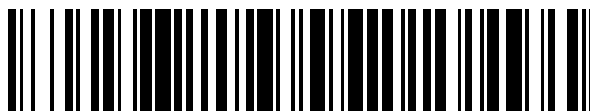


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 849**

51 Int. Cl.:

C07C 45/28 (2006.01)

C07C 45/62 (2006.01)

C07C 45/82 (2006.01)

C07C 49/607 (2006.01)

C07C 49/413 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2010 PCT/EP2010/050888**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.08.2010 WO10086314**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2010 E 10701244 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2391597**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ciclododecanona pura**

30 Prioridad:

28.01.2009 EP 09151525

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

06.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TELES, JOAQUIM, HENRIQUE;
ROESSLER-FEIGEL, BEATRICE;
HAUK, ALEXANDER;
MEIER, ANTON;
MUELLER, CHRISTIAN;
SCHELPER, MICHAEL;
KIRCHNER, TANJA;
SZESCHKUS, SUSANNE;
PINKOS, ROLF y
TEBBEN, GERD-DIETER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 698 849 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 preparación de ciclododecanona pura

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto, que comprende por lo menos las etapas (a1) oxidación de una composición (A), que contiene por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y por lo menos dos enlaces C-C dobles, por medio de monóxido de dinitrógeno para obtener una composición (A1), que contiene por lo menos el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto, la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles y por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, (a2) separación de la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles de la composición (A1) de la etapa (a1), para obtener una composición (A2), que contiene por lo menos el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto y por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, y (b) tratamiento por destilación de la composición (A2) de la etapa (a2), para obtener una composición (B), que contiene el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto y menos de 1,0 % en peso del por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, en el que Z puede ser 1, 2, 3 o 4.

20 El documento WO 2008/000757 A1 divulga un procedimiento para la preparación de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de C, que comprende por lo menos las etapas (a) oxidación de una composición (I), que contiene por lo menos una olefina cíclica con 7 a 16 átomos de C con por lo menos un enlace C-C doble, por medio de monóxido de nitrógeno para obtener una composición (A), (b) tratamiento de la composición (A) con por lo menos una base para obtener una composición (B). Este documento no divulga que antes del tratamiento de la composición (A) con por lo menos una base en la etapa (b) debiera purificarse por destilación la composición obtenida de la oxidación.

25 El documento WO 2008/000756 A1 divulga un procedimiento para la preparación de una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de C, que comprende por lo menos las etapas (a) oxidación de una composición (I), que contiene por lo menos una olefina cíclica con 7 a 16 átomos de C con por lo menos un enlace C-C doble, por medio de monóxido de dinitrógeno para obtener una composición (A), (b) tratamiento de la composición (A) con por lo menos una base para obtener una composición (B), (c) hidrogenación de la composición (B) en presencia de por lo menos un catalizador para obtener una composición (C), (d) purificación de la composición (C), que comprende por lo menos la etapa (di) tratamiento térmico de la composición (C) con por lo menos un ácido, o por lo menos un catalizador que contiene por lo menos un metal de transición, (dii) purificación adicional mediante un procedimiento elegido de entre el grupo consistente en destilación, extracción y cristalización. Tampoco este documento divulga que se purifique por destilación la mezcla de reacción obtenida en la oxidación, para disminuir el contenido de productos secundarios específicos, que se forman durante la oxidación.

35 El documento WO 2005/030690 A2 divulga un procedimiento para la preparación de una cetona, en particular de ciclodecanona, en el que reaccionan ciclododecatrieno con monóxido de dinitrógeno para obtener ciclododecadienona, y la ciclododecadienona obtenida es hidrogenada en particular hasta ciclododecanona. Este documento no divulga ningún procedimiento para la preparación de cetonas cíclicas, en el cual la mezcla de reacción que es obtenida a partir de la oxidación con monóxido de dinitrógeno, es purificada por destilación para reducir el contenido de productos secundarios específicos formados durante la oxidación.

40 El documento WO 2008/000754 A1 divulga un procedimiento para la purificación de una composición (I), que contiene por lo menos una cetona cíclica con 7 a 16 átomos de C, que comprende el tratamiento térmico de la composición (I) con catalizador que contiene por lo menos un metal de transición, y purificación adicional mediante un procedimiento elegido de entre destilación, extracción y cristalización. El mencionado documento no divulga ningún procedimiento para la preparación de cetonas cíclicas con 7 a 16 átomos de C, mediante oxidación de una correspondiente olefina con monóxido de dinitrógeno, en el cual la mezcla obtenida a partir de la oxidación sea purificada mediante destilación, para reducir el contenido de productos secundarios específicos formados durante la oxidación.

50 Los procedimientos conocidos a partir del estado de la técnica, para la preparación de cetonas cíclicas, necesitan aún mejoramiento respecto a la pureza de las cetonas cíclicas preparadas. Una desventaja del procedimiento del estado de la técnica es por ejemplo que, en caso que los productos secundarios formados durante la oxidación no sean separados completamente o casi completamente, estos interfieren en las etapas subsiguientes, o son transformados en compuestos que en una etapa subsiguiente de purificación, por ejemplo una destilación, no pueden ser separados del producto deseado, puesto que las impurezas presentes en las cetonas cíclicas, por ejemplo aldehídos, son eliminadas sólo difícilmente mediante procedimientos convencionales de purificación, como destilación, extracción o cristalización, ya que los grupos funcionales y el número de átomos de carbono son similares. Esto es un problema en el sentido en que para diferentes aplicaciones, se requieren las cetonas cíclicas

- 5 en elevada pureza. Así, por ejemplo la ciclododecanona es un importante producto intermedio para la preparación de por ejemplo laurilactama, ácido dodecanodicarboxílico y las poliamidas derivadas de ellos como por ejemplo Nylon 12 o Nylon 6.12. Por ello, en estos casos es necesaria una purificación muy laboriosa, por ejemplo mediante destilación y/o cristalización en varias etapas. Por ello, estos procedimientos de purificación son laboriosos e intensivos en costes.
- Por ello, es un objetivo de la presente invención preparar un procedimiento, con el cual puedan obtenerse cetonas cíclicas con 7 a 16 átomos de carbono, en una pureza particularmente elevada. Otro objetivo de la presente invención es que puedan usarse nuevamente instalaciones o equipos ya existentes para la preparación de cetonas cíclicas con 7 a 16 átomos de C, para mantener tan baja como sea posible la construcción de tipos adicionales.
- 10 Estos objetivos son logrados de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para la preparación de por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto, que comprende por lo menos las etapas:
- (a1) oxidación de una composición (A), que contiene por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y por lo menos dos enlaces C-C dobles, por medio de monóxido de dinitrógeno, para obtener una composición (A1), que contiene por lo menos
- 15 - el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto,
 - por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto,
 - la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles y
 - por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído,
- 20 (a2) separación de la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles de la composición (A1) de la etapa (a1), para obtener una composición (A2) que contiene por lo menos
- el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto,
 - por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto y
- 25 - por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, y
- (b) tratamiento mediante destilación de la composición (A2) de la etapa (a2), para obtener una composición (B) que contiene
- el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto,
 - menos de 0,5 % en peso del por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo
- 30 menos dos grupos ceto y
- menos de 1,0 % en peso del por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, en el que a la etapa (b) sigue por lo menos la siguiente etapa (c):
- (c) hidrogenación de la composición (B) en presencia de por lo menos un catalizador, para obtener una composición (C),
- 35 o a la etapa (b) sigue por lo menos la siguiente etapa (d):
- (d) tratamiento de la composición (B) con al menos una base para obtener una composición (D),
 y a la etapa (d) sigue por lo menos la siguiente etapa (c'):
- (c') hidrogenación de la composición (D) en presencia de por lo menos un catalizador, para obtener una composición (C'), caracterizada porque la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y por
- 40 lo menos dos enlaces C-C dobles es elegida de entre el grupo consistente en 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, 1,9-ciclohexadecadieno, 1,8-ciclotetradecadieno, 1,6-ciclododecadieno, 1,6,11-ciclopentadecatrieno, 1,5,9-ciclododecatrieno, vinilciclohexeno, norbornadieno, etilidennorborneno y mezclas de ellos.
- 45 Se encontró de manera sorprendente que puede disminuirse el contenido en particular de productos secundarios como aldehídos cíclicos y de cadena abierta, que exhiben un ciclo menos (Z-1 ciclos) que los compuestos de partida usados, o dado el caso también productos secundarios que contienen grupos ceto, de manera selectiva en

5 general a partir de una mezcla con cetonas cíclicas con el mismo o similar número de átomos de C, mediante purificación por destilación de la mezcla obtenida de la oxidación, después de la separación del reactivo remanente, para disminuir el contenido de este producto secundario interferente. Mediante la eliminación de los compuestos mencionados directamente después de la oxidación, es posible obtener el producto final deseado, que contiene por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto, en una pureza particularmente elevada, que no es accesible sin la etapa (b) de acuerdo con la invención.

Además, mediante la separación por destilación de los compuestos mencionados en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, puede prevenirse la aparición de compuestos interferentes, que no son completamente separables del producto deseado.

10 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden obtenerse compuestos cíclicos con 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto, con una pureza de por ejemplo por lo menos 95 %, preferiblemente por lo menos 98 %. La pureza puede ser determinada de acuerdo con procedimientos conocidos por todos los expertos, por ejemplo cromatografía de gases. Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que puede ser combinado fácilmente con instalaciones existentes, de modo que no se requieren conversiones intensivas en coste.

15 Etapa (a1)

La reacción de acuerdo con la etapa (a1) puede ocurrir en general de acuerdo con conducciones completas de procedimiento, en las cuales reaccionan mutuamente la olefina y monóxido de dinitrógeno.

20 En la etapa (a1) del procedimiento de acuerdo con la invención se oxida la olefina cíclica mediante reacción con monóxido de dinitrógeno. Al respecto, para la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno, puede usarse por lo menos un solvente o agente de dilución adecuado. Como tales, se mencionan entre otros alcanos cíclicos, por ejemplo ciclododecano o ciclododecanona o hidrocarburos saturados alifáticos o aromáticos, dado el caso sustituidos con alquilo, en los que son adecuados esencialmente todos los solventes y/o diluyentes de solventes convencionales, teniendo como condición que no exhiban un enlace C-C doble, ni un enlace C-C triple, ni un grupo aldehído.

25 En general, para la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno, no es necesaria la adición de un solvente o diluyente.

La temperatura para la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno está preferiblemente en 140 a 350 °C, más preferiblemente en 180 a 320 °C y de modo particular preferiblemente en 200 a 300 °C.

30 Es posible ejecutar la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno a dos o más temperaturas o en dos o más intervalos de temperatura, que en cada caso están dentro de los límites indicados anteriormente. Los cambios de temperatura en el curso de la reacción pueden ser ejecutados continuamente o también de modo discontinuo.

35 La presión para la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno es preferiblemente más alta que la presión propia de la mezcla de reactivo o producto, para la temperatura elegida de reacción o las temperaturas elegidas de reacción. La presión está preferiblemente en 1 a 1000 bar, más preferiblemente en 40 a 325 bar y de modo particular preferiblemente en 50 a 200 bar.

Es posible ejecutar la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno a dos o más presiones o en dos o más intervalos de presión, que en cada caso están dentro de los límites indicados anteriormente. Los cambios de presión en el curso de la reacción pueden ser ejecutados continuamente o también de modo discontinuo.

40 Respecto a los reactores utilizables para la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno, no existen limitaciones particulares. En particular la reacción puede ocurrir en modo de operación de lote o en modo de operación continua. De acuerdo con ello, pueden usarse como reactores por ejemplo por lo menos un CSTR (reactor de tanque con agitación continua) con por lo menos un intercambiador de calor interno y/o por lo menos uno externo, por lo menos un reactor de tubo, por lo menos un reactor de haz de tubos o por lo menos un reactor de circuitos. Así mismo, es posible adaptar por lo menos uno de estos reactores, de modo que exhiba por lo menos dos zonas diferentes. Tales zonas pueden diferenciarse por 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 el corte transversal. Si la reacción es ejecutada en dos o más reactores, pueden usarse dos o más tipos de reactores iguales o por lo menos dos tipos diferentes de reactores.

50 Preferiblemente, la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno es ejecutada en un único reactor. Por ejemplo, se prefiere la reacción en modo continuo de operación. Por ejemplo en el documento de inscripción de patente EP 09151002.4 aún no publicado se describe un reactor adecuado.

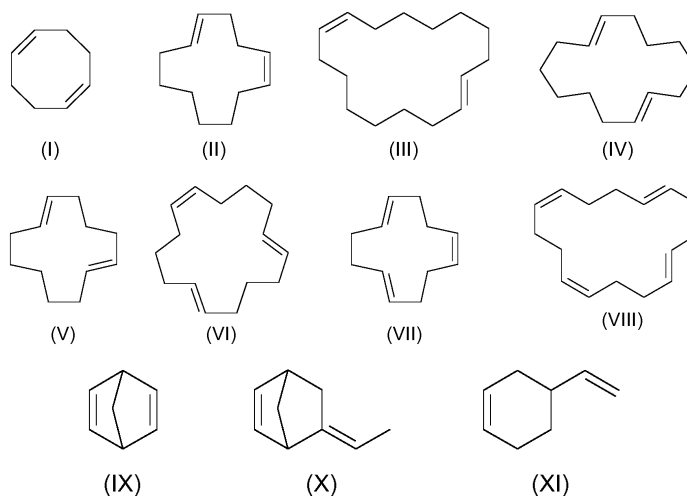
El tiempo de residencia del producto para reacción en el por lo menos un reactor para la reacción de la olefina cíclica con monóxido de dinitrógeno, está en general en el intervalo de hasta 20 horas, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 20 horas, más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 15 horas y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 0,25 a 10 horas.

- 5 En la alimentación que es suministrada a la reacción de monóxido de dinitrógeno con la olefina cíclica, la relación molar de monóxido de dinitrógeno y la olefina cíclica está en general en el intervalo de 0,05 a 4, preferiblemente en el intervalo de 0,06 a 1, más preferiblemente en el intervalo de 0,07 a 0,5 y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 0,4.

- 10 La reacción de la olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles con monóxido de dinitrógeno puede ser ejecutada de modo que para una selectividad muy alta respecto al por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto, se alcanza un rendimiento de la olefina cíclica en el intervalo de hasta 50%, preferiblemente en el intervalo de 5 a 30% y en particular preferiblemente en el intervalo de 10 a 20%. Al respecto, la selectividad, referida al por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto, está en general en por lo menos 90%, preferiblemente en por lo menos 92,5% y de modo particular preferiblemente en por lo menos 93%.

