentanona. En particular son posibles versiones continuas de proceso y métodos de reacción en lotes.

De acuerdo con una forma preferida de realización la reacción se efectúa según el paso C en forma de lotes. A su vez se prefiere aquí cargar la mezcla G(i) en un recipiente de reacción adecuado. Después de que la reacción se

efectúa, tal como se describe abajo, preferiblemente a presiones superiores a la presión atmosférica, como recipiente de reacción se usa preferiblemente una autoclave.

5 La mezcla G(i) se carga en general a temperaturas en el rango de 0 hasta 320 °C, preferible en el rango de 180 hasta 300 °C y particularmente preferible en el rango de 200 hasta 290 °C. Las presiones se encuentran en general en el rango de 1 hasta 500 bar, preferible en el rango de 10 hasta 365 bar y particularmente preferible en el rango de 25 hasta 250 bar.

10 Después de que la mezcla G(i) se ha cargado a las temperaturas y presiones arriba indicadas, se pone en contacto con la mezcla de gases purificada según la invención y que contiene óxido nitroso, en cuyo caso el aire presente en el recipiente de reacción puede retirarse mediante una medida adecuada al menos parcialmente antes de ponerse en contacto. Preferiblemente se enjuaga el recipiente de reacción con al menos un gas o mezcla de gases, y puede enjuagarse, por ejemplo, con nitrógeno o algún otro gas inerte adecuado o una mezcla de dos o más de estos gases. De manera particularmente preferible se usa nitrógeno como gas de enjuague.

15 La mezcla G(i) y la mezcla de gases purificada según la invención que contiene N₂O se introducen en cantidades en las que la proporción molar entre ciclopenteno y N₂O se encuentra en general en el rango de 0,05 hasta 5, preferiblemente en el rango de 0,5 hasta 3 y particularmente preferible en el rango de 0,9 hasta 1,5.

20 Para poner en contacto las mezclas G(i) y la mezcla de gases purificada según la invención, la cual contiene óxido nitroso, ésta última se introduce en general al recipiente de reacción con una presión en el rango de 5 hasta 500 bar, preferible en el rango de 10 hasta 365 bar y particularmente preferible en el rango de 25 hasta 250 bar. Las temperaturas en las que se efectúa la puesta en contacto se ajustan aquí mediante medidas adecuadas de tal manera que la reacción del ciclopenteno contenido en la mezcla G(i) con el N₂O contenido en la mezcla de gases purificada según la invención, tiene lugar preferiblemente en fase líquida o supercrítica. Por consiguiente, las temperaturas en las que tiene lugar la reacción se encuentran en general en el rango de 150 hasta 320 °C, preferiblemente en el rango de 180 hasta 300 °C y particularmente preferible en el rango de 200 hasta 290 °C.

25 Según una forma particularmente preferida de realización del método de la invención al recipiente de reacción primero se introduce la mezcla de gases purificada según la invención a las presiones arriba indicadas y a continuación se eleva la temperatura en el recipiente de reacción con una velocidad en general de 1 hasta 10 °C/min, preferible de 1,5 hasta 5 °C/min y particularmente preferible de 2 hasta 4 °C/min.

30 Si la temperatura se eleva tanto que se alcanza la temperatura arriba indicada, que se requiere para la reacción, esta temperatura se mantiene en general por un lapso de tiempo en el rango de 1 hasta 48 h, preferible en el rango de 2 hasta 30 h y particularmente preferible en el rango de 5 hasta 25 h. En tal caso es concebible no mantener constante la temperatura, sino variarla adecuadamente en los límites arriba indicados.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método, tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque el paso C comprende al menos las siguientes etapas (a) hasta (d):

35 (a) introducir la mezcla G(i) a un recipiente de reacción a una temperatura en el rango de 0 hasta 320 °C y una presión en el rango de 1 hasta 500 bar;

(b) poner en contacto la mezcla G(i) en el recipiente de reacción con la mezcla de gases purificada según la invención y que contiene óxido nitroso a una presión en el rango de 5 hasta 500 bar;

(c) elevar la temperatura de la mezcla obtenida según (b) con una velocidad en el rango de 1 hasta 10 °C/min a una temperatura en el rango de 150 hasta 320 °C;

40 (d) mantener la temperatura ajustada según (c) por un lapso de tiempo en el rango de 0,1 hasta 48 h.

Después de efectuar la reacción del ciclopenteno con N₂O se enfría la mezcla que se encuentra en el recipiente de reacción bajo presión. El interior del recipiente de reacción se despresuriza en tal caso al mismo tiempo o después del enfriamiento o tanto durante como después del enfriamiento.

45 Además de la reacción en un reactor de lotes, descrita arriba, el método de la invención puede realizarse básicamente en cualquier otro reactor adecuado para esto. De la misma manera es posible la combinación de dos o más reactores iguales o diferentes. Entre otros, la reacción puede realizarse según el paso C por ejemplo en al menos una columna de burbuja. La reacción se realiza preferiblemente según el paso C en al menos un reactor continuo. Por ejemplo, la reacción puede efectuarse según el paso C en un CSTR (continuous stirred tank reactor) o

en una cascada de CSTR. Más preferible es al menos uno de los reactores continuos que es un reactor continuo de tubo.

5 Por consiguiente la presente invención también se refiere a un método, tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque según el paso C se ponen en contacto las mezclas G(i) y la mezcla de gases purificada según la invención y que contiene óxido nitroso en un reactor continuo de tubo.

En una forma más preferida de realización al menos uno de los reactores continuos de tubo empleados según la invención es un reactor de haz de tubos.

10 Las mezclas G(i) y la mezcla de gases que contiene óxido nitroso, purificada según la invención, pueden ponerse en contacto en los reactores continuos, esencialmente en todas las condiciones de reacción adecuadas que permitan que el ciclopenteno reaccione con N₂O para producir ciclopentanona. En particular se prefieren las condiciones de reacción en las que al menos un reactor continuo se selecciona de tal manera que la reacción se efectúe en fase líquida o supercrítica según el paso C. Más se prefieren las condiciones de reacción en las que el contenido total del reactor es líquido. Por el término "contenido de reactor" se entienden en este caso las mezclas G(i) y la mezcla de gases purificada según la invención, después de que se hayan introducido al reactor, así como el mezclado resultante de estas mezclas.

15 En particular se prefiere introducir al reactor las mezclas G(i) y la mezcla de gases purificada según la invención por separado la una de las otras.

20 Aunque así mismo es posible en el contexto de la presente invención mezclar la mezcla de gases purificada según la invención y que contiene óxido nitroso y la mezcla G(i) o una parte de la mezcla G(i) e introducir esta mezcla al reactor. Según la invención la mezcla de gases purificada según la invención y que contiene óxido nitroso y la mezcla G(i) o una parte de la mezcla G(i) se mezcla a temperaturas a las que no tiene lugar reacción alguna. Preferentemente la mezcla se efectúa a una temperatura en el rango de 80 hasta 200°C, preferible en el rango de 90 hasta 150°C, en particular en el rango de 100 hasta 120 °C.

25 Por consiguiente la presente invención también se refiere a un método, tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque el reactor continuo se llena durante la reacción según el paso C esencialmente y de manera exclusiva con líquido.

Muy particularmente se prefiere seleccionar las condiciones de reacción de tal manera que la mezcla que se encuentra en el reactor sea homogénea y monofásica.

30 La mezcla G(i) se introduce al reactor continuo en general a temperaturas en el rango de 0 hasta 320 °C, preferible en el rango de 180 hasta 300 °C y particularmente preferible en el rango de 200 hasta 290 °C, en cuyo caso las presiones en general se encuentran en el rango de 1 hasta 500 bar, preferible en el rango de 10 hasta 365 bar y particularmente preferible en el rango de 25 hasta 300 bar.

35 La mezcla de gases purificada según la invención que contiene óxido nitroso se introduce al reactor continuo en general a temperaturas en el rango de 0 hasta 320 °C, preferible en el rango de 180 hasta 300 °C y particularmente preferible en el rango de 200 hasta 290 °C, en cuyo caso las presiones se encuentran en general en el rango de 5 hasta 500 bar, preferible en el rango de 10 hasta 365 bar y particularmente preferible en el rango de 25 hasta 300 bar.

40 En el reactor continuo se ponen en contacto las mezclas G(i) y la mezcla de gases purificada según la invención que contiene óxido nitroso. La mezcla G(i) y la mezcla de gases purificada según la invención se introducen en cantidades en las que la proporción molar entre ciclopenteno y N₂O se encuentra en general en el rango de 0,05 hasta 10, preferible en el rango de 0,5 hasta 7 y particularmente preferible en el rango de 1 hasta 5.

45 La reacción del ciclopenteno contenido en la mezcla G(i) con el N₂O contenido en la mezcla de gases purificada según la invención se efectúa en el, al menos uno, reactor continuo a temperaturas en general en el rango de 150 hasta 320 °C, preferible en el rango de 180 hasta 300 °C y particularmente preferible en el rango de 200 hasta 290 °C. Las presiones en el reactor continuo se encuentran en tal caso en general en el rango de 5 hasta 500 bar, preferible en el rango de 10 hasta 400 bar y particularmente preferible en el rango de 100 hasta 365 bar.

El tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el reactor continuo se encuentra en general en el rango de 0,1 hasta 48 h, preferible en el rango de 0,2 hasta 5 h y particularmente preferible en el rango de 0,3 hasta 2,5 h. En tal

caso es concebible no mantener constantes la temperatura o la presión o ambas en el reactor, sino variarlas en los límites arriba indicados.

Por consiguiente la presente invención también describe un método, tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque el paso C comprende al menos las siguientes etapas (aa) hasta (dd):

5 (aa) introducir la mezcla G(i) en un reactor continuo a una temperatura en el rango de 0 hasta 320 °C y una presión en el rango de 1 hasta 500 bar;

(bb) introducir al reactor continuo la mezcla de gases purificada según la invención y que contiene óxido nitroso a una temperatura en el rango de 0 hasta 320 °C y una presión en el rango de 5 hasta 500 bar;

10 (cc) poner en contacto la mezcla G(i) con la mezcla de gases purificada según la invención en el reactor continuo a una temperatura en el rango de 100 hasta 320 °C y una presión en el rango de 5 hasta 500 bar;

(dd) reacción de las mezclas G(i) y de la mezcla de gases purificada según la invención durante un tiempo de residencia del mezclado de reacción en el reactor continuo en el rango de 0,1 hasta 48 h.

15 Mediante el método de la invención según las versiones de proceso arriba descritas usando las mezclas G(i) y la mezcla de gases purificada según la invención se logran conversiones de ciclopenteno que se encuentran en general en al menos 10 %, preferible en al menos 20 % y más preferible en al menos 50 %. El límite superior de las conversiones se encuentra en general en 98 %, preferible en 99 % y particularmente preferible en 99,9 %.

Las selectividades de ciclopentanona de la reacción respecto del ciclopenteno se encuentran en general en el rango de 92 hasta 99,5 %.

20 Por consiguiente la presente invención también describe un método, tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque el ciclopenteno empleado se convierte en el rango de 10 hasta 99,9 %, respecto de la cantidad total empleada de ciclopenteno, con una selectividad de ciclopentanona respecto de ciclopenteno en el rango de 92 hasta 99,5 %.

25 La mezcla obtenida según el paso C y que contiene ciclopentanona puede procesarse por cualquier método adecuado para obtener ciclopentanona. Aquí particularmente de manera preferible pueden nombrarse métodos de destilación.

