



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

B01D 53/14 (2006.01)
C01B 21/22 (2006.01)
C07C 49/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0073808
(43) 공개일자 2007년07월10일

(21) 출원번호 10-2007-7009242

(22) 출원일자 2007년04월23일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년04월23일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/010267

(87) 국제공개번호 WO 2006/032502

국제출원일자 2005년09월22일

국제공개일자 2006년03월30일

(30) 우선권주장 10 2004 046 167.8 2004년09월23일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 테-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자 텔레스 조아킴 헨리케
독일 오테슈타트 67166 라이헤르슈트라쎄 29에이
뢰슬러 비아트리스
독일 바트 뒤르크하임 67098 손넨벤프슈트라쎄 58
젠거 토마스
독일 람스하임 67245뵘게르마이슈터-빈게르터-슈트라쎄 23
글래스 안드레아스
독일 람브스하임 67245 힌터슈트라쎄 81
바우만 디에터
독일 발도르프 69190 괴테슈트라쎄 5
뢰닝 잔-마르틴
독일 돌라르트 26831 아히터'트 벨라아트 10

(74) 대리인 김성기
강승옥

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 일산화이질소의 정제 및 농축 방법

(57) 요약

본 발명은 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물의 정제 방법, 올레핀에 대한 산화제로서 본 발명의 방법으로 정제된 기체 혼합물의 용도에 관한 것이다. 또한, 추가의 구체예에서, 본 발명은 본 발명에 의하여 정제되는 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물로 올레핀을 산화시키는 것을 포함하는 케톤의 제조 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물의 정제 방법으로서, 적어도

A1 상기 기체 혼합물을 유기 용매에 흡수시키는 단계,

A2 상기 흡수된 유기 용매로부터 기체 혼합물을 탈착시키는 단계,

B 기체 혼합물의 총 부피를 기준으로 하여 0.5 부피% 이하로 상기 기체 혼합물 중의 질소 산화물 NO_x의 함량을 조절하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물은 아디프산 플랜트 및/또는 도데칸이산 플랜트 및/또는 히드록실아민 플랜트 및/또는 질산 플랜트의 오프가스(offgas)이며, 상기 질산 플랜트는 아디프산 플랜트 및/또는 도데칸이산 플랜트 및/또는 히드록실아민 플랜트의 오프가스로 작동시키는 것인 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기 용매는 톨루엔, 니트로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 테트라데칸 및 디메틸 프탈레이트로 구성된 군에서 선택하는 것인 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 단계 A1 및 A2는 분리 벽 컬럼내에서 실시하는 것인 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 방법은 복수의 단계 A1 및 단계 A2를 포함하는 것인 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 단계 B는 산성 또는 알칼리성 용액에 질소 산화물을 흡수시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계 A1 및 단계 A2는 단계 B 이전에 실시하는 것인 방법.

청구항 8.

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 단계 B는 단계 A1 및 단계 A2의 이전에 실시하는 것인 방법.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 생성된 기체 혼합물은 액화시키는 것인 방법.

청구항 10.

올레핀에 대한 산화제로서 제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 의한 방법에 의하여 얻을 수 있는 기체 혼합물의 용도.

청구항 11.

케톤의 제조 방법으로서, 적어도

A1 기체 혼합물을 유기 용매에 흡수시키는 단계,

A2 상기 흡수된 유기 용매로부터 기체 혼합물을 탈착시키는 단계,

B 기체 혼합물의 총 부피를 기준으로 하여 0.5 부피% 이하로 상기 기체 혼합물 중의 질소 산화물 NO_x의 함량을 조절하는 단계,

C 상기 기체 혼합물을 1 이상의 올레핀과 접촉시키는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 단계 A1 및 단계 A2는 단계 B 이전에 실시하는 것인 방법.

청구항 13.

제11항에 있어서, 상기 단계 B는 단계 A1 및 단계 A2의 이전에 실시하는 것인 방법.

청구항 14.

제11항 내지 제13항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 단계 C에서 사용한 기체 혼합물은 액화시키는 것인 방법.

청구항 15.

제11항 내지 제14항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 올레핀은 시클로펜텐, 시클로도데센 및 1,5,9-시클로도데카트리엔으로 구성된 군에서 선택하는 것인 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물의 정제 방법뿐 아니라, 올레핀에 대한 산화제로서 본 발명의 방법으로 정제된 기체 혼합물의 용도에 관한 것이다. 추가의 구체예에서, 본 발명은 본 발명에 의하여 정제되고 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물로 1 이상의 올레핀을 산화시키는 것을 포함하는 케톤의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

종래 기술에는 일산화이질소에 대한 각종 제조 방법이 개시되어 있다. 마찬가지로, 일산화이질소는 예를 들면 올레핀에 대한 산화제로서 사용할 수 있는 것으로 공지되어 있다.

예를 들면, WO98/25698에는 NH_3 를 산소로 촉매 부분 산화시키는 일산화이질소의 제조 방법이 개시되어 있다. WO98/25698에 의하면, 산화망간, 산화비스무트 및 산화알루미늄으로 이루어진 촉매를 사용하며, 이는 선택율이 높은 일산화이질소를 산출한다. 또한, 유사한 촉매계는 문헌[Noskov et al., *Chem. Eng. J.* 91 (2003) 235-242]에 상세하게 기재되어 있다. 미국 특허 제5,849,257호에는 마찬가지로 암모니아의 산화에 의한 일산화이질소의 제조 방법이 개시되어 있다. 이러한 산화 반응은 구리-망간 산화물 촉매의 존재하에서 실시된다.