- 15 La presente invención se refiere al procedimiento de acuerdo con la invención en el que la por lo menos una olefina cíclica con dos o más enlaces C-C dobles es elegida de entre el grupo consistente en 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, 1,9-ciclohexadecadieno, 1,8-ciclotetradecadieno, 1,6-ciclododecadieno, 1,6,11-ciclopentadecatrieno, 1,5,9-ciclododecatrieno, vinilciclohexeno y mezclas de ellos. Estas olefinas mencionadas utilizables de acuerdo con la invención exhiben un ciclo, con lo cual en ese caso Z es igual a uno. Otros compuestos preferidos son norbornadieno y etilidenorborneno, en los cuales Z es igual a dos.

- 20 1,5-ciclooctadieno (I), 1,5-ciclododecadieno (II), 1,9-ciclohexadecadieno (III), 1,8-ciclotetradecadieno (IV), 1,6-ciclododecadieno (V), 1,6,11-ciclopentadecatrieno (VI), 1,5,9-ciclododecatrieno (VII), 1,5,9,13-ciclohexadecatetraeno (VIII), norbornadieno (IX), etilidenorborneno (X), vinilciclohexeno (XI), en los cuales siempre sólo se representa uno de los isómeros posibles, son representados a continuación:



- 30 De modo particular, preferiblemente como olefina cíclica se usa 1,5,9-ciclododecatrieno (VII). El 1,5,9-ciclododecatrieno puede ser usado en general en todo isómero posible, por ejemplo cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, all-trans-1,5,9-ciclododecatrieno o all-cis-1,5,9-ciclododecatrieno, de modo muy particular preferiblemente cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno. En el procedimiento de acuerdo con la invención puede reaccionar también una mezcla de los isómeros mencionados y en particular una mezcla de isómeros que contiene predominantemente cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

- 35 Por ello, en una forma preferida de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una cetona como se describió anteriormente, en el que la olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces dobles es ciclododecatrieno, preferiblemente 1,5,9-ciclododecatrieno, de modo particular preferiblemente cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

- 40 El ciclododecatrieno usado preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser obtenido en general mediante todos los procedimientos conocidos por los expertos, en una forma preferida de realización el ciclododecatrieno es obtenido mediante trimerización de butadieno.

Por ello, de acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere también a un procedimiento como se describió anteriormente, para la preparación de una cetona cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto, en el que la olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces dobles es ciclododecatrieno, que fue producido mediante trimerización de butadieno.

5 El 1,5,9-ciclododecatrieno puede ser preparado por ejemplo mediante trimerización de 1,3-butadieno puro, como se describe por ejemplo en T. Schiffer, G. Oenbrink, "Cyclododecatriene, cyclooctadiene, and 4-Vinylcyclohexene", en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición (2000), entrega electrónica, Wiley VCH, páginas 1 a 4. En el marco de este procedimiento surge por ejemplo en la trimerización, en presencia de catalizadores Ziegler, cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno y todo-trans-1,5,9-ciclododecatrieno,
10 como se describe por 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 a 20. El ciclododecatrieno puede ser preparado por ejemplo mediante trimerización de 1,3-butadieno usando un catalizador de titanio o níquel, por ejemplo de acuerdo con DE 1283836.

Mientras para la trimerización pueden usarse básicamente todos los catalizadores de titanio adecuados, es particularmente adecuado el catalizador de tetracloruro de titanio/sesquicloruro de etilaluminio descrito en el artículo de Weber et al.

Mientras para la trimerización pueden usarse básicamente todos los catalizadores adecuados de níquel, el catalizador de bis-ciclooctadieno/níquel/etoxidietilaluminio descrito en el documento DE 1283836 es adecuado de modo particular.

20 El butadieno usado para la trimerización exhibe en particular preferiblemente un grado de pureza determinado mediante cromatografía de gases de por lo menos 99,6% y más preferiblemente de por lo menos 99,65%. En particular preferiblemente el 1,3-butadieno usado, en el marco de la exactitud de detección, no contiene 1,2-butadieno ni 2-butino.

A partir de esta trimerización se obtienen en general mezclas que contienen por lo menos 95 % en peso, preferiblemente por lo menos 96 % en peso y más preferiblemente por lo menos 97 % en peso de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno. En particular preferiblemente las mezclas contienen aproximadamente 98 % en peso de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno.

Esta mezcla que contiene cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno puede ser usada como tal para la reacción de acuerdo con invención según la etapa (a). Así mismo, es posible separar de la mezcla, mediante por lo menos un método adecuado, por ejemplo preferiblemente mediante por lo menos una destilación, el cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno y usarlo en la reacción de acuerdo con la etapa (a).
30

De acuerdo con una forma de realización muy particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, como ciclododecatrieno se usa una mezcla de isómeros, que contiene predominantemente cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, trans,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno o cis,cis,trans-1,5,9-ciclododecatrieno. preferiblemente se usa una mezcla de isómeros que contiene más de 60 % en peso, referido a la mezcla de isómeros, de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, más preferiblemente más de 70 % en peso, en particular más de 80 % en peso, de modo particular preferiblemente más de 90 % en peso, por ejemplo más de 91 % en peso, más de 92 % en peso, más de 93 % en peso, más de 94 % en peso, más de 95 % en peso, más de 96 % en peso, más de 97 % en peso o más de 98 % en peso.
35

40 Las olefinas utilizables de acuerdo con la invención pueden ser preparadas por ejemplo mediante los procedimientos mencionados en los siguientes pasajes de literatura:

(I) El cicloocta-1,5-dieno surge como producto secundario en la síntesis del compuesto (VII), como se describe por ejemplo en T. Schiffer, G. Oenbrink, "Cyclododecatriene, cyclooctadiene, and 4-Vinylcyclohexene", en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición (2000), entrega electrónica, Wiley VCH.

45 (II) El ciclododeca-1,5-dieno puede ser obtenido por ejemplo mediante reducción catalítica del compuesto (VII), como se describe por ejemplo en el documento US 3,182,093.

(III) El ciclohexadeca-1,9-dieno puede ser obtenido mediante metátesis de cicloocteno, como se describe por ejemplo en el documento EP 1288181.

(IV) El ciclotetradeca-1,8-dieno puede ser obtenido mediante metátesis de ciclohepteno, como se describe por ejemplo en S. Warwel, H. Kaetker, Synthesis (1987) (10), 935-7.
50

(V) El ciclodeca-1,6-dieno, preferiblemente el isómero cis,cis, puede ser obtenido mediante isomerización de cis,trans-ciclodeca-1,5-dieno, como se describe por ejemplo en el documento DE 1 230 023.

(VI) El ciclopentadecadeca-1,6,11-trieno puede ser obtenido mediante ciclooligomerización de ciclopenteno, como se describe por ejemplo en el documento DD 115480.

(VII) Véase (I)

5 (VIII) El ciclohexadeca-1,5,9,13-tetraeno puede ser obtenido mediante tetramerización de butadieno, como se describe por ejemplo en U. M. Dzhemilev, L. Yu. Gubaidullin, G. A. Tolstikov, Zhurnal Organicheskoi Khimii (1976), 12(1), 44-6.

(IX) El norbornadieno puede ser obtenido mediante reacción de ciclopentadieno con acetileno, como se describe por ejemplo en el documento US 2875256.

10 (X) El etilidennorborneno puede ser obtenido mediante transposición de 5-vinil-2-norborneno catalizada por bases, como se describe por ejemplo en el documento EP 0 279 397.

(XI) el 4-vinilciclohexeno puede ser preparado mediante reacción de Diels-Alder de butadieno consigo mismo, pero surge también como producto secundario en la preparación del compuesto (VII), como se describe por ejemplo en T. Schiffer, G. Oenbrink, "Cyclododecatriene, cyclooctadiene, and 4-Vinylcyclohexene", en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición (2000), entrega electrónica, Wiley VCH, páginas 1-4.

15 A partir de la reacción de acuerdo con la invención de la composición (A), que contiene por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y por lo menos dos enlaces C-C dobles, por medio de monóxido de dinitrógeno se obtiene una composición (A1), que contiene por lo menos

- el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto,

- la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles y

20 - por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído,

En general, de la reacción de cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno con monóxido de dinitrógeno preferida de acuerdo con la invención, resulta de acuerdo con la etapa (a1) una mezcla de isómeros de ciclododeca-4,8-dienona, que contiene por lo menos dos de los isómeros cis,trans-ciclododeca-4,8-dienona, trans,cis-ciclododeca-4,8-dienona y trans,trans-ciclododeca-4,8-dienona como compuestos cíclicos con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto.

25 Preferiblemente de acuerdo con la invención se obtiene una mezcla de isómeros, en la cual se forman los isómeros trans,cis y cis,trans en cantidades aproximadamente iguales, y se forma el isómero trans,trans, en comparación con los otros dos isómeros, sólo en pequeñas cantidades. De acuerdo con ello, una mezcla de isómeros típica exhibe por ejemplo los isómeros mencionados en relaciones molares de aproximadamente 1:1:0,08.

30 El por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto presente en la composición (A1) es el producto deseado de la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención. Puesto que preferiblemente como sustrato se usa por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y tres enlaces dobles, como producto preferido de modo particular en la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención, por oxidación de uno de estos enlaces dobles se forma por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con dos enlaces dobles y un grupo ceto. En otra forma preferida de realización, este producto de la etapa (a) es transformado mediante una hidrogenación en una etapa subsiguiente, en por lo menos un compuesto cíclico saturado con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto, en particular ciclododecanona.

35 En el marco de la presente invención, la composición (A1) contiene por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto en una cantidad de en general más de 5 % en peso, preferiblemente más de 10 % en peso, preferiblemente 10 a 90 % en peso, en particular 11 a 50 % en peso, de modo particular preferiblemente 12 a 40 % en peso, en particular preferiblemente 13 a 30 % en peso, por ejemplo 14 a 20 % en peso o 15 a 18 % en peso.

De acuerdo con la invención, en la composición (A1) están presentes también por lo menos

- la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles y

45 - por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído.

La por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles, que está presente en la composición (A1), es el mismo compuesto que había sido usado como compuesto de partida en la composición (A) antes de la oxidación. La por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles en la composición (A1) es con ello reactivo remanente, que no se

había oxidado en la etapa (a1) del procedimiento de acuerdo con la invención. De acuerdo con la invención, la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces dobles puede estar presente en la composición (A1) en las mismas estructuras isoméricas, en las cuales había sido usada como reactivo. En una forma preferida de realización, en la composición (A1), respecto a la por lo menos una olefina con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles, está presente una relación de isómeros algo diferente a la del reactivo usado en la etapa (a1). Esto se basa por ejemplo en las diferentes reactividades de los isómeros individuales, por ejemplo el isómero todo-trans reacciona más rápidamente que el isómero cis,trans,trans, y éste a su vez algo más rápido que el isómero cis,cis,trans.

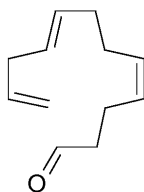
El por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído presente en la composición (A1) surge de la olefina con por lo menos dos enlaces dobles usada como reactivo, por escisión oxidativa de un enlace doble.

Puesto que, como se describió anteriormente, Z describe el número de los ciclos presentes en los compuestos mencionados, la formulación "Z-1 ciclos", significa que en los compuestos así descritos está presente un ciclo menos que en los compuestos que contienen Z ciclos. Un compuesto puede contener de acuerdo con la invención, por ejemplo por una reacción de apertura de anillo, un ciclo menos que el reactivo.

En la etapa (a1) del procedimiento de acuerdo con la invención se forma también como producto secundario, por lo menos un compuesto con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído. Este por lo menos un producto secundario exhibe el mismo número de ciclos que el reactivo usado en la etapa (a1). Este por lo menos un compuesto es preferiblemente un compuesto cíclico con por lo menos un grupo aldehído que surge por estrechamiento del anillo.

El por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído está presente en la composición (A) en general en una cantidad de 0,1 a 50,0 % en peso, preferiblemente 0,5 a 10,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,0 a 5,0 % en peso.

Para el caso preferido en que en el procedimiento de acuerdo con la invención, como reactivo se use 1,5,9-ciclododecatrieno, en particular cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno (Z=1), como por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, se obtiene de modo particular preferiblemente una mezcla de isómeros de compuestos acíclicos con un grupo aldehído y tres enlaces dobles, por ejemplo una mezcla de 4,8,11-dodecatrienales, como una mezcla de isómeros cis,trans, trans,cis, trans,trans, por ejemplo en la relación aproximada de 50:45:5. El isómero cis,trans es representado como compuesto (XIII)

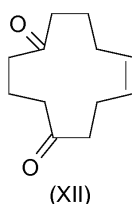


(XIII)

Para este caso preferido con Z igual a uno para el reactivo, el por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C y por lo menos una función aldehído, no exhibe ningún ciclo, puesto que para Z-1 es válido que: 1 - 1 = 0.

La composición (A1) obtenida en la etapa (a1) contiene adicionalmente por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C, con por lo menos dos grupos ceto. Este compuesto surge de la olefina con por lo menos dos enlaces dobles usada como reactivo, por oxidación de dos de los enlaces dobles presentes, con monóxido de dinitrógeno. Este por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto, está presente en una forma preferida de realización en la composición (A1) en general, en una cantidad de 0,1 a 20,0 % en peso, preferiblemente 0,5 a 10,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,0 a 5,0 % en peso.

Para el caso preferido de modo particular en que en el procedimiento de acuerdo con la invención se use como reactivo 1,5,9-ciclododecatrieno, en particular cis,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno, como por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto, se obtiene de modo particular preferiblemente una mezcla de isómeros de compuestos cíclicos con dos funciones ceto y un enlace doble, en particular ciclododecenodionas, por ejemplo una mezcla de los isómeros 8-cis-ciclododecen-1,5-diona, 9-cis-ciclododecen-1,6-diona, 8-cis-ciclododecen-1,4-diona, 8-trans-ciclododecen-1,5-diona, 8-trans-ciclododecen-1,4-diona y 9-trans-ciclododecen-1,6-diona, por ejemplo en la relación aproximada de 38:19:19:12:6:6. El isómero 8-cis-ciclododecen-1,5-diona, que se forma como isómero principal, es representado como compuesto (XII)



Con ello, en una forma preferida de realización, la presente invención se refiere al procedimiento de acuerdo con la invención, en el que comprende por lo menos las siguientes etapas:

5 (a1) oxidación de una composición (A), que contiene por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y por lo menos dos enlaces C-C dobles, por medio de monóxido de dinitrógeno para obtener una composición (A1), que contiene por lo menos

- el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto,
- por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto,
- la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles y

10 - por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído,

(a2) separación de la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles, de la composición (A1) de la etapa (a1), para obtener una composición (A2) que contiene por lo menos

- el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto,
- 15 - por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto y
- por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, y

(b) tratamiento por destilación de la composición (A2) de la etapa (a2), para obtener una composición (B) que contiene

- el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto,

20 - menos de 0,3 % en peso del por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto y

- menos de 1,0 % en peso del por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído,

en el que a la etapa (b) sigue por lo menos la etapa (c),

25 o a la etapa (b) sigue por lo menos la etapa (d), en el que a la etapa (d) sigue por lo menos la etapa (c'), y en el que estas etapas, así como la por lo menos un cicloolefina, son como se definió anteriormente.