30 Siempre que la presente invención se refiere a la preparación de una cetona que comprende poner en contacto la mezcla de gases purificada según la invención y que contiene óxido nitroso con ciclododeceno, en el paso C del método de la invención se emplea ciclododeceno. Se obtiene una mezcla que contiene ciclododecanona. En lo sucesivo se describen condiciones de proceso preferidas de esta forma de realización. El ciclododeceno puede prepararse mediante hidrogenación parcial a partir de ciclododecatrieno. En el método de la invención puede emplearse ciclododeceno puro o una mezcla que contiene ciclododeceno. Además el ciclododeceno puede presentarse como cis-isómero o como trans-isómero o como mezcla de cis- y trans-isómeros.

35 En el contexto de la reacción según la invención del ciclododeceno con la mezcla de gases que contiene óxido nitroso, purificada según la invención puede emplearse al menos un solvente o un agente solubilizador adecuado. Como tales pueden nombrarse entre otros el ciclododecano o ciclododecanona, en cuyo caso esencialmente son adecuados todos los solventes y/o diluyentes corrientes con la condición de que no tengan un enlace doble C-C ni un enlace triple C-C ni un grupo aldehído.

En general en la reacción de la invención según el paso C no es necesaria la adición de un solvente o de un diluyente.

40 La reacción del ciclododeceno según el paso C puede realizarse de manera continua o en procedimiento por lotes, en cuyo caso también son posibles combinaciones de procesos continuos y por lotes. Se prefiere la versión de proceso continuo.

45 Como reactores pueden nombrarse todos los reactores adecuados. Por ejemplo, la reacción de ciclododeceno según el paso C puede realizarse en al menos un CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) con intercambiador de calor interno o externo, en al menos un reactor tubular, en al menos un reactor de bucle o una combinación de al menos dos de estos reactores. Así mismo es posible configurar al menos uno de estos reactores de tal manera que tenga al menos dos zonas diferentes. Tales zonas pueden diferenciarse, por ejemplo, en las condiciones de reacción

como, por ejemplo, la temperatura o la presión y/o en la geometría de la zona como, por ejemplo, el volumen o el corte transversal. También es concebible un perfil de temperatura axial que puede realizarse, por ejemplo, mediante enfriamiento en la misma dirección de corriente y un ajuste correspondiente de la cantidad de refrigerante.

Particularmente se prefiere realizar la oxidación del ciclododeceno en al menos un reactor tubular.

- 5 Por consiguiente, la presente invención también describe un método tal como se ha descrito arriba que se caracteriza porque la reacción del ciclododeceno con óxido nitroso se realiza en al menos un reactor tubular.

La reacción del ciclododeceno se efectúa preferiblemente a una temperatura en el rango de 140 hasta 350 °C, más preferible en el rango de 200 hasta 325 °C y particularmente preferible en el rango de 225 hasta 300 °C.

- 10 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método tal como se ha descrito arriba que se caracteriza porque la reacción según el paso C se realiza de manera continua en al menos un reactor tubular a una temperatura en el rango de 140 hasta 350 °C.

- 15 La presión en el recipiente de reacción, preferible en al menos un reactor tubular, se encuentra en general en valores que son mayores o iguales, preferiblemente mayores que la presión propia de la mezcla reactante o de la mezcla de producto a la temperatura de reacción seleccionada o las temperaturas de reacción seleccionadas en el recipiente de reacción. En general, las presiones de reacción se encuentran en el rango de 1 hasta 14.000 bar, preferiblemente en el rango de la presión propia hasta 3000 bar, particularmente preferible en el rango de la presión propia hasta 1000 bar y en especial preferiblemente en el rango de la presión propia hasta 325 bar.

- 20 El tiempo de residencia de los reactantes en el reactor se encuentra en general en hasta 30 h, preferiblemente en el rango de 0,1 hasta 30 h, más preferible en el rango de 0,25 hasta 25 h y en especial preferible en el rango de 0,3 hasta 20 h.

La proporción molar del óxido nitroso : ciclododeceno reactantes se encuentra en general en hasta 0,05 hasta 5, preferiblemente en el rango de 0,07 hasta 2, más preferible en el rango de 0,1 hasta 2 y particularmente preferible en el rango de 0,1 hasta 1.

- 25 En particular se prefiere que las condiciones de reacción se seleccionen de tal manera que la conversión de ciclododeceno se encuentre en el rango de 5 hasta 95 %, particularmente preferible en el rango de 7 hasta 80 % y en especial preferible en el rango de 10 hasta 50 %.

- 30 El término "conversión", tal como se usa arriba, designa la conversión total de ciclododeceno. Como reactante se emplea exclusivamente el cis-ciclododeceno o exclusivamente el trans-ciclododeceno, la conversión total corresponde a la conversión del isómero respectivo. Si como reactante se emplea una mezcla de cis- y trans-isómeros, que contiene x % molar de cis-isómero e y % molar de trans-isómero, y el cis-isómero se convierte hasta m % y el trans-isómero se convierte hasta n %, entonces la conversión total se calcula como la suma $mx + ny$.

En el caso que como reactante se emplee una mezcla de isómeros, en el contexto de la presente invención se prefiere realizar la reacción según el paso C en al menos dos pasos, más preferible en dos o tres pasos y muy particularmente se prefiere realizarla en dos pasos.

- 35 En un primer paso se selecciona una temperatura que se encuentra preferiblemente en el rango de 140 hasta 300 °C, más preferible en el rango de 180 hasta 290 °C y en especial preferiblemente en el rango de 225 hasta 275 °C. En este primer paso se oxida principalmente el trans-isómero hasta ciclododecanona. En un segundo paso se selecciona una temperatura elevada en comparación con el primer paso la cual se encuentra preferiblemente en el rango de 165 hasta 350 °C, más preferible en el rango de 225 hasta 325 °C y en especial preferiblemente en el rango de 275 hasta 310 °C. En este segundo paso se oxida el cis-isómero hasta ciclododecanona.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un método, tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque una mezcla que contiene cis-ciclododeceno y trans-ciclododeceno reacciona con óxido nitroso en dos etapas.

- 45 Así mismo la presente invención también se refiere a un método tal como se ha descrito arriba que se caracteriza porque en la primera etapa la reacción se realiza a una temperatura en el rango de 140 hasta 300 °C y en la segunda etapa la reacción se realiza a una temperatura en el rango de 165 hasta 350 °C, en cuyo caso la temperatura en la primera etapa es más baja que la temperatura en la segunda etapa.

En lo que concierne a los otros parámetros de reacción, como por ejemplo presión, tiempo de residencia o contenedores de reacción de ambas etapas del método arriba mencionado preferiblemente de dos etapas, se hace referencia a este respecto a las formas generales y preferidas de realización del método de una etapa arriba descrito.

- 5 El método de dos etapas arriba descrito puede realizarse según cualesquiera versiones de proceso adecuadas. Por ejemplo, el método de dos etapas puede realizarse en al menos dos reactores, en cuyo caso en al menos un reactor se ajusta la temperatura más baja y en al menos otro reactor se ajusta la temperatura más alta. Así mismo es posible realizar en un único reactor que tiene al menos dos zonas de temperaturas distintas. Si se emplea un reactor con al menos dos zonas de temperaturas diferentes, entonces ambas temperaturas pueden solaparse continua o discontinuamente una con la otra. Por ejemplo aquí se prefiere particularmente un reactor tubular con un perfil de temperatura el cual puede realizarse, por ejemplo, tal como se ha descrito arriba.

Si en el contexto del proceso de dos etapas se emplean al menos dos reactores diferentes, entonces entre al menos dos de estos reactores puede efectuarse al menos un tratamiento intermedio de los reactantes. Como posibles tratamientos intermedios pueden nombrarse, por ejemplo:

- 15 - calentamiento de los reactantes;
- modificación de la presión bajo la cual se encuentran los reactantes. En este contexto se prefiere, por ejemplo, el incremento de la presión mediante al menos una bomba y/o al menos un compresor, por ejemplo;
- Dosificación final de al menos un reactante. En particular puede terminarse de dosificarse el óxido nítrico y/o el ciclododeceno. En el caso del ciclododeceno puede tratarse de reactante fresco y/o de ciclododeceno, el cual no reacciona en la segunda etapa y se separa de la corriente de producto mediante una medida adecuada y se recicla al proceso.
- 20 - Separación de la ciclododecanona formada mediante al menos una medida adecuada como, por ejemplo, preferiblemente al menos un paso de destilación.

- 25 Según otra forma preferida de realización del método de la invención, en el caso que como reactante se emplee una mezcla de cis- y trans-ciclododeceno, se adiciona al menos un catalizador que, en las condiciones de reacción que se seleccionan para la reacción del ciclododeceno, puede catalizar el establecimiento del equilibrio entre cis- y trans-isómero.

- 30 Básicamente pueden emplearse todos los catalizadores adecuados para esto. En el método según la invención particularmente se prefiere usar para este propósito al menos un catalizador como se usa también para hidrogenaciones de olefinas o polienos, por ejemplo. En particular en el método según la invención se prefieren aquellos catalizadores de isomerización que contienen preferiblemente al menos un metal de transición como, entre otros, Ru.

- 35 Los catalizadores de isomerización empleados para establecer el equilibrio entre cis- y trans-isómeros pueden ser o bien homogéneos o bien heterogéneos. También es posible usar al menos un catalizador homogéneo y al menos un catalizador heterogéneo. Los catalizadores heterogéneos pueden usarse aquí como catalizador de suspensión o como catalizador de lecho sólido. También es posible emplear tanto al menos un catalizador heterogéneo de suspensión como también al menos un catalizador heterogéneo de lecho sólido, opcionalmente de manera adicional a al menos un catalizador homogéneo.

- 40 Mientras que fundamentalmente pueden usarse todos los catalizadores homogéneos adecuados, se prefiere usar aquellos que contienen Ru como metal activo. Más particularmente se prefiere emplear catalizadores como los que se describen en las US 5,180,870, US 5,321,176, US 5,177,278, US 3,804,914, US 5,210,349 US 5,128,296, US B 316,917 y en D.R. Fahey in J. Org. Chem. 38 (1973) páginas 80-87. Tales catalizadores son, por ejemplo, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_3\text{Ru}$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$, $(\text{TPP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuClH}$, o $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuCl}_2$.

- 45 Como catalizador muy particularmente preferido se emplea $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuCl}_2$ o una variante correspondiente libre de Cl, como por ejemplo $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$, en cuyo caso TPP representa trifenilfosfina.

Según otra forma preferida de realización el catalizador empleado en el método según la invención se prepara in situ. En esta preparación se parte, por ejemplo, de manera preferida de los compuestos cloruro de rutenio, acetato de rutenio, acetilacetato de rutenio u otros compuestos de Ru.

En general, a la oxidación además del, al menos un, componente de Ru se agrega adicionalmente al menos uno de los compuestos NR_3 , PR_3 , AsR_3 o SbR_3 , donde R representa un residuo de alquilo, aralquilo, alcarilo o arilo con, preferiblemente, 1 hasta 20 átomos de C. En particular en el contexto de la presente invención se prefiere trifenilfosfina.

- 5 En el contexto de otra forma de realización se realiza la oxidación en presencia de al menos un ácido carboxílico, tal como se describe en la DE 198 56 862 A1.

Como ácido carboxílico pueden usarse, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos. Se prefiere usar aquellos que son solubles en el sistema de reacción en las condiciones de reacción. Ejemplos son ácidos monocarboxílicos de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, ácidos dicarboxílicos de $\text{C}_2\text{-C}_6$, ácido ciclohexilcarboxílico, ácido benzoico, ácido tereftálico, ácido ftálico o ácido fenilacético. Ácidos particularmente preferidos son ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos, en particular ácido acético, ácido propiónico y ácidos grasos de $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$, ácido succínico y ácido adípico.

