

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 117**

51 Int. Cl.:

**C07C 49/11** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2009 PCT/EP2009/060956**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.03.2010 WO10023211**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2009 E 09782183 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2334629**

54 Título: **Procedimiento para la producción de cetonas cíclicas**

30 Prioridad:

**29.08.2008 EP 08163319**

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

**17.02.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**TELES, JOAQUIM, HENRIQUE;  
RUPPEL, WILHELM;  
WEGERLE, ULRIKE;  
MEIER, ANTON;  
GENGER, THOMAS;  
SCHELPER, MICHAEL y  
RESCH, PETER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 602 117 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 producción de cetonas cíclicas

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la producción de al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono mediante reacción a una temperatura de 170 a 340 °C de una mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno, caracterizado porque esta reacción se lleva a cabo de manera adiabática y la mezcla G1 y/o G2 antes de la reacción para dar al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono se precalientan hasta una temperatura de 170 a 270 °C, extrayéndose la energía térmica necesaria para precalentar la mezcla G1 y/o G2 al menos en parte de la corriente de producto del procedimiento.
- 10 Por el estado de la técnica se conocen en principio procedimientos para la producción de ciclopentanona. Así mismo, se conoce que la ciclopentanona puede obtenerse mediante reacción de ciclopenteno con monóxido de dinitrógeno. La producción de ciclopentanona mediante oxidación de ciclopenteno con monóxido de dinitrógeno es una reacción muy selectiva, que es muy exotérmica.
- 15 Así, el documento GB 649.680 divulga la reacción de alquenos tales como por ejemplo ciclohexeno con monóxido de dinitrógeno, para obtener las ciclocetonas correspondientes, por ejemplo ciclohexanona. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 200 a 300 °C y una presión de 100 a 500 bar en la fase líquida. En el documento mencionado no se divulga que se hacen reaccionar olefinas cíclicas con monóxido de dinitrógeno en condiciones adiabáticas.
- 20 F. S. Bridson-Jones et al. describen en J. Chem. Soc., páginas 2999-3008 (1951) la reacción de olefinas con monóxido de dinitrógeno, haciéndose reaccionar por ejemplo ciclohexeno para dar ciclohexanona. El procedimiento de acuerdo con este documento se lleva a cabo a una temperatura de por ejemplo 300 °C y una presión de 500 bar en un autoclave. F. S. Bridson-Jones et al. no divulgan que las olefinas cíclicas se hacen reaccionar con monóxido de dinitrógeno en condiciones adiabáticas.
- 25 La síntesis de compuestos carbonílicos a partir de alquenos con monóxido de dinitrógeno se describe también en distintas solicitudes de patente internacionales. Así, el documento WO 03/078370 divulga un procedimiento para la producción de compuestos carbonílicos a partir de alquenos alifáticos con monóxido de dinitrógeno. La reacción se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 20 a 350 °C y presiones de 0,01 a 100 bar. El documento WO 03/078374 divulga un procedimiento correspondiente para la producción de ciclohexanona. De acuerdo con el documento WO 03/078372 se producen cetonas cíclicas con 4 a 5 átomos de C. De acuerdo con el documento WO 30 03/078375, en estas condiciones de procedimiento se producen cetonas cíclicas a partir de alquenos cíclicos con 7 a 20 átomos de C. El documento WO 03/078371 divulga un procedimiento para la producción de cetonas sustituidas a partir de alquenos sustituidos.
- 35 El documento WO 04/000777 divulga un procedimiento para la reacción de di- y polialquenos con monóxido de dinitrógeno para dar los correspondientes compuestos carbonílicos. Un procedimiento adiabático para la producción de cetonas cíclicas a partir de las olefinas cíclicas correspondientes no se divulga en las solicitudes internacionales mencionadas.
- 40 El documento US 4.806.692 divulga un procedimiento para la producción de compuestos orgánicos que contienen oxígeno a partir de olefinas. En particular, se divulga la oxidación de olefinas cíclicas en condiciones suaves, para obtener cetonas cíclicas correspondientes. Una oxidación de este tipo tiene lugar de acuerdo con el documento US 4.806.692 en presencia de catalizadores de paladio a una temperatura de 80 °C o inferior y presión atmosférica. El documento US 4.806.692 no divulga ningún procedimiento para la producción de cetonas cíclicas a partir de las olefinas cíclicas correspondientes mediante reacción con monóxido de dinitrógeno en condiciones adiabáticas.
- 45 El documento US 7.282.612 B2 divulga un procedimiento para la producción de cetonas monocíclicas con 4 o 5 átomos de carbono mediante reacción de los alquenos cíclicos correspondientes con 4 o 5 átomos de carbono con monóxido de dinitrógeno, opcionalmente en mezcla con un gas inerte a una temperatura de 20 a 300 °C y una presión de monóxido de dinitrógeno de 0,01 a 10 bar. Un procedimiento llevado a cabo de manera adiabática no se divulga en el documento US 7.282.612 B2.
- 50 El documento RU 2002106986 divulga un procedimiento para la producción de cetonas monocíclicas con 4 o 5 átomos de carbono mediante oxidación de ciclobuteno o ciclopenteno con monóxido de dinitrógeno, igualmente a una presión de monóxido de dinitrógeno de 0,01 a 100 bar y una temperatura de 20 a 300 °C.
- La reacción de olefinas monocíclicas con monóxido de dinitrógeno, para obtener las cetonas correspondientes, es fuertemente exotérmica. Además, las mezclas de monóxido de dinitrógeno con compuestos orgánicos con una alta concentración de monóxido de dinitrógeno tienen riesgo de explosión. Por lo tanto, para un procedimiento

correspondiente de acuerdo con el estado de la técnica es necesario proporcionar dispositivos costosos y caros para la disipación del calor de la reacción exotérmica. Además, las reacciones deben estar diseñadas para las altas presiones y temperaturas.

5 Por lo tanto, es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la producción de cetonas monocíclicas con 4 a 20 átomos de carbono, que se caracteriza por que no tiene que proporcionarse ningún dispositivo costoso y, por lo tanto, caro.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento correspondiente con el que se encuentren accesibles cetonas monocíclicas, en particular ciclopentanona y/o ciclohexanona, en alto rendimiento y en la mayor pureza posible.

10 Estos objetivos se resuelven de acuerdo con la invención mediante un procedimiento continuo para la producción de al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono mediante reacción a una temperatura de 170 a 340 °C de una mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno, caracterizado porque esta reacción se lleva a cabo de manera adiabática y la mezcla G1 y/o G2 antes de la reacción para dar al menos una cetona monocíclica con 4 a 20  
15 átomos de carbono se precalientan hasta una temperatura de 170 a 270 °C, extrayéndose la energía térmica necesaria para precalentar la mezcla G1 y/o G2 al menos en parte de la corriente de producto del procedimiento.

En el contexto de la presente invención, por una reacción realizada de manera adiabática se entiende una reacción en la que durante la reacción no tiene lugar esencialmente ningún intercambio de calor entre el contenido del reactor y el entorno. Preferentemente, en el contexto de la presente invención, por una reacción realizada de manera  
20 adiabática se entiende una reacción en la que preferentemente se emite al entorno menos del 10 %, de manera especialmente preferente menos del 5 % del calor generado.

Los procedimientos conocidos hasta el momento para la producción de cetonas cíclicas a partir de las olefinas correspondientes y monóxido de dinitrógeno presentan la desventaja de que mediante la reacción fuertemente exotérmica de olefina y monóxido de dinitrógeno se genera una gran cantidad de calor, que debe evacuarse de la  
25 mezcla de reacción o el reactor en el que tiene lugar la reacción. Esto lleva a altos costes de materiales y, por lo tanto, de inversión, para el reactor. Una realización constructivamente sencilla del reactor para la producción de cetonas monocíclicas a partir de las olefinas correspondientes y monóxido de dinitrógeno no era posible hasta el momento.

Se descubrió que el problema descrito puede resolverse por que la reacción fuertemente exotérmica se lleva a cabo de manera adiabática, es decir por que el calor generado durante la reacción permanece esencialmente en el sistema y no se evacua hacia fuera. Debido a que el calor de reacción generado durante la reacción permanece en el sistema, se simplifica la estructura del reactor y la realización del procedimiento muy fuertemente, dado que no  
30 tienen que realizarse constructivamente en el reactor elementos de refrigeración o de dispersión del calor.

En una forma de realización preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo haciéndose reaccionar las mezclas G1 y G2 en un reactor térmicamente aislado frente al entorno, permaneciendo la energía  
35 térmica generada durante la reacción exotérmica esencialmente en el reactor y no evacuándose hacia fuera.

De acuerdo con la invención, el calor de reacción generado puede ajustarse preferentemente mediante las conversiones de los eductos individuales. Las conversiones de los eductos individuales pueden verse afectadas a su vez por el tiempo de permanencia, por la temperatura de entrada de la mezcla de educto ( $T_{\text{entrada}}$ ), por la presión de  
40 reacción y por las concentraciones de los eductos individuales en la mezcla de eductos. Por lo tanto, de acuerdo con la invención es posible, por ejemplo mediante la elección de los parámetros mencionados en relación con un reactor adecuado, llevar a cabo el procedimiento de manera adiabática, es decir esencialmente sin suministro y/o evacuación de energía térmica en o a partir de la mezcla de reacción dentro del reactor.

En el caso de una realización de procedimiento adiabática, la diferencia entre la temperatura de los productos ( $T_{\text{salida}}$ ) y la temperatura de los eductos ( $T_{\text{entrada}}$ ) se define como aumento de temperatura adiabático ( $T_{\text{adiab}}$ ). En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención  $T_{\text{adiab}}$  asciende a entre 10 y 140 °C, de manera especialmente preferente entre 20 y 125 °C y de manera muy especialmente preferente entre 25 y 100 °C.  
45

Por consiguiente, la presente invención en una forma de realización preferida se refiere también a un procedimiento descrito tal como anteriormente para la producción de al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de  
50 carbono mediante reacción de una mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno, ascendiendo el aumento de temperatura adiabático en el reactor a entre 10 y 140 °C, de manera especialmente preferente entre 20 y 125 °C y de manera muy especialmente preferente entre 25 y 100 °C.