Aparte de los productos deseados mencionados, productos secundarios mencionados y reactivo que no reaccionó, la composición (A1) contiene usualmente otros compuestos, en particular compuestos orgánicos, por ejemplo compuestos orgánicos con grupos que contienen oxígeno, por ejemplo alcoholes, aldehídos o epóxidos. Al respecto, los compuestos orgánicos pueden exhibir en particular el mismo número o un número divergente de átomos de C, comparado con la cetona cíclica presente en la composición (A1). En la composición (A1) pueden estar presentes adicionalmente a los componentes mencionados, monóxido de dinitrógeno que no reaccionó y nitrógeno formado.

30

En el marco de la presente invención, en la etapa (a1) puede usarse monóxido de dinitrógeno en forma pura o en forma de una mezcla de gases que contiene monóxido de dinitrógeno.

35

Básicamente, en la etapa (a1) del procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse toda mezcla gaseosa que contiene monóxido de dinitrógeno. De acuerdo con la invención, también es posible purificar o concentrar la mezcla gaseosa que contiene monóxido de dinitrógeno, antes del uso en la etapa (a). Un procedimiento adecuado de purificación comprende por ejemplo la absorción de la mezcla de gases en un solvente orgánico o agua, la desorción de la mezcla de gases del solvente orgánico cargado o del agua cargada y el ajuste del contenido de óxidos de nitrógeno NO_x en la mezcla de gases, a máximo 0,01 a 0,001 % en volumen, referida al volumen total de la mezcla de gases. Por ejemplo en el documento DE 10 2004 046 167.8 se describe un procedimiento tal, cuyo

40

contenido al respecto es incorporado en toda extensión en el contexto de la presente inscripción.

Al respecto, la mezcla gaseosa usada que contiene monóxido de dinitrógeno puede provenir básicamente de cualquier fuente. En particular, es posible que como fuente de monóxido de dinitrógeno se use el gas de escape de un procedimiento, como se describe en los documentos WO 2006/032502, WO 2007/060160 y WO 2008/071632, y en los documentos EP 08153953.8 y EP 08153952.0 aún no publicados.

Como se usa en el marco de la presente invención, el concepto "mezcla gaseosa", denomina una mezcla de dos o más compuestos, que se encuentran en estado gaseoso a presión ambiente y temperatura ambiente. Para temperatura cambiante o presión cambiante, la mezcla de gases puede también estar presente en otro estado de agregación, por ejemplo líquido, y en el marco de la presente invención es denominada también como mezcla de gases.

De acuerdo con la invención, también puede usarse una mezcla de diferentes gases de escape.

De acuerdo con otra forma preferida de realización de la presente invención, el gas de escape que contiene por lo menos un monóxido de dinitrógeno proviene de una instalación de ácido adípico, una instalación de ácido dodecanodioico, una instalación de hidroxilamina y/o una instalación de ácido nítrico, en la que a su vez esta última es operada preferiblemente con por lo menos un gas de escape de una instalación de ácido adípico, una instalación de ácido dodecanodioico, una instalación de glioxal o una instalación de hidroxilamina.

De acuerdo con la invención, la mezcla de gases puede ser usada en forma de gas. Sin embargo, también es posible tratar primero la mezcla de gases que contiene monóxido de dinitrógeno, de tal modo que la mezcla de gases o monóxido de dinitrógeno está presente en forma líquida o supercrítica, y entonces usarla. La mezcla de gases o monóxido de dinitrógeno pueden ser licuados mediante la elección adecuada de la presión o la temperatura. Así mismo, en el marco de la presente invención es posible disolver la mezcla de gases en un solvente.

La reacción de la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y por lo menos dos enlaces C-C dobles, con monóxido de dinitrógeno de acuerdo con la etapa (a1) puede ocurrir básicamente en presencia de un catalizador, aunque también sin adición de un catalizador.

La composición (A1) obtenida en la etapa (a1) es tratada a continuación de la etapa (a1), en la etapa (a2) de acuerdo con la invención.

En una forma preferida de realización, en una etapa (a1b) se reduce la presión de la composición (A1) obtenida en la etapa (a1), para eliminar los reactivos o productos gaseosos presentes, por ejemplo N₂O que no reaccionó o N₂ formado, antes de usar la composición (A1) en la etapa (a2). La reducción de presión puede ocurrir de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos, por ejemplo mediante transferencia de la composición (A1) a un espacio en el cual prevalece una baja presión.

Con ello, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende preferiblemente una etapa (a1b)

(a1b) reducción de la presión de la composición (A1), para eliminar monóxido de dinitrógeno y nitrógeno, para obtener la composición (A1), que está esencialmente libre de monóxido de dinitrógeno y nitrógeno.

Etapa (a2):

(a2) separación de la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles, de la composición (A1) de la etapa (a1), para obtener una composición (A2) que contiene por lo menos

- el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto y

- por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído.

En la etapa (a2) del procedimiento de acuerdo con la invención se separa de la composición (A1) el reactivo de acuerdo con la invención, que no se transformó en la reacción de oxidación en la etapa (a1), para obtener la composición (A2).

La etapa (a2) puede ocurrir de acuerdo con todos los métodos conocidos por los expertos. En una forma preferida de realización, en la etapa (a2) del procedimiento de acuerdo con la invención se ejecuta una destilación para separar de la corriente de producto, por ejemplo reactivo que no reaccionó, es decir al menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con al menos dos enlaces C-C dobles, para retornarlo preferiblemente a la etapa (a1) del procedimiento de acuerdo con la invención.

En una forma preferida de realización, para la destilación en la etapa (a2) se usa una columna de destilación simple con empaques conocidos por los expertos. La destilación en la etapa (a2) del procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutada preferiblemente al vacío, por ejemplo a una presión ≤ 1000 mbar, preferiblemente ≤ 500 mbar, de modo particular preferiblemente ≤ 300 mbar. Para el caso preferido de acuerdo con la invención en que como reactivo se use un compuesto olefínico con 12 átomos de C, la etapa (a2) es ejecutada preferiblemente a una presión ≤ 120 mbar, de modo particular preferiblemente ≤ 70 mbar, de modo muy particular preferiblemente ≤ 60 mbar. De acuerdo con la invención pueden usarse columnas de destilación conocidas por los expertos, se prefieren aquellas que exhiben por lo menos 20, preferiblemente por lo menos 25, de modo particular preferiblemente por lo menos 30 etapas teóricas de separación. En otra forma preferida de realización, 35 a 55% de las etapas de separación se encuentra en la parte de salida de la columna de destilación. En la forma preferida de realización en la que un compuesto olefínico con 12 átomos de C es usado como reactivo, la relación de retorno es 1 a 2, preferiblemente 1,2 a 1,8. Para los otros reactivos mencionados, la relación de retorno puede ser ajustada por el experto.

Como producto de cabeza de esta destilación se obtiene reactivo esencialmente puro, es decir por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles, la cual en una forma de realización preferida de modo particular, es devuelta como sustrato en la etapa (a1) del procedimiento de acuerdo con la invención.

El producto de fondo obtenido en la destilación descrita en la etapa (a2) corresponde esencialmente a la composición (A2) descrita anteriormente.

En la forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en que la composición (A1) contiene también por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y por lo menos dos grupos ceto, en la etapa (a2) del procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene una composición (A2) que contiene por lo menos

- el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto,

- por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto y

- por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído.

Etapa (b):

Puesto que la composición (A1) contiene también por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y por lo menos dos grupos ceto, en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene una composición (B) que contiene por lo menos

- el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto,

- menos de 0,5 % en peso del por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto y

- menos de 1,0 % en peso del por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído.

Los datos de cantidades se refieren en cada caso a la totalidad de la composición (B). La presente invención consiste entre otros en que la composición (A2) de la etapa (a2), es tratada por destilación, para obtener la composición (B) descrita anteriormente.

Al respecto, es esencial para la invención, que la composición (B) contenga menos de 1,0 % en peso, preferiblemente menos de 0,5 % en peso, de modo particular preferiblemente menos de 0,2 % en peso del por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, en particular el isómero dodecatrienal mencionado, referido en cada caso a la totalidad de la composición (B).

En una forma de realización preferida de modo particular, la composición (B) contiene menos de 0,3 % en peso, de modo particular preferiblemente menos de 0,25 % en peso del por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto, en particular el isómero ciclododecenodiona mencionado, y menos de 1,0 % en peso, preferiblemente menos de 0,5 % en peso, de modo particular preferiblemente menos de 0,2 % en peso del por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, en particular el isómero dodecatrienal mencionado, referido en cada caso a la totalidad de la composición (B).

Con ello, es esencial para la invención que en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, el contenido del por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído,

5 descienda hasta una cantidad particularmente baja, mencionada anteriormente. En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención preferida de modo particular, tanto el contenido del por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto, como el contenido del por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, desciende en cada caso a cantidades particularmente bajas, mencionadas anteriormente.

10 En una forma preferida de realización, se ejecuta la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención en al menos dos columnas. En una forma de realización preferida de modo particular, se trata la composición (A2) de la etapa (a2), en una primera etapa en una columna (T1) de destilación simple. Al respecto, se obtiene preferiblemente una corriente (K1) de cabeza, que consiste esencialmente en por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, y dado el caso contiene máximo 35 % en peso, preferiblemente máximo 30 % en peso, de modo particular preferiblemente máximo 25 % en peso de por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto. Además, se obtiene una corriente (S1) de fondo, que puede contener todos los componentes restantes.

15 Como columnas (T1) de destilación pueden usarse todas las columnas conocidas por los expertos como adecuadas. En una forma preferida de realización, la columna (T1) contiene por lo menos 10 etapas teóricas de separación, de modo particular preferiblemente por lo menos 15 etapas teóricas de separación, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 20 etapas teóricas de separación. Al respecto, se prefiere además que la mayoría de las etapas de separación, por ejemplo por lo menos 50% de las etapas de separación, estén presentes en la parte de refuerzo de la columna. La destilación en la columna (T1) de destilación es ejecutada preferiblemente
20 a una presión por debajo de la presión atmosférica, por ejemplo, en particular para el caso preferido en que como reactivo se use un compuesto olefínico con 12 átomos de C, a una presión de cabeza de menos de 50 mbar, de modo particular preferiblemente menos de 25 mbar. Para los otros compuestos utilizables de acuerdo con la invención, el experto debe determinar una presión adecuada. La destilación en la columna (T1) de destilación es ejecutada, para el caso preferido en que como reactivo se use un compuesto olefínico con 12 átomos de C,
25 preferiblemente a una temperatura de fondo de 120 a 220 °C, de modo particular preferiblemente 150 a 200 °C. Para los otros reactivos adecuados de acuerdo con la invención, el experto puede elegir la temperatura de destilación también en función de la presión ajustada.

30 En otra forma preferida de realización de la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, la corriente (S1) de fondo de la primera columna (T1) de destilación es tratada en al menos otra columna (T2) de destilación simple. Al respecto, en una forma preferida de realización, se obtiene una corriente (K2) de cabeza, la cual contiene esencialmente por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo ceto. En una forma preferida de realización esta corriente (K2) de cabeza no contiene esencialmente ningún compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, es decir menos de 1,0 % en peso, en una forma preferida de realización, máximo 0,2 % en peso. En la segunda destilación en T2 del procedimiento de acuerdo con la invención (etapa (b)) se obtiene además una corriente (S2) de fondo, que contiene
35 por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto y otros productos secundarios de la oxidación de acuerdo con la etapa (a1), sin embargo contiene máximo 40 % en peso, preferiblemente máximo 25 % en peso del por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto.

40 Como columna (T2) de destilación puede usarse toda columna que es conocida como adecuada por los expertos. En una forma preferida de realización, la columna exhibe por lo menos 30 etapas de separación, de modo particular preferiblemente por lo menos 35 etapas de separación. En otra forma preferida de realización, la mayoría de etapas de separación están presentes en la parte de salida, de modo particular preferiblemente por lo menos 28 etapas teóricas de separación están presentes en la parte de salida. La destilación en la columna (T2) de destilación ocurre preferiblemente a una presión por debajo de la presión atmosférica, para el caso preferido en que se use un compuesto olefínico con 12 átomos de C como reactivo, por ejemplo a una presión de cabeza \leq 50 mbar, de modo particular preferiblemente \leq 25 mbar. La destilación en la columna (T2) de destilación es ejecutada, para el caso preferido en que se use un compuesto olefínico con 12 átomos de C, preferiblemente a una temperatura de fondo de 120 a 220 °C, de modo particular preferiblemente 150 a 200 °C. Para los otros reactivos adecuados de acuerdo con la invención, la temperatura puede ser ajustada fácilmente por el experto, también en función de la presión
50 ajustada.

55 De acuerdo con la invención, también es posible operar las columnas (T1) y (T2) de destilación en orden inverso, es decir, en la primera columna separar en la cabeza el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo ceto y el por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, y en la segunda columna separar en el fondo el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo ceto, purificado.

De modo muy particular preferiblemente, en lugar de las dos columnas (T1) y (T2) de destilación, en la etapa (b) del

procedimiento de acuerdo con la invención se usa una columna única con pared de separación.

De acuerdo con la invención, en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, puede usarse toda columna con pared separación que parece adecuada para el experto, para el presente problema de separación.

5 En una forma preferida de realización, se usa una columna con pared de separación continua, que dispone preferiblemente de al menos tres ámbitos. Preferiblemente la columna con pared de separación dispone de un ámbito inferior, el cual exhibe preferiblemente al menos 2, de modo particular preferiblemente al menos 4 pisos teóricos. Además, la columna con pared de separación usada preferiblemente exhibe una parte media, que exhibe preferiblemente al menos 15, de modo particular preferiblemente al menos 25 pisos teóricos. En otra forma preferida de realización, la columna con pared de separación usada exhibe una parte superior, que exhibe preferiblemente al menos 4, de modo particular preferiblemente al menos 7 pisos teóricos. La parte media está dividida en un ámbito de entrada y uno de salida, por una pared de separación dispuesta preferiblemente en la mitad.