15 En la preparación in situ del catalizador se adiciona de manera particularmente preferible además al menos una fuente de CO. Esta puede ser el mismo CO. Otras fuentes posibles de CO son, por ejemplo, formaldehído, metanol, etanol u otros alcoholes primarios adecuados como, por ejemplo, alcohol bencílico o dioles o polioles con al menos un grupo alcohol primario como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol o glicerina.

20 De la oxidación del ciclodeceno según la invención en general resulta una mezcla de productos. Esta mezcla de productos contiene preferiblemente en el rango de 5 hasta 95 % en peso, particularmente preferible de 7 hasta 80 % en peso y en especial preferiblemente de 10 hasta 75 % en peso de ciclododecanona, cada caso respecto del peso total de la mezcla de producto después de enfriar a 20 °C y despresurizar a presión normal.

Como otros componentes la mezcla de productos contiene opcionalmente el catalizador usado antes de la etapa de oxidación y no separado, ciclododeceno no convertido y compuestos introducidos con los reactantes a la oxidación como, por ejemplo, ciclododecano y compuestos convertidos opcionalmente en la reacción con óxido nitroso, tal como se describe abajo.

25 El catalizador de isomerización usado para la reacción en lo sucesivo puede reciclarse al proceso, puede descartarse o puede procesarse, por ejemplo, con el propósito de recuperar al menos un metal contenido en el catalizador. Si el catalizador se reintroduce al proceso, éste puede reintroducirse a la etapa de proceso de la reacción con óxido nitroso o a otro paso cualquiera que pueda tener adicionalmente el método de la invención. Según una forma particularmente preferida de realización, descrita abajo, el método de la invención tiene como tal paso adicional la hidrogenación parcial de al menos un ciclododecatrieno, en cuyo caso la llamada hidrogenación parcial puede efectuarse de manera más preferida en presencia del mismo catalizador que se usa como catalizador de isomerización para establecer el equilibrio entre el isómero cis y el isómero trans del ciclodeceno. Por consiguiente, a esta hidrogenación parcial también puede introducirse el catalizador separado, en cuyo caso el catalizador puede someterse a un paso de regeneración adecuado antes de la introducción.

35 El ciclodeceno empleado como reactante que puede emplearse o bien como cis-isómero o como trans-isómero o como mezcla de cis- y trans-isómeros, puede provenir básicamente de cualquier fuente.

Muy particularmente se prefiere preparar en el contexto de la presente invención el ciclododeceno mediante hidrogenación parcial de al menos un ciclododecatrieno, preferiblemente mediante hidrogenación parcial de al menos un 1,5,9-ciclododecatrieno como, por ejemplo, cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno o cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno o all-trans-1,5,9-ciclododecatrieno y en especial de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

40 Estos compuestos preferidos pueden prepararse, por ejemplo, mediante trimerización de 1,3-butadieno puro, como esto se describe, por ejemplo, en T. Schiffer, G. Oenbrink, "Ciclododecatrieno, Ciclooctadieno, and 4-Vinilciclohexeno", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition (2000), Electronic Release, Wiley VCH. En el contexto de este proceso se generan, por ejemplo, durante la trimerización en presencia de catalizadores de Ziegler cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno y all-trans-1,5,9-ciclododecatrieno, tal como esto se describe, por ejemplo, en H. Weber et al. "Zur Bildungsweise de cis,trans,trans-Cyclododecatrrien-(1.5.9) mittels titanhaltiger Katalysatoren" (Sobre el método de formación de cis,trans,trans-Ciclododecatrieno-(1.5.9) por medio de catalizadores con contenido de titanio) en: Liebigs Ann. Chem. 681 (1965) páginas10-20. Mientras que todos estos ciclododecatrrienos pueden hidrogenarse parcialmente en el contexto del método de la invención, particularmente se prefiere en el contexto del presente proceso de la invención, tal como se ha descrito arriba, la reacción de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno. Este cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno se prepara de manera particularmente preferible según el artículo arriba mencionado de Weber et al..

Por consiguiente, la presente invención también describe un método tal como se ha descrito arriba que se caracteriza porque el ciclododecatrieno se prepara mediante trimerización de 1,3-butadieno usando un catalizador de titanio.

5 Mientras que básicamente pueden usarse todos los catalizadores de titanio adecuados para la trimerización, particularmente se prefiere el catalizador de cloruro de titanio/sesquicloruro de etilaluminio descrito en el artículo de Weber et al.

El butadieno empleado para la trimerización tiene de manera especialmente preferida un grado de pureza determinado por cromatografía de al menos 99,6 % y más preferiblemente de al menos 99,65 %. En particular preferiblemente el 1,3-butadieno no contiene, en el marco de la exactitud de detección, ni 1,2-butadieno ni 2-butino.

10 De esta trimerización preferida se obtienen en general mezclas que contienen al menos 95 % en peso, preferiblemente al menos 96 % en peso y más preferiblemente al menos 97 % en peso de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno. Por ejemplo las mezclas preferidas en particular contienen aproximadamente 98 % en peso de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

15 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un método para preparar ciclododecanona, en cuyo caso el ciclododeceno empleado según el paso C se prepara mediante hidrogenación parcial de ciclododecatrieno.

El ciclododecatrieno empleado en tal caso se prepara preferentemente por trimerización de 1,3-butadieno.

La trimerización se efectúa preferentemente en presencia de un catalizador de titanio, el ciclododecatrieno obtenido es preferentemente cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

20 Además, la presente invención también describe un proceso integrado para la preparación de ciclododecanona, que comprende al menos los siguientes pasos (a) y (b) y (i) y (ii):

(a) Preparación de ciclododecatrieno de 1,3-butadieno;

(b) Hidrogenación parcial del ciclododecatrieno obteniendo el ciclododeceno;

25 (i) Suministro de una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, que contiene respectivamente de 0 hasta 0,5 % en volumen de oxígeno y/u óxidos de nitrógeno, a base de al menos una corriente de gas de escape de una planta de ácido adípico y/o una planta de ácido nítrico y/o de una planta de hidroxilamina y/o de una planta de ácido nítrico operada con el gas de escape de una planta de ácido adípico y/o de una planta de ácido dodecandioico y/o de una planta de hidroxilamina;

(ii) Reacción del ciclododeceno obtenido según (b) con la mezcla de gases suministrada según (i) con la obtención de ciclododecanona.

30 En la literatura se describen métodos para la hidrogenación parcial catalítica de ciclododecatrieno. En tal caso es esencial en general que el rendimiento sea muy alto en la reacción puesto que debido a las bajas diferencias de masas y de polaridad de los reactantes y productos estos no pueden separarse uno de otro o solo de manera muy dispendiosa por medio de destilación. La conversión de ciclododecatrieno debe ser lo más cuantitativamente posible.

35 La hidrogenación de polienos hasta producir monoenos en catalizadores de rutenio adicionando agua se describe, por ejemplo, en la US 5,180,870. En el ejemplo 2 de esta publicación se logra una conversión de ciclododecatrieno de 98,4% adicionando agua después de 4 h de tiempo de reacción. No se describe qué rendimiento de ciclododeceno se obtiene. En el ejemplo 1 de esta publicación se logra solo una conversión insatisfactoria de 85,8% adicionando un poco menos agua que en el ejemplo 2 después de 8 h de tiempo de reacción.

En la US 5,321,176 se describe la adición de aminas a la hidrogenación por catálisis homogénea.

40 En la US 5,177,278 se emprende la hidrogenación de ciclododecatrieno con catalizadores homogéneos de Ru en presencia de solventes como éteres o ésteres. Según los ejemplos de esta publicación las mejores selectividades de ciclododeceno se encuentran en 96 - 98 %. No obstante, no se logra en ningún caso una conversión cuantitativa de modo que durante el procesamiento esto representa un problema de separación.

En la US 3,925,494 se procesa también en solventes. El rendimiento máximo de ciclododeceno se describe como cercano a 95 %. Sin embargo aquí tampoco es cuantitativa la conversión.

5 D. R. Fahey describe en J. Org. Chem. 38 (1973), páginas 80-87, la hidrogenación de ciclododecatrieno en diversos catalizadores homogéneos de Ru. En todos los ejemplos se procesa en presencia de grandes cantidades de solvente. Se describen rendimientos de ciclododeceno de cerca de 98 %. Sin embargo, la cantidad usada de Ru que se describe es muy alta con respecto al ciclododecatrieno.

En la DE 198 56 862 A1 se describe la hidrogenación de ciclododecatrieno en catalizadores homogéneos de Ru en presencia de ácidos carboxílicos. En este caso pueden alcanzarse rendimientos de ciclododeceno de 98 %.

10 En el contexto de la presente invención la hidrogenación parcial catalítica de ciclododecatrieno hasta ciclododeceno puede efectuarse de acuerdo con todos los métodos adecuados.

En particular, la hidrogenación parcial catalítica puede realizarse con catalizadores homogéneos o heterogéneos, en cuyo caso los catalizadores heterogéneos pueden emplearse como suspensión o como lecho sólido.

Como sistemas catalizadores heterogéneos se emplean preferiblemente aquellos que contienen al menos uno de los elementos Pd, Pt, Ru, Ir, Ni y Rh como metal activo de hidrogenación.

15 Según una forma particularmente preferida de realización en el proceso de la invención se hidrogena parcialmente ciclododecatrieno en presencia de al menos un catalizador homogéneo de hidrogenación hasta ciclododeceno.

20 Mientras que básicamente pueden emplearse todos los catalizadores homogéneos adecuados, preferiblemente se usan aquellos que contienen Ru como metal de hidrogenación activo. Más particularmente se prefiere emplear catalizadores como los que se describen en la US 5,180,870, US 5,321,176, US 5,177,278, US 3,804,914, US 5,210,349 US 5,128,296, US B 316,917 y por D.R. Fahey en J. Org. Chem. 38 (1973) páginas 80-87. Tales catalizadores son, por ejemplo, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_3\text{Ru}$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$, $(\text{TPP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuClH}$ o $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuCl}_2$.

Como catalizador muy particularmente preferido se emplea $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuCl}_2$ o una variante correspondiente libre de Cl como, por ejemplo, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$, en cuyo caso TPP representa trifenilfosfina.

25 Según otra forma preferida de realización, el catalizador empleado para la hidrogenación parcial en el proceso de la invención se prepara in situ. En el caso de esta preparación in situ se parte, por ejemplo, preferiblemente de los compuestos cloruro de rutenio, acetato de rutenio, acetilacetato de rutenio u otros compuestos de Ru.

30 En general, aparte de al menos un componente de Ru, a la reacción de hidrogenación se agrega adicionalmente al menos uno de los compuestos NR_3 , PR_3 , AsR_3 o SbR_3 , en cuyo caso R representa un residuo de alquilo, aralquilo, alcarilo o arilo con preferiblemente 1 hasta 20 átomos de C. En particular en el contexto de la presente invención se prefiere aquí trifenilfosfina.

Respecto de 1 kg de ciclododecatrieno en el proceso de la invención en general se emplean, calculado como metal, 0,1 hasta 2000 mg de metal de hidrogenación activo, de manera particularmente preferible Ru. Se prefiere emplear 1 hasta 1000 mg y particularmente preferible 10 hasta 200 mg.

35 Según una forma de realización del método de la invención después de efectuada la hidrogenación parcial el catalizador se separa de los productos de reacción. Según una forma más de realización de la presente invención, el catalizador separado se introduce a cualquier proceso y de manera muy particularmente preferible se recicla al proceso de la invención. La separación del catalizador se efectúa de acuerdo con la invención de manera particularmente preferible en al menos una destilación, en cuyo caso se separa el producto de la hidrogenación parcial, el ciclododeceno, por la cabeza y el catalizador, opcionalmente con fracciones de ciclododeceno, por el fondo.