WO00/01654에 개시된 방법에서, 일산화이질소는 NO_x 및 암모니아를 포함하는 기체 스트림을 환원시켜 생성된다.

일산화이질소에 의하여 올레핀 화합물을 알데히드 또는 케톤으로 산화시키는 것은 예를 들면 대응 영국 공보 제649,680호 또는 미국 특허 제2,636,898호에 기재되어 있다. 이들 두 문헌에는 산화 반응이 원칙적으로 적절한 산화 촉매의 존재하에 실시될 수 있는 것으로 개시되어 있다.

보다 최근의 문헌[G. L. Panov et al., "Non Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxides. 1. Oxidation of Cyclohexene to Cyclohexanone", *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 76, No. 2 (2002) p. 401-405], 및 문헌[K. A. Dubkov et al., "Non Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxides. 2. Oxidation of Cyclopentene to Cyclopentanone", *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 77, No. 1 (2002) p. 197-205]에는 마찬가지로 올레핀 화합물을 일산화이질소로 산화시키는 것이 기재되어 있다. 문헌["Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide to Carbonyl Compounds" by E. V. Starokon et al. in *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 268-274]에는 액상으로 알켄을 일산화이질소로 산화시키는 메카니즘 연구가 기재되어 있다.

또한, 일산화이질소를 사용하여 알켄으로부터 카르보닐 화합물을 합성하는 것은 다양한 국제 특허 출원에 기재되어 있다. 예를 들면, WO03/078370호에는 일산화이질소를 사용한 지방족 알켄으로부터 카르보닐 화합물의 제조 방법이 개시되어 있다. 이러한 반응은 20°C 내지 350°C의 온도에서 0.01 내지 100 atm의 압력에서 실시한다. WO03/078374에 의하면, 시클로헥사논의 해당 제조 방법이 개시되어 있다. WO03/078372에 의하면, 4 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 고리형 케톤을 제조한다. WO03/078375에서는 7 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 고리형 알켄으로부터 상기의 공정 조건하에서 고리형 케톤을 제조한다. WO03/078371에는 치환된 알켄으로부터 치환된 케톤의 제조 방법이 개시되어 있다. WO04/000777에는 해당 카르보닐 화합물을 산출하기 위하여 일산화이질소를 사용한 디알켄 및 폴리알켄의 제조 방법이 개시되어 있다. 일산화이질소의 정제는 이들 문헌에는 언급되어 있지 않다.

마찬가지로, 일산화이질소를 포함하는 오프가스 스트림은 추가의 반응에 사용할 수 있다는 것은 공지되어 있다. 일산화이질소는 다양한 화학 공정, 특히 질산을 사용한 산화, 특히 시클로헥사논 및/또는 시클로헥산올을 아디프산으로 산화시키는 데 있어서 원치 않는 부산물로서 얻는다. 일산화이질소를 원치 않는 부산물로서 얻는 기타의 공정의 예는 도데칸디카르복실산을 산출하기 위한 질산을 사용한 시클로도데카논 및/또는 시클로도데칸올의 산화 및, NO 로의 NH_3 의 부분 산화이다.

예를 들면, DE 103 44 595.1, DE 103 44 594.3 및 DE 103 19 489.4에는 일산화이질소를 사용한 올레핀의 산화 방법, 즉 시클로도데카트리엔, 시클로도데센 및 시클로펜텐의 산화 방법이 개시되어 있다. 이들 3 개의 출원은 기타의 일산화이질소 공급원 이외에, 예를 들면 산화제로서 사용하기 이전에 증류 방법에 의하여 정제될 수 있는 오프가스 스트림을 사용할 수 있다는 것을 개시하고 있다.

일산화이질소의 제조 및 오프가스 스트림의 사용 모두에서, N_2O 는 기타의 성분과의 묶은 기체 혼합물로서 초기에 얻어진다. 이러한 성분은 특수 적용예를 위한 분열 효과를 갖는 것 그리고, 불활성으로 작용하는 것으로 나눌 수 있다. 산화제로서 사용하기 위하여, 분열 효과를 갖는 기체는 NO_x 또는, 예를 들면 산소를 포함한다. 본 발명과 관련하여 이해되는 바와 같이, 용어 " NO_x "라는 것은 N_2O 를 제외한 모든 N_aO_b 화합물(여기서 a는 1 또는 2이고, b는 1 내지 6의 수임)을 의미한다. 용어 " NO_x " 대신에, 또한 용어 "질소 산화물"을 본 발명과 관련하여 사용한다. 또한, 2차 분열 성분은 NH_3 및 유기산을 포함한다.

특수한 적용예의 경우, 반응 이전에 사용한 일산화이질소를 정제하여야만 한다. 예를 들면, 산화제로서 일산화이질소를 사용하는 경우, 2차 분열 성분, 예컨대 산소 또는 질소 산화물 NO_x 를 분리하여야만 한다.