15 En otra forma preferida de realización, la columna con pared de separación está ensamblada con un empaque adecuado. Los empaques de columna adecuados son conocidos por los expertos, por ejemplo a partir de J. F. Fair en "Handbook of Separation Process Technology", R. W. Rousseau (ed.), (1987), John Wiley & Sons, páginas 295 - 312.

20 Para poder mantener la temperatura en la destilación en la columna de pared de destilación, tan baja como sea posible, se trabaja preferiblemente a una presión por debajo de la presión atmosférica, por ejemplo a una presión dentro de la columna de pared de separación de menos de 500 mbar, preferiblemente menos de 200 mbar, en particular menos de 100 mbar y de modo muy particular preferiblemente menos de 50 mbar. La diferencia de presión entre el fondo de la columna y la cabeza de la columna es preferiblemente menos de 50 mbar, de modo particular preferiblemente menos de 30 mbar.

25 En la columna de pared de separación la destilación es ejecutada preferiblemente a una temperatura de fondo de 150 a 220 °C, de modo particular preferiblemente 160 a 200 °C. La temperatura en la salida lateral, en la cual se retira preferiblemente la composición (B), es preferiblemente de 110 a 180 °C, de modo particular preferiblemente 130 a 170 °C. La temperatura de cabeza de la columna de pared de separación es preferiblemente 80 a 150 °C, de modo particular preferiblemente 100 a 135 °C. Estos valores aplican en particular para el caso preferido en que como reactivo se use un compuesto olefínico con 12 átomos de C, para los otros reactivos utilizables de acuerdo con la invención, los expertos pueden ajustar los valores de manera correspondiente.

30 En la cabeza de la columna de pared de separación se separan como corriente (K3) de cabeza, preferiblemente componentes de la composición (A2) que entran fácilmente en ebullición. En una forma preferida de realización, la corriente (K3) de cabeza contiene al menos 30 % en peso, de modo particular preferiblemente al menos 50 % en peso, de modo muy particular preferiblemente al menos 70 % en peso, de por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C y por lo menos un grupo aldehído.

35 En el fondo de la columna de pared de separación se separan como corriente (S2) de fondo preferiblemente los componentes de la composición (A2) que entran en ebullición difícilmente. En una forma preferida de realización, la corriente (S2) de fondo contiene por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto y otros productos secundarios de la oxidación de acuerdo con la etapa (a1), sin embargo máximo 40 % en peso, preferiblemente máximo 25 % en peso del por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto.

En la salida lateral de la columna de pared de separación se obtiene la composición (B).

Después del tratamiento por destilación de acuerdo con la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene una composición (B), que contiene esencialmente el producto deseado, el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto.

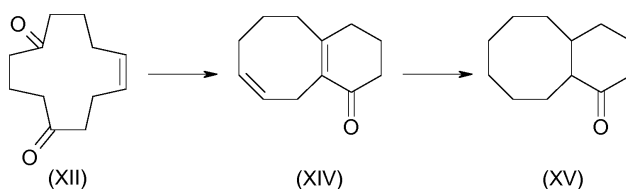
45 Además, en la composición (B) de acuerdo con la invención, están presentes como productos secundarios por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto y por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, en las bajas cantidades indicadas anteriormente.

50 Las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención, en particular de la etapa (b), radican en que por el tratamiento por destilación de la composición (A2) se obtiene una composición (B), que exhibe un muy bajo contenido de por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído. Si estos productos secundarios de la oxidación de acuerdo con la etapa (a1) están presentes en cantidades más altas de las que son posibles mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, entonces, como es común en los procedimientos del estado de la técnica, resultan en el otro curso del procedimiento, las siguientes desventajas.

Si el por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C y por lo menos un grupo aldehído no se separa por la etapa (b) de acuerdo con la invención, entonces mediante una hidrogenación dado el caso ejecutada, se forman los correspondientes compuestos saturados que portan grupos aldehído o grupos hidroxilo, en particular preferiblemente por ejemplo dodecanal y/o dodecanol. En el caso preferido en que el producto principal deseado sea ciclododecanona, estos productos secundarios pueden ser separados sólo difícilmente mediante procedimientos corrientes, de modo que no es posible obtener un producto altamente puro.

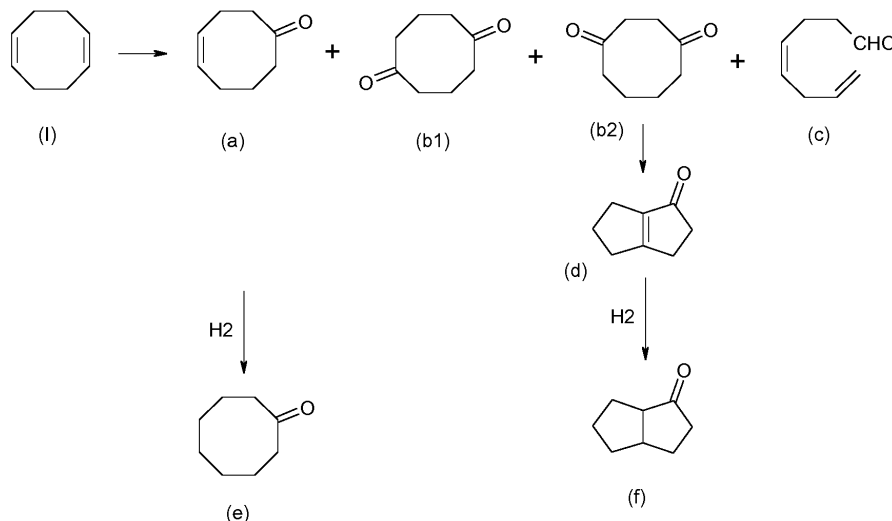
En el caso preferido de acuerdo con la invención, en el que en la oxidación de acuerdo con la etapa (a1) del procedimiento de acuerdo con la invención, aparte del producto deseado se forme, entre otros, también por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto, además pueden ocurrir las siguientes reacciones secundarias.

Bajo la influencia de una base, las mencionadas dicetonas llegan muy fácilmente a una reacción intramolecular de aldol. De este modo, bajo condiciones básicas, se convierte por ejemplo cis-ciclododec-8-en-1,5-diona (XII), la cual con aproximadamente 38% puede ser el isómero principal en las cetonas formadas preferiblemente en la etapa (a1) del procedimiento de acuerdo con la invención, en (Z)-3,4,5,6,7,10-hexahidro-2H-benzocicloocten-1-ona (XIV). Para una hidrogenación ejecutada dado el caso a continuación, esta se transforma en decahidrobenzocicloocten-1-ona (XV).



La decahidrobenzocicloocten-1-ona (XV) y cetonas bicíclicas C₁₂ similares, que se forman de las otras ciclododecenodionas, exhiben puntos de ebullición que está cerca del punto de ebullición de ciclododecanona, de modo que con una subsiguiente purificación por destilación es difícil o imposible obtener este producto deseado en la elevada pureza pretendida. También los otros reactivos utilizables de acuerdo con la invención conducen a los correspondientes productos secundarios, que pueden ser separados sólo difícilmente mediante destilación.

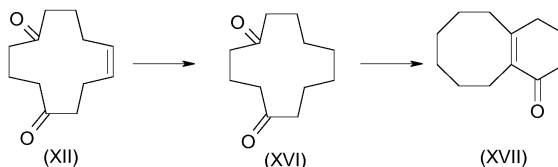
Por ejemplo por uso de cicloocta-1,5-dieno (I) se obtienen los siguientes productos secundarios:



En esta forma especial de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en la oxidación con N₂O se forma una mezcla de la monocetona (a) insaturada deseada, de las dos dicetonas (b1) y (b2), que corresponden al por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y dos grupos ceto, y el aldehído (c), el cual corresponde al por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo aldehído. La cetona (b2) llega muy fácilmente a una condensación intramolecular de aldol (en parte aún sólo mediante carga térmica) con formación de (d). Cuando las dicetonas no se separan, preferiblemente mediante la etapa (b) de acuerdo con la invención, se forma (d) que a continuación es hidrogenado hasta (f). Los puntos de ebullición de (e), que después de hidrogenación es el producto deseado de todo el procedimiento, y (f) son sin embargo muy similares (e: 74°C y f: 72°C en cada caso a 12 Torr), lo cual dificulta de modo extremo la purificación de (e).

Los procedimientos conocidos a partir del estado de la técnica, en los cuales primero se hidrogenan las mezclas de

reacción obtenidas a partir de la reacción de oxidación, que contienen dicetonas, exhiben una desventaja similar. Mediante hidrogenación de las dicetonas insaturadas, por ejemplo de las ciclodecenodionas (XII) mencionadas anteriormente, se obtienen los correspondientes compuestos saturados, por ejemplo ciclododecanodionas, en particular ciclododecano-1,5-diona (XVI). Bajo las condiciones de un tratamiento térmico ejecutado dado el caso en presencia de un catalizador de la mezcla de reacción, por ejemplo como se describe en el documento WO 2008/000754, por ejemplo ciclododecano-1,5-diona (XVI), la cual con 50% representa el isómero principal en las ciclododecanodionas formadas, es convertida en 3,4,5,6,7,8,9,10-octahidro-(2H)-benzocicloocten-1-ona (XVII).



El compuesto (XVII) exhibe un punto de ebullición que está así mismo muy cerca al del producto valioso ciclododecanona deseado preferiblemente, de modo que es difícil o imposible una separación por destilación.

Mediante la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención es posible separar de la mezcla de reacción los productos secundarios mencionados de la oxidación, por ejemplo que comprenden aldehídos y dado el caso dicetonas insaturados, de modo que no pueden tener lugar, o lo tienen sólo en pequeña extensión, las reacciones secundarias indeseadas descritas, de manera que los compuestos de difícil separación o que no pueden ser separados, no pueden formarse o bien lo hacen solo en pequeñas cantidades.

Etapa c):

En otra forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, a la etapa (b) sigue por lo menos la siguiente etapa (c):

(c) hidrogenación de la composición (B) en presencia de por lo menos un catalizador, para obtener una composición (C).

Independientemente de cual regioisómero del al menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto, por ejemplo ciclododecadienona, o cuál mezcla de por lo menos dos regioisómeros de compuestos cíclicos con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto, de la reacción de acuerdo con la invención con monóxido de dinitrógeno de acuerdo con la etapa (a) y del tratamiento por destilación de acuerdo con la etapa (b) se obtenga, estos compuestos contienen de manera consistente al menos un enlace doble remanente, es decir no oxidado, el cual es hidrogenado en la etapa (c) opcional del procedimiento de acuerdo con la invención, para obtener una composición (C) que contiene por lo menos un compuesto cíclico saturado con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto.

De acuerdo con una forma de realización preferida de modo particular de la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención, se hidrogena ciclododeca-4,8-dienona hasta ciclododecanona.

De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a un procedimiento como se describió anteriormente, en el que la ciclododecadienona obtenida de la reacción de ciclododecatrieno con monóxido de dinitrógeno de acuerdo con la etapa (a1), el tratamiento de acuerdo con la etapa (a2) y el tratamiento por destilación de acuerdo con la etapa (b), es hidrogenada en la etapa (c) para obtener ciclododecanona.

Para la hidrogenación de la composición (B), en particular preferiblemente de ciclododeca-4,8-dienona, pueden usarse todos los catalizadores adecuados. En particular son utilizables por lo menos un catalizador homogéneo o por lo menos uno heterogéneo o tanto por lo menos uno homogéneo como también por lo menos uno heterogéneo.

Preferiblemente los catalizadores utilizables contienen por lo menos un metal de los grupos secundarios 7, 8, 9, 10 u 11 del sistema periódico de elementos. Más preferiblemente, los catalizadores utilizables de acuerdo con la invención en la etapa (c) opcional contienen por lo menos un elemento, elegido de entre el grupo consistente en Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu y Au. En particular preferiblemente los catalizadores utilizables de acuerdo con la invención contienen por lo menos un elemento elegido de entre el grupo consistente en Fe, Ni, Pd, Pt y Cu. De modo particular preferiblemente los catalizadores usados de acuerdo con la invención contienen Pd.

Los catalizadores homogéneos usados preferiblemente en la etapa (c) opcional del procedimiento de acuerdo con la invención contienen por lo menos un elemento de los grupos secundarios 8, 9 o 10. Más preferiblemente son catalizadores homogéneos que contienen Ru, Rh, Ir y/o Ni. Por ejemplo se mencionan aquí $\text{RhCl}(\text{TTP})_3$ o $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$. De modo particular se prefieren aquellos catalizadores homogéneos que contienen Ru. Por ejemplo se usan catalizadores homogéneos como se describen en los documentos US 5,180, 870, US 5,321, 176, US

5,177, 278, US 3,804, 914, US 5,210, 349 US 5, 128, 296, US B 316,917 y en D. R. Fahey en J. Org. Chem. 38 (1973) pp. 80-87, cuyo contenido al respecto es incorporado en toda extensión en el contexto de la presente inscripción. Tales catalizadores son por ejemplo $(\text{TPP})_2(\text{CO})_3\text{Ru}$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$, $(\text{TPP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuClH}$ o $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuCl}$.

5 En particular preferiblemente en la etapa (c) opcional del procedimiento de acuerdo con la invención se usa por lo menos un catalizador heterogéneo, en el que por lo menos un metal de los mencionados anteriormente puede ser usado como metal como tal, como catalizador Raney y/o ser aplicado sobre un soporte corriente. Los materiales de soporte preferidos son por ejemplo carbones activados u óxidos como por ejemplo óxidos de aluminio, óxidos de silicio, óxidos de titanio u óxidos de zirconio. Así mismo, se mencionan entre otros, como materiales de soporte, las bentonitas. Si se usan dos o más metales, entonces estos pueden estar presentes en forma separada o como aleación. Para ello, es posible usar por lo menos un metal como tal y por lo menos otro metal como catalizador Raney o por lo menos un metal como tal y por lo menos otro metal aplicado sobre por lo menos un soporte, o por lo menos un metal como catalizador Raney y por lo menos otro metal aplicado sobre por lo menos un soporte, o por lo menos un metal como tal y por lo menos otro metal como catalizador Raney y por lo menos otro metal aplicado sobre por lo menos un soporte.

