

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 417 180**

51 Int. Cl.:

C07C 45/85 (2006.01)

C07C 45/34 (2006.01)

C07C 45/62 (2006.01)

C07C 49/607 (2006.01)

C07C 49/413 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2007 E 07765650 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 2041061**

54 Título: **Purificación de ciclododecanona mediante tratamiento térmico**

30 Prioridad:

29.06.2006 EP 06116260

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.08.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**PINKOS, ROLF;
TEBBEN, GERD;
MÜLLER, CHRISTIAN y
RUST, HARALD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 417 180 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).

DESCRIPCION

Purificación de ciclododecanona mediante tratamiento térmico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ciclododecanona, que comprende la obtención de una composición (I') que contiene al menos ciclododecanona y una purificación, que comprende un tratamiento térmico de la composición (I') con al menos un catalizador heterogéneo, aplicado sobre un soporte, que contiene al menos un metal de transición del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos, y purificación subsiguiente mediante un procedimiento seleccionado a partir del grupo constituido por destilación, extracción y cristalización.

10 Para diversas aplicaciones se requieren cetonas cíclicas en pureza elevada. En este caso, debido al procedimiento de obtención, las cetonas cíclicas contienen frecuentemente impurezas, a modo de ejemplo aquellas con grupos que contienen oxígeno, que son difíciles de eliminar mediante procedimientos de purificación convencionales, como destilación o cristalización. Por este motivo, los procedimientos de purificación convencionales para tales problemas de separación son complejos y requieren muchos costes.

15 A modo de ejemplo, ciclododecanona es un producto intermedio importante para la obtención, a modo de ejemplo, de laurilactama, ácido dodecanodicarboxílico y poliamidas derivadas del mismo, como por ejemplo Nylon 12 o Nylon 6.12.

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

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

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

30 A todos los procedimientos es común que la pureza de los productos crudos sin purificación adicional no es suficiente para algunas aplicaciones. En especial los compuestos orgánicos con grupos que contienen oxígeno están contenidos aún en cantidades demasiado elevadas en los productos obtenidos. Por lo tanto, en estos casos es necesaria una purificación muy costosa, a modo de ejemplo mediante destilación y/o cristalización de varias etapas.

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

35 Según la invención, este problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de ciclododecanona, que comprende al menos los pasos

(a) obtención de una composición (I') que contiene al menos ciclododecanona, que comprende al menos las etapas

(a-1) trimerización de butadieno para dar ciclododecatrieno,

(a-2) oxidación de ciclododecatrieno para dar ciclododecadienona,

40 (a-3) hidrogenado de ciclododecadienona para dar ciclododecanona, no efectuándose entre las etapas (a-2) y (a-3) un tratamiento de la composición obtenida en la etapa (a-2) con al menos una base,

(b) purificación de la composición (I'), que comprende al menos las etapas

45 (i) tratamiento térmico de la composición (I') con al menos un catalizador heterogéneo, aplicado sobre un soporte, que contiene al menos un metal de transición del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos,

(ii) purificación subsiguiente mediante un procedimiento seleccionado a partir del grupo constituido por destilación, extracción y cristalización.

5 Mediante el procedimiento según la invención se puede obtener ciclododecanona con una pureza, a modo de ejemplo, de > 99,5 %. Además, el procedimiento según la invención representa una posibilidad de aumentar el rendimiento de ciclododecanona, ya que el tratamiento con al menos un catalizador heterogéneo, aplicado sobre un soporte, que contiene al menos un metal de transición del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos, es generalmente muy selectivo, y por ello se pierde menos producto en la subsiguiente purificación por destilación o cristalización.

10 En el ámbito de la presente invención, se entiende por "tratamiento" una puesta en contacto de la composición (I') con al menos un catalizador heterogéneo, aplicado sobre un soporte, que contiene al menos un metal de transición. Según la invención, conforme a la etapa (i), la composición se somete a tratamiento térmico con un catalizador heterogéneo, aplicado sobre un soporte, que contiene al menos un metal de transición del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos.

15 El procedimiento según la invención comprende las etapas (i) y (ii). Según la etapa (i), la composición (I') se somete a tratamiento térmico con un catalizador heterogéneo, aplicado sobre un soporte, que contiene al menos un metal de transición del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos. Según la etapa (ii), la composición (I') tratada de tal manera se purifica adicionalmente mediante destilación, extracción y/o cristalización. En este caso, la destilación, extracción y/o cristalización se puede llevar a cabo según todos los métodos habituales conocidos por el especialista.