NO_x 의 제거 방법은 원칙적으로는 종래 기술로부터 공지되어 있다. 예를 들면 문헌[M. Thiemann et al., *Ullmann's Encyclopedia*, 6th Edition, 2000, Electronic Edition, Chapter "Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides", Section 1.4.2.3]에 제시되어 있다.

상기 출원 WO00/73202호에는 N_2O 함유 기체 스트림으로부터 NO_x 및 O_2 를 제거하는 공정에 관한 방법이 기재되어 있다. NO_x 는 NH_3 를 사용한 촉매 환원에 의하여 제거되며, 산소는 수소 또는 기타의 환원제를 사용한 촉매 환원에 의하여 제거된다. 그러나, 이러한 방법은 생성물이 NH_3 로 오염되는 것이 단점이다. 산소의 강한 결핍(예, 초기 함량의 90% 이상에 대한)은 N_2O 의 손실(초기에 존재하는 함량의 3 내지 5%)이 허용 가능한 경우에만 가능하다.

특수한 적용예의 경우, 이는 희석에 의하여 N_2O 를 사용한 소정의 환원을 느리게 할 수 있기 때문에 불활성 화합물을 제거할 수 있어야만 한다. 본 발명에서 사용한 바와 같은 용어 "불활성 기체"라는 것은 N_2O 와 올레핀의 반응에 대하여 불활성으로 작용하는, 즉 올레핀 또는 N_2O 도 아닌 올레핀과 N_2O 의 반응 조건하에서 반응하는 기체를 지칭한다. 불활성 기체의 예로는 질소, 이산화탄소, 일산화탄소, 수소, 아르곤, 메탄, 에탄 및 프로판 등이 있다. 그러나, 불활성 기체는 공간-시간 수율을 저하시켜 마찬가지로 결핍이 이롭게 된다.

독일 공보 제27 32 267 A1호에는 예를 들면 일산화이질소의 정제 방법이 개시되어 있으며, 여기서 일산화질소, 이산화질소, 이산화탄소 및 물을 초기에 제거하고, 그후, 기체 혼합물을 40 bar로부터 300 bar로 압축시키고, $0^\circ C$ 로부터 $-88^\circ C$ 로 냉각시켜 액화시킨다. 이와 같이 액화시킨 기체 혼합물로부터, 일산화이질소를 제거한다. 이러한 방법은 N_2O 의 정제 및 농축을 달성하기는 하나, 고압(60 bar)이 필요하며, 저온($-85^\circ C$) 및 관련된 상당한 자본으로 인하여 경제적으로 이롭지 않다.

미국 특허 제4,177,645호에는 예비정제 및 저온 증류를 포함하는 오프가스 스트림으로부터의 일산화이질소의 제거 방법이 개시되어 있다. 유럽 출원 제1,076,217A1호에는 저온 증류에 의하여 N_2O 로부터 저비점 불순물을 제거하는 방법이 기재되어 있다.

미국 특허 제6,505,482호, 제6,370,911호 및 제6,387,161호에는 일산화이질소의 정제 방법이 개시되어 있으며, 여기서 저온 증류는 각각의 경우에서 특수 플랜트에서 실시된다.

그러나, 고압 및 저온으로 인하여, 저온 증류는 높은 장비 수요를 수반하며, 이는 상기의 방법을 사용한 일산화이질소의 정제는 불편하며 비용이 많이 든다. 특히, 이와 관련한 문제점은 표준 압력에서의 N_2O 의 융점이 비점보다 단지 3 K 낮다는 점이다. 그러므로, 고압을 사용하여야만 한다.

DT 제20 40 219호에는 일산화이질소의 제조 방법이 개시되어 있으며, 여기서 얻은 일산화이질소는 합성후 농축 및 정제된다. DT 제20 40 219호에 의하면, 일산화이질소는 초기에 암모니아를 산화시켜 생성된다. 생성된 일산화이질소는 산화된 기체를 분리하고, 고압하에서 흡수에 의하여 농축시킨 후, 감압하에서 탈착시켜 정제된다. 2차 성분은 예를 들면 알칼리성 용액을 사용한 처리에 의하여 제거한다. DT 제20 40 219호에 의하면, 물은 기체 혼합물의 흡수를 위한 용매로서 사용한다.

DT 제20 40 219호에 개시된 방법을 사용하면 각종 질소 산화물을 분리할 수 있기는 하나, 이러한 방법은 물중의 N_2O 의 낮은 용해도로 인하여 흡수를 위하여 다량의 용매 및/또는 고압을 사용하여야 하는 것을 수반한다. 이는 큰 체적을 위하여 설계되어야 하는 플랜트를 사용하게 된다. 이로 인하여 공정은 비경제적이게 된다.

발명의 상세한 설명

종래 기술로부터, 본 발명의 목적은 일산화이질소 함유 스트림을 효과적으로 그리고 저렴하게 정제 및 농축시키는 방법, 즉 분열 및 불활성 성분을 동시에 제거할 수 있는 방법을 제공하고자 한다. 이러한 방법으로 정제한 일산화이질소가 특히 산화제로서 필요하다.

본 발명에 의하면, 이와 같은 목적은 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물의 정제 방법으로서, 적어도

A1 상기 기체 혼합물을 유기 용매에 흡수시키는 단계,

A2 상기 흡수된(laden) 유기 용매로부터 기체 혼합물을 탈착시키는 단계,

B 기체 혼합물의 총 부피를 기준으로 하여 0.5 부피% 이하로 상기 기체 혼합물 중의 질소 산화물 NO_x 의 함량을 조절하는 단계

를 포함하는 방법에 의하여 달성된다.