Los catalizadores usados en la etapa (c) opcional del procedimiento de acuerdo con la invención, pueden ser por ejemplo también los denominados catalizadores de precipitación. Tales catalizadores pueden ser preparados mediante la precipitación de sus componentes catalíticamente activos a partir de sus soluciones salinas, en particular de las soluciones de sus nitratos y/o acetatos, por ejemplo mediante adición de soluciones de hidróxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, soluciones de carbonato, por ejemplo hidróxidos, hidratos de óxido, sales básicas o carbonatos difícilmente solubles, secado subsiguiente del precipitado obtenido y transformación de este entonces mediante calcinación a en general 300 a 700 °C, en particular 400 a 600 °C, en los correspondientes óxidos, óxidos mixtos y/u óxidos de valencia mixta, que son reducidos mediante un tratamiento con hidrógeno o con gases que contienen hidrógeno, en el intervalo de en general 50 a 700 °C, en particular 100 a 400 °C hasta los metales y/o compuestos oxídicos en cuestión con bajo estado de oxidación y transformación en la verdadera forma catalíticamente activa. Al respecto, por regla general la reducción es ejecutada hasta que no se forma más agua. En la preparación de catalizadores de precipitación, que contienen un material de soporte, la precipitación de los componentes catalíticamente activos puede ocurrir en presencia del material de soporte en cuestión. Los componentes catalíticamente activos pueden ser precipitados de manera ventajosa simultáneamente con el material de soporte, a partir de las soluciones salinas en cuestión.

Preferiblemente en la etapa (c) opcional del procedimiento de acuerdo con la invención se usan catalizadores de hidrogenación, que sobre un material de soporte tienen depositados los metales o compuestos metálicos que catalizan la hidrogenación.

Aparte de los catalizadores de precipitación mencionados anteriormente, que aparte de los componentes catalíticamente activos contienen aun adicionalmente un material de soporte, para el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados en general aquellos materiales de soporte en los cuales los componentes con efecto catalítico de hidrogenación, han sido aplicados por ejemplo mediante impregnación sobre un material de soporte.

Este tipo de aplicación del metal catalíticamente activo sobre el soporte, por regla general no es crítico y puede ser alcanzado de diferentes modo y forma. Los metales catalíticamente activos pueden ser aplicados sobre estos materiales de soporte por ejemplo mediante empapamiento con soluciones o suspensiones de las sales u óxidos de los elementos en cuestión, secado y subsiguiente reducción de los compuestos metálicos hasta los metales o compuestos de bajo estado de oxidación en cuestión, mediante un agente reductor, preferiblemente con hidrógeno o hidruros complejos. Otra posibilidad para la aplicación de los metales catalíticamente activos sobre este soporte consiste en impregnar el soporte con soluciones de sales que pueden descomponerse fácilmente por vía térmica, por ejemplo con nitratos o compuestos complejos que pueden descomponerse fácilmente por vía térmica, por ejemplo complejos de carbonilo o hidruros de los metales catalíticamente activos, y calentamiento del soporte así impregnado hasta la descomposición térmica de los compuestos metálicos adsorbidos, a temperaturas en el intervalo de 300 a 600 °C. Esta descomposición térmica es realizada preferiblemente bajo una atmósfera de gas protector. Son gases protectores adecuados por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono, hidrógeno o los gases nobles. Además, los metales catalíticamente activos pueden depositarse sobre el soporte de catalizador, mediante depósito de vapor o mediante atomización en llama. El contenido de los metales catalíticamente activos en estos catalizadores de soporte no es crítico en principio para el éxito del procedimiento de acuerdo con la invención. En general, los contenidos elevados de metales catalíticamente activos en estos catalizadores soportados, conducen a mayores rendimientos espacio-tiempo, que los contenidos bajos. En general, se usan catalizadores soportados, cuyo contenido de metales catalíticamente activos está en el intervalo de 0,1 a 90 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 40 % en peso, referido al peso total del catalizador. Puesto que estos datos de contenido se refieren a la totalidad del catalizador, incluyendo el material de soporte, aunque los diferentes materiales de soporte tienen muy diferentes pesos específicos y superficies específicas, también es imaginable que estos datos pueden

5 estar en defecto o en exceso, sin que esto tenga repercusiones desventajosas en el resultado del procedimiento de acuerdo con la invención. Evidentemente pueden aplicarse también varios de los metales catalíticamente activos, sobre los respectivos materiales de soporte. Además, los metales catalíticamente activos pueden ser aplicados sobre el soporte por ejemplo de acuerdo con el procedimiento de los documentos DE-OS 25 19 817 o EP 0 285 420 A1.

Tanto la activación de los catalizadores de precipitación, como de los catalizadores soportados puede ocurrir también in situ al comienzo de la reacción, por el hidrógeno presente. Preferiblemente estos catalizadores son activados por separado antes de su uso.

10 Como materiales de soporte pueden usarse en general los óxidos de aluminio y titanio, dióxido de zirconio, dióxido de silicio, arcillas como por ejemplo montmorillonita, silicatos como por ejemplo silicato de magnesio o de aluminio, zeolitas como por ejemplo de los tipos de estructura ZSM-5 o ZSM-10, o carbones activados. Son materiales de soporte preferidos los óxidos de aluminio, dióxidos de titanio, dióxido de silicio, dióxido de zirconio y carbones activados. Evidentemente, como soporte para catalizadores utilizables en la etapa (c) opcional del procedimiento de acuerdo con la invención, pueden servir también mezclas de diferentes materiales de soporte.

15 El por lo menos un catalizador heterogéneo puede ser usado en la etapa (c) opcional del procedimiento de acuerdo con la invención, por ejemplo como catalizador en suspensión y/o catalizador de lecho sólido.

20 Si por ejemplo en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención, la hidrogenación opcional de acuerdo con la etapa (c) es ejecutada con por lo menos un catalizador en suspensión, entonces preferiblemente se hidrogena en por lo menos un reactor con agitación, o en por lo menos una columna de burbujas o en por lo menos una columna de burbujas empacada o en una combinación de dos o más reactores iguales o diferentes.

El concepto "reactores diferentes" denomina en la actualidad tanto tipos diferentes de reactores, como también reactores del mismo tipo, que se diferencian por ejemplo por su geometría como por ejemplo su volumen y/o su corte transversal y/o por las condiciones de hidrogenación en los reactores.

25 Si por ejemplo en el marco de la etapa (c) opcional del procedimiento de acuerdo con la invención, la hidrogenación es ejecutada con por lo menos un catalizador dispuesto de manera fija, entonces se usa preferiblemente por lo menos un reactor de tubo como por ejemplo por lo menos un reactor de asta y/o por lo menos un reactor de haz de tubos, en los que un reactor individual puede ser operado en modo de operación de fondo o de percolación. En el uso de dos o más reactores, puede operarse por lo menos uno en modo de conducción de fondo y por lo menos uno en modo de operación de percolación.

30 De acuerdo con una forma preferida de realización de la etapa (c) opcional del procedimiento de acuerdo con la invención, se separa el por lo menos un catalizador usado para la hidrogenación, de la mezcla de producto de la hidrogenación. Esta separación puede ocurrir en función del catalizador usado, de acuerdo con toda conducción adecuada de procedimiento.

35 Si como catalizador para la hidrogenación, como catalizador en suspensión se usa por ejemplo un catalizador heterogéneo, entonces en el marco de la presente invención se separa éste preferiblemente mediante por lo menos una etapa de filtración. El catalizador separado de este modo puede ser devuelto a la hidrogenación o por lo menos suministrado a otro procedimiento cualquiera. Así mismo, es posible procesar el catalizador, para recuperar por ejemplo el metal presente en el catalizador.

40 Si como catalizador para la hidrogenación se usa por ejemplo un catalizador homogéneo, entonces en el marco de la presente invención éste es separado preferiblemente mediante por lo menos una etapa de destilación. En el marco de esta destilación pueden usarse una o dos o más columnas de destilación. El catalizador separado de este modo puede ser devuelto a la hidrogenación o por lo menos ser suministrado a cualquier otro procedimiento. Así mismo, es posible procesar el catalizador para recuperar por ejemplo el metal presente en el catalizador.

45 Antes del uso en un procedimiento cualquiera como por ejemplo antes del retorno al procedimiento de acuerdo con la invención, puede regenerarse tanto el por lo menos un catalizador homogéneo como también el por lo menos un catalizador heterogéneo, si fuera necesario, mediante por lo menos un procedimiento adecuado.

50 La descarga de calor puede ser disipada internamente en el reactor usado de acuerdo con la invención, por ejemplo mediante serpentinas de enfriamiento y/o externamente por ejemplo mediante por lo menos un intercambiador de calor. Si para la hidrogenación se usa por ejemplo preferiblemente por lo menos un reactor de tubo, entonces preferiblemente la reacción es conducida mediante circulación exterior, en la cual se integra la descarga de calor.

Si de acuerdo con una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la hidrogenación es ejecutada continuamente, se usan más preferiblemente por lo menos dos reactores, más preferiblemente por lo menos dos reactores de tubo, más preferiblemente por lo menos dos reactores de tubo

acoplados en serie y en particular preferiblemente dos reactores de tubo acoplados en serie. Las condiciones de hidrogenación en los reactores usados pueden ser en cada caso iguales o diferentes y están en cada caso en los ámbitos descritos anteriormente.

5 Si la hidrogenación es ejecutada en por lo menos un catalizador suspendido, el tiempo de residencia está en general en el intervalo de 0,5 a 50 h, preferiblemente en el intervalo de 1 a 30 h y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 25 h. Al respecto, es irrelevante si de acuerdo con la invención se usa un reactor o por lo menos 2 reactores conectados en serie. Para todas estas formas de realización, el tiempo total de residencia está en los intervalos indicados anteriormente.

10 Si en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención, la hidrogenación es ejecutada en modo continuo de conducción en por lo menos un catalizador dispuesto de modo fijo, entonces el tiempo de residencia está en general en el intervalo de 0,1 a 20 h, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 15 h y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 10 h. Al respecto, es irrelevante si de acuerdo con la invención se usa un reactor o por lo menos 2 reactores conectados en serie. Para todas estas formas de realización, el tiempo total de residencia está en los intervalos indicados anteriormente.

15 La mezcla que es obtenida del primer reactor de tubo contiene el producto deseado, por ejemplo ciclododecanona, en una cantidad preferiblemente en el intervalo de 50 a 99,9 % en peso y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 70 a 99,5 % en peso. Esta mezcla es conducida, dado el caso después de por lo menos un tratamiento intermedio adecuado, al segundo reactor de tubo. La mezcla que es obtenida del segundo reactor de tubo contiene ciclododecanona, en una cantidad preferiblemente en el intervalo de por lo menos 99,5 %, más preferiblemente en el intervalo de 99,9 % y en particular de 99,99 % en peso, de modo particular preferiblemente en el intervalo de por lo menos 99,9 % y en particular preferiblemente de por lo menos 99,99 % en peso.

En la hidrogenación de acuerdo con la invención, en la etapa (c) opcional la presión de hidrógeno está en general en el intervalo de 1 a 325 bar, preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 200 bar, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 100 bar y en particular preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 50 bar.

25 La temperatura de hidrogenación está en general en el intervalo de 0 a 250 °C, preferiblemente en el intervalo de 20 a 200 °C, por ejemplo en el intervalo de 30 a 180 °C, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 150 °C, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 40 a 170 °C y en particular preferiblemente en el intervalo de 40 a 140 °C.

30 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a un procedimiento como se describió anteriormente, que se caracteriza porque la hidrogenación es ejecutada en la etapa (c) en presencia de un catalizador de hidrogenación, preferiblemente un catalizador heterogéneo de hidrogenación, a una temperatura en el intervalo de 0 a 250 °C y una presión en el intervalo de 1 a 325 bar.

35 En el marco de la hidrogenación de acuerdo con la invención, puede usarse por lo menos un solvente o diluyente adecuado. Como tales se mencionan entre otros ciclododecanona o ciclododecano así como básicamente todos los solventes o diluyentes, que bajo las condiciones de hidrogenación no son hidrogenados o reaccionan de otro modo.

De acuerdo con una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la hidrogenación es ejecutada sin adición de un solvente o diluyente.

40 A partir de la hidrogenación de acuerdo con la invención se obtiene en general una muestra, que aparte del por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto, en particular ciclododecanona, exhibe los mencionados productos secundarios en las muy bajas cantidades mencionadas.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto, por ejemplo ciclododecanona, ofrece entre otras como ventaja que ésta cetona es obtenida en pocas etapas y simultáneamente con elevada selectividad. Otra ventaja sobresaliente es la circunstancia según la cual, como un reactivo para el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden usarse gases de escape que contienen monóxido de dinitrógeno, preferiblemente de instalaciones industriales, que por un lado están disponibles sin gran coste, que por otro lado hacen posible la integración del procedimiento de acuerdo con la invención en una instalación asociada existente, con lo cual la ruta de transporte para el reactivo puede ser mantenida en el mínimo, y que además, como potencial gas de efecto de invernadero, no tiene que ser conducido a un tratamiento particular para la disposición, sino que fluye directamente a un producto valioso.

50 La presente invención se refiere también al procedimiento de acuerdo con la invención, en el que a la etapa (b) sigue por lo menos la siguiente etapa (d):

(d) Tratamiento de la composición (B) de la etapa (b) con por lo menos una base, para obtener una composición (D).

De acuerdo con la invención, la composición (B) es tratada en la etapa (d) opcional con por lo menos una base. Al respecto, las condiciones del procedimiento de tratamiento son variables en intervalos amplios, en tanto se garantice que se reduce la concentración del por lo menos un componente secundario interferente, en particular por lo menos un aldehído, por ejemplo un compuesto con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, el cual puede formarse en la etapa (a1) como producto secundario.

Al respecto, de acuerdo con la invención preferiblemente se reduce adicionalmente la cantidad del por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído. Al respecto, compuestos con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, dado el caso aún presentes después de la etapa (b) de acuerdo con la invención, se degradan preferiblemente hasta más de 90%, en particular hasta más de 95% y de modo particular preferiblemente hasta 99,99%.

Los compuestos con Z ciclos con 7 a 16 átomos de C y por lo menos un grupo aldehído, es decir aldehídos cíclicos que surgen por contracción del anillo, dado el caso formados en la oxidación en la etapa (a1), son degradados preferiblemente hasta 30%, en particular hasta 35% y de modo particular preferiblemente hasta 40%. De acuerdo con la invención, el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto se degrada sólo hasta 0,5 a 2,0%, preferiblemente hasta 0,75 a 1,75%, en particular hasta 1,0 a 1,5 %.