Debido a las cantidades muy pequeñas de material catalizador, tal como se describe arriba, y por lo tanto a los muy bajos costes para el catalizador, generalmente no es necesario en el proceso de la invención retirar el catalizador de la mezcla de reacción después de la hidrogenación parcial y reciclarlo al proceso.

45 En el contexto de otra forma de realización la hidrogenación parcial se realiza en presencia de al menos un ácido carboxílico, tal como esto se describe en la DE 198 56 862 A1.

5 Como ácido carboxílico pueden usarse, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, o aralifáticos. Se prefiere emplear aquellos que son solubles en el sistema de reacción en las condiciones de reacción. Ejemplos son ácidos monocarboxílicos de C₁-C₂₀, ácidos dicarboxílicos de C₂-C₆, ácidos ciclohexilcarboxílico, ácido benzoico, ácido tereftálico, ácido ftálico o ácido fenilacético. Ácidos particularmente preferidos son ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos, en particular ácido acético, ácido propiónico y ácidos grasos de C₁₂-C₂₀, ácido succínico y ácido adípico.

La cantidad de ácido adicionado por kg de ciclododecatrieno se encuentra en general de 0,001 hasta 100 g, preferiblemente de 0,01 hasta 50 g y particularmente preferible de 0,05 hasta 25 g.

10 En el caso de la preparación in situ del catalizador particularmente preferible se adiciona además al menos una fuente de CO. Esta puede ser el mismo CO. Otras fuentes posibles de CO son, por ejemplo, formaldehído, metanol, etanol u otros alcoholes primarios adecuados como, por ejemplo, alcohol bencílico o dioles o polioles con al menos un grupo de alcohol primario como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol o glicerina.

15 La hidrogenación parcial tiene lugar en el proceso de la invención en general a temperaturas en el rango de 50 hasta 300 °C, preferiblemente en el rango de 80 hasta 250 °C y particularmente preferible en el rango de 100 hasta 200 °C. Las presiones de reacción se encuentran en tal caso en el rango de 1 hasta 300 bar, preferible en el rango de 1 hasta 200 bar y particularmente preferible en el rango de 1 hasta 100 bar.

20 Los tiempos de reacción por lote en el procedimiento por lotes o bien los tiempos de residencia en la versión de proceso continuo se encuentran en general en el rango de 0,5 hasta 48 h. Dependen esencialmente de los tamaños de lote y de las posibilidades de suministrar o retirar energía. Por la adición de ácido carboxílico arriba descrita ya no es crítico si el lote de reacción se maneja en condiciones de reacción por más tiempo del necesario. De esta manera son posibles la conducción y el control simplificados de la reacción.

25 La conducción preferida del proceso de la hidrogenación parcial es el método continuo. Como reactores se prefieren, por ejemplo, reactores agitados o mezclados por bombas, en cuyo caso la introducción de hidrógeno debe ser lo más eficiente posible. Esto puede lograrse, por ejemplo, mediante deflectores en sistemas agitados u obstáculos para la corriente en general.

30 Según una forma de realización preferida de la presente invención allí donde tiene lugar la hidrogenación, simultáneamente se retira el calor liberado y de esta manera se genera vapor, por ejemplo. Esta conducción del proceso se realiza preferiblemente, por ejemplo, en al menos un reactor de haz de tubos. Si se utilizan sistemas de haz de tubos, es ventajoso entonces acelerar la entrada a la mezcla del hidrógeno mediante componentes internos adecuados, tal como es usual, por ejemplo, en columnas de burbujas empacadas.

35 Para completar la conversión en el contexto de la presente invención es posible operar al menos dos reactores en serie. Por ejemplo, un primer reactor puede tener un mezclado vigoroso que puede alcanzarse, por ejemplo, reciclando producto por medio de una bomba, mientras que por un segundo y, opcionalmente, por un tercer reactor simplemente se hace fluir el material, y el hidrógeno puede adicionarse de manera opcional. Según una configuración preferida de esta conducción del método en el primer reactor se logra una conversión en el rango de 80 hasta 98 %, mientras que el o los post-reactores garantizan la conversión restante.

40 En la puesta en marcha de la hidrogenación se prefiere en especial que el ciclododecatrieno reactante no se cargue o no se cargue puro junto con el catalizador y/o precursor de catalizador ya que esto puede llevar a reacciones exotérmicas indeseadas. En general al menos un solvente o agente solubilizante puede adicionarse. Como tales pueden nombrarse, por ejemplo, ciclododecano, ciclododeceno, hidrocarburos alifáticos saturados, hidrocarburos aromáticos o mezclas de dos o más de los mismos. De acuerdo con una forma preferida de realización se formulan ciclododeceno o ciclododecano o una mezcla de ciclododeceno y ciclododecano o una mezcla de ciclododeceno y ciclododecatrieno o una mezcla de ciclododecano y ciclododecatrieno o una mezcla de ciclododeceno, ciclododecano y ciclododecatrieno. Mientras que el contenido de las mezclas correspondientes de ciclododecatrieno en general no es crítico, el mismo, en el proceso continuo, se encuentra preferentemente en el rango de hasta 30 % en peso, particularmente preferible en hasta 25 % en peso y en especial se prefiere en hasta 20 % en peso.

50 Por consiguiente, la presente invención también describe un proceso tal como se ha descrito arriba que se caracteriza porque al poner en marcha la hidrogenación parcial se formula una mezcla de ciclododecano y/o ciclododeceno junto con ciclododecatrieno, en cuyo caso el contenido de esta mezcla en ciclododecatrieno en el rango de hasta 30 % en peso.

El producto que se obtiene de la hidrogenación parcial según la invención representa en general una mezcla. De acuerdo con una forma preferida de realización, esta mezcla contiene ciclododeceno en un rango de 92 hasta 99,9 % en peso, más preferible en el rango de 94 hasta 99 % en peso y en especial se prefiere en el rango de 96 hasta 98 % en peso, cada caso respecto del peso total de la mezcla de producto.

- 5 En general, el ciclododeceno se produce como mezcla de cis- y trans-isómeros. En general, la proporción molar entre el cis-isómero y el trans-Isómero se encuentra en el rango de 0,4:1 hasta 2,0:1.

Además de ciclododeceno, la mezcla de productos contiene en general ciclododecano en un rango de 0,1 hasta 8 % en peso, preferiblemente en un rango de 0,3 hasta 7 % en peso y particularmente preferible en un rango de 0,5 hasta 6,5 % en peso, cada caso con respecto al peso total de la mezcla de producto.

- 10 Además del ciclododeceno y el ciclododecano, la mezcla de producto puede contener vestigios (trazas) de ciclododecadienos y/o ciclododecatrino no convertido y/o catalizador. El proceso de la invención puede conducirse en principio de tal manera que el ciclododecatrino empleado se haga reaccionar completamente hasta ciclododeceno. En general, la mezcla de productos contiene el ciclododecatrino reactante no convertido en una cantidad de menos de 0,5 % en peso, preferiblemente de menos de 0,25 % en peso y en especial se prefiere de menos de 0,1 % en peso, cada caso con respecto al peso total de la mezcla de productos.

- 15 Si se desea, el ciclododecatrino no convertido puede retirarse de la mezcla de productos mediante al menos un método adecuado, como por ejemplo, preferiblemente, al menos una medida de destilación, y reciclarse al proceso. Debido a la muy alta conversión de ciclododecatrino, en el proceso de la invención se prefiere particularmente no separar éste de la mezcla de productos de la hidrogenación parcial e introducir las trazas de ciclododecatrino junto con el ciclododeceno a la oxidación con óxido nitroso según el paso C.

- 20 De acuerdo con una forma preferida de realización del método de la invención el al menos un catalizador empleado para la hidrogenación parcial se separa de la mezcla de productos de la hidrogenación parcial. Esta separación puede efectuarse dependiendo del catalizador empleado según cualquier conducción adecuada del proceso.

- 25 Si como catalizador durante la hidrogenación parcial se emplea, por ejemplo, un catalizador heterogéneo como catalizador en suspensión, entonces éste se separa en el contexto de la presente invención preferiblemente mediante al menos un paso de filtración. El catalizador separado de esta manera en lo sucesivo puede o bien reciclarse al proceso o bien emplearse en otro proceso, puede descartarse o procesarse, por ejemplo, para recuperar el metal, al menos uno, contenido en el catalizador.

- 30 Si en la hidrogenación parcial como catalizador se emplea, por ejemplo, un catalizador homogéneo, entonces en el contexto de la presente invención preferiblemente éste se separa mediante al menos un paso de destilación. En el marco de esta destilación pueden usarse una o dos o más columnas de destilación.

- 35 En la, al menos una, columna de destilación se separa la mezcla de productos de la hidrogenación parcial en al menos 2 fracciones. La fracción de mayor punto de ebullición contiene en tal caso esencialmente la cantidad total del catalizador homogéneo empleado para hidrogenación. Opcionalmente, según al menos un paso adecuado de regeneración, en lo sucesivo el catalizador separado de esta manera puede reciclarse al proceso, descartarse o procesarse, por ejemplo, para recuperar al menos un metal contenido en el catalizador. También es posible emplear el catalizador separado en algún otro proceso.

- 40 Según una forma particularmente preferida de realización del método de la invención, una parte del catalizador homogéneo para hidrogenación, separado de esta manera, puede reciclarse al proceso y el residuo del catalizador separado se descarga del proceso.

La fracción principal del procesamiento por destilación mencionado arriba de la mezcla de productos de la hidrogenación parcial contiene esencialmente ciclododeceno, con pequeñas cantidades de ciclododecano y opcionalmente trazas de ciclododecadienos, tal como ya se describió arriba.

- 45 De acuerdo con una forma preferida de realización del método de la invención, esta fracción principal se introduce a la oxidación con óxido nitroso según el paso C.

Así mismo es posible que antes de introducir a la oxidación se separen de la fracción principal los compuestos con bajo punto de ebullición en al menos un paso de destilación adecuado.