본 발명에 의한 방법의 한 잇점은 분열 성분뿐 아니라 불활성 성분을 제거한다는 점이다. 그래서, 본 발명에 의하여 정제한 일산화이질소를 동시에 농축시킨다. 이러한 방법으로 정제한 일산화이질소, 특히 액체 형태는 산화제로서 이롭게 사용될 수 있는데, 이는 추가의 불활성 화합물이 반응 체적을 증가시키거나 반응을 느리게 하지 않기 때문이다.

사용한 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물은 원칙적으로 임의의 공급원으로부터 유래할 수 있다.

본 발명에서 사용한 바와 같은 용어 "기체 혼합물"이라는 것은 주위 압력 및 주위 온도에서 기체 상태인 2 이상의 화합물의 혼합물을 지칭한다. 변경된 온도 또는 변경된 압력에서, 또한, 기체 혼합물은 물질의 또다른 상태, 예를 들면 액체로서 존재할 수 있으며, 이는 본 발명에서 기체 혼합물로서 지칭된다.

기체 혼합물을 사용할 경우, 일산화이질소의 함량은 본 발명의 정제가 가능하다는 것을 보장하는 한, 실질적으로 임의의 것이 될 수 있다.

이러한 방법에 사용되는 N_2O 함유 기체 혼합물은 일반적으로 2 내지 80 부피%의 N_2O 를 갖는다. 또한, 예를 들면 원치 않는 성분으로서 2 내지 21 부피%의 O_2 및 30 부피% 이하의 NO_x 를 포함한다. 또한, 이는 다양한 함량의 N_2 , H_2 , CO_2 , CO , H_2O , NH_3 를 포함할 수 있으며, 또한, 미량의 질산 및 유기 화합물이 존재할 수 있다.

본 발명과 관련하여, 기체 혼합물 또는 액화된 기체 혼합물의 조성은 부피%로 나타내었다. 데이터는 주위 압력 및 주위 온도에서의 기체 혼합물의 조성에 관한 것이다.

본 발명에 의한 방법의 바람직한 구체예에서, 5 부피% 이상의 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물을 사용하지만, 일산화이질소의 함량이 바람직하게는 6 내지 80 부피%, 더욱 바람직하게는 7 내지 60 부피%, 특히 바람직하게는 8 내지 50 부피%인 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

원칙적으로, 혼합물의 조성은 당업자에게 공지된 임의의 방법으로 본 발명에서 측정될 수 있다. 상기 기체 혼합물의 조성은 본 발명에서, 바람직하게는 기체 크로마토그래피에 의하여 측정된다. 그러나, UV 분광법, IR 분광법 또는 습식 화학 방법에 의하여 측정될 수도 있다.

본 발명의 바람직한 구체예에서, 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물은 화학적 방법의 1 이상의 일산화이질소 함유 오프가스이다. 또한, 본 발명의 범위는, 단일 플랜트의 2 이상의 일산화이질소 함유 오프가스가 일산화이질소를 포함하는 기

체 혼합물로서 작용되는 구체에도 포함한다. 또한, 하나의 플랜트의 1 이상의 일산화이질소 함유 오프가스 및, 1 이상의 추가의 플랜트의 1 이상의 추가의 일산화이질소 오프가스가 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물로서 작용하는 구체에도 마찬가지로 포함한다.

따라서, 본 발명은 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물이 1 이상의 공업적 공정의 1 이상의 일산화이질소 함유 오프가스인, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

용어 "일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물"이라는 것은 전술한 오프가스를 비변형 형태로 본 발명의 정제 방법으로 처리하는 구체에 및, 전술한 오프가스중 1 이상을 변형시킨 구체에 모두를 지칭한다.

본 발명의 범위와 관련하여 사용한 바와 같은 용어 "변형(modification)"은 기체 혼합물의 화학적 조성을 변경시킨 임의의 적절한 방법을 지칭한다. 따라서, 용어 "변형"이라는 것은 특히 1 이상의 적절한 방법에서의 일산화이질소 함량과 관련하여 일산화이질소 함유 오프가스가 농축된 구체에도 포함한다. 오프가스를 임의의 변형으로 처리하지 않는 것이 바람직하다.

추가의 구체예에서, 또한 오프가스의 화학적 조성은 순수한 일산화이질소를 오프가스에 첨가하여 변경시킬 수 있다.

사용한 N₂O를 포함하는 기체 혼합물은 예를 들면 공업적 공정으로부터의 오프가스가 될 수 있다. 예를 들면 알콜 또는 케톤을 질산으로 산화시켜 카르복실산을 생성하기 위한 플랜트의 오프가스로부터, 아디프산 또는 도데칸디카르복실산 플랜트로부터, 반응물로서 상기 오프가스 스트림을 사용하는 질산 플랜트의 오프가스로부터, NH₃의 부분 산화를 위한 플랜트의 오프가스로부터 또는, 내부에서 생성된 기체 혼합물을 사용하는 플랜트, 예를 들면 히드록실아민 플랜트의 오프가스로부터 유래하는 것이 바람직하다.