En primera aproximación, por mol de compuesto con un grupo aldehído se degrada un mol de producto valioso, es decir compuesto con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto.

De acuerdo con la invención, el tratamiento ocurre con por lo menos una base de acuerdo con la etapa (d), preferiblemente por un espacio de tiempo de 1 minuto a 10 horas, en particular 5 minutos a 5 horas, de modo particular preferiblemente 10 a 60 minutos, más preferiblemente 20 a 50 minutos.

Al respecto, en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención, el tratamiento puede ocurrir en particular a una temperatura de 100 a 250 °C, preferiblemente 110 a 220 °C, de modo particular preferiblemente 120 a 200 °C, más preferiblemente 150 a 190 °C.

Al respecto, de acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere también a un procedimiento como se describió anteriormente, para la preparación de un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto, en el que el tratamiento de acuerdo con la etapa (d) ocurre a una temperatura de 100 a 250 °C y por un espacio de tiempo de 1 minuto a 10 horas.

Para el tratamiento con la base son adecuados todos los tipos posibles de reactores. Para una conducción continua de reacción se usan preferiblemente reactores con una característica de tubo, como por ejemplo reactores de tubo, cascadas de recipientes con agitación o reactores comparables. Para una conducción discontinua de la reacción (procedimiento de lote) son bien adecuados los recipientes simples con agitación. Preferiblemente la reacción procede de manera esencialmente homogénea en la fase líquida.

Preferiblemente el tratamiento de acuerdo con la etapa (d) comprende dos etapas (d1) y (d2) parciales, en las que de acuerdo con la etapa (d1) la composición (B) es tratada con por lo menos una base y la base es separada de acuerdo con la etapa (d2).

Por ello, de acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere también a un procedimiento como se describió anteriormente, para la preparación de un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto, en el que la etapa (d) comprende las etapas (d1) y (d2) parciales:

(d1) tratamiento de la composición (B) con por lo menos una base,

(d2) separación de la base.

La separación de la base de acuerdo con (d2) puede ocurrir de acuerdo con procedimientos corrientes, por ejemplo mediante destilación. En particular cuando como base se usan NaOH o KOH, la separación ocurre preferiblemente mediante evaporación, por ejemplo en forma de un evaporador de película descendente, un evaporador de película barrida o evaporador de tubo en bobina, o mediante extracción de la base, por ejemplo con agua.

En el marco de la presente invención pueden usarse en principio todas las bases adecuadas. Preferiblemente se usan bases orgánicas o inorgánicas, cuyo ácido conjugado tiene un pKa en agua de > 9. En el marco de la presente invención se prefieren por ejemplo trialkilaminas, alcoholatos alcalinos o alcalinotérreos e hidróxidos de tetraalkilamonio, alcalinos o alcalinotérreos. De modo muy particular se prefieren hidróxido de sodio y de potasio.

La base puede ser usada de acuerdo con la invención como sustancia pura o como solución. Las bases líquidas son usadas preferiblemente sin la adición de un solvente. Las bases sólidas son usadas preferiblemente como solución. Como solventes se usan preferiblemente los ácidos conjugados. Las bases NaOH y KOH preferidas de

modo particular son usadas preferiblemente como solución acuosa concentrada. Preferiblemente una base usada como solución exhibe una concentración de por lo menos 25 % en peso, en particular de por lo menos 40 % en peso, de modo particular preferiblemente de aproximadamente 50 % en peso.

5 La cantidad de la base usada de acuerdo con la etapa (d) puede variar en intervalos amplios. Pueden usarse entre 0,01 y 5 mol de base/mol de aldehído. Preferiblemente se usa entre 0,05 y 2 mol de base/mol de aldehído. De modo particular preferiblemente se usa entre 0,1 y 1 mol de base/mol aldehído en la mezcla que va a ser tratada. En este pasaje, se entiende por aldehído la suma de todos los aldehídos presentes.

10 El tratamiento con la base es ejecutado en el intervalo de temperatura entre 100 y 250 °C. Preferiblemente la reacción es ejecutada entre 110 y 220 °C. De modo particular preferiblemente la reacción es ejecutada entre 150 y 190 °C. La duración del tratamiento es determinada por la temperatura, el tipo y cantidad de base elegidos y por el grado deseado de disminución de contenido para el aldehído. Al respecto, las condiciones son elegidas preferiblemente de modo que la duración del tratamiento está entre 1 minuto y 10 horas, por ejemplo entre 10 minutos y 5 horas, preferiblemente entre 20 minutos y 2 horas, en particular entre 30 minutos y 1,5 horas, de modo particular preferiblemente entre 40 minutos y 1 hora.

15 De acuerdo con una forma preferida de realización, el tratamiento con la base es ejecutado a una temperatura de 160 a 185 °C por un tiempo de 30 a 40 minutos. Preferiblemente el tratamiento es realizado con 0,1 a 0,15 % en peso de hidróxido de sodio, referido a la totalidad de la composición. De acuerdo con una forma de realización preferida de modo particular, el tratamiento con la base es ejecutado a una temperatura de 160 a 185 °C por un tiempo de 30 a 40 minutos con 0,1 a 0,15 % en peso de hidróxido de sodio, referido a la totalidad de la composición.

20 De acuerdo con la etapa (d) opcional del procedimiento de acuerdo con la invención, se obtiene una composición (D). Esta composición (D) contiene preferiblemente por lo menos 85 % en peso del compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto, de modo particular preferiblemente por lo menos 95 % en peso del compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto.

25 De acuerdo con la etapa (d) del procedimiento de acuerdo con la invención, sigue una etapa (c') de hidrogenación.

Por ello, la presente invención se refiere también al procedimiento de acuerdo con la invención, en el que a la etapa (d) sigue por lo menos la siguiente etapa (c'):

(c') Hidrogenación de la composición (D) en presencia de por lo menos un catalizador, para obtener una composición (C').

30 Esta etapa de hidrogenación es ejecutada en general de manera análoga a la etapa (c) opcional descrita anteriormente. De acuerdo con la etapa (c') opcional, se obtiene una composición (C'). En una forma preferida de realización, ésta contiene por lo menos 90 % en peso de un compuesto cíclico saturado con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto, de modo particular preferiblemente por lo menos 95 % en peso de un compuesto cíclico saturado con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto. Respecto a los parámetros del procedimiento, como por ejemplo catalizador, presión, temperatura, cantidades de sustancia, etc., para la etapa (c') de acuerdo con la invención es válido lo dicho respecto a la etapa (c).

35 En otra forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, a la etapa (c) de hidrogenación o la etapa (c') opcional de hidrogenación sigue la siguiente etapa (e):

40 (e) purificación de la composición (C) de la etapa (c) o (C') de la etapa (c'), que comprende por lo menos las etapas de

(e1) tratamiento térmico de la composición (C) o (C') con por lo menos un ácido, o por lo menos un catalizador, el cual contiene por lo menos un metal de transición,

(e2) purificación adicional mediante un procedimiento elegido de entre el grupo consistente en destilación, extracción y cristalización.

45 De acuerdo con la invención, la composición (C) o (C') puede ser usada directamente en la etapa (e). Sin embargo, también es posible que la composición (C) o (C') sea sometida a un tratamiento intermedio antes de la etapa (e). En una forma preferida de realización, la etapa (e) es ejecutada directamente a continuación de la etapa (c), de modo que las etapas (d) y (c') no son ejecutadas.

50 La etapa (e) opcional del procedimiento de acuerdo con la invención comprende las etapas (e1) y (e2). De acuerdo con la etapa (e1), la composición (C) o (C') es tratada térmicamente con un ácido o con un catalizador, que contiene por lo menos un metal de transición.

El tratamiento con ácido o con un catalizador que contiene por lo menos un metal de transición, ocurre preferiblemente a temperaturas de 30 a 350 °C, por ejemplo 60 a 350 °C, en particular de 100 a 270 °C, de modo particular preferiblemente de 130 a 260 °C.

5 Por ello, de acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere también a un procedimiento como se describió anteriormente, para la preparación de un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto, en el que el tratamiento de acuerdo con la etapa (e1) es ejecutado a una temperatura de 60 a 350 °C.

10 Se encontró de manera sorprendente que en el tratamiento de composiciones que contienen por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto, con ácidos o con un catalizador que contiene por lo menos un metal de transición, con una subsiguiente purificación adicional, por ejemplo mediante destilación, extracción y/o mediante cristalización, pueden obtenerse cetona cíclicas en elevados rendimientos, con purzas superiores a 99,5%. Al respecto, la cetona cíclica en sí misma no se afecta o solo se afecta de manera muy no esencial. De acuerdo con la invención, los compuestos separados son en particular alcoholes, aldehídos y epóxidos.

15 Referido a la cetona cíclica presente en la composición, de acuerdo con la invención se pierde menos de 10% de la cetona, preferiblemente menos de 5%, en particular menos de 3%. Al respecto, el tratamiento de acuerdo con la etapa (e1) puede ocurrir tanto en fase gaseosa como también en fase líquida. Al respecto, la presión es ajustable en amplios intervalos. Por ejemplo puede estar entre 0,001 y 300 bar, preferiblemente entre 0,01 y 200 bar, de modo particular preferiblemente entre 0,1 y 100 bar. De acuerdo con la invención, se prefiere una presión en la cual
20 puedan eliminarse del sistema mediante destilación las sustancias dado el caso formadas, que entran en ebullición fácilmente, es decir a una presión de 0,25 a 70 bar, preferiblemente 0,35 a 50 bar, de modo particular preferiblemente 0,5 a 30 bar.

25 El tratamiento de acuerdo con la etapa (e1) puede ocurrir de manera continua o discontinua, en el que se prefiere un tratamiento continuo. Al respecto, los tiempos de residencia están por ejemplo entre 0,1 y 50 horas, preferiblemente entre 0,2 y 24 horas, por ejemplo entre 0,5 y 15 horas, en particular entre 1 hora y 19 horas, de modo particular preferiblemente entre 1,5 y 10 horas.

Por ello, de acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere también a un procedimiento como se describió anteriormente, para la preparación de un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto, en el que el tratamiento de acuerdo con la etapa (e1) es ejecutado por un tiempo de 0,1 a 50 horas.

30 Los ácidos usados de acuerdo con la invención son ácidos Brønstedt o Lewis, en los que pueden usarse también mezclas de dos o más ácidos. Los ácidos usados pueden estar disueltos de manera homogénea o ser heterogéneos. Los ácidos heterogéneos pueden estar suspendidos o dispuestos de manera fija, de acuerdo con la invención.

35 Por ello, de acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere también a un procedimiento como el descrito anteriormente, en el que el ácido puede estar presente de forma homogénea o heterogénea.

Los ácidos solubles de manera homogénea usados de acuerdo con la invención son por ejemplo ácidos minerales o ácidos orgánicos. Son ejemplos ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido perclórico, heteropoliácidos como se describen por ejemplo en el documento EP 0 158 229 B1, ácidos carboxílicos C₁ a C₃₀ como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico o similares.

40 Los ácidos homogéneos preferidos son ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido sulfúrico, ácido sulfónico y heteropoliácidos como por ejemplo wolframato de ácido fosfórico. De modo particular se prefieren ácido fosfórico y wolframato de ácido fosfórico.

45 El contenido de ácido soluble homogéneo está por regla general entre 0,01 y 10 % en peso, referido a la cetona cíclica. Preferiblemente se usa un ácido soluble de manera homogénea, en una cantidad de 0,05 a 5 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,1 a 1 % en peso.

De acuerdo con una forma preferida de realización de la presente invención, se usa un ácido soluble de manera homogénea, en una cantidad de 0,1 a 1 % en peso.

50 Preferiblemente, después de la separación por destilación del por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto de cetona cíclica, se retorna el ácido al menos parcialmente a la etapa de tratamiento.

Los ácidos heterogéneos adecuados de acuerdo con la invención son por ejemplo sólidos oxidicos de metales, que pueden haber sido tratados de acuerdo con la invención, por ejemplo con ácidos minerales como ácido fosfórico o