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

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

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

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

40 En este caso, según la invención también es posible efectuar otros tratamientos entre los pasos aislados del procedimiento. En especial, según la invención es posible, tras la etapa (i), separar el catalizador heterogéneo, aplicado sobre un soporte, que contiene al menos un metal de transición del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos, en especial si el catalizador se presenta suspendido.

45 Antes de la destilación, extracción, o bien cristalización según la etapa (ii) puede ser ventajoso eliminar el catalizador de la composición (I') tratada. En el caso de catalizadores heterogéneos, esto se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante filtración. El catalizador se puede emplear ventajosamente de nuevo en la etapa (i) tras la separación. Según la invención también es posible que el catalizador se someta a un tratamiento intermedio tras la separación, a modo de ejemplo una purificación o regeneración, antes de ser empleado de nuevo en la etapa (i).

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

El tratamiento con un catalizador heterogéneo, aplicado sobre un soporte, que contiene al menos un metal de transición del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos, se efectúa preferentemente a

temperaturas de 30 a 350°C, a modo de ejemplo 60 a 250°C, en especial de 100 a 270°C, de modo especialmente preferente de 130 a 260°C.

Por lo tanto, según otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento como el descrito anteriormente, llevándose a cabo el tratamiento según la etapa (i) a una temperatura de 60 a 350°C.

5 Sorprendentemente se descubrió que en el tratamiento de composiciones que contienen al menos ciclododecanona con un catalizador heterogéneo, aplicado sobre un soporte, que contiene al menos un metal de transición del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos, se puede obtener ciclododecanona en rendimientos elevados, en purezas de más de un 99,5 %, en el caso de una purificación subsiguiente adicional, a modo de ejemplo mediante destilación, extracción y/o cristalización. En este caso, la propia ciclododecanona no es atacada, o lo es apenas de manera insignificante. Según la invención, en el caso de los compuestos separados se trata especialmente de alcoholes, aldehídos y epóxidos.

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

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

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

25 Por lo tanto, según otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento como el descrito anteriormente, llevándose a cabo el tratamiento según la etapa (i) durante un tiempo de 0,1 a 50 horas.

Los catalizadores empleados según la invención contiene al menos un metal de transición del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos, pudiéndose emplear también catalizadores que contienen dos o más metales de transición, o mezclas de dos o más catalizadores que contienen al menos un metal de transición del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos. Los catalizadores empleados son heterogéneos. Según la invención, los catalizadores heterogéneos pueden estar suspendidos o dispuestos de manera estacionaria.

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

35 Los catalizadores heterogéneos se pueden emplear en forma suspendida, o preferentemente dispuestos de manera estacionaria. Los catalizadores que contienen al menos un metal de transición del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos pueden contener el metal de transición como elemento, o en forma de un compuesto químico, a modo de ejemplo como óxido. Las mezclas de diversos metales de transición pueden contener los elementos o sus compuestos como mezclas o como aleaciones. En este caso, también se pueden emplear elementos que no contienen metales de transición o sus compuestos como componentes catalizadores, a modo de ejemplo en los denominados catalizadores de Raney, empleándose, a modo de ejemplo, Al u óxido de aluminio, preferentemente junto con Ni, Cu o Ru.

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

50 Los catalizadores que contienen al menos un metal de transición del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos están aplicados sobre un soporte según la invención. Estos soportes son, a modo de ejemplo, productos sólidos de óxidos metálicos, básicos, neutros o ácidos, que se pueden haber tratado según la invención para el aumento de la fortaleza de ácido, a modo de ejemplo con ácidos minerales, como ácido fosfórico o ácido sulfúrico. Preferentemente se emplean óxidos u óxidos mixtos de B, Al, Si, Sn, Ti, Cr, Zr, Fe y Zn, que pueden contener otros componentes. A modo de ejemplo son apropiados óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de

aluminio, óxido de silicio, y combinaciones de los mismos, como aluminosilicatos, como por ejemplo zeolitas. A modo de ejemplo son empleables silicatos estratificados u óxidos de aluminio naturales.

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

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

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

15 Según la invención es posible separar en el paso (ii) el catalizador heterogéneo, aplicado sobre un soporte, que contiene al menos un metal de transición del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos. No obstante, en el ámbito de la presente invención es posible separar el catalizador tras el paso (i) y antes del paso (ii). Posibles procedimientos para la separación son, a modo de ejemplo, destilación, extracción, precipitación o cristalización.