본 발명에 의하면, 각종 오프가스의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

본 발명의 더욱 바람직한 구체예에서, 1 이상의 일산화이질소 함유 오프가스는 아디프산 플랜트, 도데칸이산 플랜트, 히드록실아민 플랜트 및/또는 질산 플랜트로부터 유래하며, 상기 질산 플랜트는 아디프산 플랜트, 도데칸이산 플랜트 또는 히드록실아민 플랜트의 1 이상의 오프가스로 작동되는 것이 바람직하다.

바람직한 구체예에서, 아디프산 플랜트의 오프가스 스트림을 사용하며, 이는 일반적으로 시클로헥산올/시클로헥사는 혼합물을 질산으로 산화시켜 형성된 아디프산 1 몰당 0.8 내지 1.0 몰의 N₂O가 형성된다. 예를 들면 문헌[A. K. Uriarte et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) p. 743-748]에서 설명한 바와 같이, 아디프산 플랜트의 오프가스는 질소, 산소, 이산화탄소, 일산화탄소, 질소 산화물, 물 및 휘발성 유기 화합물을 비롯한 다양한 농도의 추가의 성분을 포함한다.

전술한 도데칸이산 플랜트는 실질적으로 동일하거나 또는 플랜트형이다.

아디프산 플랜트 또는 도데칸이산 플랜트의 오프가스의 통상의 조성의 예를 하기에 기재한다.

성분	농도 (중량%)
NO _x	19-25
N ₂ O	20-28
N ₂	30-40
O ₂	7-10
CO ₂	2-3
H ₂ O	약 7

아디프산 플랜트 또는 도데칸이산 플랜트의 오프가스 스트림은 본 발명에 의한 방법에 직접 사용할 수 있다.

마찬가지로, 바람직한 구체예에서, 기타의 공정으로부터의 일산화이질소 및 질소 산화물을 포함하는 오프가스를 전부 또는 일부분 공급하는 질산 플랜트의 오프가스 스트림을 사용한다. 이와 같은 질산 플랜트에서, 질소 산화물을 흡착시키고, 대부분은 질산으로 전환되었으며, 일산화이질소는 전환되지 않았다. 예를 들면, 이러한 질산 플랜트는 암모니아의 선택적

연소에 의하여 생성되는 질소 산화물에 의하여 그리고 아디프산 플랜트의 오프가스에 의하여 및/또는 도데칸이산 플랜트의 오프가스에 의하여 공급될 수 있다. 아디프산 플랜트의 오프가스에 의하여 및/또는 도데칸이산 플랜트의 오프가스에 의하여 전적으로 상기 질산 플랜트를 공급할 수 있다.

상기 질산 플랜트의 오프가스는 항상 여러 가지 농도의 질소, 산소, 이산화탄소, 일산화탄소, 질소 산화물, 물 및 휘발성 유기 화합물을 비롯한 추가의 성분을 포함한다.

이러한 질산 플랜트의 오프가스의 통상의 조성의 예는 하기 표에 제시하였다.

성분	농도(중량%)
NO _x	<0.1
N ₂ O	8-36
N ₂	57-86
O ₂	3-9
CO ₂	1-4
H ₂ O	약 0.6

질산 플랜트의 오프가스 스트림은 본 발명에 의한 방법에 직접 사용할 수 있다.

본 발명에 의한 방법의 한 바람직한 구체예에서, 초기에 암모니아를 공기 또는 산소와 함께 산화시켜 NO를 생성하고, 소량의 일산화이질소를 부산물로서 형성하는 히드록실아민 플랜트의 오프가스 스트림을 사용한다. 그후, 수소를 사용하여 NO를 히드록실아민으로 수소화시켰다. 일산화이질소는 수소화 조건하에서 불활성이기 때문에, 이는 수소 회로에서 축적된다. 바람직한 변형예에서, 히드록실아민 플랜트의 세정 스트림은 수소 부피의 9 내지 13 부피% 범위의 일산화이질소를 포함한다. 이러한 세정 스트림은 본 발명의 정제에 대한 것과 마찬가지로 사용할 수 있다. 이는 전술한 바와 같은 일산화이질소 함량에 대하여 적절한 방법으로 이러한 스트림을 농축시킬 수 있다.

따라서, 본 발명은 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물이 아디프산 플랜트 및/또는 도데칸이산 플랜트 및/또는 히드록실아민 플랜트 및/또는 질산 플랜트의 오프가스이며, 상기 질산 플랜트는 아디프산 플랜트 및/또는 도데칸이산 플랜트 및/또는 히드록실아민 플랜트의 오프가스로 작동되는 것인 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

본 발명과 관련하여, 이러한 방법에 사용하기 위한 일산화이질소를 선택적으로 생성할 수 있다. 특히, 예를 들면 미국 특허 제3,656,899호에 기재된 바와 같이 NH₄NO₃의 열 분해에 의한 제조에 관한 것이 바람직하며, 상기 특허 문헌의 내용은 본 출원의 명세서에 전체를 참조하여 인용한다. 마찬가지로, 미국 특허 제5,849,257호 또는 WO98/25698에 기재된 바와 같이 암모니아의 촉매 산화에 의한 제조가 바람직하며, 상기 특허 문헌의 내용은 본 출원의 명세서에 전체를 참조하여 인용한다.