- 5 El procedimiento de acuerdo con la invención, en una forma de realización preferida puede llevarse a cabo de tal manera que los parámetros mencionados anteriormente pueden ajustarse de modo que el calor de reacción generado por la reacción es el calor que es necesario para que la mezcla de producción abandone el reactor con una temperatura ( $T_{\text{salida}}$ ), que se encuentra aún claramente por debajo de la temperatura de inicio para su descomposición. En el contexto de la presente invención, la temperatura de inicio se define como la temperatura a partir de la que en un ensayo de calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry*) (ensayo de DSC) de la mezcla de producto con una velocidad de aumento de temperatura de al menos 0,1 K/min, puede registrarse una reacción exotérmica clara.
- 10 Por consiguiente, la presente invención en una forma de realización preferida se refiere también a un procedimiento descrito tal como anteriormente para la producción de al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono mediante reacción de una mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno, encontrándose la temperatura de salida del reactor por debajo de la temperatura de inicio para la descomposición de la mezcla de producto.
- 15 El procedimiento de acuerdo con la invención, en una forma de realización especialmente preferida puede llevarse a cabo de tal manera que los parámetros mencionados anteriormente se ajustan de modo que el calor de reacción generado por la reacción es el calor que es necesario para que la mezcla de producción abandone el reactor con una temperatura ( $T_{\text{salida}}$ ), que se encuentra al menos 10 K por debajo de la temperatura a la que el tiempo de inducción adiabático asciende exactamente a 24 horas. El tiempo de inducción adiabático en función de la temperatura, puede deducirse de manera en sí conocida a partir de los datos de experimentos de DSC con diferentes tasas de calentamiento.
- 20 Por consiguiente, la presente invención en una forma de realización preferida se refiere también a un procedimiento descrito tal como anteriormente para la producción de al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono mediante reacción de una mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno, encontrándose la temperatura de salida del reactor al menos 10 K por debajo de la temperatura a la que el tiempo de inducción adiabático de la mezcla de producto asciende a 24 horas.
- 25 A este respecto, de acuerdo con la invención es posible que ambos eductos, es decir la al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono y monóxido de dinitrógeno, presenten la(s) misma(s) o distinta(s) temperatura(s) de entrada. En el contexto de la presente invención es relevante la temperatura de entrada en el reactor de la mezcla de eductos, es decir, la temperatura que se ajusta cuando se mezclan entre sí todas las corrientes de educto.
- 30 En una forma de realización preferida de la invención, la temperatura de entrada en el reactor de la mezcla de eductos ( $T_{\text{entrada}}$ ) asciende a de 170 a 270 °C, de manera especialmente preferente de 200 a 260 °C, por ejemplo de 220 a 250 °C.
- 35 Por consiguiente, la presente invención en una forma de realización preferida se refiere también a un procedimiento para la producción de al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono mediante reacción de una mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno, en el que esta reacción se lleva a cabo de manera adiabática y la temperatura de entrada en el reactor de la mezcla de eductos ( $T_{\text{entrada}}$ ) asciende a de 170 a 270 °C.
- 40 La temperatura que presentan los eductos en la entrada del reactor, corresponde preferentemente también a la temperatura mínima a la que en el procedimiento de acuerdo con la invención puede conseguirse la conversión necesaria aún en un tamaño de reactor técnicamente realizable. Por lo tanto, la temperatura mínima, a la que en el procedimiento de acuerdo con la invención puede conseguirse la conversión necesaria aún en un tamaño de reactor técnicamente realizable, asciende en general al menos a 170 °C, preferentemente al menos a 200 °C.
- 45 La temperatura de salida del reactor máxima ( $T_{\text{salida}}$ ) de la mezcla de productos, a la que puede llevarse a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, asciende en general a como máximo 340 °C, preferentemente como máximo 320 °C, de manera especialmente preferente como máximo 300 °C. La temperatura de salida del reactor máxima ( $T_{\text{salida}}$ ) se selecciona de acuerdo con la invención de modo que preferentemente no tenga lugar ninguna descomposición térmica del producto formado o de los eductos sin reaccionar.
- 50 Por lo tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a una temperatura de 170 a 340 °C, preferentemente de 200 a 320 °C, siendo la temperatura mencionada en primer lugar la temperatura de entrada en el reactor ( $T_{\text{entrada}}$ ) de la mezcla de eductos y la temperatura mencionada en segundo lugar la temperatura de salida del reactor ( $T_{\text{salida}}$ ) de la mezcla de productos.

En una forma de realización preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a una presión de reacción de 60 a 500 bar, de manera especialmente preferente de 80 a 325 bar, de manera especialmente preferente de 90 a 180 bar, por ejemplo a de 100 a 150 bar.

5 Por consiguiente, la presente invención en una forma de realización preferida se refiere también a un procedimiento para la producción de al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono mediante reacción de una mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno, en el que esta reacción se lleva a cabo de manera adiabática y la presión de reacción asciende a de 60 a 500 bar.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención, en una forma de realización adicional puede llevarse a cabo de tal manera que la relación molar entre los sustratos, es decir la al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono y monóxido de dinitrógeno tiene un valor adecuado, de modo que el calor de reacción generado por la reacción es exactamente el calor que a una temperatura de entrada en el reactor correspondiente ( $T_{\text{entrada}}$ ) de la mezcla de eductos y en el caso de la conversión completa del educto presente en déficit, preferentemente monóxido de dinitrógeno, da como resultado una temperatura de salida del reactor ( $T_{\text{salida}}$ ) de la mezcla de productos, que se encuentra por debajo de las temperaturas máximas mencionadas anteriormente de 340 °C, preferentemente 320 °C, de manera especialmente preferente 300 °C.

20 En una forma de realización preferida, la relación molar entre monóxido de dinitrógeno y la al menos una olefina monocíclica asciende a entre 0,02 y 0,3, de manera especialmente preferente entre 0,05 y 0,25, y de manera muy especialmente preferente entre 0,08 y 0,2. De acuerdo con la invención, por la "relación molar de los eductos" se entiende el cociente de las cantidades de sustancia de los eductos. Dado que las cantidades de sustancia de los eductos portan en cada caso la unidad mol, el cociente de estas cantidades de sustancia es adimensional.

25 Por consiguiente, la presente invención en una forma de realización preferida se refiere también a un procedimiento para la producción de al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono mediante reacción de una mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno, en el que esta reacción se lleva a cabo de manera adiabática y la relación molar entre monóxido de dinitrógeno y la al menos una olefina monocíclica se encuentra entre 0,02 y 0,3, preferentemente entre 0,05 y 0,25.

30 En una forma de realización adicional preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención, la conversión con respecto a monóxido de dinitrógeno se encuentra en del 80 al 100 %, de manera especialmente preferente en del 90 al 99 %, de manera muy especialmente preferente en del 90 al 96 %.

Por consiguiente la presente invención en una forma de realización preferida se refiere también a un procedimiento para la producción de al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono tal como se describe anteriormente, caracterizado porque la conversión con respecto a monóxido de dinitrógeno se encuentra a del 80 al 100 %.

35 En una forma de realización muy especialmente preferida la presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono mediante reacción de una mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno, en el que esta reacción se lleva a cabo de manera adiabática, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 170 a 340 °C, la presión de reacción asciende a de 60 a 500 bar, la relación molar entre monóxido de dinitrógeno y la al menos una olefina monocíclica asciende a entre 0,05 y 0,25 y la conversión con respecto a monóxido de dinitrógeno se encuentra en del 80 al 100 %.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en todo los reactores conocidos por el experto, que son adecuados para una realización de la reacción adiabática, por ejemplo en un reactor tubular. Para garantizar una realización de la reacción adiabática, es por ejemplo necesario que el reactor esté suficientemente aislado frente al entorno, de modo que no se evacue esencialmente ningún calor de reacción al entorno y por lo tanto la verdadera reacción ya no se encuentre disponible. En una forma de realización especialmente preferida se reparte el calor generado por la reacción por la corriente de producto a partir del reactor.

45 A este respecto, de acuerdo con la invención es también posible usar varios reactores que pueden estar conectados en paralelo o en serie.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de manera continua.

El espacio de reactor del reactor que puede emplearse de acuerdo con la invención puede estar vacío o puede estar opcionalmente segmentado por estructuras internas adecuadas. En general, el reactor presenta un perfil de flujo adecuado para una reacción realizada de manera adiabática. En el reactor que va a emplearse para el

