



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 614**

51 Int. Cl.:

**C07C 45/80** (2006.01)      **C07C 45/82** (2006.01)  
**C07C 45/83** (2006.01)      **C07C 45/85** (2006.01)  
**C07C 49/413** (2006.01)      **C07C 49/385** (2006.01)  
**C07C 45/79** (2006.01)      **C07C 45/78** (2006.01)  
**C07C 45/37** (2006.01)      **C07C 45/27** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07765649 .4**

96 Fecha de presentación : **27.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2038245**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2009**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de cetonas cíclica.**

30 Prioridad: **29.06.2006 EP 06116262**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.08.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.08.2011**

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

72 Inventor/es: **Pinkos, Rolf;**  
**Tebben, Gerd;**  
**Hauk, Alexander;**  
**Müller, Christian y**  
**Rust, Harald**

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

ES 2 363 614 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la purificación de cetonas cíclicas.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo la obtención de ciclododecanona, que comprende, al menos, la obtención de una composición (I') que contiene, al menos, ciclododecanona, comprendiendo dicha obtención, al menos, las etapas (a-1) de trimerización del butadieno para dar ciclododecatrieno; (a-2) la oxidación del ciclododecatrieno para dar ciclododecadienona; y (a-3) la hidrogenación de la ciclododecadienona para dar ciclododecanona; y, así mismo, abarca la purificación de la composición (I'), comprendiendo esta purificación, al menos, las etapas de: (i) el tratamiento térmico de la composición (I') con, al menos, un ácido; y (ii) otra purificación por medio de un procedimiento, que se elige entre el grupo que está  
10 constituido por la destilación, la extracción y la cristalización.

15 Las cetonas cíclicas son necesarias con una elevada pureza para diversas aplicaciones. En ese caso, las cetonas cíclicas contienen frecuentemente impurezas, en función del procedimiento de su obtención, por ejemplo contienen aquellas impurezas con grupos que contienen oxígeno, que únicamente pueden ser eliminadas con dificultad por medio de los procedimientos de purificación tradicionales tales como la destilación, la extracción o la recristalización. Por este motivo, los procedimientos tradicionales de purificación para tales problemas de separación son complicados y costosos.

De este modo, la ciclododecanona es, por ejemplo, un producto intermedio importante para llevar a cabo la obtención de, por ejemplo, la laurilactama, el ácido dodecanodicarboxílico y las poliamidas, que se derivan del mismo, tales, por ejemplo, el nylon 12 o el nylon 6.12.

20 La ciclododecanona es preparada, por ejemplo, por medio de la oxidación con aire del ciclododecano, en presencia de ácido bórico, para dar el borato de ciclododecilo, la hidrólisis del borato, para dar ciclododecanol y, a continuación, la deshidrogenación del ciclododecanol. El ciclododecano propiamente dicho se obtiene, así mismo, por medio de la hidrogenación completa del ciclododecatrieno. Se encuentra una descripción de este procedimiento industrial, para llevar a cabo la síntesis de la ciclododecanona, entre otras publicaciones, en la de los autores T. Schiffer, G. Oenbrink, "Cyclododecanol, Cyclododecanon and Laurotactam" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial  
25 Chemistry, 6th Edition, 2000, Electronic Release, Wiley VCH.

Otro procedimiento parte de la epoxidación del ciclododecatrieno, obteniéndose la ciclododecanona a partir del epóxido, tras hidrogenación y transposición. Un procedimiento de ese tipo ha sido descrito, por ejemplo, en la publicación EP 1 018 498 A2. En la publicación EP 1 329 448 ha sido descrito un procedimiento para llevar a cabo la  
30 purificación de la ciclododecanona.

En las publicaciones DE 103 44 595 A y DE 103 44 594 A han sido descritos procedimientos para llevar a cabo la obtención de la ciclododecanona, según los cuales se lleva a cabo en una etapa del procedimiento una oxidación con monóxido de dinitrógeno.

35 Todos los procedimientos tienen en común el que no es suficiente para algunas aplicaciones la purificación de los productos en bruto, sin purificación adicional. De manera especial, los compuestos orgánicos con grupos que contienen oxígeno, están contenidos con frecuencia todavía en cantidades demasiado elevadas en los productos obtenidos. Por este motivo se requiere, en estos casos, una purificación muy costosa, por ejemplo por medio de una destilación y/o por medio de una cristalización, con varias etapas.

40 Por lo tanto, la presente invención tenía como tarea proporcionar un procedimiento con el cual pudiese ser obtenida con elevada pureza la ciclododecanona, de una manera sencilla y con un bajo coste.

Otra tarea de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento de purificación, con el cual pudiesen ser separados de la ciclododecanona, de manera especial, los compuestos orgánicos, que contienen oxígeno.

45 Otra tarea de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento de purificación para la ciclododecanona, que pudiese ser combinado de una manera sencilla con los procedimientos conocidos para llevar a cabo la obtención de la ciclododecanona.

Esta tarea se resuelve, de conformidad con la invención, por medio de un procedimiento para llevar a cabo la obtención de la ciclododecanona, que comprende, al menos, la obtención de una composición (I') que contiene, al menos, ciclododecanona, comprendiendo esta obtención, al menos, las etapas de (a-1) la trimerización del butadieno para dar ciclododecatrieno; (a-2) la oxidación del ciclododecatrieno para dar ciclododecadienona; y (a-3) la hidrogenación de la ciclododecadienona para dar ciclododecanona; y de igual modo abarca la purificación de la composición (I'), comprendiendo esta purificación, al menos, las etapas de: (i) el tratamiento térmico de la composición (I') con, al menos, un ácido; y (ii) la purificación adicional por medio de un procedimiento, que es  
50

elegido entre el grupo constituido por la destilación, la extracción y la cristalización.

5 Por medio del procedimiento de conformidad con la invención puede ser obtenida la ciclododecanona con una pureza de, por ejemplo, > 99,5 %. El procedimiento, de conformidad con la invención, puede ser combinado fácilmente con las instalaciones existentes de tal manera, que no se requiere una modificación costosa. Por otra parte, el procedimiento de conformidad con la invención representa una posibilidad para mejorar los rendimientos en ciclododecanona puesto que el tratamiento con ácidos es, en general, muy selectivo y, por lo tanto, se pierde menos producto con ocasión de la purificación subsiguiente por destilación o por cristalización.

10 En el ámbito de la presente solicitud se entenderá por el concepto de "tratamiento" una puesta en contacto de la composición (I') con, al menos, un ácido. La composición (I') se somete, de conformidad con la invención, de acuerdo con la etapa (i) a un tratamiento térmico con un ácido.