20 Por lo tanto, según otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento como el descrito anteriormente, separándose al menos parcialmente el catalizador heterogéneo, aplicado sobre un soporte, que contiene al menos un metal de transición del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos tras el paso (i) y antes del paso (ii).

25 En este caso, la composición (I') contiene la ciclododecanona habitualmente en una cantidad de más de un 80 % en peso, preferentemente un 85 a un 99 % en peso, en especial un 88 a un 99,9 % en peso, de modo especialmente preferente un 90 a un 99,6 % en peso, de modo más preferente un 92 a un 99,0 % en peso. Además de la ciclododecanona, la composición (I') contiene habitualmente otros compuestos, en especial compuestos orgánicos, preferentemente aquellos con grupos que contiene oxígeno, a modo de ejemplo alcoholes, aldehídos o epóxidos, que se separan preferentemente mediante el procedimiento de purificación según la invención. En este caso, los compuestos orgánicos pueden presentar en especial el mismo número de átomos de C que la ciclododecanona
30 contenida en la composición (I').

Los componentes secundarios están contenidos en la composición (I') están contenidos en la composición especialmente en menos de un 20 % en peso, en especial menos de un 15 % en peso, de modo especialmente preferente menos de un 12 % en peso, antes de la puesta en práctica de la purificación según la invención. A modo de ejemplo, los componentes secundarios están contenidos en una cantidad de un 0,001 a un 10 % en peso, en especial de un 0,1 a un 9 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 5 % en peso, de modo especialmente preferente de un 1 a un 4 % en peso.
35

Por lo tanto, según otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento como el descrito anteriormente para la purificación de una composición (I), conteniendo la composición (I') al menos otro compuesto orgánico que contiene oxígeno, además de la ciclododecanona.

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

45 Según la invención se obtiene ciclododecanona a través de un hidrogenado de ciclododecadieno según la etapa (a3), que se obtuvo a su vez mediante oxidación de un ciclododecatrieno, preferentemente con monóxido de dinitrógeno según la etapa (a2). Según la invención se obtiene ciclododecatrieno mediante trimerización de butadieno según la etapa (a1). Según la invención, entre las etapas (a1), (a2) y (a3) se pueden efectuar otros tratamientos, a modo de ejemplo pasos de purificación.

50 En este caso, según la invención, entre las etapas (a2) y (a3) no se efectúa tratamiento de la composición obtenida en la etapa (a2) con al menos una base. En este contexto se entiende por tratamiento una puesta en contacto de la composición con al menos una base.

La etapa (a1) comprende la trimerización de butadieno. A modo de ejemplo, se puede obtener 1,5,9-ciclododecatrieno mediante trimerización de 1,3-butadieno puro, como se describe, a modo de ejemplo, en T. Schiffer, G. Oenbrink, "Cyclododecatrieno, Cyclooctadiene, and 4-Vinylcyclohexene", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición (2000), Electronic Release, Wiley VCH. En el ámbito de este procedimiento, a modo de ejemplo en la trimerización en presencia de catalizadores de Ziegler, se produce cis, trans, trans-1,5,9-ciclododecatrieno, cis, cis, trans-1,5,9-ciclododecatrieno y todo-trans-1, 5, 9-ciclododecatrieno, como se describe, a modo de ejemplo, en 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. Se puede obtener ciclododecatrieno mediante trimerización de 1,3-butadieno bajo empleo de un catalizador de titanio.

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

El butadieno empleado para la trimerización presenta de modo especialmente preferente un grado de pureza, determinado mediante cromatografía de gases, de al menos un 99,6 %, y de modo más preferente de al menos un 99,65 %. En el ámbito de la exactitud de identificación, el 1,3-butadieno empleado no contiene en especial 1,2-butadieno ni 2-butino.

A partir de esta trimerización se obtienen en general mezclas que contienen al menos un 95 % en peso, preferentemente al menos un 96 % en peso, y de modo más preferente al menos un 97 % en peso de cis, trans, trans-1, 5, 9-ciclododecatrieno. A modo de ejemplo, con especial preferencia, las mezclas contienen cis, trans, trans-1, 5, 9-ciclododecatrieno en aproximadamente un 98 % en peso.

Esta mezcla que contiene cis, trans, trans-1, 5, 9-ciclododecatrieno se puede emplear como tal para la reacción según la etapa (a2). A través de al menos un método apropiado, a modo de ejemplo preferentemente a través de al menos una destilación, es igualmente posible separar el cis, trans, trans-1, 5, 9-ciclododecatrieno a partir de la mezcla, y emplear el mismo en la reacción según la etapa (a2).