- procedimiento de acuerdo con la invención no tiene lugar preferentemente, en esencia, ninguna retromezcla. Preferentemente, el reactor tiene una distribución de tiempo de permanencia, que corresponde al de una cascada de calderas con agitación con al menos 8 calderas con agitación. De manera especialmente preferente el reactor tiene una distribución de tiempo de permanencia, que corresponde a la de una cascada de calderas con agitación con al menos 12 calderas con agitación. El perfil de flujo preferido para el procedimiento de acuerdo con la invención de la mezcla de reacción depende del reactor empleado y puede ajustarse opcionalmente de manera correspondiente mediante estructuras internas adecuadas, conocidas por el experto, por ejemplo chapas perforadas, o mediante llenado del reactor con un apilamiento adecuado.
- Preferentemente, para el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea un reactor tubular con una relación de longitud a diámetro mayor que 1. De manera especialmente preferente, el reactor contiene al menos chapas perforadas para reducir la retromezcla.
- De acuerdo con la invención es posible que el reactor se haga funcionar tumbado o de pie, preferentemente de pie. Un reactor de pie puede atravesarse de abajo arriba o de arriba abajo por la mezcla de reacción. Preferentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en un reactor de pie, que se atraviesa de abajo arriba por la mezcla de reacción.
- Un reactor especialmente adecuado para la realización de procedimiento continua es por ejemplo un reactor tubular, que preferentemente está suficientemente aislado. Los reactores tubulares correspondientes son conocidos por el experto.
- De acuerdo con la invención es posible que las corrientes de educto, preferentemente mezcla G1 y mezcla G2, se suministren por separado al reactor. De acuerdo con la invención es también posible y preferente, que las corrientes de producto se suministren ya premezcladas al reactor.
- En una forma de realización especialmente preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención se mezclan las corrientes de educto, preferentemente mezcla G1 y mezcla G2, por ejemplo con ayuda de un dispositivo de mezclado adecuado, por ejemplo una mezcladora estática, antes de la entrada del reactor.
- La temperatura de las mezclas G1 y G2 se selecciona de modo que la temperatura de la corriente de educto mezclada presente la temperatura deseada  $T_{\text{entrada}}$ . De manera especialmente preferente se precalienta únicamente la mezcla G1 y se mezcla antes del reactor en un dispositivo de mezclado adecuado con una mezcla G2 no precalentada, seleccionándose la temperatura, hasta la que se calienta la mezcla G1, de modo que la temperatura de la corriente de educto mezclada corresponde a la temperatura deseada  $T_{\text{entrada}}$ .
- Las corrientes de educto, preferentemente mezcla G1 y/o G2, de manera especialmente preferente solo mezcla G1, pueden precalentarse según todos los procedimientos conocidos por el experto antes de la reacción para dar al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono hasta una temperatura de preferentemente 170 a 270 °C, de manera especialmente preferente de 200 a 260 °C, por ejemplo de 220 a 250 °C, , por ejemplo mediante una fuente de calor externa, por ejemplo vapor de agua, en un intercambiador de calor conocido por el experto, que funciona de acuerdo con la invención como precalentador. El precalentamiento de las corrientes de educto tiene lugar de acuerdo con la invención fuera del reactor en un intercambiador de calor adecuado.
- La presente invención se refiere por lo tanto también un procedimiento, tal como se describe anteriormente, caracterizado porque la mezcla G1 y/o G2 antes de la reacción para dar al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono se precalientan hasta una temperatura de 170 a 270 °C.
- En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se precalienta al menos una parte de la mezcla G1 hasta una temperatura correspondiente, antes de que se ponga en contacto con la mezcla G2, preferentemente poco antes del reactor o en el reactor. Por lo tanto, puede evitarse por ejemplo que la reacción de acuerdo con la invención tenga lugar ya fuera del verdadero reactor en un grado significativo.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención, la energía térmica necesaria para el precalentamiento de las corrientes de educto se extrae al menos en parte, preferentemente por completo, de la salida del reactor, es decir de la corriente de producto caliente del procedimiento de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se pone en contacto en un intercambiador de calor, por ejemplo un intercambiador de calor de contracorriente, al menos una parte de la corriente de producto con al menos una parte, por ejemplo del 70 al 95 %, de la mezcla G1.
- La temperatura de la corriente suministrada al reactor puede ajustarse de acuerdo con la invención a través del porcentaje de la mezcla G1, que se precalienta a través de un intercambiador de calor de este tipo.

La presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento, tal como se describe anteriormente, caracterizado porque la energía térmica necesaria para precalentar la mezcla G1 y/o G2 se extrae al menos en parte, preferentemente por completo, de la corriente de producto del procedimiento de acuerdo con la invención.

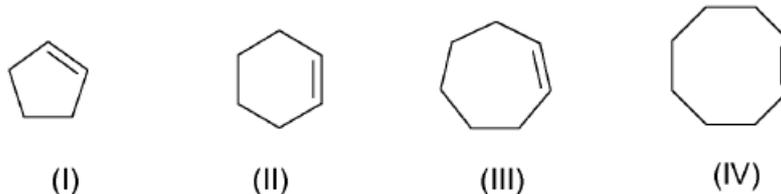
5 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se pone en contacto al menos una parte de la corriente de producto con al menos una parte, por ejemplo del 70 al 95 %, de la mezcla G1, antes de tratarse adicionalmente la corriente de producto.

De acuerdo con la invención, la corriente de producto obtenida a partir del procedimiento presenta una temperatura de salida del reactor ( $T_{\text{salida}}$ ) de en general como máximo 340 °C, preferentemente como máximo 320 °C, de manera especialmente preferente como máximo 300 °C. Tras la puesta en contacto con la corriente de educto, preferentemente con la mezcla G1, la corriente de producto presenta en general una temperatura de 150 a 220 °C, preferentemente de 170 a 200 °C, por ejemplo de 180 a 190 °C. La corriente de educto, preferentemente la mezcla G1, se calienta de acuerdo con la invención hasta en general de 180 a 280 °C, preferentemente de 240 a 275 °C, por ejemplo de 250 a 260 °C. En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se mezcla la mezcla G1 precalentada hasta una temperatura de en general 180 a 280 °C, preferentemente de 240 a 275 °C, por ejemplo de 250 a 260 °C con la mezcla G2, de modo que resulta una temperatura de las corrientes de educto reunidas, preferentemente que contiene la mezcla G1 y G2, de preferentemente 170 a 270 °C, de manera especialmente preferente de 200 a 260 °C, por ejemplo de 220 a 250 °C.

En principio, de acuerdo con la invención puede emplearse cada mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 8 átomos de carbono.

20 La al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono presente en la mezcla G1 puede presentar de acuerdo con la invención uno o varios dobles enlaces carbono-carbono. En una forma de realización preferida la al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono presente en la mezcla G1 presenta un doble enlace carbono-carbono. De acuerdo con la invención es también posible que se emplee una mezcla G1 que además de al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con un doble enlace carbono-carbono, una o varias olefinas monocíclicas con 4 a 20 átomos de carbono con dos o más dobles enlaces carbono-carbono.

De manera especialmente preferente, la mezcla G1 empleada en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene al menos una olefina monocíclica seleccionada del grupo que consiste en ciclobuteno, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclodeceno, ciclotetradeceno, ciclopentadeceno, ciclohexadeceno, cicloicoseno y mezclas de los mismos. De manera muy especialmente preferente la mezcla G1 empleada en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene una olefina monocíclica seleccionada del grupo que consiste en ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno y mezclas de los mismos. Ciclopenteno (I), ciclohexeno (II), ciclohepteno (III) y cicloocteno (IV) están representados a continuación.



35 En principio, la mezcla G1 puede contener además del ciclopenteno cualquier compuesto adicional. Son adecuados, entre otros, también compuestos que pueden reaccionar así mismo con monóxido de dinitrógeno ( $N_2O$ ). Se prefieren en este sentido aquellos compuestos que si bien pueden reaccionar en principio con  $N_2O$ , en las condiciones de reacción seleccionadas de acuerdo con la invención son sin embargo inertes frente a  $N_2O$ . El término "inerte", tal como se usa en el contexto de la presente invención, designa compuestos que o bien no reaccionan en las condiciones de reacción seleccionadas de acuerdo con la invención con  $N_2O$  o bien en comparación con la reacción de olefinas monocíclicas con 4 a 20 átomos de carbono reaccionan con  $N_2O$  de manera limitada de tal manera que su producto de reacción con  $N_2O$  en la mezcla resultante está contenido en como máximo el 5 % en peso, preferentemente en como máximo el 3 % en peso y de manera especialmente preferente en como máximo el 2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la mezcla resultante.

45 En el procedimiento de acuerdo con la invención, en una forma de realización preferida puede emplearse una mezcla G1 que además de la al menos una olefina con 4 a 20 átomos de carbono contiene al menos un hidrocarburo adicional.

El término "hidrocarburos", tal como se usa en el contexto de la presente invención, designa compuestos, de los que cada uno es un hidrocarburo no sustituido y por lo tanto se compone solo de los átomos C y H, por ejemplo olefinas o hidrocarburos saturados.