- 5 Según otra forma preferida de realización del método de la invención el catalizador (al menos uno) empleado para hidrogenación parcial no se separa de la mezcla de productos de la hidrogenación parcial. Esta forma de realización se prefiere particularmente cuando se emplea un catalizador homogéneo para la hidrogenación. Más preferible en este caso que la mezcla de productos de la hidrogenación parcial no sea procesada y se introduzca directamente a la oxidación con óxido nitroso según el paso C.
- Como ya se ha descrito arriba, de acuerdo con una forma preferida de realización en el contexto de la oxidación del ciclodeceno con óxido nitroso según el paso C, se emplea un catalizador adecuado que es capaz de catalizar el establecimiento del equilibrio entre cis- y trans-isómeros del ciclodeceno.
- 10 Según una forma particularmente preferida de realización, como catalizador para este establecimiento de equilibrio se usa el mismo catalizador que para la hidrogenación parcial del ciclododecatrieno.
- Por consiguiente la presente invención también se refiere a un proceso, tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque la hidrogenación del ciclododecatrieno hasta ciclododeceno y la reacción de ciclododeceno hasta ciclododecanona con óxido nitroso se efectúan según el paso C en presencia del mismo catalizador.
- 15 Una ventaja industrial considerable del proceso de la invención es el hecho que al usar el mismo catalizador homogéneo durante la hidrogenación parcial y la oxidación con óxido nitroso, el catalizador no debe separarse de la mezcla de productos de la hidrogenación parcial, sino que esta mezcla puede introducirse directamente a la oxidación con óxido nitroso sin separar el catalizador de manera dispendiosa por destilación.
- Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un proceso, tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque una mezcla que contiene ciclododeceno y catalizador homogéneo, resultante de la hidrogenación de ciclododecatrieno hasta ciclododeceno en presencia un catalizador homogéneo, se emplea como reactante para la reacción con óxido nitroso.
- 20 En el contexto de la presente invención también es posible separar solo una parte del catalizador de la mezcla de productos de la hidrogenación parcial y la mezcla resultante que contiene ciclododeceno y la parte residual del catalizador, introducirla a la oxidación con óxido nitroso. En este caso puede adicionarse opcionalmente al menos otro catalizador durante la oxidación con óxido nitroso. Además es posible no separar el catalizador de la mezcla de productos de la hidrogenación parcial y adicionar el mismo y/o al menos otro catalizador durante la oxidación con óxido nitroso.
- 25 El proceso arriba descrito según la invención para la preparación de ciclododecanona ofrece entre otras la ventaja de que la ciclododecanona se obtiene en pocos pasos y simultáneamente con alta selectividad. Otra ventaja considerable es el hecho que como un reactante para el método de la invención pueden usarse gases de escape que contienen óxido nitroso que provienen preferiblemente de plantas industriales, los cuales están disponibles sin gran gasto, por una parte, y que hacen posible la integración del proceso de la invención en un conjunto de plantas ya existente, por otra parte, por lo cual la ruta de transporte para el reactante puede mantenerse mínima, y que además, como gases de invernadero potenciales, no deben introducirse a un tratamiento particular para su disposición, sino que fluyen directamente a un producto de valor.
- 30 La ciclododecanona producida según la invención puede emplearse, por ejemplo, de manera particularmente preferible, para la preparación de ácido dodecandicarboxílico y/o laurilactama y/o polímeros derivados de los mismos, como por ejemplo poliamidas como nylon 12 o nylon 6.12.
- 40 Cuando la presente invención se refiere a la producción de una cetona, que comprende poner en contacto la mezcla de gases purificada según la invención y que contiene óxido nitroso con ciclododecatrieno, en el paso C del método de la invención se emplea ciclododecatrieno. Se obtiene una mezcla que contiene ciclododecadienona. En lo sucesivo se describen condiciones preferidas de proceso de esta forma de realización.
- La ciclododecadienona obtenida puede reaccionar preferentemente mediante hidrogenación para producir ciclododecanona.
- 45 La preparación de ciclododeca-4,8-dienona a partir de 1,5,9-ciclododecatrieno hasta ahora era posible solo mediante una síntesis de dos etapas en la que en un primer paso se epoxidaba 1,5,9-ciclododecatrieno hasta 1,2-epoxiciclododeca-5,9-dieno, y en un segundo paso el epóxido se re-estructuraba catalíticamente hasta ciclododeca-4,8-dienona. Este proceso se describe, por ejemplo, en la US 3,063,986. Este método convencional tiene dos desventajas decisivas: por un lado, es difícil lograr una mono-epoxidación selectiva. Por otra parte, el método tiene obligatoriamente dos etapas.
- 50

En comparación, la forma preferida de realización en el contexto del proceso de la invención arriba descrita ofrece la posibilidad de llegar a la ciclododeca-4,8-dienona con alta selectividad en un único paso a partir de 1,5,9-ciclododecatrieno.

5 El proceso íntegro de la invención para la producción de ciclododecanona comprende, por consiguiente, los pasos A1, A2, B y C, en cuyo caso en el paso C se hace reaccionar ciclododecatrieno con óxido nitroso y se obtiene ciclododecadienona y en otro paso la ciclododecadienona se hidrogena para obtener ciclododecanona.

En comparación con el proceso corriente descrito arriba que obligatoriamente comprende los cuatro pasos de

- hidrogenar completamente el ciclododecatrieno hasta ciclododecano;
- oxidar con aire el ciclododecano en presencia de ácido bórico hasta borato de ciclododecilo;

10 - hidrolizar el borato hasta ciclododecanol;

- dehidrogenar el ciclododecanol para obtener la ciclododecanona

el método de la invención para la preparación de ciclododecanona se caracteriza, entre otras cosas, porque a partir del mismo reactante, el ciclododecatrieno, puede producirse el producto ciclododecanona ahorrándose dos etapas de reacción y de esta manera el número de etapas de reacción se reduce a la mitad.

15 En el contexto de la reacción de la invención del ciclododecatrieno con óxido nitroso según el paso C, es posible usar al menos un solvente o diluyente adecuado. Como tales pueden nombrarse, entre otros, ciclododecano o ciclododecanona o hidrocarburos alifáticos saturados o aromáticos opcionalmente sustituidos con alquilo, en cuyo caso son adecuados esencialmente todos los solventes y/o diluyentes corrientes con la condición de que no tengan un enlace doble C-C ni un enlace triple C-C ni un grupo aldehído.

20 En general en la reacción de la invención con óxido nitroso según el paso C no es indispensable la adición de un solvente o un diluyente.

Generalmente no existen restricciones particulares respecto de las condiciones de la reacción del ciclododecatrieno según el paso C siempre que se garantice que de la reacción se obtenga ciclododeca-4,8-dienona.

25 Las temperaturas durante la reacción de ciclododecatrieno con óxido nitroso se encuentran preferiblemente en el rango de 140 hasta 350 °C, más preferiblemente en el rango de 180 hasta 320 °C y particularmente preferible en el rango de 200 hasta 300 °C.

30 En el contexto del método de la invención es posible realizar la reacción según el paso C a dos o más temperaturas, o bien en dos o más rangos de temperaturas, los cuales se encuentran respectivamente dentro de los límites indicados. Las modificaciones a la temperatura pueden realizarse en el transcurso de la reacción de manera continua o también discontinua.

35 Las presiones durante la reacción de ciclododecatrieno con óxido nitroso según el paso C se encuentran preferiblemente más alto que la presión propia del reactante o de la mezcla de productos a la temperatura seleccionada de reacción o las temperaturas seleccionadas de reacción. Las presiones se encuentran preferiblemente en el rango de 1 hasta 1000 bar, más preferiblemente en el rango de 40 hasta 300 bar y particularmente preferible en el rango de 50 hasta 200 bar.

En el contexto del método de la invención es posible realizar la reacción a dos o más presiones, o bien en dos o más rangos de presión, los cuales se encuentran respectivamente en los límites arriba indicados. Las modificaciones de presión pueden realizarse en el transcurso de la reacción de manera continua o también de manera discontinua.

40 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un proceso tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque la reacción según el paso C se realiza a una temperatura en el rango de 140 hasta 350 °C y a una presión en el rango de 1 hasta 1000 bar.

Respecto de los reactores que pueden emplearse para la reacción según el paso C, no existen restricciones particulares. En particular, la reacción puede efectuarse mediante un método por lotes o un método continuo. Por consiguiente, como reactores pueden emplearse, por ejemplo, al menos un CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor)

- 5 con al menos un intercambiador de calor interno y/o al menos un intercambiador de calor externo, al menos un reactor tubular o al menos un reactor de bucle. Así mismo es posible configurar al menos uno de estos reactores de tal manera que tenga al menos dos zonas diferentes. Tales zonas pueden diferenciarse, por ejemplo, en las condiciones de reacción como, por ejemplo, la temperatura o la presión y/o en la geometría de la zona como, por ejemplo, el volumen o el corte transversal. Si la reacción se realiza en dos o más reactores, pueden emplearse dos o más tipos de reactores iguales o al menos dos tipos de reactores diferentes.
- De acuerdo con una forma preferida de realización, la reacción de la invención con óxido nitroso según el paso C se realiza en un único reactor. Por ejemplo, se prefiere la reacción en método continuo.
- 10 El tiempo de residencia de los reactantes en el reactor (al menos uno) se encuentra en general en el rango de hasta 20 h, preferible en el rango de 0,1 hasta 20 horas, más preferible en el rango de 0,2 hasta 15 horas y particularmente preferible en el rango de 0,25 hasta 10 h.
- 15 En la corriente de alimentación (feed) que se introduce a la reacción de óxido nitroso con ciclododecatrieno según el paso C, la proporción molar entre óxido nitroso y ciclododecatrieno se encuentra en general en el rango de 0,05 hasta 4, preferiblemente en el rango de 0,06 hasta 1, más preferible en el rango de 0,07 hasta 0,5 y particularmente preferible en el rango de 0,1 hasta 0,4.
- 20 Según una forma particularmente preferida de realización, el método de la invención se realiza de tal manera que se logra una conversión de ciclododecatrieno en el rango de hasta 50 %, preferible en el rango de 5 hasta 30 % y en particular preferible en el rango de 10 hasta 20 %, a una muy alta selectividad respecto de la ciclododecadienona. En tal caso, la selectividad, respecto de la ciclododecadienona, se encuentra en general en al menos 90 %, preferible en al menos 92,5 % y particularmente preferible en al menos 95 %.
- Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un proceso, tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque la reacción de óxido nitroso con ciclododecatrieno según el paso C, a una selectividad respecto de la ciclododecadienona de al menos 90 %, tiene una conversión de ciclododecatrieno en el rango de 1 hasta 80%, preferible en el rango de 5 hasta 30 %.
- 25 En el contexto de la presente invención, en el paso C, fundamentalmente puede hacerse reaccionar cada ciclododecatrieno o cada mezcla de dos o más ciclododecatrienos diferentes con la mezcla de gases purificada según la invención y que contiene óxido nitroso. Entre otros pueden nombrarse, por ejemplo, 1,5,9-ciclododecatrienos, por ejemplo cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno o cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno o all-trans-1,5,9-ciclododecatrieno.
- 30 Según una forma muy particularmente preferida de realización del método de la invención, como ciclododecatrieno se emplea cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.
- Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un proceso tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque como ciclododecatrieno se emplea cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.
- 35 Por lo tanto, en particular la presente invención también describe un proceso tal como se ha descrito arriba que se caracteriza porque según el paso C se hace reaccionar cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno con óxido nitroso y se obtiene ciclododeca-4,8-dienona.
- 40 En general, de la reacción de la invención de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno con óxido nitroso según el paso C resulta una mezcla de isómeros de ciclododeca-4,8-dienona que contiene al menos dos de los isómeros cis,trans-ciclododeca-4,8-dienona, trans,cis-ciclododeca-4,8-dienona y trans,trans-ciclododeca-4,8-dienona. Según la invención se prefiere obtener una mezcla de isómeros en la que el trans,cis-isómero y el cis,trans-isómero se forman en cantidades aproximadamente iguales y el trans,trans-isómero se forma en solo cantidades bajas en comparación con ambos isómeros. Por consiguientes, una mezcla de isómeros típica tiene, por ejemplo, los isómeros en proporciones molares de aproximadamente 1 : 1 : 0,08.
- 45 La reacción de la invención de al menos un ciclododecatrieno, preferiblemente la reacción de al menos un 1,5,9-ciclododecatrieno y en especial preferiblemente la reacción de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno según el paso C puede efectuarse fundamentalmente en presencia de un catalizador. Según una forma particularmente preferida de realización del método de la invención, se realiza la reacción con óxido nitroso según el paso C sin adición de un catalizador.

Por consiguiente, la presente invención también describe un proceso tal como se ha descrito arriba que se caracteriza porque la reacción de ciclododecatrieno con óxido nitroso según el paso C se realiza sin adición de un catalizador.

5 En general, no es indispensable en la reacción según la invención, en el paso C con óxido nitroso, la adición de un solvente o diluyente.