La oxidación según la etapa (a2) se puede efectuar según todos los procedimientos apropiados conocidos por el especialista. En el ámbito del procedimiento según la invención, la oxidación según la etapa (a2) se lleva a cabo preferentemente por medio de monóxido de dinitrógeno.

Según la etapa (a2) se oxida ciclododecatrieno, preferentemente mediante reacción con monóxido de dinitrógeno. En este caso, para la reacción de ciclododecatrieno con monóxido de dinitrógeno se puede emplear al menos un disolvente o diluyente apropiado. Como tales se deben citar, entre otros, ciclododecano o ciclododecanona, o hidrocarburos saturados alifáticos o aromáticos, en caso dado substituidos con alquilo, siendo apropiados esencialmente todos los disolventes y/o diluyentes comunes, bajo la condición de que no presenten un doble enlace C-C ni un triple enlace C-C, ni un grupo aldehído.

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

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

Es posible llevar a cabo la reacción de ciclododecatrieno con monóxido de dinitrógeno a dos o más temperaturas, o bien en dos o más intervalos de temperatura, que se sitúan en los límites indicados en cada caso. Las modificaciones de temperatura en el transcurso de la reacción se pueden efectuar de manera continua, o también discontinua.

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

Es posible llevar a cabo la reacción de ciclododecatrieno con monóxido de dinitrógeno a dos o más presiones, o bien en dos o más intervalos de presión, que se sitúan respectivamente en los límites indicados anteriormente. Las modificaciones de presión en el transcurso de la reacción se pueden efectuar de manera continua, o también discontinua.

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

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

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

En la alimentación que se suministra a la reacción de monóxido de dinitrógeno, la proporción molar de monóxido de dinitrógeno respecto a ciclododecatrieno se sitúa generalmente en el intervalo de 0,05 a 4, preferentemente en el intervalo de 0,06 a 1, más preferentemente en el intervalo de 0,07 a 0,5, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 0,1 a 0,4.

La reacción de ciclododecatrieno con monóxido de dinitrógeno se puede llevar a cabo de modo que, con una selectividad muy elevada respecto a ciclododecadienona, se alcanza una conversión de ciclododecatrieno en el intervalo de hasta un 50 %, preferentemente en el intervalo de un 5 a un 30 %, y en especial preferentemente en el intervalo de un 10 a un 20 %. En este caso, la selectividad, referida a ciclododecadienona, se sitúa en general en al menos un 90 %, preferentemente en al menos un 92,5 %, y de modo especialmente preferente en al menos un 95 %.

En principio se puede hacer reaccionar cualquier ciclododecatrieno o cualquier mezcla de dos o más ciclododecatrienos diferentes con monóxido de dinitrógeno. En este caso se deben citar, a modo de ejemplo, 1,5,9-ciclododecatrienos, a modo de ejemplo cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, o cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, o todo-trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

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

De la reacción de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno con monóxido de dinitrógeno resulta en general una mezcla de isómeros de ciclododeca-4,8-dienona, que contiene al menos dos de los isómeros cis,trans-ciclododeca-4,8-dienona, trans,cis-ciclododeca-4,8-dienona y trans,trans-ciclododeca-4,8-dienona. Una mezcla de isómeros típica a modo de ejemplo presenta correspondientemente los isómeros en proporciones molares de aproximadamente 1 : 1 : 0,08. La mezcla de isómeros puede estar contenida en la composición (I) empleada en el procedimiento según la invención.

La reacción de ciclododecatrieno con monóxido de dinitrógeno se puede efectuar en principio en presencia de un catalizador, pero también sin adición de un catalizador.

Para el hidrogenado según la etapa (a3) se pueden emplear todos los catalizadores apropiados. En especial son empleables al menos un catalizador homogéneo, o al menos un catalizador heterogéneo, o tanto al menos un catalizador homogéneo y al menos un catalizador heterogéneo.