- 5 ácido sulfúrico, para aumentar su fuerza ácida. Preferiblemente se usan óxidos u óxidos mixtos de B, Al, Si, Sn, Ti, Cr, Zr, Fe y Zn, que pueden contener aún otros componentes. Por ejemplo son adecuados óxido de zirconio, óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de silicio y combinaciones de ellos, como aluminosilicatos como por ejemplo zeolitas. Son utilizables por ejemplo silicatos en placas o arcillas naturales. Así mismo, son utilizables ácidos heterogéneos a base orgánica, como por ejemplo intercambiadores iónicos ácidos.
- Si la etapa (e1) del procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutada de manera discontinua con ácidos heterogéneos, entonces, por regla general se usa 0,1 a 50 % en peso de ácido, referido al por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto. Preferiblemente se usa un ácido heterogéneo en una cantidad de 0,5 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente de 1 a 10 % en peso.
- 10 Si la etapa (e1) del procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutada de modo continuo con un ácido heterogéneo, entonces preferiblemente se ajusta una carga de catalizador, es decir la carga del ácido heterogéneo, de 0,01 a 10 kg de por lo menos un compuesto cíclico con 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto /litro de catalizador/ h. En particular se ajusta una carga de catalizador de 0,05 a 2 kg de compuesto cíclico /litro de catalizador/ h, de modo particular preferiblemente 0,1 a 1 kg de compuesto cíclico /litro de catalizador/ h.
- 15 Los catalizadores usados de acuerdo con la invención contienen por lo menos un metal de transición, en el que pueden usarse también catalizadores que contienen dos o varios metales de transición o mezclas de dos o varios catalizadores que contienen por lo menos un metal de transición. Los catalizadores usados pueden estar disueltos de manera homogénea o ser heterogéneos. Los catalizadores heterogéneos pueden estar suspendidos de acuerdo con la invención o dispuestos de manera fija. Por ello, de acuerdo con otra forma de realización, la presente
- 20 invención se refiere también a un procedimiento como el descrito anteriormente, en el que el catalizador, que contiene por lo menos un metal de transición, está presente de manera homogénea o heterogénea.
- Como catalizadores que contienen por lo menos un metal de transición, en el marco de la presente invención pueden usarse todos los catalizadores corrientes. Al respecto, como metales de transición entran en consideración en principio todos los metales de transición conocidos por los expertos.
- 25 Los catalizadores solubles de manera homogénea usados de acuerdo con la invención son descritos por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen IV/1 c, páginas 45 a 67, editorial Thieme Verlag Stuttgart, 1980.
- Los catalizadores homogéneos preferidos contienen Ru, Rh y/o Pd como metal de transición. De modo particular se prefiere Ru.
- 30 El contenido de catalizador soluble de manera homogénea está por regla general entre 0,001 y 1 % en peso, referido al compuesto cíclico. Preferiblemente se usa un catalizador soluble de manera homogénea, en una cantidad de 0,005 a 0,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,01 a 0,1 % en peso.
- De acuerdo con una forma preferida de realización de la presente invención, se usa un catalizador soluble de manera homogénea, en una cantidad de 0,01 a 0,1 % en peso.
- 35 Preferiblemente después de la separación por destilación del por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto, se retorna al menos parcialmente el catalizador a la etapa (e1) de tratamiento.
- Por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen IV/1c, pp. 16 a 26, editorial Thieme Stuttgart, 1980, se describen catalizadores heterogéneos adecuados de acuerdo con la invención. Contienen por lo menos un metal de transición. Los metales de transición preferidos son Ni, Cu, Pd, Ru, Ir, Pt, Co y/o Rh. De modo
- 40 particular se prefieren Pd, Ru, Pt, de modo muy particular se prefieren Ru y Pd.
- Los catalizadores heterogéneos pueden ser usados en forma suspendida o preferiblemente dispuestos de manera fija. Los catalizadores que contienen por lo menos un metal de transición, pueden contener el metal de transición como elemento o en forma de un compuesto químico, por ejemplo como óxido. Las mezclas de diferentes metales de transición pueden contener los elementos o sus compuestos, como mezclas o como aleaciones. Al respecto,
- 45 como componentes de catalizador pueden usarse también elementos o sus compuestos que no contienen metal de transición, por ejemplo en los denominados catalizadores Raney, en los que se usa por ejemplo Al u óxido de aluminio, preferiblemente junto con Ni, Cu o Ru.
- De acuerdo con la invención son adecuados por ejemplo también Ru sobre óxido de aluminio, de silicio, de titanio, de zirconio, de bario, de calcio, Ru sobre carbón activado, Pd sobre óxido de aluminio, de silicio, de titanio, de
- 50 zirconio, de bario, de calcio, Pd sobre carbón activado, Pt sobre óxido de aluminio, de silicio, de titanio, de zirconio, de bario, de calcio o Pt sobre carbón activado. Como materiales de soporte pueden usarse también mezclas o compuestos de diferentes materiales, por ejemplo arcillas o zeolitas.

De acuerdo con la invención, son adecuados también por ejemplo los catalizadores usados en la hidrogenación.

Los catalizadores que contienen por lo menos un metal de transición pueden ser aplicados de acuerdo con la invención también sobre un soporte. Estos soportes son por ejemplo sólidos metálicos oxídicos, básicos, neutros o ácidos, que pueden haber sido tratados de acuerdo con la invención para aumentar la fuerza ácida, por ejemplo con ácidos minerales como ácido fosfórico o ácido sulfúrico. Preferiblemente se usan óxidos u óxidos mixtos de B, Al, Si, Sn, Ti, Cr, Zr, Fe y Zn, que pueden contener aún otros componentes. Por ejemplo son adecuados óxido de zirconio, óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de silicio y combinaciones de ellos, como aluminosilicatos, como por ejemplo zeolitas. Son utilizables por ejemplo silicatos en placas o arcillas naturales.

Si el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado de manera discontinua con catalizadores heterogéneos, entonces por regla general se usa de 0,1 a 50 % en peso de catalizador, referido al por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto. Preferiblemente se usa un catalizador heterogéneo en una cantidad de 0,5 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente de 1 a 10 % en peso.

Si el procedimiento de acuerdo con la etapa (e1) es ejecutado de manera continua con un catalizador heterogéneo, entonces preferiblemente se ajusta una carga de catalizador, es decir la carga del catalizador heterogéneo, de 0,01 a 10 kg de por lo menos un compuesto cíclico con 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto /litros de catalizador / h. En particular se ajusta una carga de catalizador de 0,05 a 2 kg de por lo menos un compuesto cíclico con 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto /litro de catalizador/ h, de modo particular preferiblemente 0,1 a 1 kg de por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto /litro de catalizador/ h.

De acuerdo con la invención, es posible que el ácido o el catalizador que contiene por lo menos un metal de transición, sea separado en la etapa (e2). Así mismo, sin embargo es posible en el marco de la presente invención que se separe el ácido o el catalizador después de la etapa (e1) y antes de la etapa (e2). Son procedimientos posibles para la separación por ejemplo destilación, extracción, precipitación o cristalización.

De acuerdo con la etapa (e2), la composición tratada de tal forma es purificada adicionalmente mediante destilación, extracción y/o cristalización. Al respecto, la destilación, extracción y/o cristalización pueden ser ejecutadas de acuerdo con todos los procedimientos corrientes conocidos por los expertos.

Son solventes adecuados para la cristalización de acuerdo con la etapa (e2) por ejemplo alcoholes, éteres, hidrocarburos, hidrocarburos aromáticos, cetonas, preferiblemente tolueno, xileno, metanol, etanol, propanol, butanol, acetona, dietilcetona o metil-tert.-butiléter. Así mismo, de acuerdo con la invención es posible que no se use ningún solvente, sino que se ejecute la cristalización en fundido.

La purificación por destilación puede ocurrir en una o varias columnas. Al respecto, se trabaja preferiblemente a presiones entre 1 y 2000 mbar. De modo particular para compuestos cíclicos con un grupo ceto y más de 8 átomos de carbono se prefieren presiones entre 5 y 500 mbar, de modo particular se prefieren 10 a 200 mbar. Las temperaturas (temperatura de fondo) están en 100 a 300 °C. Preferiblemente, en la purificación por destilación, la temperatura está en 130 a 250 °C, de modo particular preferiblemente en 150 a 220 °C.

De acuerdo con una forma preferida de realización de la invención, la purificación por destilación es ejecutada a una presión de 1 a 2000 mbar, preferiblemente 5 a 500 mbar, de modo particular preferiblemente 10 a 200 mbar, y una temperatura de fondo de 100 a 300 °C, preferiblemente 130 a 250 °C, de modo particular preferiblemente 150 a 220 °C.

En tanto en la purificación por destilación se use una columna, el producto valioso es obtenido preferiblemente en una salida lateral. Al respecto, es posible de acuerdo con la invención obtener el producto deseado en forma líquida o gaseosa. En el fondo se separan preferiblemente las sustancias que entran en ebullición difícilmente, en la cabeza preferiblemente las sustancias que entran en ebullición fácilmente. Si se usan dos columnas, entonces el producto valioso pasa preferiblemente junto con las sustancias que entran en ebullición difícilmente, preferiblemente por el fondo a la segunda columna, desde la cual puede ser obtenido en la cabeza o a su vez como salida lateral. De acuerdo con la invención pueden usarse también columnas con pared de separación.

Al respecto, de acuerdo con la invención también es posible que entre las etapas individuales del procedimiento, ocurran otros tratamientos. En particular es posible de acuerdo con la invención, después de la etapa (e1) separar el ácido o el catalizador, que contiene por lo menos un metal de transición.

Antes de la destilación, extracción o cristalización de acuerdo con la etapa (e2) puede ser ventajoso eliminar el ácido o el catalizador que contiene por lo menos un metal de transición, de la composición (C) o (C') tratada en la etapa (e), en particular entonces cuando el catalizador está presente disuelto de manera homogénea. Esto puede ocurrir en el caso de ácidos o catalizadores heterogéneos, por ejemplo mediante filtración, en el caso de catalizadores o ácidos homogéneos se ofrece por ejemplo extracción, por ejemplo con agua, o una destilación, en la que, dependiendo del punto de ebullición, el ácido es separado en la cabeza o en el fondo, y el catalizador es

separado preferiblemente en el fondo.

De manera ventajosa, después de la separación, pueden usarse el ácido o el catalizador nuevamente en la etapa (e1). De acuerdo con la invención, también es posible que después de la separación el ácido o el catalizador sean sometidos a un tratamiento intermedio, por ejemplo una purificación, antes de ser usados nuevamente en la etapa (e1).

Mediante la combinación preferida de acuerdo con la invención de una purificación por destilación, un tratamiento con una base, en el cual se afectan en particular aldehídos, y el tratamiento con un ácido o un catalizador que contiene metal de transición, en el cual se afectan predominantemente epóxidos y alcoholes, se obtienen de modo particular productos puros. Al respecto, el procedimiento de acuerdo con la invención es simple en equipos y conveniente en costes.

En una forma de realización preferida de modo muy particular, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende las siguientes etapas:

(a1) oxidación de una composición (A), que contiene por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y por lo menos dos enlaces C-C dobles, por medio de monóxido de dinitrógeno para obtener una composición (A1), que contiene por lo menos

- el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto,
- por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto,
- la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles,
- por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído y
- monóxido de dinitrógeno y nitrógeno,

(a1b) reducción de la presión de la composición (A1) de la etapa (a1), para eliminar monóxido de dinitrógeno y nitrógeno, para obtener una composición (A1), que esencialmente está libre de monóxido de dinitrógeno y nitrógeno,

(a2) separación de la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles de la composición (A1) de la etapa (a1b), para obtener una composición (A2), que contiene por lo menos

- el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto,
- por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto y
- por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, y

(b) tratamiento mediante destilación de la composición (A2) de la etapa (a2), para obtener una composición (B) que contiene

- el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto,
- menos de 0,5 % en peso del por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto y
- menos de 1,0 % en peso del por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído,

(c) hidrogenación de la composición (B) obtenida de la etapa (b), en presencia de por lo menos un catalizador, para obtener una composición (C) y

(e) purificación de la composición (C) de la etapa (c), que comprende por lo menos las etapas

(e1) tratamiento térmico de la composición (B) con por lo menos un ácido, o por lo menos un catalizador que contiene por lo menos un metal de transición,

(e2) purificación adicional mediante una destilación,

para obtener un compuesto saturado cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y un grupo ceto, como se definió anteriormente, en particular ciclododecanona.

A continuación se ilustra en más detalle la presente invención, mediante los ejemplos.

Ejemplos:

Ejemplo 1: Oxidación de 1,5,9-ciclododecatrieno (CDT) con N_2O y separación de 1,5,9-ciclododecatrieno que no reaccionó (etapas (a1) y (a2))

- 5 De los correspondientes recipientes de carga y por medio de bombas de dosificación adecuadas se bombean 2000 g/h de 1,5,9-ciclododecatrieno y 68 g/h de N_2O líquido por medio de un mezclador estático a un reactor de tubo (tubo de chaqueta doble, embobinado, $\varnothing_{interior} = 6$ mm, longitud 36 m). Mediante aceite de transferencia térmica que fluye en la chaqueta doble en la misma dirección del producto, se mantiene el tubo a temperatura constante de 280 °C, en lo cual la temperatura de salida del aceite es menor en 2 °C a la temperatura de entrada del aceite.
- 10 La presión de reacción es regulada por medio de una válvula de regulación de presión a la salida del reactor, a 100 bar. El rendimiento de 1,5,9-ciclododecatrieno a la salida del reactor es de 11,3%. Después de pasar por la zona de reacción se reduce la presión de la mezcla de reacción en dos recipientes de expansión no aislados, primero a 3 bar y a continuación a 60 mbar, para descargar el N_2 formado y el N_2O que no reaccionó. Al respecto, el producto se enfría a menos de 100 °C.
- 15 El producto líquido es entonces destilado en una columna de empaque con por lo menos 7 etapas teóricas de separación, a una presión de cabeza de 60 mbar ($T_{fondo} = 170$ °C, $T_{cabeza} = 130$ °C). Como producto de cabeza se obtiene 1,5,9-ciclododecatrieno que no reaccionó, con una pureza > 99%, el cual es devuelto de nuevo a la reacción. La descarga de fondo es un líquido solo ligeramente amarillento y tiene una composición de acuerdo con la tabla 1:

20

Tabla 1

Compuesto	Cantidad [% en peso]
Ciclododeca-4,8-dienonas	92,0
4,8,11-dodecatrienales	2,3
Ciclododecenodionas	2,2
Ciclo-undeca-3,7-dienocarbaldehído	1,0
1,5,9-Cyclododecatrien	0,4
Trans-1,2-epoxi-cis,trans-5,9-ciclododecadieno	0,01
Dímeros	2,0
Otros, no identificados	Resto hasta 100

El producto es recolectado y usado en el Ejemplo 2.

Ejemplo 2: etapa (b)

- 25 Para la destilación de la mezcla de producto del Ejemplo 1 se usa una columna continua de pared de separación de laboratorio con 64 mm de diámetro interno y una longitud de 2,6 m (longitud total del empaque). En ensayos previos con mezclas de pruebas se determina que la columna tiene 35 etapas teóricas de separación. La columna está dividida en tres ámbitos. El ámbito inferior (etapas 1 a 9) tiene una longitud de 0,65 m. El ámbito medio (etapas 9 a 27) tiene una longitud de 1,3 m y mediante una pared de separación dispuesta en la mitad, está dividido en un lado de entrada y uno de salida. En el lado de entrada se aplica la alimentación a la altura de la etapa 19. En el lado de salida se retira en forma gaseosa el producto de corriente lateral, a la altura de la etapa 12. El ámbito superior (etapas 27 a 35) tiene una longitud de 0,65 m. La totalidad de la columna está equipada con un empaque (Montz A3 750). La destilación es ejecutada a una presión de cabeza de aproximadamente 44 mbar, la pérdida de presión en el empaque es de 3,6 mbar. Para minimizar el tiempo de residencia y con ello la carga térmica en el fondo, como evaporador de fondo se usa un evaporador Sambay (evaporador de película barrida). La temperatura de cabeza es
- 30 de 137 °C y la temperatura de fondo 185 °C. Con una bomba de dosificación se dosifican 501 g/h de la mezcla que va a ser destilada, en lo cual la mezcla ha sido calentada previamente a 180 °C. En la corriente lateral se obtienen 481 g/h de producto, que exhibe la composición de acuerdo con la Tabla 2 (% en peso).
- 35

Tabla 2

Compuesto	Cantidad [% en peso]
Ciclododeca-4,8-dienonas	98,5
4,8,11-dodecatrienes	0,1
Ciclododecenodionas	0,2
Ciclo-undeca-3,7-dienocarbaldehído	1,1
1,5,9- ciclododecatrieno	0,4
Trans-1,2-epoxi-cis,trans-5,9-ciclododecadieno	0,01

Con ello, es aquí un líquido incoloro con un punto de fusión de +1°C.