15 El procedimiento, de conformidad con la invención, abarca las etapas (i) y (ii). De conformidad con la etapa (i) se somete a la composición (I') a un tratamiento térmico con un ácido. De conformidad con la etapa (ii) se somete a una purificación adicional a la composición (I'), tratada de este modo, por medio de una destilación, de una extracción y/o de una cristalización. En este caso pueden ser llevadas a cabo la destilación, la extracción y/o la cristalización de conformidad con todos los procedimientos usuales, conocidos por el técnico en la materia.

Los disolventes adecuados para la cristalización, de conformidad con la etapa (ii) son, por ejemplo, los alcoholes, los éteres, los hidrocarburos, los hidrocarburos aromáticos, las cetonas, de manera preferente el tolueno, el xileno, el metano, el etanol, el propanol, el butanol, la acetona, la dietilcetona o el metil-terc.-butiléter. De conformidad con la invención es posible, de igual modo, no emplear disolventes sino que se lleva a cabo una cristalización en fusión.

20 La purificación por destilación puede ser llevada a cabo en una o en varias columnas. En ese caso se trabaja, de manera preferente, a presiones situadas en el intervalo comprendido entre 1 y 2.000 mbares. De manera especial, en el caso de la ciclododecanona, son preferentes las presiones situadas en el intervalo comprendido entre 5 y 500 mbares, de manera especialmente preferente situadas en el intervalo comprendido entre 10 y 200 mbares. Las temperaturas (temperatura de la cola) se encuentran situadas en el intervalo comprendido entre 100 y 300°C. De manera preferente la temperatura, en el caso de la purificación por destilación, se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 130 y 250°C, de manera especialmente preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 150 y 220°C.

30 De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, la purificación por destilación se lleva a cabo a una presión situada en el intervalo comprendido entre 1 y 2.000 mbares, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 5 y 500 mbares, de manera especialmente preferente situada en el intervalo comprendido entre 10 y 200 mbares y a una temperatura de la cola situada en el intervalo comprendido entre 100 y 300°C, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 130 y 250°C, de manera especialmente preferente situada en el intervalo comprendido entre 150 y 220°C.

35 En tanto en cuanto sea empleada solo una columna con ocasión de la purificación por destilación, será obtenido el producto valorizable, de manera preferente, a través de una descarga lateral. En ese caso es posible, de conformidad con la invención, obtener el producto deseado en estado líquido o en estado gaseoso. Por encima de la cola son separados, de manera referente, los productos de elevado punto de ebullición, a través de la cabeza son separados, de manera preferente, los productos de bajo punto de ebullición. Cuando sean empleadas dos columnas, el producto valorizable pasa, de manera preferente, junto con los productos de elevado punto de ebullición a través de la cola hasta la segunda columna, a partir de la cual puede ser obtenido a través de la cabeza o, a su vez, en forma de una descarga lateral. De conformidad con la invención también pueden ser empleadas columnas de pared separadora.

45 En este caso es posible también, de conformidad con la invención, llevar a cabo otro tratamiento entre las etapas individuales del procedimiento. De manera especial, es posible de conformidad con la invención llevar a cabo la separación del ácido después de la etapa (i).

50 Como paso previo a la destilación, a la extracción o bien a la cristalización, de conformidad con la etapa (ii), puede ser ventajoso llevar a cabo la eliminación del ácido a partir de la composición (I') tratada. Esto puede suceder en el caso de los ácidos heterogéneos, por ejemplo por medio de una filtración, en el caso de los ácidos homogéneos se ofrece, por ejemplo, la extracción, por ejemplo con agua, o una destilación, siendo separado el ácido, de conformidad con el punto de ebullición, a través de la cabeza o a través de la cola. De manera ventajosa, el ácido puede ser empleado de nuevo en la etapa (i), después de su separación.

Por lo tanto, la presente invención se refiere, de conformidad con una forma preferente de realización, también a un procedimiento, tal como el que ha sido descrito más arriba, para llevar a cabo la obtención de la ciclododecanona, siendo separado el ácido después de la etapa (i) y siendo empleado a continuación, de nuevo, en la etapa (i).

El tratamiento con el ácido se lleva a cabo, de manera preferente, a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 60 y 350°C, de manera especial situadas en el intervalo comprendido entre 100 y 270°C, de manera especialmente preferente situadas en el intervalo comprendido entre 130 y 260°C.

5 Por lo tanto, la presente invención se refiere, de conformidad con otra forma de realización, también a un procedimiento, como el que ha sido descrito más arriba, para llevar a cabo la obtención de la ciclododecanona, según el cual se lleva a cabo el tratamiento, de conformidad con la etapa (i), a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 60 y 350°C.

10 Se ha encontrado, de manera sorprendente que, con ocasión del tratamiento de composiciones, que contienen ciclododecanona, con ácidos con ocasión de una purificación adicional a continuación, por ejemplo por medio de una destilación, de una extracción y/o de una cristalización, puede ser obtenida la ciclododecanona con elevados rendimientos y con purezas situadas por encima de una 99,5 %. En este caso la ciclododecanona propiamente dicha no es atacada o únicamente lo es de una manera despreciable. De conformidad con la invención, los compuestos separados están constituidos, de manera especial, por alcoholes, aldehídos y epóxidos.

15 Con relación a la ciclododecanona, que está contenida en la composición, se pierde, de conformidad con la invención, una proporción menor que un 10 % de la cetona, de manera preferente menor que un 5 %, de manera especial menor que un 3 %.

20 En este caso, el tratamiento de conformidad con la etapa (i) puede ser llevado a cabo tanto en la fase gaseosa así como, también, en la fase líquida. En este caso la presión puede ser ajustada dentro de amplios límites. La presión puede estar situada, por ejemplo, en el intervalo comprendido entre 0,001 y 300 bares, de manera preferente en el intervalo comprendido entre 0,01 y 200 bares, de manera especialmente preferente en el intervalo comprendido entre 0,1 y 100 bares. Es preferente, de conformidad con la invención, una presión a la que puedan ser separados por destilación del sistema los productos de bajo punto de ebullición, que se hayan formado en caso dado, es decir una presión situada en el intervalo comprendido entre 0,25 y 70 bares, de manera especial situada en el intervalo comprendido entre 0,35 y 50 bares, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre 0,5 y 30 bares.

25 El tratamiento con un ácido, de conformidad con la etapa (i), puede ser llevado a cabo de manera discontinua o de manera continua, siendo preferente un tratamiento continuo. Los tiempos de residencia se encuentran situados, en este caso, por ejemplo en el intervalo comprendido entre 0,1 y 50 horas, de manera preferente en el intervalo comprendido entre 0,2 y 24 horas, por ejemplo se encuentran situados en el intervalo comprendido entre 0,5 y 15 horas, de manera especial en el intervalo comprendido entre 1 hora y 19 horas, de manera especialmente preferente el intervalo comprendido entre 1,5 y 10 horas.