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

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

su totalidad en el contexto de la presente solicitud. Tales catalizadores son, a modo de 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 especial es apropiado al menos un catalizador heterogéneo, pudiéndose emplear al menos uno de los metales citados anteriormente como metal como tal, como catalizador de Raney, y/o aplicado sobre un soporte habitual. Los materiales soporte preferentes son, por ejemplo, carbones activos u óxidos, como por ejemplo óxidos de aluminio, óxidos de silicio, óxidos de titanio u óxidos de circonio. Del mismo modo se deben citar, entre otras, bentonitas como materiales soporte. Si se emplean dos o más metales, éstos se pueden presentar por separado como aleación. En este caso es posible emplear al menos un metal como tal y al menos otro metal como catalizador de Raney, o al menos un metal como tal y al menos otro metal, aplicado sobre al menos un soporte, o al menos un metal como catalizador de Raney, y al menos otro metal, aplicado sobre al menos un soporte, o al menos un metal como tal, y al menos otro metal como catalizador de Raney, y al menos otro metal, aplicado sobre al menos un soporte.

Los catalizadores empleados pueden ser, a modo de ejemplo, también los denominados catalizadores de precipitación. Tales catalizadores se pueden obtener precipitándose sus componentes con actividad catalítica a partir de sus disoluciones salinas, en especial a partir de las disoluciones de sus nitratos y/o acetatos, a modo de ejemplo mediante adición de disoluciones de hidróxido y/o carbonato metálico alcalino y/o alcalinotérreo, a modo de ejemplo hidróxidos poco solubles, hidratos de óxido, sales básicas o carbonatos, secándose a continuación los precipitados obtenidos, y transformándose éstos entonces mediante calcinación, en general a 300 hasta 700°C, en especial 400 a 600°C, en los correspondientes óxidos, óxidos mixtos y/u óxidos de valencia mixta, que se reducen mediante un tratamiento con hidrógeno, o con gases que contienen hidrógeno, generalmente en el intervalo de 50 a 700°C, en especial 100 a 400°C, para dar los correspondientes metales y/o compuestos oxídicos de grado de oxidación inferior, y se transforman en la verdadera forma con actividad catalítica. En este caso, por regla general se reduce hasta que ya no se forma agua. En la obtención de catalizadores de precipitación que contienen un material soporte, la precipitación de los componentes con actividad catalítica se puede efectuar en presencia del respectivo material soporte. Los componentes con actividad catalítica se pueden precipitar ventajosamente de manera simultánea con el material soporte a partir de las respectivas disoluciones salinas.

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

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

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

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

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

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

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

15 A modo de ejemplo, si en el ámbito de la presente invención el hidrogenado según la etapa (a3) se lleva a cabo con al menos un catalizador en suspensión, preferentemente se hidrogena en al menos un reactor tubular, o en al menos una columna de burbujas, o en al menos una columna de burbujas empaquetada, o en una combinación de dos o más tipos de reactores iguales o diferentes.

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

25 A modo de ejemplo, si en el ámbito del procedimiento según la invención se lleva a cabo el hidrogenado según (a3) con al menos un catalizador dispuesto de manera estacionaria, preferentemente se emplea al menos un reactor tubular, como por ejemplo al menos un reactor de pozo y/o al menos un reactor de haz de tubos, pudiéndose accionar un reactor aislado en régimen de inundación o lluvia fina. En el caso de empleo de dos o más reactores se puede accionar al menos uno en régimen de inundación, y al menos uno en régimen de lluvia fina.

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

35 Si como catalizador en el hidrogenado según la etapa (a3) se emplea, a modo de ejemplo, un catalizador homogéneo, éste se separa en el ámbito de la presente invención preferentemente mediante al menos un paso de destilación. En el ámbito de esta destilación se pueden emplear uno, dos o más columnas de destilación. El catalizador separado de tal manera se puede devolver al hidrogenado, o alimentar al menos a cualquier otro procedimiento. Del mismo modo es posible elaborar el catalizador, a modo de ejemplo para recuperar el metal contenido en el catalizador.

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

El calor en el reactor empleado según la invención se puede descargar de manera interna, a modo de ejemplo a través de serpentines refrigerantes, y/o de manera externa, a modo de ejemplo a través de al menos un cambiador de calor. A modo de ejemplo, si se emplea preferentemente al menos un reactor tubular para el hidrogenado, la reacción se realiza preferentemente a través de circulación externa, en la que está integrada la descarga de calor.

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

50

Si el hidrogenado según la etapa (a3) se lleva a cabo en al menos un catalizador suspendido, el tiempo de residencia se sitúa en general en el intervalo de 0,05 a 50 h, a modo de ejemplo en el intervalo de 0,5 a 50 h,

preferentemente en el intervalo de 1 a 30 h, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 1,5 a 25 h, de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 1,5 a 10 h. En este caso carece de importancia si según la invención se emplea un reactor principal y un reactor subsiguiente, o se emplean adicionalmente otros reactores. Para todas estas formas de ejecución, el tiempo de residencia total se sitúa en los intervalos indicados anteriormente.