5 En el fondo se obtienen 6 g/h de producto de fondo como líquido amarillo oscuro a marrón, con una composición de acuerdo con la Tabla 3 (% en peso).

Tabla 3

Compuesto	Cantidad [% en peso]
Ciclododeca-4,8-dienonas	6,7
Ciclododecenodionas	47,0
Compuestos de alto punto de ebullición	46,0

En la cabeza se obtienen 14 g/h de producto de cabeza como líquido incoloro con la composición de acuerdo con la Tabla 4 (% en peso).

10

Tabla 4

Compuesto	Cantidad [% en peso]
4,8,11-dodecatrienes	76,0
Ciclododeca-4,8-dienonas	9,9
1,5,9- ciclododecatrieno	13,6

Los flujos indicados son valores medios de una destilación continua, en la cual se procesan en total 80 kg de adición.

Ejemplo 3 (ejemplo de comparación)

15 Tratamiento de ciclododeca-4,8-dienonas con base sin destilación

Se colocan previamente 550 g de la descarga de fondo del Ejemplo 1 en un matraz con agitación y se calienta bajo gas protector (N₂) a 160 °C. A continuación, con una jeringa se añaden 2,75 g de una solución acuosa de NaOH al 25 %. Al respecto, la mezcla de reacción permanece clara y homogénea. En intervalos regulares se toman muestras y se analizan por medio de GC. Después de 95 min la solución contiene sólo < 30 ppm en peso de dodeca-4,8,11-trienal y 820 ppm en peso de cicloundeca-3,7-dienocarbaldehído. El contenido de ciclododeca-4,8-dienona baja a 88,5 % en peso. Esto significa que aproximadamente 4% del producto valioso se descompone en el tratamiento con bases.

20

También las ciclododecenodionas se degradan durante el tratamiento con bases. Las ciclododecenodionas se degradan y en su lugar se forman dienonas bicíclicas. Después de la hidrogenación, surgieron de ella cetonas C₁₂ bicíclicas, de las cuales se sabe que debido al punto de ebullición muy similar, se dejan separar de la ciclododecanona, muy difícilmente por destilación. Como ejemplo sirve la decahidroheptalenona con un punto de

25

ebullición de 145 °C a 15 Torr (G. Büchi, O. Jeger, Helv. Chim. Acta (1949) 32, 538). A esta presión, la ciclododecanona tiene un punto de ebullición de 140 °C y en consecuencia está muy cerca del punto de ebullición de ciclododecanona.

Ejemplo 4: tratamiento de ciclododeca-4,8-dienonas con base

5 Se colocan previamente en un matraz con agitación 550 g del producto de salida lateral del Ejemplo 2 y bajo gas protector (N₂) se calienta a 160 °C. A continuación se añaden con una jeringa 2,75 g una solución acuosa de NaOH al 25 %. Al respecto, la mezcla de reacción permanece clara y homogénea. En intervalos regulares se toman muestras y se analizan por medio de GC. Después de 95 min la solución no contiene dodeca-4,8,11-trienales, y sólo 950 ppm en peso de cicloundeca-3,7-dienocarbaldéido. El contenido de ciclododeca-4,8-dienona se reduce
10 solamente a 97,4 % en peso. Esto significa que sólo aproximadamente 1% del producto valioso se descompone en el tratamiento con bases (en lugar de 4% en Ejemplo 3, ejemplo de comparación).

Ejemplo 5 (ejemplo de comparación):

Hydrogenación de ciclododeca-4,8-dienona sin destilación previa

15 Para la hidrogenación se usa una cascada de reactores, consistente en un reactor de tubo, (1,6 m de longitud, 20 mm de diámetro interno, 350 ml de volumen de lecho de catalizador) con circulación de líquido y un reactor posterior (15 m de longitud total, dividida en 12 segmentos, 4 mm de diámetro interior, 150 ml de volumen de lecho de catalizador), en el que ambos reactores están provistos con una chaqueta doble, sobre la cual circula un aceite de transferencia de calor con el propósito de mantener la temperatura constante. Los reactores están llenos con un catalizador de Pd (0,2 % en peso) sobre óxido de aluminio (cuerda de 3 mm, Pd como solución acuosa de nitrato de paladio empapada sobre un soporte comercial de óxido de aluminio, luego secada y calcinada a 300 °C al aire). En
20 esta instalación se hidrogena el producto de fondo del Ejemplo 1 a 130 °C y 30 bar de presión de hidrógeno, en la que se usan 3 mol de hidrógeno/mol de alimentación, que se calcula como 100% de ciclododeca-4,8-1-ona. Los reactores son operados en modo de conducción de percolación. La relación de circulación de líquido a la alimentación en el primer reactor es de 10 a 1 y la carga total de catalizador es de 0,5 kg de alimentación/litro de catalizador/h. Tanto la alimentación líquida como también la gaseosa son aplicadas primero al reactor principal. A
25 continuación se conducen tanto la descarga líquida como la gaseosa del reactor principal directamente hasta el reactor posterior. La hidrogenación es operada durante un período de 300 h. La descarga de hidrogenación exhibe la composición de acuerdo con la Tabla 5 (% en peso).

Tabla 5

Compuesto	Cantidad [% en peso]
Ciclododecanona	91,5
Ciclododecenonas	0,3
Ciclododecanol	0,2
Dodecanal	1,9
1-Dodecanol	0,2
Cicloundecanocarbaldéido	0,7
Hidroximetilcicloundecano	0,2
Otros compuestos, no ident.	En cada caso < 0,1, se adiciona hasta completar 100

30 Este producto es entonces conducido sobre un dióxido de titanio ácido (cuerda de 1,5 mm, dióxido de titanio puro hasta más de 99% en la forma Anatas como se describe en el documento WO2007/104650, 315 ml de volumen de lecho de catalizador, reactor de tubo con una longitud de 1,5 m, calentamiento mediante chaqueta de calefacción con aceite ubicada exteriormente) a 200 °C y presión normal (carga de catalizador aproximadamente 0,5 kg de alimentación/litro de catalizador/h). Se recolecta esta descarga y se realiza destilación fraccionada de 3 kg de ella en una burbuja destilación con columna superpuesta (columna de lecho empacado de 1 m). La fracción (0,5 kg) con la máxima pureza de ciclododecanona (99,5 % en peso) (presión de destilación aproximadamente 50 mbar, punto de ebullición aproximadamente 165 °C) contiene aún los componentes secundarios de acuerdo con la Tabla 6 (%
35 en peso):

40

Tabla 6

Compuesto	Cantidad [% en peso]
Ciclododecenonas	0,3
Cicloundecanocarbaldehído	0,02
Hidroximetilcicloundecano	0,01
Otros compuestos, no ident.	En cada caso < 0,05, se adiciona hasta completar 100

Ejemplo 6 (Referencia)

Hidrogenación de ciclododeca-4,8-dienona con destilación previa

- 5 Se repite el Ejemplo 5 teniendo como diferencia que como reactivo se usa el producto de salida lateral del Ejemplo 2. Las descargas de hidrogenación tienen la composición de acuerdo con la Tabla 7 (% en peso).

Tabla 7

Compuesto	Cantidad [% en peso]
Ciclododecanona	98,4
Ciclododecanol	0,1
Dodecanal	0,05
1-Dodecanol	0,04
Cicloundecanocarbaldehído	0,8
Hidroximetilcicloundecano	0,2
Otros compuestos, no ident.	En cada caso < 0,05, se adiciona hasta completar 100

- 10 Este producto es entonces conducido sobre dióxido de titanio ácido a 200°C y presión normal (carga de catalizador aproximadamente 1 kg de alimentación/litro de catalizador/h). Se recolecta esta descarga y se realiza destilación fraccionada a 3 kg de ella en una burbuja de destilación con columna superpuesta. La fracción (2,5 kg) con la máxima pureza de ciclododecanona (99,9 % en peso) contiene aún los componentes secundarios de acuerdo con la Tabla 8 (% en peso):

Tabla 8

Compuesto	Cantidad [% en peso]
Cicloundecanocarbaldehído	0,01
Hidroximetilcicloundecano	0,01
Otros compuestos, no ident.	En cada caso < 0,005, se adiciona hasta completar 100

15

Ejemplo 7

Oxidación de 1,5-ciclooctadieno con N₂O

- 20 Se empacó 1,5-ciclooctadieno (producto comercial, Aldrich min. 99% redistilado, 700 mL) en un autoclave de 1,2L, se cerró el autoclave y se transformó en inerte con N₂. Se purgó tres veces el autoclave con 50 bar de N₂ y a continuación se elevó la presión con N₂O sin movimiento del agitador, a 50 bar de presión en frío. Se conectó el agitador, se ajustó a 400 rpm y a continuación se calentó a la temperatura esperada (200 °C) por 24h. Después de 24 h se enfrió hasta temperatura ambiente el autoclave y se redujo la presión hasta presión ambiente. A continuación se repitió dos veces el procedimiento de transformación en inerte, la adición de N₂O, el calentamiento 200 °C y la reducción de presión.

Descarga:

Tabla 9

Compuesto	Cantidad [Fl.-%]
1,5- ciclooctadieno (Startmaterial)	17,8
Ciclooct -4-en-1-on	34,1
1,5- ciclooctadiona	21,5
3a-Hidroxi-hexahidro-pentalen -1-on	18,4
(Z)-Octa-4,7-dienal	0,19
Ciclohept-4- encarbaldéido	0,16
Otros compuestos (entre otros dímeros), no ident.	En cada caso < 0,2, se adiciona hasta completar 100

Ejemplo 8

5 Oxidación de ciclotetradeca-1,8-dieno

Se empacaron ciclotetradeca-1,8-dieno (mezcla de isómeros, aproximadamente 91%, 2 g) y ciclohexano (98 g) en un autoclave de 300mL, se cerró el autoclave y se transformó en inerte con N₂. Se purgó el autoclave tres veces con 50 bar de N₂ y a continuación se elevó la presión con N₂O sin movimiento del agitador, hasta 30 bar de presión en frío. Se conectó el agitador, se ajustó a 400 rpm y a continuación se calentó a la temperatura esperada (280 °C).

10 Después de 24 h se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente, se redujo la presión hasta presión ambiente y se analizó el producto por GC.

Descarga:

Tabla 10

Compuesto	Cantidad [% de líquido deduciendo el solv.]
Ciclotetradeca-1,8- dieno (material de partida, 2 iso.)	11,2
Ciclotetradec-7-en-1-ona (2 iso.)	12,1
Ciclotetradeca-1,7-diona	29,1
Ciclotetradeca-1,8-diona	27,6
Tetradeca-1,8-dienal	1,7
Ciclotridec-7-encarbaldéido	1,2
Otros compuestos, no ident.	En cada caso < 0,5, se adicional hasta completar 100

15 **Ejemplo 9**

Oxidación de ciclohexadeca-1,9-dieno

Se empacaron ciclohexadeca-1,9-dieno (mezcla de isómeros, aproximadamente 89%, 2,1 g) y ciclohexano (98,5 g) en un autoclave de 300mL, se cerró el autoclave y se transformó en inerte con N₂. Se purgó tres veces el autoclave con 50 bar de N₂ y a continuación se elevó a presión con N₂O sin movimiento del agitador, hasta 30 bar de presión en frío. Se conectó el agitador, se ajustó a 400 rpm y a continuación se calentó hasta la temperatura esperada (240 °C). Después de 24 h se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente, se redujo la presión hasta presión ambiente y se analizó el producto por GC.

20

Descarga:

Tabla 11

Compuesto	Cantidad [% de líquido sin solv.]
Ciclohexadeca-1,9-dieno (material de partida, 3 iso.)	21,6
Ciclohexadec-8-en-1-ona (2 Iso.)	33,7
Ciclohexadecandiona (2 Iso.)	13,6
Hexadeca-8,15-dienal	1,0
Otros compuestos, no ident.	En cada caso < 0,2, se adicional hasta completar 100

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto, que comprende por lo menos las etapas de:

5 (a1) oxidación de una composición (A), que contiene por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y por lo menos dos enlaces C-C dobles, por medio de monóxido de dinitrógeno para obtener una composición (A1), que contiene por lo menos

- el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto,
- por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto,
- la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles y
- 10 - por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído,

(a2) separación de la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos enlaces C-C dobles de la composición (A1) de la etapa (a1), para obtener una composición (A2) que contiene por lo menos

- el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto,
- 15 - por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto y
- por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, y

(b) tratamiento por destilación de la composición (A2) de la etapa (a2), para obtener una composición (B) que contiene

- el por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con un grupo ceto,
- 20 - menos de 0,5 % en peso del por lo menos un compuesto cíclico con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos dos grupos ceto y
- menos de 1,0 % en peso del por lo menos un compuesto con Z-1 ciclos y 7 a 16 átomos de C con por lo menos un grupo aldehído, en el que

a la etapa (b) sigue por lo menos la siguiente etapa (c):

25 (c) hidrogenación de la composición (B) en presencia de por lo menos un catalizador, para obtener una composición (C),

o a la etapa (b) sigue por lo menos la siguiente etapa (d):

(d) tratamiento de la composición (B) con al menos una base, para obtener una composición (D), y a la etapa (d) sigue por lo menos la siguiente etapa (c'):

30 (c') hidrogenación de la composición (D) en presencia de por lo menos un catalizador, para obtener una composición (C'), caracterizado porque la por lo menos una olefina cíclica con Z ciclos y 7 a 16 átomos de C y por lo menos dos enlaces C-C dobles es elegida de entre el grupo consistente en 1,5-ciclooctadieno, 1,5-ciclododecadieno, 1,9-ciclohexadecadieno, 1,8-ciclotetradecadieno, 1,6-ciclododecadieno, 1,6,11-ciclopentadecatrieno, 1,5,9-ciclododecatrieno, vinilciclohexeno, norbornadieno, etilidennorborneno y mezclas de ellos.

35

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque a las etapas (c) o (c') sigue por lo menos la etapa (e) de:

(e) purificación de la composición (C) de la etapa (c) o (C') de la etapa (c'), que comprende por lo menos las etapas de

40 (e1) tratamiento térmico de la composición (C) o (C') con por lo menos un ácido, o por lo menos un catalizador que contiene por lo menos un metal de transición,

(e2) purificación adicional mediante un procedimiento elegido de entre el grupo consistente en destilación, extracción y cristalización.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la olefina cíclica es

ciclododecatrieno, que fue preparado mediante trimerización de butadieno.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la base es elegida de entre el grupo consistente en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y mezclas de ellos.