Por lo tanto, la presente invención se refiere, de conformidad con otra forma de realización, así mismo, aun procedimiento como el que ha sido descrito más arriba, para llevar a cabo la obtención de la ciclododecanona, según el cual se lleva a cabo el tratamiento, de conformidad con la etapa (i), durante un tiempo situado en el intervalo comprendido entre 0,1 y 50 horas.

35 Los ácidos, que son empleados de conformidad con la invención, son los ácidos de Brönstedt o los ácidos de Lewis, pudiendo ser empleadas también mezclas constituidas por dos o por varios ácidos. Los ácidos empleados pueden estar disueltos de manera homogénea o pueden ser heterogéneos. De conformidad con la invención, los ácidos heterogéneos pueden estar suspendidos o pueden estar dispuestos de forma sólida.

40 Por lo tanto, la presente invención se refiere, de conformidad con otra forma de realización, así mismo a un procedimiento como el que ha sido descrito más arriba para llevar a cabo la obtención de la ciclododecanona, según el cual están presentes ácidos homogéneos o heterogéneos.

45 Los ácidos solubles de forma homogénea, que son empleados de conformidad con la invención son, por ejemplo, los ácidos minerales o los ácidos orgánicos. Son ejemplos a este respecto el ácido sulfúrico, los ácidos sulfónicos, el ácido nítrico, el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico, el ácido fosforoso, el ácido perclórico, los heteropoliácidos tales como, por ejemplo, los que han sido descritos en la publicación EP 0 158 229 B1, los ácidos carboxílicos con 1 hasta 30 átomos de carbono tales como el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido benzoico o similares.

50 Los ácidos homogéneos preferentes son el ácido fosfórico, el ácido fosforoso, el ácido nítrico, los ácidos sulfónicos o los heteropoliácidos tal como, por ejemplo, el ácido wolframatofosfórico. Son especialmente preferentes el ácido fosfórico y el ácido wolframatofosfórico.

El contenido en ácidos solubles de manera homogénea se encuentra situado, por regla general, en el intervalo comprendido entre un 0,01 y un 10 % en peso referido a la cetona cíclica. De manera preferente es empleado un ácido soluble de manera homogénea en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 0,05 y un 5 % en

peso, de manera especialmente preferente situada en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 1 % en peso.

De conformidad con una forma preferente de realización de la presente invención es empleado un ácido soluble de manera homogénea en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 1 % en peso.

5 De manera preferente, el ácido es recuperado al menos en parte en la etapa de tratamiento, después de la separación por destilación de la ciclododecanona.

10 Los ácidos heterogéneos adecuados, de conformidad con la invención son, por ejemplo, productos sólidos del tipo de los óxidos metálicos, que pueden haber sido tratados, por ejemplo, con ácidos minerales tales como el ácido fosfórico o el ácido sulfúrico, de conformidad con la invención, para aumentar su fuerza ácida. De manera preferente son empleados los óxidos o los óxidos mixtos de B, de Al, de Si, de Sn, de Ti, de Cr, de Zr, de Fe y de Zn, que pueden contener además otros ingredientes. Son adecuados, por ejemplo, el óxido de zirconio, el óxido de titanio, el óxido de aluminio, el óxido de silicio y las combinaciones de los mismos tales como los aluminosilicatos tales como, por ejemplo, las zeolitas. A título de ejemplo pueden ser empleados los silicatos estratificados o las alúminas naturales. De igual modo pueden ser empleados los ácidos heterogéneos de base orgánica tales como, por ejemplo, los intercambiadores de iones ácidos.

15 Cuando el procedimiento, de conformidad con la invención, sea llevado a cabo con ácidos heterogéneos de manera discontinua, se empleará, por regla general, desde un 0,1 hasta un 50 % en peso de ácido referido a la ciclododecanona. De manera preferente, es empleado un ácido heterogéneo en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 0,5 y un 20 % en peso, de manera especialmente preferente situada en el intervalo comprendido entre un 1 y un 10 % en peso.

20 Cuando el procedimiento sea llevado a cabo de manera continua con un ácido heterogéneo, se ajustará de manera preferente una carga de catalizador, es decir la carga del ácido heterogéneo, situada en el intervalo comprendido entre 0,01 y 10 kg de ciclododecanona / litro de catalizador x h. De manera especial se ajustará una carga de catalizador situada en el intervalo comprendido entre 0,05 y 2 kg de ciclododecanona / litro de catalizador x h, de manera especialmente preferente situada en el intervalo comprendido entre 0,1 y un 1 kg de ciclododecanona / litro de catalizador x h.

De conformidad con una forma preferente de realización, la presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento tal como el que ha sido descrito más arriba, según el cual es empleado un ácido heterogéneo con una carga de catalizador situada en el intervalo comprendido entre 0,01 y 10 kg de ciclododecanona / litro de catalizador x h.

30 De conformidad con la invención, es posible que el ácido sea separado en la etapa (ii). De la misma manera es posible, sin embargo, en el ámbito de la presente invención, que el ácido sea separado después de la etapa (i) y como paso previo a la etapa (ii). Los posibles procedimientos para llevar a cabo la separación son, por ejemplo, la destilación, la cristalización, la extracción o la precipitación.

35 Por lo tanto, la presente invención se refiere de conformidad con otra forma de realización, así mismo, a un procedimiento como el que ha sido descrito más arriba para llevar a cabo la obtención de la ciclododecanona, según el cual se lleva a cabo la separación, al menos parcial, del ácido después de la etapa (i) y como paso previo a la etapa (ii).

De conformidad con la invención, la composición (I') contiene ciclododecanona.

40 En este caso, la composición (I') contiene a la ciclododecanona de manera usual en una cantidad mayor que un 80 % en peso, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre un 85 y 99,9 % en peso, de manera especial situada en el intervalo comprendido entre un 88 y un 99,9 % en peso, de manera especialmente preferente situada en el intervalo comprendido entre un 90 y 99,6 % en peso, de una manera más preferente situada en el intervalo comprendido entre un 92 y 99,0 % en peso. La composición (I') contiene de manera usual, además de la ciclododecanona, otros compuestos, de manera especial otros compuestos orgánicos, de manera preferente aquellos con grupos que contienen oxígeno, por ejemplo los alcoholes, los aldehídos o los epóxidos, que son separados, de manera preferente, por medio del procedimiento de purificación de conformidad con la invención. En este caso los compuestos orgánicos pueden presentar, de manera especial, el mismo número de átomos de carbono que el de la ciclododecanona, que está contenida en la composición (I').

50 Los componentes secundarios están contenidos en la composición (I') como paso previo a la realización de la purificación, de conformidad con la invención, especialmente en una proporción menor que un 20 % en peso, de manera especial menor que un 15 % en peso, de manera especialmente preferente menor que un 12 % en peso. A título de ejemplo, los componentes secundarios están contenidos en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 0,001 y un 10 % en peso, de manera especial en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 9

% en peso, de manera preferente en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 0,5 y un 5 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad situada en el intervalo comprendido entre un 1 y un 4 % en peso.