10 El 1,5,9-ciclododecatrieno empleado preferiblemente puede prepararse, por ejemplo, mediante la trimerización de 1,3-butadieno puro, tal como esto se describe, por ejemplo, en T. Schiffer, G. Oenbrink, "Cyclododecatriene, Cyclooctadiene, and 4-Vinylcyclohexene", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition (2000), Electronic Release, Wiley VCH. En el marco de este proceso, en la trimerización en presencia de catalizadores de Ziegler se generan, por ejemplo, cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno y all-trans-1,5,9-ciclododecatrieno, tal como esto se describe, por ejemplo, en H. Weber et al. "Zur Bildungsweise de cis,trans,trans-Cyclododecatrien-(1.5.9) mittels titanhaltiger Katalysatoren" (Sobre el método de formación de cis,trans,trans-Ciclododecatrieno-(1.5.9) por medio de catalizadores con contenido de titanio) en: Liebigs Ann. Chem. 681 (1965) páginas10-20. Mientras que en el contexto del método de la invención todos estos ciclododecatrienos pueden oxidarse por medio de óxido nitroso, individualmente o como mezcla de dos o más de los mismos, particularmente se prefiere, tal como se ha descrito arriba, la reacción de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno en el marco del presente proceso de la invención. Este cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno se prepara de manera particularmente preferible de acuerdo con el artículo mencionado arriba de Weber et al..

20 Por consiguiente, la presente invención también describe un proceso tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque el ciclododecatrieno empleado como reactante se prepara por trimerización de 1,3-butadieno usando un catalizador de titanio.

Mientras que fundamentalmente pueden usarse todos los catalizadores de titanio adecuados para la trimerización, particularmente se prefiere el catalizador de tetracloruro de titanio /sesquicloruro de etilaluminio descrito en el artículo de Weber et al..

25 El butadieno empleado para la trimerización tiene de manera especialmente preferible un grado de pureza determinado por cromatografía de al menos 99,6 % y más preferible de al menos 99,65 %. En particular se prefiere que el 1,3-butadieno empleado no 1,2-butadieno ni 2-butino en el marco de la exactitud de detección.

30 De esta trimerización preferida en general se obtienen mezclas que contienen al menos 95 % en peso, preferiblemente al menos 96 % en peso y más preferible al menos 97 % en peso de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno. Por ejemplo, en particular se prefiere que las mezclas contengan aproximadamente 98 % en peso de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrien.

35 Esta mezcla que contiene cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno puede usarse como tal para la reacción con óxido nitroso según el paso C. Así mismo es posible separar de la mezcla el cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno por medio de al menos un método adecuado, por ejemplo se prefiere mediante al menos una destilación y emplearlo en la reacción con óxido nitroso. En el contexto del método de la invención, se prefiere que una purificación así no tenga lugar.

Con respecto a otros detalles de la trimerización puede hacerse referencia al artículo de Weber et al..

40 De la reacción de la invención de ciclododecatrieno con óxido nitroso según el paso C en general se obtiene una mezcla que contiene ciclododecadienona, preferiblemente ciclododeca-4,8-dienona, y opcionalmente reactante no convertido y/u opcionalmente al menos un subproducto. Dependiendo de la utilización y/o procesamiento ulterior, de esta mezcla puede separarse la ciclododecadienona, preferiblemente la ciclododeca-4,8-dienona. En el caso que la mezcla comprenda ciclododecadienona y, por ejemplo, una dicetona como ciclododecendiona, es posible separar de una manera sencilla la ciclododecadienona, preferiblemente la ciclododeca-4,8-dienona, y alimentarla a otro paso de proceso como, por ejemplo, la hidrogenación parcial hasta ciclododecenona o preferiblemente la hidrogenación hasta ciclododecanona.

45 De esta mezcla puede separarse la ciclododeca-4,8-dienona mediante al menos un método adecuado. Se prefiere aquí la separación por destilación. La destilación se efectúa aquí a una presión en el rango de, en general, 0,001 hasta 2 bar, preferiblemente en el rango de 0,01 hasta 1 bar y en especial se prefiere en el rango de 0,03 hasta 0,5 bar.

La ciclododecadienona obtenida según la invención a partir de la reacción de ciclododecatrieno con óxido nitroso puede alimentarse a uno o a varios otros procesos cualesquiera. Por ejemplo, el grupo ceto de la ciclododecadienona puede someterse a una reacción química. Así mismo, al menos uno de los enlaces dobles C-C puede someterse a una reacción química. Por ejemplo preferiblemente al menos un enlace doble C-C, preferiblemente ambos enlaces dobles C-C, pueden hidrogenarse.

Independientemente de cuáles regioisómeros de ciclododecadienona o cuál mezcla de al menos dos ciclododecadienonas regioisoméricas se obtenga de la reacción según la invención con óxido nitroso, este regioisómero o esta mezcla de regioisómeros se hidrogenan preferiblemente hasta ciclododecanona.

Según una forma particularmente preferida de realización del método de la invención la ciclododeca-4,8-dienona se hidrogena hasta ciclododecanona.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un proceso tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque la ciclododecadienona obtenida de la reacción de ciclododecatrieno con óxido nitroso según el paso C se hidrogena para obtener ciclododecanona.

Para la hidrogenación de la ciclododecadienona y de manera en particular preferible ciclododeca-4,8-dienona pueden emplearse todos los catalizadores adecuados. En particular puede emplearse al menos un catalizador homogéneo o al menos un catalizador heterogéneo o tanto al menos un catalizador homogéneo como al menos un catalizador heterogéneo.

Preferiblemente los catalizadores que pueden emplearse contienen al menos un metal del subgrupo 7, del subgrupo 8, del subgrupo 9, del subgrupo 10 o del subgrupo 11 del sistema periódico de los elementos. De manera más preferible los catalizadores que pueden emplearse según la invención contienen al menos un elemento seleccionado del grupo que se compone de Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu y Au. En particular de manera preferible los catalizadores que pueden emplearse según la invención contienen al menos un elemento seleccionado del grupo que se compone de Fe, Ni, Pd, Pt y Cu. De manera particularmente preferible los catalizadores que pueden emplearse según la invención contiene Pd.

Los catalizadores homogéneos empleados preferiblemente en el proceso según la invención contienen al menos un elemento de los subgrupos 8, 9 o 10. Se prefieren más los catalizadores homogéneos que contienen Ru, Rh, Ir y/o Ni. Por ejemplo, aquí pueden mencionarse, por ejemplo, $\text{RhCl}(\text{TTP})_3$ o $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$. Particularmente se prefieren aquellos catalizadores homogéneos que contienen Ru. Por ejemplo, se emplean catalizadores homogéneos tal como se describen en las US 5,180,870, US 5,321,176, US 5,177,278, US 3,804,914, US 5,210,349 US 5,128,296, US B 316,917 y en D.R. Fahey en J. Org. Chem. 38 (1973) páginas 80-87. Tales catalizadores son, por ejemplo, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_3\text{Ru}$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$, $(\text{TPP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuClH}$ o $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuCl}_2$.

En particular, en el contexto del método de la invención, se prefiere emplear al menos un catalizador heterogéneo, en cuyo caso al menos uno de los metales mencionados arriba puede usarse en forma de metal como tal, en forma de catalizador de Raney y/o aplicado a un vehículo usual. Materiales de vehículo preferidos son, por ejemplo, carbones activados u óxidos como, por ejemplo, óxido de aluminio, óxidos de silicio, óxidos de titanio u óxidos de circonio. Así mismo pueden nombrarse, entre otros, las bentonitas como materiales vehículo. Si se emplean dos o más metales, estos pueden estar presentes por separado o como una aleación. Aquí es posible emplear al menos un metal como tal y al menos otro metal como catalizador de Raney o al menos un metal como tal y al menos otro metal aplicado a al menos un vehículo, o al menos un metal como catalizador de Raney y al menos otro metal aplicado a al menos un vehículo, o al menos un metal como tal y al menos otro metal como catalizador de Raney y al menos otro metal aplicado a al menos un vehículo.

Los catalizadores empleados en el proceso según la invención también pueden ser, por ejemplo, los así llamados catalizadores de precipitación. Tales catalizadores pueden prepararse precipitando sus componentes activos catalíticamente de sus soluciones de sal, en particular de las soluciones de sus nitratos y/o acetatos, por ejemplo mediante adición de soluciones de hidróxido de metal alcalino y/o hidróxido de metal alcalino-térreo y/o soluciones de carbonato, por ejemplo hidróxidos insolubles, hidratos de óxido, sales básicas o carbonatos, secando a continuación los precipitados obtenidos y transformando éstos mediante calcinación a, en general, 300 hasta 700 °C, en particular 400 hasta 600 °C, en los óxidos correspondientes, óxidos mixtos y/u óxidos de valencia mezclada, los cuales mediante tratamiento con hidrógeno o con gases que contienen hidrógeno en el rango de, en general, 50 – 700 °C, en particular 100 hasta 400 °C, se reducen hasta los metales y/o compuestos de óxido de un grado bajo de oxidación y se convierten en la propia forma catalíticamente activa. En este caso regularmente se reduce hasta que no se forme más agua. En la preparación de los catalizadores de precipitación que contienen un material de vehículo, la precipitación de los componentes catalíticamente activos puede efectuarse en presencia del material de

vehículo concernido. Los componentes catalíticamente activos pueden precipitarse de manera ventajosa simultáneamente con el material de vehículo a partir de las soluciones de sal concernidas.

En el proceso de la invención se prefiere emplear catalizadores de hidrogenación que contienen los metales, o compuestos de metal, que catalizan la hidrogenación, depositados sobre un material de vehículo.

- 5 Aparte de los catalizadores de precipitación nombrados arriba que, además de los componentes catalíticamente activos, contienen adicionalmente un material de vehículo, son adecuados en general para el método de la invención aquellos materiales de vehículo en los que los componentes activos que catalizan la hidrogenación se han aplicado a un material de vehículo, por ejemplo mediante impregnación.

10 La forma en la que el metal activo catalíticamente se aplica al vehículo regularmente no es crítica y puede llevarse a cabo de maneras y modos diversos. Los metales catalíticamente activos pueden aplicarse sobre estos materiales de vehículo, por ejemplo por impregnación con soluciones o suspensiones de las sales u óxidos de los elementos concernidos, secamiento y reducción a continuación de los compuestos de metal hasta los metales concernidos o compuestos de grado más bajo de oxidación por medio de un agente de reducción, preferentemente con hidrógeno o hidruros complejos. Otra posibilidad de aplicar los metales catalíticamente activos sobre estos vehículos consiste en 15 impregnar los vehículos con soluciones de sales que se descomponen fácil térmicamente, por ejemplo con nitratos o compuestos complejos que se descomponen fácil térmicamente, por ejemplo complejos de carbonilo o de hidruro de los metales catalíticamente activos y calentar el vehículo impregnado así hasta la descomposición térmica de los compuestos adsorbidos de metal a temperaturas en el rango de 300 hasta 600 °C. Esta descomposición térmica se emprende preferentemente bajo una atmósfera de gas protector. Gases protectores adecuados son, por ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono, hidrógeno o los gases nobles. Además, los metales catalíticamente activos pueden depositarse sobre el vehículo del catalizador por deposición de vapor o aspersion de llama. El contenido de metales catalíticamente activos en estos catalizadores soportados en vehículo en principio no es crítico para el éxito del método de la invención. En general, contenidos superiores de metales activos catalíticamente de estos catalizadores soportados en vehículo conducen a conversiones superiores de tiempo-espacio que los contenidos más bajos. En general se usan catalizadores de vehículo cuyo contenido de metales activos catalíticamente se encuentra en el rango de 0,1 hasta 90 % en peso, preferentemente en el rango de 0,5 hasta 40 % en peso respecto del peso total del catalizador. Puesto que estos datos de contenido se refieren a todo el catalizador, incluyendo el vehículo, y aunque los diferentes materiales de vehículo tienen diferentes pesos específicos y áreas específicas, también es concebibles que los contenidos también puedan ser mayores o inferiores que estos datos, sin que por eso se tenga un efecto desventajoso sobre el resultado del método de la invención. Obviamente también pueden aplicarse varios de los metales activos catalíticamente sobre el material de vehículo respectivo. Además, los metales activos catalíticamente pueden aplicarse a los vehículos según el método de DE-OS 25 19 817 o EP 0 285 420 A1. Según las publicaciones mencionadas previamente, en los catalizadores están presentes los metales catalíticamente activos como una aleación y se generan por tratamiento térmico y/o reducción de los, por ejemplo, mediante 35 impregnación con una sal o complejo de los metales nombrados previamente.