- 5 En una forma de realización preferida, la mezcla G1 empleada contiene, además de la al menos una olefina con 4 a 20 átomos de carbono al menos un hidrocarburo adicional con 4 a 20 átomos de carbono, por ejemplo seleccionada del grupo que consiste en ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, 2-buteno, isopentano, 1-penteno, 2-metilbuteno-1, *trans*-2-penteno, *n*-pentano, *cis*-2-penteno, 2-metilbuteno-2, 2,2-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, *n*-hexano y benceno. En una forma de realización especialmente preferida, la mezcla G1 empleada en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene, además de una olefina seleccionada del grupo que consiste en ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno y mezclas de los mismos, al menos un hidrocarburo saturado, seleccionado del grupo que consiste en ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano y mezclas de los mismos.
- 10 La al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono, especialmente ciclopenteno, se encuentra a este respecto en la mezcla G1 en general en una cantidad del 20 al 98 % en peso, preferentemente del 30 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 60 % en peso, en cada caso con respecto a la mezcla G1.
- 15 El al menos un hidrocarburo adicional, por ejemplo ciclopentano, se encuentra en una forma de realización preferida en mezcla G1 en una cantidad del 2 al 80 % en peso, preferentemente del 20 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 60 % en peso, en cada caso con respecto a la mezcla G1.
- 20 En una forma de realización muy especialmente preferida, la mezcla G1 contiene del 20 al 98 % en peso, preferentemente del 30 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 60 % en peso, en cada caso con respecto a la mezcla G1 de al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono, en particular ciclopenteno, y del 2 al 80 % en peso, preferentemente del 20 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 60 % en peso, en cada caso con respecto a la mezcla G1, de al menos un hidrocarburo adicional, en particular ciclopentano. Por consiguiente, la presente invención se refiere también a un procedimiento, tal como se describe anteriormente, caracterizado porque se emplea una mezcla G1, que contiene del 20 al 98 % en peso, preferentemente del 30 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 60 % en peso, en cada caso con respecto a la mezcla G1 de al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono y del 2 al 80 % en peso, preferentemente del 20 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 60 % en peso, en cada caso con respecto a la mezcla G1, de al menos un hidrocarburo adicional.
- 25 El contenido en otros componentes en la mezcla G1 es por ejemplo menor del 15 % en peso, preferentemente menor del 12 % en peso, preferentemente menor del 10 % en peso, en particular menor del 8 % en peso, de manera especialmente preferente menor del 5 % en peso.
- 30 De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, la mezcla G1 se compone en al menos el 98 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla G1, de hidrocarburos. Además de los hidrocarburos, la mezcla G1 puede contener también en como máximo el 5 % en peso, preferentemente en como máximo el 2 % en peso de al menos un compuesto adicional, por ejemplo un compuesto seleccionado del grupo que consiste en aldehídos, cetonas, epóxidos y mezclas de los mismos, por ejemplo ciclopentanona, 3-metil-2-butanona, epoxiciclopentano, 4-pentenal, acetona o mezclas de los mismos. Estos compuestos pueden estar contenidos en la mezcla de reacción con la condición de que no perturben la reacción de al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con la mezcla G2.
- 35 De acuerdo con una forma de realización preferida, la mezcla G1 en las condiciones de reacción seleccionadas de acuerdo con la invención es gaseosa, líquida o supercrítica, preferentemente supercrítica.
- 40 En el contexto de una forma de realización así mismo preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se emplea una mezcla G1, que se compone en al menos el 90 % en peso, preferentemente en al menos el 95 % en peso, en particular en al menos el 98 % en peso de hidrocarburos C<sub>5</sub> e hidrocarburos con más de 5 átomos de carbono. Además de ciclopenteno, pueden estar contenidos por consiguiente al menos un hidrocarburo C<sub>5</sub> adicional, por ejemplo *n*-pentano y/o ciclopentano, o al menos un hidrocarburo con más de 5 átomos de carbono, por ejemplo ciclohexano, o una mezcla de al menos un hidrocarburo C<sub>5</sub> adicional y al menos un hidrocarburo con más de 5 átomos de carbono en G1.
- 45 Por consiguiente la presente invención describe también un procedimiento, tal como se describe anteriormente, que se caracteriza por que la mezcla G1 contiene al menos el 98 % en peso de hidrocarburos C<sub>5</sub> e hidrocarburos con más de 5 átomos de carbono.
- 50 Como hidrocarburos entre otros especialmente preferidos con más de 5 átomos de carbono se emplean los hidrocarburos correspondientes, ya mencionados anteriormente en el contexto de los hidrocarburos adicionales.
- De acuerdo con la invención, como mezcla G1 se emplean preferentemente aquellas mezclas que se producen en procedimientos a gran escala. En el contexto de la presente invención se prefieren en este sentido mezclas que se componen en al menos el 95 % en peso, más preferentemente en al menos el 96 % en peso y de manera

especialmente preferente en al menos el 97 % en peso de hidrocarburos C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> o C<sub>5</sub> y C<sub>7</sub> o C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> y C<sub>7</sub>.

Por consiguiente la presente invención se refiere también a un procedimiento, tal como se describe anteriormente, que se caracteriza por que la mezcla G1 se compone en al menos el 95 % en peso de hidrocarburos C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> o C<sub>5</sub> y C<sub>7</sub> o C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> y C<sub>7</sub>.

5 En el contexto de la presente invención, a este respecto la mezcla G1 puede contener además de ciclopenteno o bien al menos un hidrocarburo C<sub>5</sub> adicional o al menos un hidrocarburo C<sub>6</sub> o al menos un hidrocarburo C<sub>7</sub> o una mezcla de al menos un hidrocarburo C<sub>5</sub> adicional y al menos un hidrocarburo C<sub>6</sub> o una mezcla de al menos un hidrocarburo C<sub>5</sub> adicional y al menos un hidrocarburo C<sub>7</sub> o una mezcla de al menos un hidrocarburo C<sub>5</sub> adicional y al menos un hidrocarburo C<sub>6</sub> y al menos un hidrocarburo C<sub>7</sub>.

10 De acuerdo con la invención, la mezcla G1 empleada puede proceder de cualquier fuente. Preferentemente en el contexto de la presente invención la mezcla G1 procede al menos en parte de educto sin reaccionar y realimentado del procedimiento.

De acuerdo con la invención, la mezcla G1 procede al menos en parte de otra fuente. En el contexto de una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se emplea como mezcla G1 al menos en parte una mezcla de hidrocarburos, que se obtiene de un craqueador de vapor o una refinería y ciclopenteno. En este contexto, se prefieren por ejemplo cortes de C<sub>5</sub> de instalaciones de craqueadores de vapor, que contienen esencialmente solo hidrocarburos C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>. Los hidrocarburos con más de 6 átomos de carbono no están contenidos habitualmente en los cortes de C<sub>5</sub> que se producen a escala industrial. Estos cortes de C<sub>5</sub> que se producen a escala industrial comprenden además de ciclopenteno por ejemplo 2-buteno, isopentano, 1-penteno, 2-metilbuteno-1, *trans*-2-penteno, *n*-pentano, *cis*-2-penteno, 2-metilbuteno-2, ciclopentano, 2,2-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, *n*-hexano y benceno. En general, un corte de C<sub>5</sub> de una instalación de craqueador de vapor contiene ciclopenteno en el intervalo del 5 al 60 % en peso y preferentemente en el intervalo del 15 al 50 % en peso. Las mezclas de este tipo se purifican de manera ventajosa adicionalmente, antes de que empleen como mezcla G1 en el procedimiento de acuerdo con la invención.

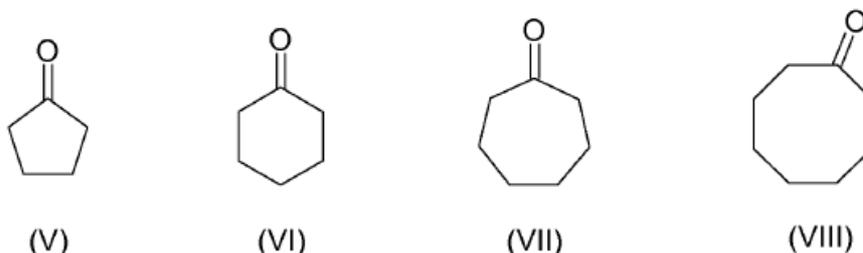
25 Por lo tanto la presente invención describe también un procedimiento, tal como se describe anteriormente, que se caracteriza por que la mezcla G1 contiene en al menos el 95 % en peso una mezcla de hidrocarburos C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>.

De acuerdo con la invención esta mezcla de hidrocarburos esencialmente C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>, que se obtiene preferentemente como corte de C<sub>5</sub> de una instalación de craqueador de vapor o que se obtiene de la hidrogenación parcial de ciclopentadieno, puede emplearse como tal. Preferentemente, la mezcla de hidrocarburos esencialmente C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> se somete a una purificación antes de la reacción de acuerdo con la invención, en la que a su vez se separan preferentemente compuestos de menor punto de ebullición en comparación con ciclopenteno. Mientras que, en este caso, pueden emplearse todos los métodos concebibles, se prefiere la separación destilativa de la mezcla.

En particular, la presente invención se refiere por lo tanto también a un procedimiento, tal como se describe anteriormente, caracterizado porque se emplea una mezcla de hidrocarburos que contiene ciclopenteno como educto para la producción de ciclopentanona, siendo la mezcla de hidrocarburos que contiene ciclopenteno o bien el corte de C<sub>5</sub> de una instalación de craqueador de vapor u obteniéndose a partir de la hidrogenación parcial de ciclopentadieno.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, mediante reacción de olefinas monocíclicas con 4 a 20 átomos de carbono con monóxido de dinitrógeno se obtienen las cetonas monocíclicas correspondientes con 4 a 20 átomos de carbono. Si se emplean olefinas que contienen un doble enlace carbono-carbono, se obtienen mediante el procedimiento de acuerdo con la invención monocetonas. Si se emplean olefinas que contienen dos o más dobles enlaces carbono-carbono, entonces en el contexto de la presente invención es posible que solo reaccione uno de los dobles enlaces carbono-carbono. Así mismo es sin embargo posible que reaccionen dos o más de los dobles enlaces carbono-carbono. En este caso, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen cetonas correspondientes que contienen una, dos o varias funcionalidades cetona.

Para el caso especialmente preferido de acuerdo con la invención de que la mezcla G1 empleada en el procedimiento de acuerdo con la invención contenga una olefina monocíclica seleccionada del grupo que consiste en ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno y mezclas de los mismos, se obtiene una cetona monocíclica seleccionada del grupo que consiste en ciclopentanona, ciclohexanona, cicloheptanona, ciclooctanona y mezclas de los mismos. Ciclopentanona (V), ciclohexanona (VI), cicloheptanona (VII) y ciclooctanona (VIII) están representados a continuación.



En una forma de realización muy especialmente preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la producción de ciclopentanona a partir de ciclopenteno y monóxido de dinitrógeno.

5 En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea en general una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno.

La mezcla G2 contiene de acuerdo con la invención al menos el 70 % en volumen de monóxido de dinitrógeno, por ejemplo del 70 al 100 % en volumen. Preferentemente la mezcla G2 contiene al menos el 75 % en volumen de monóxido de dinitrógeno, en particular al menos el 80 % en volumen, preferentemente al menos el 85 % en volumen. La mezcla G2 contiene preferentemente del 75 al 99 % en volumen de monóxido de dinitrógeno, de manera especialmente preferente del 80 al 95 % en volumen, en particular preferentemente del 82 al 90 % en volumen, por ejemplo el 83 % en volumen, el 84 % en volumen, el 85 % en volumen, el 86 % en volumen, el 87 % en volumen, el 88 % en volumen o el 89 % en volumen.

10

Por lo tanto, la presente invención de acuerdo con una forma de realización adicional se refiere también al procedimiento descrito anteriormente para la producción de al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono, que comprende la reacción de una mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno, en el que esta reacción se lleva a cabo de manera adiabática y la mezcla G2 contiene al menos el 70 % en volumen de monóxido de dinitrógeno.