5 Por lo tanto, la presente invención se refiere, de conformidad con otra forma de realización, así mismo a un procedimiento como el que ha sido descrito más arriba, para llevar a cabo la obtención de la ciclododecanona, según el cual la composición (I') contiene, junto a la ciclododecanona, al menos otro compuesto orgánico, que contiene oxígeno.

10 Por medio del procedimiento de purificación, de conformidad con la invención, se obtiene la ciclododecanona con una pureza > 95 %, por ejemplo > 98 %, de manera especial > 99 %, determinado con ayuda de los métodos de la cromatografía gaseosa. De manera preferente la ciclododecanona es obtenida con una pureza > 99,5 %, de manera preferente > 99,8 %, de manera especialmente preferente > 99,9 %.

15 De conformidad con la invención se obtiene la ciclododecanona por medio de una hidrogenación de la ciclododecadienona de conformidad con la etapa (a3), que se obtiene, a su vez, por medio de la oxidación de un ciclododecatrieno, de manera preferente con monóxido de dinitrógeno, de conformidad con la etapa (a2). El ciclododecatrieno es obtenido, de conformidad con la invención, por medio de la trimerización del butadieno de conformidad con la etapa (a1). De conformidad con la invención pueden llevarse a cabo otros tratamientos entre las etapas (a1), (a2) y (a3), por ejemplo etapas de purificación.

20 De conformidad con la invención, en este caso entre las etapas (a2) y (a3) no se lleva a cabo cualquier tratamiento con, al menos, una base de la composición, que es obtenida en la etapa (a2). En este contexto se entenderá por tratamiento la puesta en contacto de la composición con, al menos, una base.

25 La etapa (a1) abarca la trimerización del butadieno. El 1,5,9-ciclododecatrieno puede ser preparado, por ejemplo, por medio de la trimerización del 1,3-butadieno puro, tal como se ha descrito, por ejemplo, en la publicación de los autores T. Schiffer, G. Oenbrink, "Cyclododecatriene, Cyclooctadiene, and 4-Vinylcyclohexene", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition (2000), Electronic Release, Wiley VCH. En el ámbito de este procedimiento se forma, por ejemplo, por medio de la trimerización en presencia de catalizadores de tipo Ziegler el cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, el cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno y el todo-trans-1,5,9-ciclododecatrieno, como se ha descrito, por ejemplo, en la publicación de los autores H. Weber et al. "Zur Bildungsweise von cis,trans,trans-Cyclododecatrien-(1.5.9) mittels titanhaltiger Katalysatoren" en: Liebigs Ann. Chem. 681 (1965) páginas 10-20. El ciclododecatrieno puede ser preparado por medio de la trimerización del 1,3-butadieno con empleo de un catalizador de titanio.

Mientras que, básicamente, pueden ser empleados para llevar a cabo la trimerización todos los catalizadores de titanio adecuados, es adecuado especialmente el catalizador de tetracloruro de titanio / sesquicloruro de etilaluminio, que ha sido descrito en el artículo de los autores Weber et al.

35 El butadieno, que es empleado para llevar a cabo la trimerización, presenta de una forma especialmente preferente un grado de pureza, determinado por medio de la cromatografía gaseosa, con un valor de una 99,6 % como mínimo y de una manera más preferente con un valor de un 99,65 % como mínimo. De una manera especialmente preferente, el 1,3-butadieno empleado no contiene 1,2-butadieno ni 2-butino en el ámbito del límite de detección.

40 A partir de esta trimerización se obtienen, en general mezclas que contienen, al menos, un 95 % en peso, de manera preferente al menos un 96 % en peso y de una manera más preferente al menos un 97 % en peso del cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno. A título de ejemplo la mezcla contiene de una manera especialmente preferente un 98 % en peso aproximadamente del cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

45 Esta mezcla, que contiene el cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, puede ser empleada como tal para llevar a cabo la reacción de conformidad con la etapa (a2). De igual modo, es posible separar de la mezcla el cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno con ayuda de, al menos, un método adecuado, por ejemplo de manera preferente con ayuda de, al menos, una destilación y es posible emplearlo en la reacción de conformidad con la etapa (a2).

50 La oxidación, de conformidad con la etapa (a2), puede ser llevada a cabo de conformidad con todos los procedimientos adecuados, que son conocidos por el técnico en la materia. De manera preferente, se lleva a cabo la oxidación de conformidad con la etapa (a2) en el ámbito del procedimiento de conformidad con la invención por medio de monóxido de dinitrógeno. De conformidad con la etapa (a2), se lleva a cabo la oxidación del ciclododecatrieno, preferentemente por medio de la reacción con monóxido de dinitrógeno. En este caso puede ser empleado, al menos, un disolvente o un diluyente, que sean adecuados para llevar a cabo la reacción del ciclododecatrieno con el monóxido de dinitrógeno. Como tales disolventes o diluyentes deben citarse, entre otros, el ciclododecano o la ciclododecanona o los hidrocarburos alifáticos saturados o los hidrocarburos aromáticos, en caso dado substituidos por alquilo, siendo adecuados esencialmente todos los disolventes y/o todos los diluyentes

usuales, con la condición de que no presenten un doble enlace C-C ni un triple enlace C-C, ni un grupo aldehído.

En general no es necesario aportar un disolvente o un diluyente para llevar a cabo la reacción del ciclododecatrieno con el monóxido de dinitrógeno.

5 Las temperaturas para llevar a cabo la reacción del ciclododecatrieno con el monóxido de dinitrógeno se encuentra situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 140 y 350°C, de una manera más preferente se encuentran situadas en el intervalo comprendido entre 180 y 320°C y, de una manera especialmente preferente, se encuentra situadas en el intervalo comprendido entre 200 y 300°C.

10 Es posible llevar a cabo la reacción del ciclododecatrieno con el monóxido de dinitrógeno a dos o más temperaturas o bien en dos o más intervalos de temperatura, que se encuentren respectivamente dentro de los límites que han sido dados más arriba. Las modificaciones de la temperatura en el transcurso de la reacción pueden ser llevadas a cabo de una manera continua o, incluso, de una manera discontinua.

15 Las presiones para la reacción del ciclododecatrieno con el monóxido de dinitrógeno se encuentran situadas, de manera preferente, por encima de la presión autógena de la mezcla de los productos de partida o bien de la mezcla de los productos formados a la temperatura elegida para llevar a cabo la reacción o a las temperaturas elegidas para llevar a cabo la reacción. Las presiones se encuentran situadas, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 1 y 1.000 bares, de una manera más preferente se encuentran situadas en el intervalo comprendido entre 40 y 300 bares y, de una manera especialmente preferente, se encuentran situadas en el intervalo comprendido entre 50 y 200 bares.