목적하는 생성물은 50 부피% 이상의 N₂O, 더욱 바람직하게는 60 부피% 이상의 N₂O, 가장 바람직하게는 75 부피% 이상의 N₂O를 포함한다. 동시에, 생성물은 1 부피% 미만의 O₂, 특히 0.5 부피% 미만의 O₂, 0.5 부피% 미만의 NO_x 및 1 부피% 미만의 NH₃를 포함한다.

N₂O 농축은 본 발명에 의하여 적절한 유기 용매중에서의 미정제 기체 혼합물로부터 N₂O의 선택적 흡수 및 그 후, 단계 A1 및 A2에서의 흡수된 용매로부터의 N₂O의 탈착에 의하여 실시된다.

단계 A1에서의 흡수에 적절한 용매는 유입되는 반응물 기체의 바람직하지 않은 성분에 대한 것보다 더 우수한 N₂O에 대한 용해도를 갖는 것이다.

본 발명에 의하면, 사용한 유기 용매는 흡수기내에서 지배적인 조건하에서 N_2O 용해도(물/물의 용매)와 원치 않는 2차 성분의 용해도의 비(이러한 비를 이하에서는 □로서 지칭함)가 5 이상인 임의의 용매가 될 수 있다. 이러한 비는 기체 혼합물 중에 존재하는 각각의 성분에 대하여 결정할 수 있다. 바람직한 유기 용매는 30°C에서 □ O_2 값이 6 내지 30이고, 바람직하게는 9 내지 25이고, □ N_2 값은 10 초과, 바람직하게는 20 초과, 특히 30 초과이다.

적절한 용매의 예로는 바람직하게는 5 개 이상의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 8 개 이상의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소, 치환 또는 비치환 방향족 탄화수소, 에스테르, 에테르, 아마이드, 락톤, 락탐, 니트릴, 알킬 할로젠화물, 올레핀 또는 이들 용매의 혼합물 등이 있다.

본 발명에 의하면, 표준 압력에서의 비점이 100°C 이상인 용매가 바람직한데, 이는 흡수기 및 탈착기로부터의 오프가스 스트림 모두에서 용매 손실을 감소시키기 때문이다.

또한, 본 발명에서 적절한 용매는 일산화이질소에 대한 용해도가 동시에 우수하다. 용해도는 기체상에서의 N_2O 의 분압과 액상중에서의 N_2O 의 중량 분율 사이의 비(헨리 상수 H_{N_2O})로 정의되며, 즉 값이 작은 것은 용매중에서의 일산화이질소의 용해도가 높다는 것을 의미한다. 30°C에서의 본 발명에 의하여 사용된 유기 용매의 비는 바람직하게는 1,000 미만, 더욱 바람직하게는 750 미만, 특히 바람직하게는 500 미만, 특히 260 미만이다.

적절한 용매의 예로는 N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 프로필렌 카보네이트, 설펜란, N,N-디메틸 아세트아미드 또는 시클로펜탄 등이 있다. 본 발명에서는 예를 들면 톨루엔, 니트로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 테트라데칸, 예를 들면 주로 탄소 원자 14개를 포함하는 포화 탄화수소 및 디메틸 프탈레이트의 공업 등급의 혼합물 등이 바람직하다.

그러므로, 바람직한 구체예에서, 본 발명은 단계 A1에 사용된 유기 용매가 톨루엔, 니트로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 테트라데칸 및 디메틸 프탈레이트로 구성된 군에서 선택되는, 진술한 바와 같은 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물의 정제 방법에 관한 것이다.

본 발명에 의한 방법의 단계 A1에서의 흡수는 원칙적으로 당업자에게 공지된 모든 방법에 의하여 실시될 수 있다. 특히, 용매중의 N_2O 의 흡수는 반응물 기체의 압력을 증가시키거나 또는 용매의 온도를 낮추거나 또는 진술한 방법을 조합하여 실시할 수 있다.

본 발명에 의하면 흡수는 상의 사이에서의 중량 및 열 전달이 가능하고, 그리고 열 공급 및/또는 열 제거를 위한 내부 또는 외부 장치가 필요할 경우 이들을 제공하여 기체-액체 상 계면이 생성되는 유닛(흡수기)내에서 흡수를 실시한다. 상기 상은 병류, 역류 또는 이들의 조합으로 흡수기내에서 실시될 수 있다.

본 발명에 의하면, 흡수는 1 이상의 단계로 실시할 수 있다.

흡수기의 가능한 구체예는 트레이, 예를 들면 버블캡 트레이 또는 체 트레이(sieve tray), 구조화된 내부(intrnals), 예를 들면 구조화된 팩킹을 갖는 컬럼, 구조화되지 않은 내부, 예를 들면 랜덤 팩킹을 갖는 컬럼 또는, 예를 들면 노즐내에서의 분무에 의하여 액체상이 분산된 형태로 존재하는 장치 또는 이들의 조합이 된다.

본 발명에 의한 방법의 단계 A2에서의 흡수된 용매로부터의 N_2O 의 탈착은 용매를 통한 감압, 용매의 감온 또는 용매 증기를 사용한 스트리핑 또는 이들의 조합에 의하여 실시될 수 있다.