Tanto la activación de los catalizadores de precipitación como también de los catalizadores de vehículo también puede efectuarse in situ al iniciar la reacción por el hidrógeno presente. Se prefiere activar por separados estos catalizadores antes de su uso.

40 Como materiales de vehículo en general pueden usarse los óxidos de aluminio y titanio, dióxido de circonio, dióxido de silicio, minerales arcillosos como, por ejemplo, montmorillonita, silicatos como, por ejemplo, silicatos de magnesio o de aluminio, zeolitas como, por ejemplo de los tipos de estructura ZSM-5 o ZSM-10, o carbones activados. Materiales de vehículo preferidos son óxidos de aluminio, dióxidos de titanio, dióxido de circonio y carbones activos. Obviamente también pueden servir mezclas de distintos materiales de vehículo como vehículos para catalizadores utilizables en el proceso de la invención.

45 El catalizador heterogéneo, al menos uno, puede emplearse, por ejemplo, como catalizador en suspensión y/o como catalizador de lecho sólido.

Si, por ejemplo, en el contexto del método de la invención se realiza la hidrogenación con al menos un catalizador en suspensión, entonces preferiblemente se hidrogena en al menos un reactor con agitación o en al menos una columna de burbujas o en al menos una columna de burbujas empacada o en una combinación de dos o más reactores iguales o diferentes.

El término "diferentes reactores" designa en el texto presente tanto los tipos diferentes de reactor como también los reactores del mismo tipo, que se diferencian, por ejemplo, por su geometría como, por ejemplo, su volumen y/o su corte transversal y/o por las condiciones de hidrogenación en los reactores.

Si, por ejemplo, en el contexto del método de la invención se realiza la hidrogenación con al menos un catalizador dispuesto de manera fija, entonces se prefiere usar al menos un reactor tubular como, por ejemplo, al menos un reactor de pozo y/o al menos un reactor de haz de tubos, en cuyo caso puede operarse un reactor individual en modo de residuo líquido o en modo de goteo.

- 5 De acuerdo con una forma preferida de realización del método de la invención el catalizador, al menos uno, empleado para la hidrogenación se separa de la mezcla de producto de la hidrogenación. Esta separación puede efectuarse dependiendo del catalizador empleado según cualquier versión adecuada de proceso.

10 Si el catalizador que se emplea durante la hidrogenación es, por ejemplo, un catalizador heterogéneo como catalizador en suspensión, entonces éste se separa preferiblemente en el contexto de la presente invención mediante al menos un paso de filtración. El catalizador separado de esta manera puede reciclarse a la hidrogenación o introducirse al menos a cualquier otro proceso. Así mismo es posible procesar el catalizador para recuperar el metal contenido en el catalizador, por ejemplo.

15 Si como catalizador en la hidrogenación se emplea, por ejemplo, un catalizador homogéneo, entonces este se separa en el contexto de la presente invención preferiblemente mediante al menos un paso de destilación. En el contexto de esta destilación pueden usarse uno o dos o más columnas de destilación. El catalizador separado de esta manera puede reciclarse a la hidrogenación o introducirse al menos a cualquier otro proceso. Así mismo es posible procesar el catalizador para recuperar el metal contenido en el catalizador, por ejemplo.

20 Antes de usarse en un proceso cualquiera como, por ejemplo, antes de reciclar al proceso de la invención, tanto el catalizador homogéneo, al menos uno, como también el catalizador heterogéneo, al menos uno, se regeneran mediante al menos un método adecuado, si esto es un requisito.

En el reactor usado según la invención, el retiro de calor puede realizarse internamente, por ejemplo, mediante refrigerador de serpentín y/o externamente, por ejemplo, mediante al menos un intercambiador de calor. Si, por ejemplo, se emplea preferiblemente al menos un reactor tubular para hidrogenación, entonces la reacción se conduce preferiblemente por un circuito externo en el que se ha integrado el retiro de calor.

25 Si de acuerdo con una forma preferida de realización del método de la invención se realiza la hidrogenación continuamente, se emplean más preferiblemente al menos dos reactores, más preferiblemente al menos dos reactores de tubo, más preferiblemente al menos dos reactores tubulares acoplados en serie. Las condiciones de hidrogenación en los reactores empleados pueden ser respectivamente iguales o diferentes y se encuentran respectivamente en los rangos arriba descritos.

30 Si la hidrogenación se realiza en al menos un catalizador suspendido, el tiempo de residencia se encuentra en general en el rango de 0,5 hasta 50 h, preferible en el rango de 1 hasta 30 h y particularmente preferible en el rango de 1,5 hasta 25 h. En tal caso, no es importante si según la invención se emplea un reactor o al menos 2 reactores conectados en serie. Para todas estas formas de realización el tiempo total se encuentra en los rangos arriba indicados.

35 Si en el contexto del método de la invención se realiza la hidrogenación en modo continuo en al menos un catalizador dispuesto de manera fija, entonces el tiempo de residencia en general se encuentra en el rango de 0,1 hasta 20 h, preferiblemente en el rango de 0,2 hasta 15 h y de manera particularmente preferible en el rango de 0,3 hasta 10 h. En tal caso no es importante si se emplea según la invención un reactor o al menos 2 reactores conectados en serie. Para todas las formas de realización el tiempo total de residencia en los rangos arriba indicados.

40 La mezcla que se obtiene del primer reactor tubular contiene ciclododecanona en una fracción respecto del contenido total de la mezcla de componentes de C₁₂, preferiblemente en el rango de 50 hasta 99,9 % en peso y particularmente preferible en el rango de 70 hasta 99,5 % en peso. Esta mezcla se introduce, opcionalmente después de al menos un tratamiento intermedio adecuado, al segundo reactor tubular. La mezcla que se obtiene del segundo reactor tubular contiene ciclododecanona, en una fracción preferida en el rango de al menos 99,5 %, más preferida en el rango de 99,9 % y en particular preferida de 99,99 % en peso.

La presión de hidrógeno durante la hidrogenación según la invención se encuentra en general en el rango de 1 hasta 325 bar, preferiblemente en el rango de 1,5 hasta 200 bar, más preferible en el rango de 2 hasta 100 bar y en particular preferible en el rango de 2,5 hasta 50 bar.

La temperatura de hidrogenación se encuentra en general en el rango de 0 hasta 250 °C, preferible en el rango de 20 hasta 200°C, más preferible en el rango de 30 hasta 180 °C y en especial preferible en el rango de 40 hasta 170 °C.

5 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un proceso tal como se ha descrito arriba, que se caracteriza porque la hidrogenación se realiza en presencia de un catalizador de hidrogenación, preferible de un catalizador heterogéneo de hidrogenación, a una temperatura en el rango de 0 hasta 250 °C y una presión en el rango de 1 hasta 325 bar.

10 En el contexto de la hidrogenación según la invención puede emplearse al menos un solvente o un diluyente adecuado. Como tales pueden nombrarse, entre otros, ciclododecanona o ciclododecano y fundamentalmente todos los solventes y diluyentes que no se hidrogenan o reaccionan de otra manera en condiciones de hidrogenación.

De acuerdo con una forma preferida de realización del método de la invención se realiza la hidrogenación sin adición de un solvente o un diluyente.

15 De la hidrogenación según la invención en general se obtiene una mezcla que contiene, además de ciclododecanona, opcionalmente al menos un subproducto y/o al menos un reactante no convertido y/o al menos otro compuesto que se ha introducido a la hidrogenación mediante una mezcla que contiene reactante, por ejemplo. De esta mezcla puede separarse la ciclododecanona mediante al menos un método adecuado como, por ejemplo, de manera preferida mediante al menos una destilación.

20 El proceso según la invención arriba descrito para la preparación de ciclododecanona ofrece, entre otras, la ventaja de que se obtiene ciclododecanona y también ciclododecadienona en pocos pasos y simultáneamente con alta selectividad. Otra ventaja considerable es el hecho que como un reactante para el proceso de la invención pueden emplearse gases de escape que contienen óxido nitroso que provienen de plantas industriales que, por una parte, se encuentran disponibles sin gran gasto y que, por otra parte, hacen posible la integración del proceso de la invención en un conjunto de plantas, por lo cual la ruta de transporte para el reactante puede mantenerse en un mínimo, y que además, como gases de invernadero potenciales, no tienen que introducirse a un tratamiento particular para descartarlos, sino que fluyen directamente a un producto de valor.

25 La ciclododecanona opcionalmente separada de la mezcla de producto, obtenida particularmente de manera preferida según la invención puede emplearse, por ejemplo, de manera particularmente preferible para la producción de ácido dodecandicarboxílico y/o lauro lactama y/o polímeros derivados de los mismos como, por ejemplo, poliamidas como nylon 12 o nylon 6.12.

30 La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos:

Ejemplo 1

Absorción de una etapa con tetradecano

35 Un gas reactante (151 mol/h) con la composición indicada en la Tabla 1.1 se comprime a 25 bar abs., se enfría a 30°C y se introduce a la bandeja más inferior de una columna de absorción ($\varnothing = 8$ cm, altura= 400 cm, con empaque Kühni Rombopak). De la cabeza se introducen 96 kg/h de tetradecano industrial (que viene de la etapa de desorbedor). El gas empobrecido en la cabeza de la columna se descarta. El solvente cargado en el fondo de la columna de absorción se despresuriza a 1 bar abs. en un recipiente "flash" (de destello instantáneo) ($\varnothing = 20$ cm, altura = 50 cm operado a 30°C). El solvente se bombea luego de vuelta a la etapa de absorbedor. El gas producto
40 desorbido (12,9 mol/h) se analiza y se descarta. La composición se indica también en la tabla 1.1.

Tabla 1.1

Componente	Composición / % en volumen	
	Gas reactante	Gas producto
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

El rendimiento formal de N₂O (definido como 100x(mol de N₂O en el gas producto)/(mol de N₂O en el gas reactante)) alcanza 66%.

5 Ejemplo 2

Absorción en dos etapas con tetradecano

10 El ejemplo 1 se repitió, excepto que el gas producto de la primera etapa de desorbedor (12,9 mol/h) y con la composición indicada en la Tabla 1.2, se comprimió a 25 bar abs., se enfrió a 30°C y se introduce en la bandeja más inferior a una segunda columna de absorción ($\varnothing = 5$ cm, altura = 400 cm, con empaque Kühni Rombopack). Desde arriba se introducen 12 kg/h de tetradecano industrial (que viene de la segunda etapa desorbedor). El gas empobrecido se descarta en la cabeza de la segunda columna de absorción. El solvente cargado se despresuriza a 1 bar abs. en el fondo de la segunda columna de absorción en un segundo recipiente flash ($\varnothing = 10$ cm, altura = 40 cm operado a 30°C). El solvente se bombea de vuelta a la segunda etapa de absorbedor. El gas producto desorbido de la segunda columna (6,8 mol/h) se analiza luego. La composición también se indica en la Tabla 1.2.

15 Tabla 1.2

Componente	Composición / % en volumen	
	Gas reactante 2a etapa (=Gas producto 1a etapa)	Gas producto 2a etapa
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

El rendimiento formal de N₂O (definido como 100x(mol de N₂O en el gas producto de la etapa 2)/(mol de N₂O en el gas reactante de la etapa 1)) alcanza 63 %.