20 Es posible llevar a cabo la reacción del ciclododecatrieno con el monóxido de dinitrógeno a dos o a varias presiones, respectivamente en dos o en más intervalos de presión, que se encuentren situados, respectivamente, dentro de los límites que han sido indicados más arriba. Las modificaciones de la presión en el transcurso de la reacción pueden ser llevadas a cabo de una manera continua o, incluso, de una manera discontinua.

25 En lo que se refiere a los reactores, que pueden ser empleados para llevar a cabo la reacción del ciclododecatrieno con el monóxido de dinitrógeno, no existe ningún tipo de limitación. De manera especial, la reacción puede llevarse a cabo según una forma de trabajo por tandas o según una forma de trabajo en continuo. Por lo tanto, a título de reactores pueden ser empleados, por ejemplo, al menos un reactor tanque con agitación continua CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) con, al menos, un intercambiador de calor interno y/o con, al menos, un intercambiador de calor externo, al menos un reactor tubular o, al menos, una columna de burbujas con circulación en bucles. De igual modo, es posible configurar, al menos, uno de estos reactores de tal manera que presente, al menos, dos zonas diferentes. Tales zonas pueden diferenciarse, por ejemplo, con respecto a las funciones de la reacción tales como, por ejemplo, la temperatura o la presión y/o con respecto a la geometría de las zonas tal como, por ejemplo, el volumen o a sección transversal. Cuando la reacción sea llevada a cabo en dos o en varios reactores, podrán ser empleados dos o más tipos de reactores idénticos o, al menos, en dos tipos de reactores diferentes.

35 De manera preferente, la reacción del ciclododecatrieno con el monóxido de dinitrógeno se lleva a cabo en un solo reactor. A título de ejemplo preferente la reacción se lleva a cabo según la forma de forma de proceder en continuo.

40 El tiempo de residencia del producto de la reacción en el reactor, al menos único, con ocasión de la reacción del ciclododecatrieno con el monóxido de dinitrógeno, toma un valor, en general, de hasta 20 horas inclusive, de manera preferente está situado en el intervalo comprendido entre 0,1 y 20 horas, de una manera más preferente está situado en el intervalo comprendido entre 0,2 y 15 horas y, de una manera especialmente preferente, se encuentra situado en el intervalo comprendido entre 0,25 y 10 horas.

45 En la alimentación, que es aportada para llevar a cabo la reacción del monóxido de dinitrógeno con el ciclododecatrieno, la relación molar entre el monóxido de dinitrógeno y el ciclododecatrieno se encuentra situada, en general, en el intervalo comprendido entre 0,05 y 4, de manera preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 0,06 y 1, de una manera más preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 0,07 y 0,5 y, de una manera especialmente preferente, se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 0,1 y 0,4.

50 La reacción del ciclododecatrieno con el monóxido de dinitrógeno puede ser llevada a cabo de tal manera, que se alcance una conversión del ciclododecatrieno con un valor de hasta un 50 % inclusive, de manera preferente situada en el intervalo comprendido entre un 5 y un 30 % y, de manera especialmente preferente situada en el intervalo comprendido un 10 y un 20 % en peso, con una selectividad muy elevada en lo que se refiere a la ciclododecadienona. En ese caso la selectividad, referida a la ciclododecadienona, toma en general, al menos, un valor de un 90 %, de manera preferente toma un valor de, al menos, un 92,5 % y, de manera especialmente preferente toma un valor de, al menos, un 95 %.

Básicamente puede hacerse reaccionar cualquier ciclododecatrieno o cualquier mezcla constituida por dos o por varios ciclododecatrienos diferentes, con monóxido de dinitrógeno. En este caso deben citarse ente otros, por ejemplo, los 1,5,9-ciclododecatrieno, por ejemplo el cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno o el cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno o todo-trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

5 De manera preferente será empleado, a título de ciclododecatrieno, el cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

En general resulta de la reacción del cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno con monóxido de dinitrógeno una mezclado e isómeros de la 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. Una mezcla típica de isómeros, que puede ser tomado como ejemplo, presenta, por lo tanto, los isómeros en las relaciones molares de  
10 aproximadamente 1 : 1 : 0,08. Esta mezcla de isómeros puede estar contenida en la composición (I'), que es empleada en el procedimiento de conformidad con la invención.

La reacción del ciclododecatrieno con el monóxido de dinitrógeno puede ser llevada a cabo básicamente en presencia de un catalizador pero, sin embargo, también puede ser realizada sin aporte de un catalizador.

15 Para llevar a cabo la hidrogenación, de conformidad con la etapa (a3), pueden ser empleados todos los catalizadores adecuados. De manera especial, pueden ser empleados, al menos, un catalizador homogéneo o, al menos, un catalizador heterogéneo o pueden ser empleado tanto, al menos, un catalizador homogéneo y, al menos, un catalizador heterogéneo.

De manera preferente los catalizadores, que pueden ser empleados, contienen, al menos, un metal de los grupos secundarios 7º, 8º, 9º, 10º o 11º del sistema periódico de los elementos. De una manera más preferente, los  
20 catalizadores, que pueden ser empleados de conformidad con la invención, contienen, al menos, un elemento elegido entre el grupo constituido por Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu y Au. De manera especialmente preferente, los catalizadores, que pueden ser empleados de conformidad con la invención, contienen, al menos, un elemento elegido entre el grupo constituido por Fe, Ni, Pd, Pt y Cu. De manera especialmente preferente los catalizadores, que pueden ser empleados de conformidad con la invención, contienen Pd, Pt, Ru o Ni.

25 Son adecuados, por ejemplo, los catalizadores homogéneos, que contienen, al menos, un elemento de los grupos secundarios 8º, 9º o 10º. Son más preferentes los catalizadores homogéneos que contienen Ru, Rh, Ir y/o Ni. A título de ejemplo pueden ser citados en este caso, por ejemplo, el  $\text{RhCl}(\text{TTP})_3$  o el  $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ . Son especialmente preferentes aquellos catalizadores homogéneos, que contienen Ru. A título de ejemplo son empleados los catalizadores homogéneos como los que han sido descritos en las publicaciones US 5,180,870, US 5,321,176, US  
30 5,177,278, US 3,804,914, US 5,210,349 US 5,128,296, US B 316,917 y en la publicación del autor D.R. Fahey en J. Org. Chem. 38 (1973) páginas 80-87, cuya divulgación correspondiente queda incluida en su totalidad en el contexto de la presente solicitud. Tales catalizadores son, por ejemplo, el  $(\text{TPP})_2(\text{CO})_3\text{Ru}$ , el  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ , el  $(\text{TPP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ , el  $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$ , el  $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$ , el  $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuClH}$  o el  $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuCl}_2$ . Es adecuado, de manera especial, al menos un catalizador heterogéneo, pudiendo ser empleado, al menos, uno de los metales que han sido  
35 citados más arriba, en forma de metal como tal, en forma de catalizador de tipo Raney y/o aplicado sobre un soporte usual. Los materiales de soporte preferentes son, por ejemplo, los carbones activos o los óxidos tales como, por ejemplo, los óxidos de aluminio, los óxidos de silicio, los óxidos de titanio o los óxidos de zirconio. De igual modo deben citarse las bentonitas, ente otros, a título de materiales de soporte. Cuando sean empleados dos o varios metales, estos podrán estar presentes de manera independiente o en forma de una aleación. En ese caso, es  
40 posible emplear, al menos, un metal como tal y emplear, al menos, otro metal en forma de catalizador de tipo Raney o es posible emplear, al menos, un metal como tal y emplear, al menos, otro metal, aplicado sobre, al menos, un soporte, o es posible emplear, al menos, un metal a modo de catalizador de tipo Raney y emplear, al menos, otro metal, aplicado sobre, al menos, un soporte, o es posible emplear, al menos, un soporte, o es posible emplear, al menos, un metal como tal y emplear, al menos, otro metal a modo de catalizador de tipo Raney y emplear, al menos, otro metal, aplicado sobre, al menos, un  
45 soporte.