흡수된 용매로부터 N_2O 의 탈착 및 기체상의 전도를 위한 유닛(탈착기)상에서의 수요는 흡수기에 대한 수요와 유사하며, 즉 기체-액체 상 계면이 생성되는 것, 상 사이에서의 열 및 중량 전달이 가능하고 필요할 경우 열 공급 및/또는 열 제거를 위한 내부 또는 외부 장치를 장착한 유닛이 적절하다.

본 발명에 의하면, 탈착은 1 이상의 단계로 실시할 수 있다.

탈착기의 바람직한 구체예는 단순(플래쉬) 용기 및 컬럼이다.

흡수 및 탈착이 하나의 장치내에서 조합된 본 발명의 바람직한 구체예로는 분할벽 컬럼이 있다. 이러한 컬럼내에서, 흡수 및 탈착은 용매 증기를 사용한 스트리핑과 조합된 온도 변화에 의하여 다수의 단계에서 역류로 작동된다.

바람직한 구체예에서, 본 발명은 단계 A1 및 A2가 분할 벽 컬럼내에서 실시되는, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, N_2O 를 포함하는 기체 혼합물을 역류로 작동하며 랜덤 팩킹을 갖는 흡수 컬럼내에서 고압 p_{abso} 하에 초기에 흡수시키고, 단계 A2에서 N_2O -흡수된 용매를 저압 $p_{deso} < p_{abso}$ 으로 감압시키는 용기로 전달한다. 이러한 방법은 20 K 이하, 바람직하게는 15 K 이하, 특히 10 K 이하의 흡수 및 탈착 사이의 온도 차로 실질적으로 등은 작동되는 것이 바람직하다. 흡수 압력은 1 내지 100 bar, 바람직하게는 5 내지 65 bar, 특히 10 내지 40 bar이며, 탈착 압력은 0.1 내지 2 bar, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 bar, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 1.2 bar이다.

본 발명의 추가의 구체예는 단계 A1 및 A2를 포함하는 2 이상의 일산화이질소 농축을 연속적으로 실시하는 방법에 관한 것이다.

이러한 경우, 단계 $i-1$ 에서 탈착된 기체는 그 다음의 단계 i 의 반응물 기체로서 작용한다. 본 명세서에서는 2 단계 구체예가 바람직하다.

용매는 모든 단계에 대하여 동일할 수 있다. 또는, 각종 용매를 상이한 단계에서 사용할 수 있다.

그러므로, 본 발명은 추가의 구체예에서 복수의 단계 A1 및 A2를 포함하는, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

본 발명에 의한 방법은 기체 혼합물중의 질소 산화물의 함량을 기체 혼합물의 총 부피를 기준으로 하여 0.5 부피% 이하로 조절하는 단계 B를 더 포함한다.

본 발명과 관련하여, 단계 A1 및 단계 A2 이전 또는 이후에 단계 B를 실시할 수 있다. 그러므로, 한 구체예에서, 본 발명은 단계 A1 및 단계 A2는 단계 B 이전에 실시하는 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다. 또다른 구체예에서, 본 발명은 단계 B를 단계 A1 및 단계 A2 이전에 실시하는 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명과 관련하여, 방법은 복수개의 단계 B를 포함할 수 있다. 그러므로, 예를 들면 단계 A1 및 단계 A2 이전에 단계 B 그리고 단계 A1 및 단계 A2 이후에 추가의 단계 B를 실시할 수 있다.

원칙적으로, NO_x 를 제거하는 모든 적절한 방법은 본 발명에 의한 방법의 단계 B에 대하여 유용하다. 이러한 방법은 예를 들면 탄화수소 또는 암모니아를 사용한 촉매 환원, 적절한 촉매상에서의 촉매 분해, 강한 산화 용액중에서의 흡수 및 산성 또는 알칼리성 용액중에서의 흡수가 적절하다.

본 발명의 명세서에서 적절한 산화 용액은 예를 들면 과산화수소의 용액이다. 본 발명에 의하면, 적절한 강 산성 용액은 질산 또는 황산을 포함하는 용액이다. 본 발명에 의하면, 알칼리 용액은 예를 들면 수산화물 또는 탄산염, 예를 들면 수산화나트륨 또는 탄산나트륨을 포함하는 용액이 적절하다. 전술한 것 이외에, 스크리빙에 적절한 용액은 특히 오프가스로부터 NO_x 의 제거에 대하여 당업자에게 익숙한 것이다. 적절한 스크리빙 용액 또는 헹탁액의 예로는 탄산마그네슘, 수산화마그네슘, 아질산중의 바나듐 용액, 황화암모늄, 이황화암모늄, 석회수, 암모니아, 과산화수소, 특히 탄산나트륨, 중탄산나트륨 또는 수산화나트륨을 포함하는 용액 등이 있다.

적절한 방법은 예를 들면 문헌[M. Thiemann et al., Ullmann's Encyclopedia, 6th Edition, 2000, Electronic Edition, Chapter "Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides", section 1.4.2.3.]에 명시되어 있다.

일반적으로, NO_x 흡수는 상 사이에서의 중량 및 열 전달이 가능하고, 그리고 필요할 경우 열 공급 및/또는 열 제거를 위한 내부 또는 외부 장치를 장착한 기체-액체 상 계면이 존재하는 유닛내에서 실시한다. 상기 상은 병류, 역류 또는 이들의 조합으로 흡수기내에서 실시할 수 있다.