15

La presente invención de acuerdo con una forma de realización adicional se refiere también al procedimiento descrito anteriormente para la producción de al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono, que comprende la reacción de una mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno, en el que esta reacción se lleva a cabo de manera adiabática y la mezcla G2 contiene del 75 al 99 % en volumen de monóxido de dinitrógeno.

20

En principio, la mezcla G2 que contiene monóxido de dinitrógeno puede proceder de cualquier fuente.

25 De acuerdo con la invención, esta mezcla G2 se emplea preferentemente licuada y entonces en forma líquida. A este respecto, monóxido de dinitrógeno o la mezcla de gases que contiene monóxido de dinitrógeno puede licuarse con todos los procedimientos conocidos por el experto, en particular mediante la elección adecuada de la presión y la temperatura.

La mezcla G2 puede contener de acuerdo con la invención, además de monóxido de dinitrógeno también al menos un gas adicional. En este sentido, pueden concebirse esencialmente todos los gases, siempre que esté garantizado que sea posible la reacción de acuerdo con la invención de al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con monóxido de dinitrógeno. En particular se prefieren en consecuencia mezclas G2, que además de monóxido de dinitrógeno contienen al menos un gas inerte. El término "gas inerte", tal como se usa en el contexto de la presente invención, designa un gas que se comporta de manera inerte con respecto a la reacción de monóxido de dinitrógeno con olefinas monocíclicas con 4 a 20 átomos de carbono como también frente a monóxido de dinitrógeno en las condiciones de reacción. Como gases inertes pueden mencionarse por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, argón, metano, etano y propano.

30

35

Igualmente, en la mezcla G2 pueden estar contenidos también gases que durante la reacción de monóxido de dinitrógeno con olefinas monocíclicas con 4 a 20 átomos de carbono no se comportan como gases inertes. Como gases de este tipo pueden mencionarse, entre otros, NO<sub>x</sub> o por ejemplo oxígeno. El término "NO<sub>x</sub>", tal como se entiende en el contexto de la presente invención, designa todos los compuestos N<sub>a</sub>O<sub>b</sub> aparte de monóxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O), en los que a es 1 o 2 y b es un número de 1 a 6. En lugar del término "NO<sub>x</sub>", en el contexto de la presente invención se usa también el término "óxidos de nitrógeno". En un caso de este tipo se prefiere emplear aquellas mezclas G2 cuyo contenido en estos gases ascienda como máximo al 0,5 % en volumen, con respecto al peso total de la mezcla G2.

40

45

Por consiguiente la presente invención se refiere también al procedimiento descrito anteriormente para la producción de al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono, que comprende la reacción de una mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno, en el que la mezcla G2 contiene como máximo el 0,5 % en volumen de oxígeno o como máximo el 0,5 % en volumen de óxidos de nitrógeno o como máximo tanto el 0,5 % en volumen de oxígeno como también el 0,5 % en volumen de óxidos de nitrógeno, en cada caso con respecto al volumen total de la mezcla G2. Un valor de por ejemplo el 0,5 % en volumen designa en este sentido un contenido total de todos los óxidos de nitrógeno posibles aparte de monóxido de dinitrógeno del 0,5 % en volumen.

En principio, la composición de las mezclas en el contexto de la presente invención puede determinarse de manera conocida por el experto. La composición de la mezcla G2 se determina en el contexto de la presente invención preferentemente por cromatografía. Esta puede determinarse sin embargo también por medio de espectroscopía UV, espectroscopía IR o mediante química en húmedo.

De acuerdo con la invención se emplea la mezcla G2 en particular en forma líquida o supercrítica. A este respecto, de acuerdo con la invención es posible que la mezcla G2 antes de la licuefacción se someta a un tratamiento para reducir la concentración de compuestos inertes y perturbadores en la mezcla G2.

En particular en el contexto de la presente invención es posible emplear mezclas G2 que se obtienen a partir de procedimientos a gran escala. Si por consiguiente estas mezclas G2 contuvieran más del 0,5 % en volumen de oxígeno y/u óxidos de nitrógeno, entonces estas pueden emplearse en general en el procedimiento de acuerdo con la invención. Preferentemente estas mezclas G2, tal como también aquellas mezclas G2 de composición similar, que no se obtienen a partir de procedimientos a gran escala, antes del uso en el procedimiento de acuerdo con la invención se someten al menos a una etapa de purificación, en la que el contenido en oxígeno y/u óxidos de nitrógeno se ajusta a como máximo el 0,5 % en volumen.

Una mezcla de gases G2 adecuada en el contexto de la presente invención contiene preferentemente del 50 al 99,0 % en volumen de monóxido de dinitrógeno, del 1 al 20 % en volumen de dióxido de carbono y del 0 al 25 % en volumen de gases adicionales. Los % en volumen indicados se refieren en cada caso a la mezcla de gases total G2. La suma de los componentes individuales de la mezcla de gases G2 da como resultado a este respecto el 100 % en volumen.

Preferentemente la mezcla de gases G2 contiene del 60 al 95 % en volumen de monóxido de dinitrógeno, en particular del 70 al 90 % en volumen, de manera especialmente preferente del 75 al 89 % en volumen de monóxido de dinitrógeno.

La mezcla de gases G2 puede contener además del 1 al 20 % en volumen de dióxido de carbono. Preferentemente la mezcla de gases G2 contiene del 5 al 15 % en volumen de dióxido de carbono, en particular del 6 al 14 % en volumen de dióxido de carbono.

Preferentemente la mezcla de gases G2 contiene del 0 al 25 % en volumen de gases adicionales. La mezcla de gases G2 puede contener uno o varios gases adicionales, refiriéndose la cantidad indicada a la suma de los gases contenidos.

Procedimientos adecuados para la producción de una mezcla de gases de este tipo son en sí conocidos por el experto.

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, como corriente de producto se obtiene preferentemente una mezcla de reacción G3, que contiene la al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono, preferentemente ciclopentanona y nitrógeno. Además de estos productos deseados, en la mezcla G3 están presentes por ejemplo eductos sin reaccionar y/o productos secundarios.

La al menos una cetona monocíclica obtenida con el procedimiento de acuerdo con la invención con 4 a 20 átomos de carbono, preferentemente ciclopentanona, o la mezcla de reacción G3 obtenida de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención que contiene la al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono, preferentemente ciclopentanona, puede procesarse adicionalmente en principio en la forma obtenida. De acuerdo con la invención, la mezcla G3 obtenida puede procesarse sin embargo también de acuerdo con todos los procedimientos adecuados para la obtención de la al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono, preferentemente ciclopentanona. Se prefieren especialmente de acuerdo con la invención procedimientos destilativos para el procesamiento. Preferentemente en el contexto de la presente invención tiene lugar un procesamiento adicional en una etapa de separación (B).

Por lo tanto, la presente invención en una forma de realización preferida se refiere a un procedimiento, tal como se describe anteriormente, que comprende al menos las siguientes etapas:

(A) hacer reaccionar una mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno en condiciones adiabáticas, para obtener una mezcla de reacción G3 y

5 (B) separar la al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono de la mezcla de reacción G3 obtenida en la etapa (A).

La etapa (A) del procedimiento preferido de acuerdo con la invención y las formas de realización preferidas se han descrito ya en detalle anteriormente.

10 La etapa (B) del procedimiento preferido de acuerdo con la invención para la producción de al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono comprende separar la al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono de la mezcla de reacción G3 obtenida en la etapa (A).

A este respecto, de acuerdo con la invención la etapa de separación (B) puede comprender una o varias etapas de purificación.

15 La etapa de separación (B) comprende preferentemente al menos una destilación, pero preferentemente al menos una evaporación de una de una sola etapa, por ejemplo para la separación de N<sub>2</sub> y monóxido de dinitrógeno sin reaccionar, y al menos una destilación, de manera especialmente preferente al menos una evaporación de una sola etapa y al menos dos etapas de destilación.

20 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la mezcla G3 en la etapa de separación (B) se descomprime en primer lugar en al menos un recipiente adecuado B1 hasta una presión que se encuentra en general por debajo de la presión de reacción, por ejemplo hasta una presión de 1 a 20 bar, preferentemente de 14 a 18 bar. En una forma de realización preferida la mezcla G3 se enfría antes de esta descompresión en un intercambiador de calor adecuado.

25 En una forma de realización muy especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se precalienta con la mezcla G3 obtenida directamente a partir de la reacción de acuerdo con la invención en primer lugar al menos una corriente de educto, tal como se describe anteriormente, y a continuación se descomprime la mezcla G3 hasta la presión mencionada.

30 De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención la etapa de separación (B) comprende una evaporación de una sola etapa en un recipiente B1 y al menos una etapa de destilación en una columna de destilación adecuada, preferentemente en una columna de recirculación K1. De acuerdo con una forma de realización de este tipo, después de la descompresión de la mezcla G3 en el recipiente B1 se obtiene una mezcla líquida (G3f) y una mezcla gaseosa (G3g).

35 La mezcla G3g puede enfriarse de acuerdo con la invención preferentemente con uno o varios, preferentemente dos, intercambiadores de calor, por ejemplo hasta una temperatura de como máximo 50 °C, preferentemente hasta una temperatura por debajo de 5 °C y de manera especialmente preferente hasta una temperatura por debajo de -10 °C. Los intercambiadores de calor pueden hacerse funcionar con todos los medios de refrigeración conocidos por el experto, por ejemplo agua, soles, etc. En una forma de realización preferida del procedimiento, la mezcla G3g se enfría en un primer intercambiador de calor por medio de agua de refrigeración hasta una temperatura de como máximo 50 °C y se enfría en un segundo intercambiador de calor por medio de soles hasta una temperatura de como máximo 5 °C, preferentemente de como máximo -10 °C. Durante el enfriamiento condensa en cada caso un porcentaje de la mezcla gaseosa. Preferentemente, este porcentaje condensado se recircula de nuevo al recipiente B1 y se reúne con la mezcla G3f obteniendo una mezcla G3f'. Este modo de proceder tiene la ventaja de que los componentes orgánicos, que se encuentran en la mezcla G3g, pueden hacerse reaccionar adicionalmente. La mezcla G3g gaseosa obtenida o la mezcla gaseosa obtenida después de atravesar el intercambiador de calor pueden separarse de acuerdo con el procedimiento conocido por el experto.