Los catalizadores empleados pueden ser, por ejemplo, también los denominados catalizadores de precipitación. Tales catalizadores pueden ser preparados por medio de la precipitación de sus componentes catalíticamente  
50 activos a partir de sus soluciones salinas, de manera especial a partir de las soluciones de sus nitratos y/o de sus acetatos, por ejemplo por medio del aporte de soluciones de hidróxidos y/o de carbonatos de metales alcalinos y/o de metales alcalinotérreos, por ejemplo de hidróxidos difícilmente solubles, de hidratos de óxidos, de sales básicas o de carbonatos, llevándose a cabo a continuación el secado de los precipitados obtenidos y estos precipitados son transformados, a continuación, por medio de una calcinación, que se lleva a cabo, en general, a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 300 y 700°C, de manera especial situada en el intervalo comprendido entre 400 y 600°C, en los óxidos, en los óxidos mixtos y/o en los óxidos de valencia mixta, correspondientes, que  
55 son reducidos por medio de un tratamiento con hidrógeno o con gases que contengan hidrógeno a una temperatura situada en el intervalo comprendido, en general, entre 50 y 700°, de manera especial comprendido entre 100 y 400°C para dar los metales correspondientes y/o los compuestos de tipo óxido con un menor grado de oxidación y se transforman en la forma catalíticamente activa, propiamente dicha. En ese caso se prologa la reducción por regla

5 general hasta que ya no se forme agua. Con ocasión de la obtención de los catalizadores de precipitación, que contengan un material de soporte, la precipitación de los componentes catalíticamente activos puede ser llevada a cabo en presencia del correspondiente material de soporte. De manera ventajosa, los componentes catalíticamente activos pueden ser precipitados simultáneamente con el material de soporte, a partir de las correspondientes soluciones salinas.

De manera preferente, son empleados catalizadores de hidrogenación, que contengan, depositados sobre un material de soporte, el metal o los compuestos metálicos, que catalizan la hidrogenación.

10 Además de los catalizadores de precipitación, que han sido citados más arriba, que contienen además de los componentes catalíticamente activos también un material de soporte, son adecuados para el procedimiento de conformidad con la invención, en general, aquellos materiales de soporte, en los que haya sido depositado sobre un material de soporte el componente con acción catalíticamente hidrogenante, por ejemplo por medio de una impregnación.

15 El tipo de la aplicación del metal catalíticamente activo sobre el soporte no es crítico por regla general y puede llevarse a cabo de diversas formas y maneras. Los metales catalíticamente activos pueden ser aplicados sobre estos materiales de soporte, por ejemplo, por medio de una impregnación con soluciones o con suspensiones de las sales o de los óxidos de los elementos correspondientes, de un secado y, a continuación, por medio de la reducción de los compuestos metálicos para dar los metales correspondientes o para dar compuestos con menores niveles de oxidación, por medio de un agente reductor, de manera preferente con hidrógeno o con hidruros complejos. Otra posibilidad para llevar a cabo la aplicación de los metales catalíticamente activos sobre estos soportes consiste en llevar a cabo la impregnación de los soportes con soluciones de sales, de que se descompongan fácilmente por vía 20 térmica, por ejemplo con nitratos o con compuestos complejos, que puedan ser se descompuestos fácilmente por vía térmica, por ejemplo los complejos de carbonilo o los complejos de hidruro de los metales catalíticamente activos y el calentamiento a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 300 y 600°C de los soportes impregnados de este modo con objeto de llevar a cabo la descomposición térmica de los compuestos metálicos adsorbidos. Esta descomposición térmica se lleva a cabo, de manera preferente, bajo una atmósfera de gas protector. Los gases protectores adecuados son, por ejemplo, el nitrógeno, el dióxido de carbono, el hidrógeno o los gases nobles. Por otra parte, pueden ser depositados los metales catalíticamente activos sobre el soporte del catalizador por medio de una aplicación con vapor o por medio de una inyección a la llama. En principio no es crítico el contenido de estos catalizadores soportados en metales catalíticamente activos para conseguir la realización del procedimiento de conformidad con la invención. En general, contenidos más elevados en metales catalíticamente activos de estos catalizadores soportados conducen a mayores conversiones espacio-tiempo que cuando los contenidos sean más bajos. En general, son empleados catalizadores soportados, cuyo contenido en metales catalíticamente activos se encuentre situado en el intervalo comprendido entre un 0,1 y un 90 % en peso, de manera preferente que se encuentre situado en el intervalo comprendido entre un 0,5 y un 40 % en peso referido al peso total del catalizador. Puesto que estas indicaciones de contenido se refieren al conjunto del catalizador, con inclusión del material de soporte, teniendo, sin embargo, los diversos materiales de soporte pesos específicos y superficies específicas diferentes, puede imaginarse también que estas indicaciones pueden no ser alcanzadas o pueden ser sobrepasadas, sin que esto tenga un efecto negativo sobre el resultado del procedimiento de conformidad con la invención. Evidentemente pueden ser aplicados, de igual modo, varios de los metales catalíticamente activos sobre el correspondiente material de soporte. Por otra parte, los metales catalíticamente activos pueden ser aplicados sobre el soporte de conformidad con los procedimientos de las publicaciones DE-OS 25 19 817, EP 1 477 219 A1 o EP 0 285 420. En los catalizadores, de conformidad con las publicaciones que han sido citadas más arriba, los metales catalíticamente activos se presentan en forma de aleaciones, que han sido generadas por medio de un tratamiento térmico y/o por medio de una reducción de los materiales de soporte, que han sido impregnados, por ejemplo, con una sal o con un complejo de los metales, que han sido citados más arriba.