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

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

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

20 En el ámbito del hidrogenado según la invención según la etapa (a3) se puede emplear al menos un disolvente o diluyente apropiado. Como tales se deben citar en principio todos los disolventes y diluyentes que no se hidrogenan o reaccionan de otro modo bajo las condiciones de hidrólisis, por ejemplo alcoholes, éteres, hidrocarburos, agua, compuestos aromáticos o cetonas, en especial tolueno o ciclododecano.

Según una forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención, el hidrogenado según la etapa (a3) se lleva a cabo sin adición de un disolvente o diluyente.

25 El procedimiento según la invención se distingue en especial por que se obtienen productos puros con períodos de aplicación de catalizador elevados y un control de procedimiento sencillo. También la estructura de instalaciones para el procedimiento según la invención es sencilla y económica.

La invención se explica más detalladamente a continuación mediante ejemplos.

Ejemplos

Los contenidos indicados en los ejemplos son % de superficie determinados mediante cromatografía de gases (método GC).

30 Ejemplo 1

35 Un producto crudo de ciclododecanona, obtenido según el procedimiento descrito en la DE 103 44 595 A, empleándose en la etapa de hidrogenado una ciclododecadienona, que presenta una pureza de aproximadamente un 97,5 %, contiene un 97 % de ciclododecanona, así como una pluralidad de otros componentes, esto es, un 0,2 % de ciclododecano, un 0,5 % de ciclododecanol, un 0,6 % de dodecanol, un 0,3 % de dodecanal, un 0,6 % de hidroximetilcicloundecano, un 0,1 % de formilcicloundecano, así como un 0,2 % de una pluralidad de otros productos, cuyos contenidos aislados se sitúan respectivamente por debajo de un 0,05 %. Este producto crudo de ciclododecanona se hace reaccionar en 100 ml de Ru (5 %) sobre dióxido de titanio a 220°C y una carga de catalizador de 0,5 kg de alimentación por litro de catalizador x h. Después de 24 horas de tiempo de ejecución, la descarga de reacción total se somete a destilación fraccionada a continuación en una columna a 5 mbar. Se obtiene 40 ciclododecanona en purezas > 99,8 % con aproximadamente un 97 % de rendimiento de destilación.

Ejemplo comparativo 1

Análogamente al ejemplo 1 se elabora producto crudo de ciclododecanona, pero sin el tratamiento con catalizador. Se obtiene ciclododecanona en purezas de un 99,3 a un 99,5 % en un rendimiento de destilación de aproximadamente un 60 %. Las fracciones restantes contienen ciclododecanona con purezas de un 60 a un 99,3 %.

45

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de ciclododecanona, que comprende al menos los pasos
- (a) obtención de una composición (I') que contiene al menos ciclododecanona, que comprende al menos las etapas
- 5 (a-1) trimerización de butadieno para dar ciclododecatrieno,
- (a-2) oxidación de ciclododecatrieno para dar ciclododecadienona,
- (a-3) hidrogenado de ciclododecadienona para dar ciclododecanona,
- (b) purificación de la composición (I'), que comprende al menos las etapas
- 10 (i) tratamiento térmico de la composición (I') con al menos un catalizador heterogéneo, aplicado sobre un soporte, que contiene al menos un metal de transición del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos,
- (ii) purificación subsiguiente mediante un procedimiento seleccionado a partir del grupo constituido por destilación, extracción y cristalización,
- 15 no efectuándose entre las etapas (a-2) y (a-3) un tratamiento de la composición obtenida en la etapa (a-2) con al menos una base.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, llevándose a cabo el tratamiento según la etapa (i) a una temperatura de 60 a 350°C.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, llevándose a cabo el tratamiento según la etapa (i) durante un tiempo de 0,1 a 50 horas.
- 20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, conteniendo la composición (I') otro compuesto orgánico que contiene oxígeno, además de al menos una cetona cíclica.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, siendo el metal de transición, al menos uno, Ni, Pd, Ru, Ir, Pt, Co y/o Rh.
- 25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, siendo el metal de transición, al menos uno, Pd, Ru y/o Pt.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, trabajándose a presiones entre 5 y 500 mbar en la purificación por destilación en (ii), y situándose las temperaturas (temperatura de cola) en 100 a 300°C.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 2, llevándose a cabo el tratamiento según la etapa (i) a una temperatura de 130 a 260°C.