45 La mezcla G3f líquida obtenida o la mezcla G3f' se descomprime de acuerdo con una forma de realización preferida hasta una presión de 1 a 5 bar, por ejemplo 3 bar y se somete al menos a una destilación, para separar entre sí los componentes presentes en la mezcla G3f o G3f'.

La destilación llevada a cabo preferentemente en la etapa de separación (B) puede tener lugar de acuerdo con todos los procedimientos conocidos por el experto. Las temperaturas, presión, configuración de la(s) columna(s) de destilación etc. dependen a este respecto de las sustancias que deben separarse.

50 En la etapa de separación (B) del procedimiento de acuerdo con la invención se separa preferentemente el producto deseado, al menos una cetona con 4 a 20 átomos de carbono, del educto sin reaccionar, dado el caso componentes adicionales presentes en la mezcla de reacción y opcionalmente productos secundarios formados. En una forma de

realización especialmente preferida de la etapa de separación (B) se separa el producto ciclopentanona de ciclopenteno sin reaccionar y opcionalmente ciclopentano presente en la mezcla de reacción.

5 En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, para la destilación de la mezcla G3f o G3f' en la etapa de separación (B) se emplea una columna de recirculación K1, que presenta en general de 30 a 50, preferentemente de 35 a 45, platos teóricos. La alimentación tiene lugar en general en la parte central de la columna. En una forma de realización adicional preferida, por ejemplo en la parte superior de la columna de recirculación K1 obtenida en la etapa de separación (B) se obtiene olefina monocíclica sin reaccionar con 4 a 20 átomos de carbono. De manera especialmente preferente se obtiene ciclopenteno en una salida lateral de la columna K1.

10 Una corriente adecuada que contiene olefina monocíclica sin reaccionar con 4 a 20 átomos de carbono separada por destilación, de manera especialmente preferente ciclopenteno, puede recircularse entonces por ejemplo y emplearse sola o tras la adición de una mezcla adecuada que contiene olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono, de manera especialmente preferente ciclopenteno, como mezcla G1 en el procedimiento de acuerdo con la invención.

15 En una forma de realización especialmente preferida la olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono sin reaccionar separada en la etapa de separación (B), por ejemplo en la salida lateral de la columna K1, se recircula en la etapa (A) del procedimiento de acuerdo con la invención, es decir en la mezcla G1.

Por lo tanto, la presente invención en una forma de realización preferida se refiere al procedimiento descrito anteriormente, caracterizado porque en la etapa de separación (B) se separa la olefina monocíclica sin reaccionar con 4 a 20 átomos de carbono.

20 Por lo tanto, la presente invención en una forma de realización adicional preferida se refiere al procedimiento descrito anteriormente, caracterizado porque la olefina monocíclica sin reaccionar con 4 a 20 átomos de carbono separada en la etapa de separación (B) se recircula en la etapa (A) del procedimiento.

La destilación en la etapa de separación (B) en la columna de recirculación K1 tiene lugar por ejemplo a una presión de 1,0 a 7,0 bar, preferentemente de 2,0 a 6,0 bar, por ejemplo de 3,5 a 5,0 bar.

25 La destilación en la etapa de separación (B) en la columna de recirculación K1 tiene lugar por ejemplo a una temperatura de 80 a 200 °C, preferentemente de 90 a 190 °C. A este respecto la temperatura en la cola de la columna asciende por ejemplo a de 150 a 200 °C, preferentemente de 160 a 185 °C, la temperatura por encima de la cola de la columna asciende por ejemplo a de 80 a 110 °C, preferentemente de 90 a 105 °C.

30 La al menos una olefina monocíclica sin reaccionar con 4 a 20 átomos de carbono puede obtenerse de acuerdo con la invención en diferente pureza. La al menos una olefina monocíclica sin reaccionar con 4 a 20 átomos de carbono puede obtenerse de acuerdo con la invención por ejemplo en forma pura, es decir con un contenido de más del 90 % en peso, preferentemente del 95 % en peso.

35 En una forma de realización adicional de la etapa de separación (B) se obtiene al menos una olefina monocíclica sin reaccionar con 4 a 20 átomos de carbono en mezcla con hidrocarburos adicionales, por ejemplo hidrocarburos saturados, por ejemplo ciclopentano, por ejemplo como una mezcla que contiene del 20 al 98 % en peso, preferentemente del 30 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 60 % en peso, en cada caso con respecto a la mezcla de al menos una olefina con 4 a 20 átomos de carbono, en particular ciclopenteno, y del 2 al 80 % en peso, preferentemente del 20 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 60 % en peso, en cada caso con respecto a la mezcla, de al menos un hidrocarburo adicional, por ejemplo un hidrocarburo saturado, en particular ciclopentano. Esta mezcla puede contener componentes adicionales, por ejemplo hidrocarburos, producto o producto secundario de la etapa (A) y/u olefinas lineales, hasta un contenido total de hasta el 1,5 % en peso, preferentemente hasta el 1,0 % en peso, en cada caso con respecto a la mezcla.

45 En una forma de realización adicional preferida de la etapa de separación (B), en la cabeza de la columna de recirculación K1 se obtienen componentes de bajo punto de ebullición, por ejemplo hidrocarburos C<sub>5</sub> tales como *n*-pentano, 2-metil-2-buteno, *cis*-2-penteno y *trans*-2-penteno.

El producto deseado, es decir, la al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono, en particular ciclopentanona, se obtiene en una forma de realización adicional preferida de la etapa de separación (B) en la cola de la columna de recirculación K1, en una forma de realización preferida con una pureza de hasta el 95 % en peso, preferentemente hasta el 92 % en peso, en cada caso con respecto a la fracción de cola.

50 De acuerdo con la invención, la etapa de separación (B) puede estar configurada también de modo que la al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono, en particular ciclopentanona, se obtiene en menor pureza.

De acuerdo con la invención es también posible que la etapa de separación (B), además de la evaporación de una sola etapa y la primera destilación, preferentemente la destilación en una columna de recirculación K1, comprenda una destilación adicional. De este modo, de acuerdo con la invención es posible que para la purificación adicional del producto, la al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono, en particular ciclopentanona, pueda destilarse, por ejemplo en una o varias columnas, preferentemente en dos columnas o de manera especialmente preferente en una columna de pared de separación K2.

De acuerdo con la invención la etapa de separación (B) de acuerdo con una forma de realización preferida comprende una evaporación en una sola etapa en un recipiente B1, una destilación en una columna de recirculación K1 y una destilación adicional en una columna de destilación K2, por ejemplo en una columna de pared de separación.

La purificación del producto obtenido de acuerdo con la invención a partir de la destilación en la columna de recirculación K1 tiene lugar por ejemplo a una presión de 0,5 a 3 bar, preferentemente de 0,8 a 2 bar, por ejemplo de 1,0 a 1,2 bar.

La purificación del producto obtenido de acuerdo con la invención a partir de la destilación en la columna de recirculación K1 tiene lugar por ejemplo a una temperatura de 100 a 200 °C, preferentemente de 110 a 180 °C, por ejemplo de 120 a 170 °C.

Por ejemplo la purificación del producto obtenido de acuerdo con la invención a partir de la destilación en la columna de recirculación K1 tiene lugar por ejemplo en una columna de pared de separación K2 a una presión de 0,5 a 3 bar, preferentemente de 0,8 a 2 bar, por ejemplo de 1,0 a 1,2 bar y a una temperatura de 100 a 200 °C, preferentemente de 110 a 180 °C, por ejemplo de 120 a 170 °C.

La presente invención se refiere también a un procedimiento que comprende al menos las etapas (A) y (B), tal como se describe anteriormente, caracterizado porque la mezcla G1 y/o G2 antes de la reacción para dar al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono en la etapa (A) se precalientan hasta una temperatura de 170 a 270 °C. Detalles adicionales y formas de realización preferidas se han indicado ya anteriormente.

Por lo tanto, la presente invención en una forma de realización preferida se refiere a un procedimiento, tal como se describe anteriormente, que comprende al menos las siguientes etapas:

(A) hacer reaccionar una mezcla G1 tal como se definió anteriormente, que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno en condiciones adiabáticas, para obtener una mezcla de reacción G3 y

(B) separar la al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono de la mezcla de reacción G3 obtenida en la etapa (A),

caracterizado porque la mezcla G1 y/o G2 antes de la reacción para dar al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono en la etapa (A) se precalientan hasta una temperatura de 170 a 270 °C.

En una forma de realización preferida de este procedimiento, la energía térmica necesaria para el precalentamiento se extrae al menos en parte, preferentemente por completo, de la corriente de producto del procedimiento de acuerdo con la invención.

El procedimiento de acuerdo con la invención es especialmente ventajoso para la oxidación de olefinas cíclicas con monóxido de dinitrógeno. Igualmente, el procedimiento es adecuado sin embargo en principio también para la oxidación de otros compuestos por medio de monóxido de dinitrógeno, en particular de compuestos, que contienen un doble enlace CC, tales como por ejemplo olefinas no cíclicas u olefinas sustituidas, tales como por ejemplo enol éteres.

A continuación se explica en detalle la invención mediante figuras y ejemplos.