Tanto la activación de los catalizadores de precipitación así como, también, la de los catalizadores soportados puede ser llevada a cabo también in situ, al inicio de la reacción, por medio del hidrógeno presente. De manera preferente, estos catalizadores son activados por separados, como paso previo a su utilización.

50 A título de materiales de soporte pueden ser empleados, en general, los óxidos del aluminio y del titanio, el dióxido de zirconio, el dióxido de silicio, las alúminas tal como, por ejemplo, la motmorillonita, los silicatos tales como, por ejemplo, el silicato de magnesio o el silicato de aluminio, las zeolitas tales como, por ejemplo, los tipos estructurales ZSM-5 o ZSM-10, o los carbones activos. Los materiales de soporte preferentes son los óxidos de aluminio, los dióxidos de titanio, el dióxido de silicio, el dióxido de zirconio y los carbones activos. Evidentemente, también pueden servir las mezclas de diversos materiales de soporte como soportes para los catalizadores, que pueden ser empleados en el procedimiento de conformidad con la invención.

55 Lo catalizadores, que son muy especialmente preferentes de conformidad con la invención, son aquellos que contienen Ni, Pt y/o Pd y que están aplicados sobre un soporte. Los soportes muy preferentes son aquellos que están constituidos o que contienen carbones activos, óxido de aluminio, dióxido de titanio y/o dióxido de silicio.

El catalizador heterogéneo, al menos único, puede ser empleado, por ejemplo, en forma de catalizador en suspensión y/o en forma de catalizador en lecho fijo.

5 Por ejemplo, si en el ámbito del procedimiento de conformidad con la invención se lleva a cabo la hidrogenación de conformidad con la etapa (a3) con, al menos, un catalizador en suspensión, se llevará a cabo la hidrogenación, de manera preferente, al menos en un reactor con agitador o en, al menos, una columna de burbujas o en, al menos, una columna de burbujas empaquetada o en una combinación constituida por dos o por varios reactores iguales o diferentes.

10 El concepto de "reactores diferentes" se refiere, en el caso presente, tanto a tipos diferentes de reactores así como, también, a reactores del mismo tipo, que se diferencien, por ejemplo, por medio de su geometría tal como, por ejemplo, por medio de su volumen y/o por medio de su sección transversal y/o por medio de las condiciones de hidrogenación en los reactores.

15 Si en el ámbito de la presente invención se lleva a cabo, por ejemplo, la hidrogenación de conformidad con la etapa (a3) con, al menos, un catalizador dispuesto de forma fija, será empleado, de manera preferente, al menos un reactor tubular tal como, por ejemplo, al menos un reactor vertical y/o será empleado, al menos, un reactor de haz de tubos, haciéndose trabajar a cada reactor individual según una forma de funcionamiento por inundación o con lluvia fina. Cuando son empleados dos o varios reactores, se puede hacer trabajar, al menos, uno de ellos según una forma de funcionamiento por inundación y se puede hacer trabajar, al menos, otro reactor según una forma de funcionamiento con lluvia fina.

20 Cuando sea utilizado como catalizador, con ocasión de la hidrogenación, por ejemplo un catalizador heterogéneo, a modo de catalizador en suspensión, este catalizador será separado en el ámbito de la presente invención, de manera preferente, por medio de, al menos, una etapa de filtración. El catalizador, separado de este modo, puede ser reciclado hasta la hidrogenación o, al menos, puede ser reciclado hasta otro procedimiento arbitrario. De la misma manera es posible llevar a cabo la elaboración del catalizador con objeto de recuperar, por ejemplo, el metal, que está contenido en el catalizador.

25 Cuando sea empleado como catalizador, con ocasión de la hidrogenación de conformidad con la etapa (a3), por ejemplo un catalizador homogéneo, este será separado en el ámbito de la presente invención, de manera preferente, por medio de, al menos, una etapa de destilación. En el ámbito de esta destilación pueden ser empleadas una o varias columnas de destilación. El catalizador, separado de ese modo, puede ser reciclado hasta la hidrogenación o puede ser conducido, al menos, hasta otro procedimiento arbitrario. De igual modo, es posible llevar a cabo la elaboración del catalizador con objeto de recuperar, por ejemplo, el metal que está contenido en el catalizador.

30 Como paso previo al empleo en un procedimiento arbitrario tal como, por ejemplo, como paso previo al ciclo hasta el procedimiento de conformidad con la invención, pueden ser regenerados, en caso de que esto fuese necesario, tanto el catalizador homogéneo, al menos único, así como, también, el catalizador heterogéneo, al menos único, por medio de, al menos, un procedimiento adecuado.

40 El calor puede ser disipado en el reactor, que es empleado de conformidad con la invención, de manera interna, por ejemplo por medio de instalaciones de refrigeración y/o de manera externa, por ejemplo por medio de, al menos, un intercambiador de calor. Por ejemplo, cuando sea empleado de manera preferente, al menos, un reactor tubular para llevar a cabo la hidrogenación, la reacción será conducida, de manera preferente, por medio de una recirculación externa, en la que está integrada la disipación del calor.

45 Cuando se lleve a cabo la hidrogenación de manera continua, de conformidad con una forma preferente de realización del procedimiento de conformidad con la invención, serán empleados de una manera más preferente, al menos, dos reactores, de una manera más preferente serán empleados, al menos, dos reactores tubulares, de una manera más preferente serán empleados, al menos, dos reactores tubulares acoplados en serie y, de manera especialmente preferente, serán empleados exactamente dos reactores tubulares acoplados en serie. Las condiciones de la hidrogenación en los reactores empleados pueden ser, respectivamente, iguales o diferentes y se encuentran situadas, respectivamente, dentro de los intervalos que han sido descritos más arriba.

50 Cuando la hidrogenación, de conformidad con la etapa (a3), se lleve a cabo sobre, al menos, un catalizador suspendido, el tiempo de residencia se encuentra situado, en general, en el intervalo comprendido entre 0,05 y 50 h, por ejemplo se encuentra situado en el intervalo comprendido entre 0,5 y 50 h, de manera preferente se encuentra situado en el intervalo comprendido entre 1 y 30 h y, de una manera especialmente preferente, se encuentra situado en el intervalo comprendido entre 1,5 y 25 h, de una manera muy especialmente preferente se encuentra situado en el intervalo comprendido entre 1,5 y 10 h. En ese caso carece de importancia el que sean empleados, de conformidad con la invención, un reactor principal y un reactor secundario o, de manera adicional, otros reactores.

55 Para todas estas formas de realización el tiempo total de residencia se encuentra situado dentro de los intervalos

que han sido indicados más arriba.