Ejemplo 3

Absorción de dos etapas con tetradecano y baño a continuación

- 5 El ejemplo 2 se repitió y el gas producto de la segunda etapa de desorbedor (6,8 mol/h) con la composición indicada en la Tabla 1.3 se introduce a la bandeja más inferior de una columna de lavado ($\phi=5$ cm, altura= 300 cm, con anillos Pall de 10 mm). Desde arriba se introducen 20 kg/h de una solución acuosa de NaHCO_3 (concentración: 40 g/kg). Luego se analiza el gas en la cabeza de la columna de lavado. La composición también se indica en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3

Componente	Composición / % en volumen	
	Gas reactante columna de lavado (=Gas producto 2ª etapa)	Gas producto después de la columna de lavado
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

- 10 El rendimiento formal de N_2O (definido como $100 \times (\text{mol de } \text{N}_2\text{O en el gas producto después de la columna de lavado}) / (\text{mol de } \text{N}_2\text{O en el gas reactante de la etapa 1})$) alcanza 62 %.

Ejemplo 4

Absorción de dos etapas con tetradecano con lavado a continuación y licuefacción

- 15 El ejemplo 3 se repitió y el gas producto después de la columna de lavado (6,7 mol/h) con la composición indicada en la Tabla 1.4 se comprime por etapas a 25 bar abs y se enfría a -30 °C. El producto condensado (6,6mol/h) se analiza luego. La composición también se indica en la tabla 1.4.

Tabla 1.4

Componente	Composición / % en volumen	
	Gas producto después de la columna de lavado	Producto líquido
N_2O	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

El rendimiento formal de N₂O (definido como 100x(mol de N₂O en el gas licuado)/(mol de N₂O en el gas reactante de la etapa 1)) alcanza 61 %.

Ejemplo 5

Absorción de dos etapas con nitrobencono

5 Un gas reactante (150 mol/h) con la composición indicada en la Tabla 1.5 se comprime a 25 bar abs, se enfría a 30°C y se introduce en la bandeja más inferior de una primera columna de absorción (∅= 8 cm, altura= 400 cm, con empaque Kühni Rombopack). Desde arriba se introducen 63 kg/h de nitrobencono (que vienen de la primera etapa de desorbedor). El gas empobrecido se descarta en la cabeza de la primera columna de absorción. El solvente cargado en el fondo de la primera columna de absorción se despresuriza a 1 bar en un recipiente flash (∅= 20 cm, altura= 50 cm operado a 30°C).
 10 Luego el solvente se bombea de vuelta a la primera etapa de absorbedor. El gas producto desorbido de la primera etapa de desorbedor se comprime luego a 25 bar, se enfría a 30°C y se introduce a la bandeja más inferior de una segunda columna de absorción (∅= 5 cm, altura= 400 cm, con empaque Kühni Rombopack). Desde arriba se introducen 5 kg/h de nitrobencono (que vienen de la segunda etapa de desorbedor). El gas empobrecido se descarta en la cabeza de la segunda columna de absorción. El solvente cargado en el fondo de la segunda columna de absorción se despresuriza a 1 bar en un recipiente flash (∅= 10 cm, altura= 40 cm operado a 30°C). El solvente bombea de vuelta a la segunda etapa de absorbedor. El gas producto desorbido de la segunda columna (8,4 mol/h) se analiza luego. La composición también se indica en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5

Componente	Composición / % en volumen	
	Gas reactante	Gas producto
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

20 El rendimiento formal de N₂O (definido como 100x(mol de N₂O en el gas producto de la etapa 2)/(mol de N₂O en el gas reactante de la etapa 1)) es de 56 %.

Ejemplo 6

Lavado, absorción de dos etapas con nitrobencono, lavado de hidrocarbonato y licuefacción

25 Un gas reactante (210 mol/h) con la composición indicada en la tabla 1.6 se comprime a 4 bar y primero se lava a 40 °C en una columna de lavado (∅= 8 cm, altura= 400 cm, con empaque Kühni Rombopack) a la cual se suministran 3,3 kg/h de agua. El ácido nítrico diluido formado se descarga para seguir utilizándose. El gas lavado se comprime luego a 25 bar, se enfría a 30°C y se introduce en la bandeja más inferior de la primera columna de absorción (∅= 8 cm, altura= 400 cm, con empaque Kühni Rombopack). Desde arriba se introducen 73 kg/h de nitrobencono industrial (que viene desde la primera etapa de desorbedor). El gas de escape empobrecido se descarta en el cabeza de la primera columna de absorción. El solvente cargado en el fondo de la primera columna de absorción se despresuriza a 1 bar en un recipiente flash (∅= 20 cm, altura= 50 cm operado a 30°C). El solvente se bombea de vuelta a la primera etapa de absorbedor. El gas producto desorbido de la primera etapa de desorbedor se comprime luego a 25 bar, se enfría a 30°C y se introduce en la bandeja más inferior de una segunda columna de absorción (∅= 5 cm, altura= 400 cm, con empaque Kühni Rombopack). Desde arriba se introducen 16 kg/h de nitrobencono industrial
 30 (que viene de la segunda etapa de desorbedor). El gas empobrecido se descarta en la cabeza de la segunda columna de absorción. El solvente cargado en el fondo de la segunda columna de absorción se despresuriza a 1 bar en un segundo recipiente flash (∅= 10 cm, altura= 40 cm operado a 30°C). El solvente se bombea de vuelta a la
 35

5 segunda etapa de absorbedor. El gas producto desorbido de la segunda etapa de desorbedor se alimenta luego en la bandeja más inferior de una segunda columna de lavado ($\phi=0,5$ cm, altura= 300 cm, con anillos Pall de 10 mm). Desde arriba se introducen 24 kg/h de una solución acuosa de NaHCO_3 (concentración: 40 g/kg). El gas en la cabeza de la segunda columna de lavado (34,2 mol/h) se comprime luego a 25 bar, se enfría a -30 °C y se analiza el producto líquido. La composición también se indica en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6

Componente	Composición / % en volumen	
	Gas reactante	Producto 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

El rendimiento formal de N_2O (definido como $100 \times (\text{mol de } \text{N}_2\text{O en el gas licuado}) / (\text{mol de } \text{N}_2\text{O en el gas reactante de la etapa 1})$) es de 69 %.

10 Ejemplo 7:

De los recipientes reservorios correspondientes se bombean 2000 g/h de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno (de esto 200 g/h de reactante fresco y 1800 g/h reciclado) y 73 g/h de una mezcla líquida con 93,5 % en peso de N_2O mediante un mezclador estático a un reactor tubular (tubo con pared doble, embobinado, diámetro interno de 6 mm, longitud de 36 m). El tubo se termostatiza a 280 °C bombeando aceite portador de calor para hacerlo circular por la pared doble del tubo. La presión del reactor se regula a 100 bar. Después de pasar la zona de reacción, la mezcla de reacción se despresuriza en dos recipientes flash, primero a 3 bar y a continuación a 60 mbar, con el fin de retirar el N_2 formado, el N_2O no convertido y los productos inertes contenidos en el N_2O (principalmente N_2 y CO_2).

20 El producto líquido se destila luego a 60 mbar en una columna que tiene al menos 7 platos teóricos ($T_{\text{fondo}}=170$ °C, $T_{\text{cabeza}}=130$ °C). Como producto de cabeza se obtienen en promedio 1800 g/h de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno no convertido que se recicla de nuevo a la reacción. El efluente descargado del fondo que contiene principalmente ciclododeca-4,8-dienona se transfiere a otra columna con al menos 12 platos teóricos y se destila a 45 mbar. Aquí se destila por la cabeza la ciclododeca-4,8-dienona como mezcla de isómeros ($T_{\text{fondo}}=193$ °C, $T_{\text{cabeza}}=160$ °C).

25 En promedio se obtienen 209 g/h de ciclododeca-4,8-dienona. La selectividad hacia ciclo-dodeca-4,8-dienona alcanza 95% (respecto del cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno no convertido).

REIVINDICACIONES

1. Método para purificar y concentrar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, que comprende los siguientes pasos:

A1 Absorción de la mezcla de gases en un solvente orgánico

A2 Desorción de la mezcla de gases del solvente orgánico cargado

5 B Ajuste del contenido de óxidos de nitrógeno NO_x en la mezcla de gases a máximo 0,5 % en volumen, respecto del volumen total de la mezcla de gases,

en cuyo caso el solvente orgánico se selecciona del grupo compuesto de tolueno, nitrobenceno, 1,2-diclorbenceno, tetradecano y ftalato de dimetilo.

10 **2.** Método para purificar y concentrar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, que comprende al menos los siguientes pasos:

A1 Absorción de la mezcla de gases en un solvente orgánico

A2 Desorción de la mezcla de gases del solvente orgánico cargado

B Ajuste del contenido de óxidos de nitrógeno NO_x en la mezcla de gases a máximo 0,5 % en volumen, respecto del volumen total de la mezcla de gases,

15 En cuyo caso los pasos A1 y A2 se realizan en una columna de pared de separación.

3. Método para purificar y concentrar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, que comprende al menos los siguientes pasos:

A1 Absorción de la mezcla de gases en un solvente orgánico

A2 Desorción de la mezcla de gases del solvente orgánico cargado

20 B Ajuste del contenido de óxidos de nitrógeno NO_x en la mezcla de gases a máximo 0,5 % en volumen, respecto del volumen total de la mezcla de gases,

en cuyo caso el método comprende varios pasos A1 y A2.

4. Método para purificar y concentrar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, que comprende al menos los siguientes pasos:

25 A1 Absorción de la mezcla de gases en un solvente orgánico

A2 Desorción de la mezcla de gases del solvente orgánico cargado

B Ajuste del contenido de óxidos de nitrógeno NO_x en la mezcla de gases a máximo 0,5 % en volumen, respecto del volumen total de la mezcla de gases,

en cuyo caso el paso B comprende la absorción de óxidos de nitrógeno en solución ácida o alcalina.

30 **5.** Método para purificar y concentrar una mezcla de gases que contiene óxido nitroso, que comprende al menos los siguientes pasos:

A1 Absorción de la mezcla de gases en un solvente orgánico

A2 Desorción de la mezcla de gases del solvente orgánico cargado

B Ajuste del contenido de óxidos de nitrógeno NO_x en la mezcla de gases a máximo 0,5 % en volumen, respecto del volumen total de la mezcla de gases,

en cuyo caso la mezcla de gases obtenida se licúa.

5 **6.** Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes 1 hasta 5, **caracterizado porque** la mezcla de gases que contiene óxido nitroso es el gas de escape de una planta de ácido adípico y/o de una planta de ácido dodecandioico y/o de una planta de hidroxilamina y/o de una planta de ácido nítrico que opera con gas de escape de una planta de ácido adípico y/o de una planta de ácido dodecandioico y/o de una planta de hidroxilamina.

7. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes 1 hasta 6, **caracterizado porque** los pasos A1 y A2 se realizan antes del paso B.

10 **8.** Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizado porque** el paso B se realiza antes de los pasos A1 y A2.

9. Método para producir una cetona que comprende al menos los siguientes pasos

A1 Absorción de una mezcla de gases que contiene óxido nitroso en un solvente orgánico

A2 Desorción de la mezcla de gases del solvente orgánico cargado

15 B Ajuste del contenido de óxidos de nitrógeno NO_x en la mezcla de gases a máximo 0,5 % en volumen, respecto del volumen total de la mezcla de gases

C Puesta en contacto de la mezcla de gases con al menos una olefina,

en cuyo caso la mezcla de gases empleada en el paso C se licúa.

10. Método según la reivindicación 9, **caracterizado porque** los pasos A1 y A2 se realizan antes del paso B.

20 **11.** Método según la reivindicación 9, **caracterizado porque** el paso B se realiza antes de los pasos A1 y A2.

12. Método según una de las reivindicaciones 9 hasta 11, **caracterizado porque** la olefina se selecciona del grupo compuesto de ciclopenteno, ciclododeceno y 1,5,9-ciclododecatrieno.