#### Figuras:

La Figura 1 muestra un croquis de una instalación de ensayo, en la que puede llevarse a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. Los números de referencia tienen los siguientes significados:

1 alimentación de monóxido de dinitrógeno

2 alimentación de ciclopenteno

- 3 ciclopenteno sin reaccionar, recirculado
- 4 corriente de gas de escape
- 5 purga de componentes de bajo punto de ebullición
- 6 componentes de bajo punto de ebullición
- 7 componentes de alto punto de ebullición
- 8 producto ciclopentanona
- 9 condensado
- M mezcladora
- R reactor
- 10 WT intercambiador de calor/condensador parcial
- B1 recipiente de separación de fases
- K1 columna de recirculación
- K2 columna(s) de purificación fina
- 15 la Figura 2 muestra el desprendimiento de calor (en la unidad mW, representado en el eje de ordenadas = eje y), representado a través de la temperatura (en la unidad °C, representado en el eje de abscisas = eje x), que se obtuvo en el ensayo de DSC de acuerdo con el Ejemplo 5. El intervalo abarcado por el eje de ordenadas asciende a 20 mW. La división del eje de abscisas tiene lugar en pasos de 10 °C, comenzando el eje de abscisas en 30 °C y terminando en 600 °C. En lo referente a la realización del ensayo, se remite a las realizaciones correspondientes en el Ejemplo 5. Los números de referencia tienen el siguiente significado:
- 20 1 temperatura de inicio más baja para la salida del reactor (345 °C) para la reacción de descomposición que comienza
- 2 temperatura de inicio (515 °C) para la segunda reacción
- 25 la Figura 3 muestra el tiempo de inducción adiabático estimado de acuerdo con el Ejemplo 6 en función de la temperatura. Sobre el eje de abscisas (= eje x) está representada la temperatura en °C, sobre el eje de ordenadas (= eje y) está representado el tiempo de inducción adiabático en horas. Para la determinación del tiempo de inducción estimado se remite a las realizaciones en el Ejemplo 6.

### Ejemplos:

#### Ejemplo 1

Se emplea la instalación de ensayo de acuerdo con la Figura 1.

- 30 Mediante la corriente 2 se dosifica la alimentación de ciclopenteno reciente con 116,4 g/h. Esta procede de la destilación de un corte de C<sub>5</sub> de un craqueador de vapor y tiene la siguiente composición (% en peso): ciclopenteno (aproximadamente 95,1 %), ciclopentano (aproximadamente 3,4 %), 2-metil-2-buteno (aproximadamente 1,2 %).
- Esta corriente 2 se mezcla en primer lugar con la corriente 3 (retro-ciclopenteno), para generar una corriente, que tiene la siguiente composición: ciclopenteno (aproximadamente 46,3 %), ciclopentano (aproximadamente 51,9 %), 2-metil-2-buteno (aproximadamente 0,9 %), 2,2-dimetilbutano (aproximadamente 0,81 %).
- 35
- Esta corriente se dosifica entonces con una bomba dosificadora al reactor (corriente de cantidad: aproximadamente 2076 g/h). Mediante la corriente 1 se dosifica monóxido de dinitrógeno líquido (contenido en monóxido de dinitrógeno > 99,8 % en volumen, empresa Messer Griesheim) con aproximadamente 74 g/h al reactor. La relación molar de monóxido de dinitrógeno: ciclopenteno en la alimentación de reactor asciende a 0,11 mol/mol. El reactor se compone de un tubo (diámetro exterior = 60,3 mm, grosor de pared = 2,4 mm, longitud = 3500 mm) que está
- 40

5 cargado con anillos Raschig de pared delgada de acero fino (6X6X0,3 mm). Para la determinación del perfil de temperatura longitudinal se instaló a lo largo del eje del reactor un manguito térmico con 16 mm de diámetro exterior que estaba dotado de un elemento térmico de 15 niveles. El volumen de reacción asciende (descontando los rellenos y manguito térmico) inclusive las piezas de unión en total a aproximadamente 7 l. La presión en el reactor se ajusta con una presurización adecuada en la salida del reactor a 100 bar.

10 El tubo está dotado de una camisa aislante de una espuma inorgánica nanoporosa de la empresa Microtherm (dos capas con en cada caso 50 mm de grosor). Para reducir las pérdidas de calor aún más, en el lado exterior de la camisa aislante está instalado también un calentamiento adicional de tres piezas, que está ajustado a (desde abajo) 256, 275 y 317 °C (mediante ensayos previos sin adición de monóxido de dinitrógeno se garantizó que las pérdidas de calor eran solo muy bajas. Cuando la temperatura de entrada en el reactor asciende a aproximadamente 260 °C, las pérdidas de calor restantes llevan a un enfriamiento de únicamente 3 °C hasta la salida del reactor). En un ensayo previo con un marcador radioactivo, se determinó la distribución de tiempo de permanencia del reactor. El número de bloques de solera determinados tiene el valor de 117, lo que corresponde a una cascada de calderas con agitación equivalente con 58 calderas con agitación.

15 La corriente de alimentación se alimenta a través de una boquilla de entrada calentada desde abajo en el reactor en el que se calienta también la corriente de alimentación. A una temperatura de entrada en el reactor de 239,5 °C (medida en el elemento térmico inferior en el manguito térmico), la conversión de ciclopenteno en el paso recto asciende al 11 % y la conversión de monóxido de dinitrógeno asciende aproximadamente al 96 %. La selectividad para dar ciclopentanona con respecto a ciclopenteno asciende al 96,8 %. La salida del reactor tiene una temperatura de 295 °C. El aumento de temperatura adiabático asciende por lo tanto a 55,5 °C. La salida del reactor se descomprime y se enfría en una descompresión de dos etapas hasta 1 bar. Los componentes gaseosos se separan y se condensan de la forma más completa posible en un refrigerador posterior (que se hace funcionar a + 5 °C) los hidrocarburos contenidos en los mismos.

25 La fase líquida, de la salida del reactor líquida y el condensado se separa en una columna de destilación (columna de plato de burbujas con 20 platos y salida lateral líquida). Como producto de cola se obtienen 138,7 g/h de una corriente con la siguiente composición (% en peso): ciclopentanona (aproximadamente 95,3 %), ciclopentano (aproximadamente 0,8 %), 4-pentenal (aproximadamente 1,3 %), óxido de ciclopenteno (aproximadamente 0,37 %), dímeros de ciclopenteno (aproximadamente 0,53 %), ciclopenteno (aproximadamente 0,08 %). El producto de la salida lateral, que contiene un 45,6 % de ciclopenteno, se realimenta como corriente 3 al reactor.

30 Las fases gaseosas reunidas (a partir de la descompresión y cabeza de la columna de recirculación, aproximadamente 47,7 l/h) tienen la siguiente composición: N<sub>2</sub> (81,1 % en volumen), monóxido de dinitrógeno (2,46 % en volumen), ciclopenteno (0,96 % en volumen), ciclopentano (0,48 % en volumen).

### Ejemplo 2

35 Se repitió el Ejemplo 1, con la diferencia de que se seleccionó una temperatura de entrada en el reactor de 255,4 °C. En este caso la conversión de ciclopenteno en el paso recto ascendió a aproximadamente el 12 % y la conversión de monóxido de dinitrógeno al 99 %. La salida del reactor tiene una temperatura de salida de 313 °C. El aumento de temperatura adiabático asciende por lo tanto a 57,6 °C. La selectividad de ciclopentanona con respecto a ciclopenteno ascendió al 94,8 %.

### Ejemplo 3

40 Se repitió el Ejemplo 1, con la diferencia de que se seleccionó una temperatura de entrada en el reactor de 225,9 °C. En este caso la conversión de ciclopenteno en el paso recto ascendió al 9,7 % y la conversión de monóxido de dinitrógeno al 83 %. La salida del reactor tiene una temperatura de salida de 277 °C. El aumento de temperatura adiabático asciende por lo tanto a 51,1 °C. La selectividad de ciclopentanona con respecto a ciclopenteno ascendió al 95,2 %.

### Ejemplo 4

50 Para demostrar la pureza fina de ciclopentanona se recogieron las salidas del Ejemplo 1, Ejemplo 2 y otros ensayos análogos y se destilaron en una columna de pared de separación de laboratorio. La columna tenía un diámetro interior de 43 mm y una altura de 2,5 m y estaba equipada con un empaquetamiento (Montz A3 1000). El número de etapas de separación teóricas se determinó con una mezcla de prueba en ensayos previos y ascendió a 53 etapas de separación teóricas con el factor F usado. La pared de separación en el intervalo entre 820 y 2100 mm se había llevado por encima del canto inferior de empaquetamiento y dividía la columna exactamente por la mitad. La alimentación y salida lateral estaban colocadas 1300 mm por encima del canto inferior del empaquetamiento pero a distintos lados de la pared de separación.

5 La alimentación de la columna (en total 17,5 kg) tenía la siguiente composición (% en peso): ciclopentanona (95,6), ciclopentano (0,8), ciclopenteno (0,08), 4-pentenal (1,3), óxido de ciclopenteno 0,4), isopropilmetilcetona (0,2), dietilcetona (0,03), 2,2-dimetilbutano (0,005) junto a otros componentes tales como dímeros de ciclopenteno, ciclopentilciclopentanona, ciclopentenilciclopentanonas, ciclobutancarbaldehído, ciclopropilacetaldéhído y otros componentes secundarios no identificados.

La destilación se llevó a cabo a presión normal con una cantidad de alimentación de 0,33 kg/h y una relación de retorno de 90. En la salida lateral se obtuvo ciclopentanona con una pureza del 99,89 %. El rendimiento de destilación ascendió al 99,5 % (con respecto a ciclopentanona).

### Ejemplo 5

10 Una muestra (18,3 mg) de la salida de reactor ya descomprimida y desgasificada del Ejemplo 1 se cerró bajo atmósfera de nitrógeno en un crisol V4A resistente a la presión y en un aparato adecuado (Mettler TA 8000) se llevó a cabo un ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) con una rampa de temperatura de 1 K/min. El resultado está representado en la Figura 2.

15 A este respecto, en la figura está representado el desprendimiento de calor en mW (eje y) a través de la temperatura en °C (eje x).