5 Cuando se lleva a cabo, en el ámbito del procedimiento, de conformidad con la invención, la hidrogenación según una forma funcionamiento en continuo sobre, al menos, un catalizador dispuesto de forma fija, la carga del catalizador (kg de alimentación / litro de catalizador x h) se encontrará situada, en general, en el intervalo comprendido entre 0,03 y 20, de manera preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 0,05 y 5 y, de una forma especialmente preferente, se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 0,1 y 2. En ese caso carece de importancia el que sean empleados, de conformidad con la invención, un reactor principal y un reactor secundario o, de manera adicional, otros reactores. Para todas estas formas de realización la carga total se encuentra situada dentro de los intervalos que han sido indicados más arriba.

10 En general, la temperatura de la hidrogenación en el reactor principal se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 0 y 350°C, de manera preferente está situada en el intervalo comprendido entre 20 y 300°C, de una manera más preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 50 y 250°C y, de manera especialmente preferente, se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 80 y 220°C.

15 La presión de hidrógeno se encuentra situada, en el caso de la hidrogenación de conformidad con la invención, en el reactor principal, en general, en el intervalo comprendido entre 1 y 325 bares, de manera preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 5 y 300 bares, de una manera más preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 10 y 250 bares y, de manera especialmente preferente, se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 15 y 150 bares.

20 En el ámbito de la hidrogenación, de conformidad con la invención, de acuerdo con la etapa (a3) puede ser empleado, al menos, un disolvente o diluyente adecuado. Como tales deben ser citados, básicamente, todos los disolventes y todos los diluyentes, que no se hidrogenen bajo las condiciones de la hidrogenación o que no se transformen de otro modo, por ejemplo los alcoholes, los éteres, los hidrocarburos, el agua, los hidrocarburos aromáticos o la cetonas, de manera especial el tolueno o el ciclododecano.

25 De acuerdo con una forma preferente de realización del procedimiento, de conformidad con la invención, se lleva a cabo la hidrogenación, según la etapa (a3), sin aporte de un disolvente o de un diluyente.

Tal como se ha descrito más arriba, el tratamiento térmico con un ácido posibilita una separación sencilla de las impurezas, de manera especial de los compuestos orgánicos, que contengan oxígeno, que presenten un número de átomos de carbono similar o idéntico al de la ciclododecanona, que está contenida en la composición (I').

30 El procedimiento, de conformidad con la invención, se caracteriza de manera especial porque se obtienen productos puros, con elevados tiempos de servicio del catalizador y con una conducción sencilla del procedimiento. De igual modo, es sencillo y económico el montaje de la instalación para llevar a cabo el procedimiento de conformidad con la invención.

La invención se explica a continuación por medio de ejemplos.

### EJEMPLOS.

35 Los contenidos, que están indicados en los ejemplos, han sido determinados por medio de una cromatografía gaseosa % superficial (método GC).

#### Ejemplo 1:

40 Se calienta con un 0,5 % en peso de un ácido fosfórico acuoso, al 85 %, durante 5 h, a 200°C, un producto en bruto de ciclododecano, que ha sido preparado de conformidad con el procedimiento que está descrito en la publicación DE 103 44 595 A, habiéndose empleado para la etapa de hidrogenación una ciclododecadienona, que presenta una pureza del 97,5 % aproximadamente, que contiene un 97 % de ciclododecanona así como una pluralidad de otros componentes (un 0,2 % de ciclododecano, un 0,5 % de ciclododecanol, un 0,6 % de dodecanol, un 0,3 % de dodecanal, un 0,6 % de hidroximetilcicoundecano, un 0,1 % de formilcicoundecano, así como un 0,2 % de una pluralidad de otros productos, cuyos contenidos individuales se encuentran situados, respectivamente, por debajo de un 0,05 %) y, a continuación, se separan por medio de un evaporador de capa delgada, a 10 mbares, en una corriente de cabeza (aproximadamente el 95 % de la corriente total) y una corriente de cola (aproximadamente el 5 % de la corriente total), que contiene ácido fosfórico. La corriente de cola puede ser empleada de nuevo para otro tratamiento con ácido. A continuación, la corriente de cabeza se somete a una destilación fraccionada en una columna a 5 mbares. Se obtiene la ciclododecanona con una pureza > 99,7 % con un rendimiento de la destilación del 95 % aproximadamente.

50

**Ejemplo comparativo 1:**

5 De manera análoga a la del ejemplo 1, se elabora un producto en bruto de ciclododecanona pero, desde luego, sin el tratamiento con el ácido fosfórico. Se obtiene ciclododecanona con una pureza situada en el intervalo comprendido entre un 99,3 y un 99,5 % con un rendimiento de la destilación de un 60 % aproximadamente. Las fracciones restantes contienen ciclododecanona con una pureza situada en el intervalo comprendido entre un 60 y un 99,3 %.

**Ejemplo 2:**

10 Se hizo pasar un producto en bruto de ciclododecanona, de manera análoga a la del ejemplo 1, sobre óxido de aluminio ácido (100 ml) a 220°C y con una carga del catalizador de 0,5 kg de alimentación / litro de catalizador x h. La descarga de la reacción se acumuló durante 24 h y, a continuación, se separó por destilación como se ha descrito en el ejemplo 1. La ciclododecanona se obtuvo con un rendimiento de la destilación de un 96 % con una pureza situada en el intervalo comprendido entre un 99,7 y un 99,8 %.

**Ejemplo 3:**

15 Se repitió el ejemplo 2, pero con la diferencia de que como catalizador fue empleado dióxido de titanio ácido. Se obtuvo la ciclododecanona con una pureza de un 99,8 % y con un rendimiento de la destilación de un 94 %.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la obtención de ciclododecanona, que comprende, al menos, las etapas de
  - (a) la obtención de una composición (I'), que contiene, al menos, ciclododecanona, que comprende, al menos, las etapas de
    - 5 (a-1) la trimerización del butadieno para dar ciclododecatrieno,
    - (a-2) la oxidación del ciclododecatrieno para dar ciclododecadienona,
    - (a-3) la hidrogenación de la ciclododecadienona para dar ciclododecanona,
  - (b) la purificación de una composición (I'), que comprende, al menos, las etapas de
    - (i) el tratamiento térmico de la composición (I') con, al menos, un ácido,
    - 10 (ii) la purificación adicional por medio de un procedimiento elegido entre el grupo constituido por una destilación, una extracción y una cristalización.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tratamiento, de conformidad con la etapa (i), se lleva a cabo a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 60 y 350°C.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el tratamiento, de conformidad con la etapa (i), se lleva a cabo durante un tiempo situado en el intervalo comprendido entre 0,1 y 50 horas.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ácido se presenta disuelto de manera homogénea o se presenta de forma heterogénea.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se lleva a cabo, después de la etapa (i) y como paso previo a la etapa (ii), la separación, al menos parcial, del ácido.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la composición (I') contiene, además de ciclododecanona, al menos otro compuesto orgánico, que contiene oxígeno.