20 La temperatura de inicio más baja determinada a partir de esto para la salida del reactor asciende por consiguiente a 345 °C para la primera reacción de descomposición de inicio (en la figura Fig. 2: 1). A este respecto, de la medición para el calor, que se libera en la primera reacción de descomposición, resulta un valor de 263,7 J/g. Para la segunda reacción resulta una temperatura de inicio de 515 °C (en la figura Fig. 2: 2). Para la segunda reacción resulta de la medición para el calor, que se libera de la reacción de descomposición, un valor de 208,7 J/g.

### Ejemplo 6

25 El Ejemplo 5 se repitió con diferentes rampas de temperatura de 0,3 K/min y 2,5 K/min. Los datos obtenidos, junto con los datos del Ejemplo 5 se usaron para la derivación de una cinética de descomposición formal. Para la evaluación se usaron únicamente los datos en el intervalo entre 360 y 520 °C, que se analizaron con el programa NETZSCH THERMOKINETICS. La mejor adaptación a los datos medidos se obtuvo con una aproximación de velocidad de Prout-Tompkins, que se adaptó mediante regresión no lineal multivariante a los datos de los ensayos de DSC. Basándose en el modelo cinético formal, se calcularon para el intervalo de 336 a 380 °C suponiendo una capacidad calorífica constante de  $2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  el tiempo de inducción adiabático de la reacción de descomposición (para ello se usó el programa NETZSCH THERMSIM). El tiempo de inducción adiabático estimado con ello en función de la temperatura está representado en la figura en la Fig. 3. A este respecto sobre el eje x está representada la temperatura en °C y sobre el eje y el tiempo de inducción adiabático en horas.

30

Por consiguiente, el tiempo de inducción adiabático asciende a 24 horas a una temperatura inicial de la mezcla examinada de aproximadamente 350 °C.

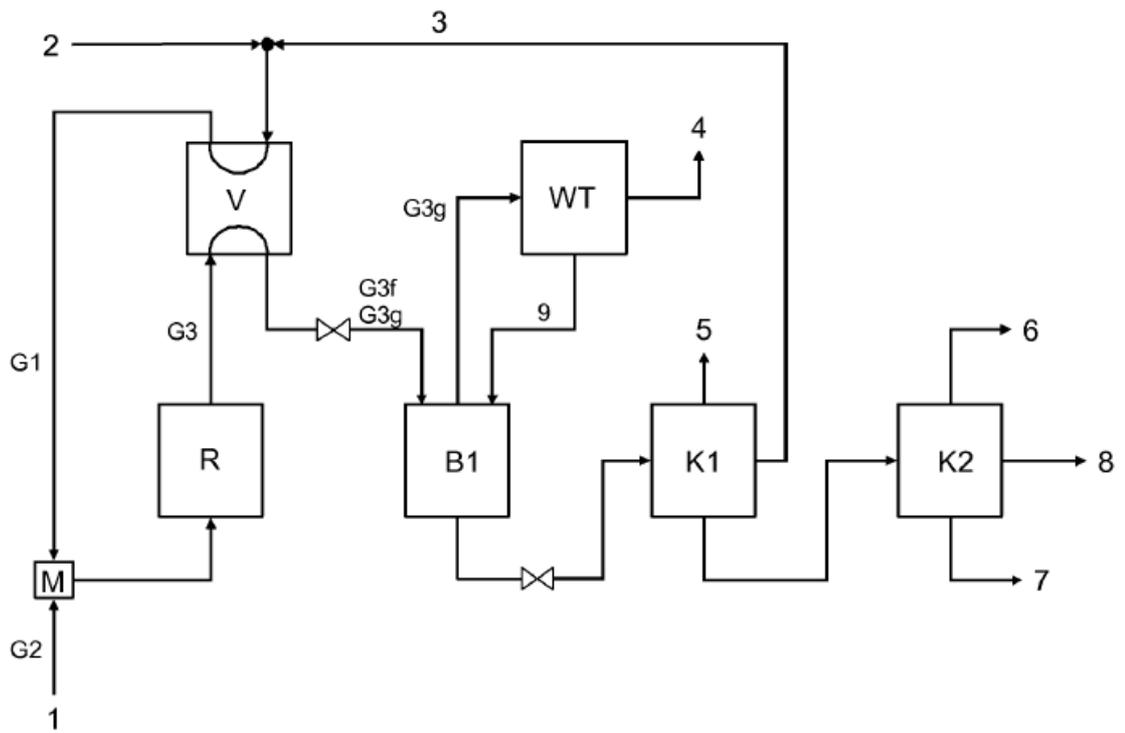
## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento continuo para la producción de al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono mediante reacción a una temperatura de 170 a 340 °C de una mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno, caracterizado porque esta reacción se lleva a cabo de manera adiabática y la mezcla G1 y/o G2 antes de la reacción para dar al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono se precalientan hasta una temperatura de 170 a 270 °C, extrayéndose la energía térmica necesaria para precalentar la mezcla G1 y/o G2 al menos en parte de la corriente de producto del procedimiento.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la energía térmica necesaria para precalentar la mezcla G1 se extrae al menos en parte de la corriente de producto del procedimiento.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se emplea una mezcla G1, que contiene del 20 al 98 % en peso, preferentemente del 30 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 60 % en peso, en cada caso con respecto a la mezcla G1, de al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono y del 2 al 80 % en peso, preferentemente del 20 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 60 % en peso, en cada caso con respecto a la mezcla G1, de al menos un hidrocarburo adicional.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla G1 contiene al menos una olefina monocíclica, seleccionada del grupo que consiste en ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno y mezclas de los mismos.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque durante la reacción la relación molar entre monóxido de dinitrógeno y la al menos una olefina monocíclica se encuentra entre 0,02 y 0,3.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el aumento de temperatura adiabático en el reactor asciende a entre 10 y 140 °C.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el aumento de temperatura adiabático en el reactor asciende a entre 25 y 100 °C.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la temperatura de salida del reactor se encuentra por debajo de la temperatura de inicio para la descomposición de la mezcla de producto.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la temperatura de salida del reactor se encuentra al menos 10 K por debajo de la temperatura, a la que el tiempo de inducción adiabático de la mezcla de producto asciende a 24 horas.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque este se lleva a cabo a una presión de reacción de 60 a 500 bar.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la mezcla G2 contiene al menos el 75 % en volumen de monóxido de dinitrógeno.
- 35 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la conversión con respecto a monóxido de dinitrógeno se encuentra en del 80 al 100 %.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende al menos las siguientes etapas:
- 40 (A) hacer reaccionar una mezcla G1 que contiene al menos una olefina monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono con una mezcla G2 que contiene al menos monóxido de dinitrógeno en condiciones adiabáticas, para obtener una mezcla de reacción G3 y
- (B) separar la al menos una cetona monocíclica con 4 a 20 átomos de carbono de la mezcla de reacción G3 obtenida en la etapa (A).
- 45 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque en la etapa de separación (B) se separa la olefina monocíclica sin reaccionar con 4 a 20 átomos de carbono.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque la olefina monocíclica sin reaccionar

con 4 a 20 átomos de carbono separada en la etapa de separación (B) se recircula en la etapa (A) del procedimiento.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos una parte de la corriente de producto se pone en contacto con al menos una parte de mezcla G1 en un intercambiador de calor.

Fig. 1



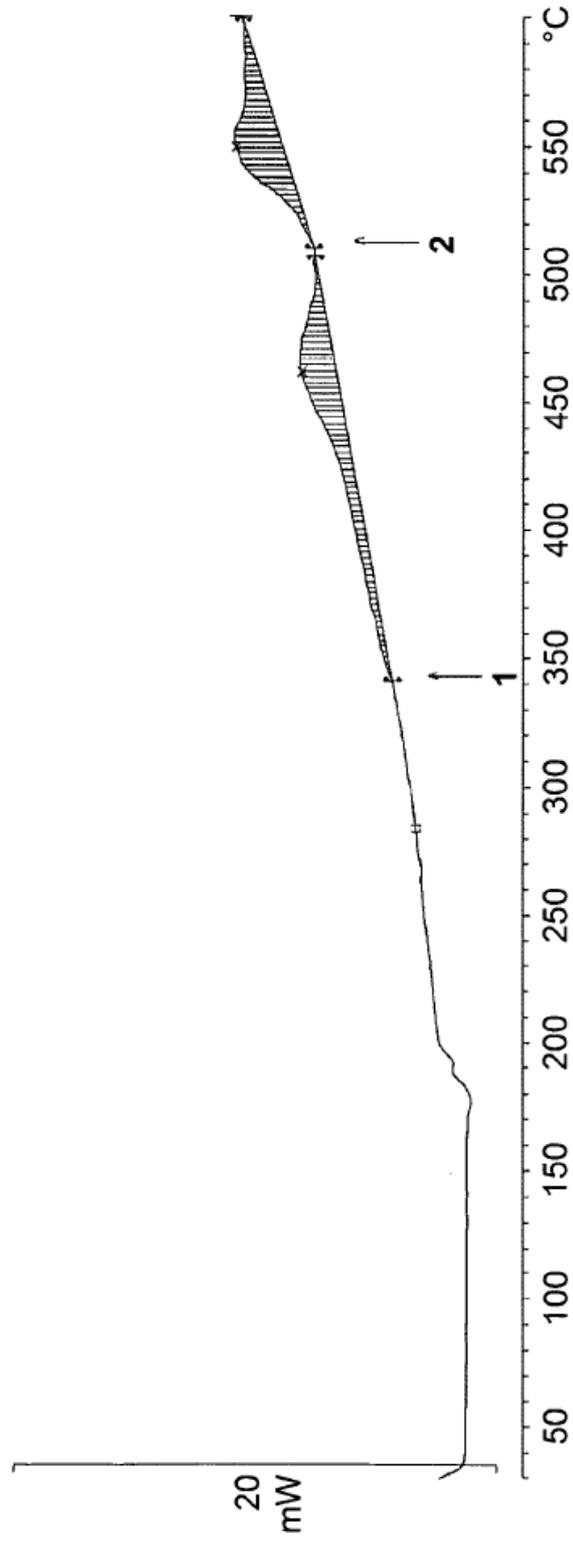


Fig. 2

Fig. 3