본 발명에 의하면, 흡수는 1 이상의 단계로 실시할 수 있다.

본 발명에 의하면, 흡수는 -20°C 내지 100°C , 바람직하게는 0°C 내지 60°C , 특히 바람직하게는 0°C 내지 40°C 의 온도 및, 0.1 내지 100 bar, 바람직하게는 1 내지 30 bar의 압력에서 실시한다.

흡수기의 가능한 구체에는 트레이, 예를 들면 버블캡 트레이 또는 시브 트레이, 구조화된 내부, 예를 들면 구조화된 팩킹을 갖는 컬럼, 구조화되지 않은 내부, 예를 들면 랜덤 팩킹을 갖는 컬럼 또는, 예를 들면 노즐내에서의 분무에 의하여 액체상이 분산된 형태로 존재하는 장치 또는 이들의 조합이 된다.

그러므로, 추가의 바람직한 구체예에서, 본 발명은 단계 B가 산성 또는 알칼리성 용액중에서 질소 산화물의 흡수를 포함하는, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

본 발명과 관련하여, NO_x 는 산성 또는 알칼리성 용액중에서 흡수에 의하여 제거되는 것이 바람직하다. 흡수는 -20 내지 120°C , 특히 -10 내지 75°C , 바람직하게는 0°C 내지 60°C , 예를 들면 0°C 내지 40°C 의 온도 및, 0.2 내지 100 bar, 특히 0.5 내지 50 bar, 바람직하게는 1 내지 10 bar의 압력에서 실시된다.

N_2O 함유 기체 혼합물중의 NO_x 농도가 1 부피%보다 클 경우, 단계 B에 사용되는 용매는 HNO_3 함량이 0 내지 69 중량%, 바람직하게는 0 내지 10 중량%인 수성 질산인 것이 바람직하다. 이러한 경우에서, 기체 상중에서의 NO_x 결핍은 1 내지 69 중량%의 HNO_3 를 사용한 질산의 제조에 의하여 수반된다. 추가의 용도를 위하여, 30 내지 60 중량%의 HNO_3 를 포함하는 질산을 제조하는 것이 바람직하다.

본 발명과 관련하여, 이러한 방법은 예를 들면 1 내지 50 부피% 농도의 NO_x 가 존재하는, N_2O 함유 반응물 기체가 카르복실산 공정(예를 들면 아디프산)으로부터 유래하는 경우 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 경우에서 단계 B에서의 NO_x 제거는 단계 A1 및 단계 A2에서의 N_2O 농축 이전에 실시하는 것이 바람직하다.

본 발명의 한 구체예에서, 단계 A1 및 단계 A2에 이어서 단계 B, 바람직하게는 화학적 스크리빙, 더욱 바람직하게는 탄산나트륨 용액 또는 수산화나트륨 용액을 사용하여 실시할 수 있다.

본 발명과 관련하여, 예를 들면 화학적 탄산염 스크리빙을, N_2O 가 불활성으로 작용하는 암모니아를 사용하여 선택적 촉매 환원으로 대체할 수 있다. SCR-DeNOx 또는 DeNOx 기법으로 공지된 이와 같은 기법은 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, Chapter "Air", Section 7.2.3.1. "Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide in Flue Gases and Process Off-Gases", J. Wolf et al., 6th Edition (Online Edition), 2000]에 기재되어 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 100 ppm 미만, 바람직하게는 50 ppm 미만, 예를 들면 25 ppm 미만, 특히 바람직하게는 5 ppm 이하의 NO_x 농도 및, 생성물중의 매우 낮은 NH_3 농도, 예를 들면 10 ppm 미만을 얻을 수 있다.

본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, 본 발명의 방법에 사용되는 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물은 아디프산 플랜트로부터 유래할 수 있다. NO 합성 기체를 사용한 아디프산 플랜트의 오프가스의 혼합 및 냉각이 바람직하다. 그후, 기체 스트림을 바람직하게는 7 bar로 압축시키고, 필요할 경우 공기와 혼합한다. 고온 기체를 압축후 냉각시키고, NO_x 가 결핍된 흡수 탑에 통과시킨다. 컬럼의 상부에서의 기체는 7 bar의 압력에서 온도가 약 40°C 이다.

오프가스를 본 발명에 의한 방법에 직접 사용할 수 있다. 그러나, 더욱 바람직한 구체예에서, 오프가스는 100°C 내지 250°C , 바람직하게는 150°C 내지 200°C , 더욱 바람직하게는 200°C 로 가열할 수 있으며, 단계 B에서의 반응을 위하여 DeNOx 플랜트로 보낸다.

그후, 단계 A1 및 단계 A2에서의 단일 또는 복수의 흡수/탈착을 실시하기 이전에 스트림을 냉각, 압축 및 다시 냉각시킨다.

예를 들면 질산 플랜트의 오프가스의 경우에서 <1 부피%의 NO_x 농도가 N_2O 함유 기체 혼합물에 존재할 경우, 단계 B에 사용된 흡수제는 알칼리성 용액인 것이 바람직하다. 본 발명과 관련하여, 이러한 방법은 단계 A1 및 단계 A2에서의 농축 후 N_2O 기체의 정제에 대하여 사용하는 것이 바람직하다.

단계 A1, 단계 A2 및 단계 B 이외에, 본 발명에 의한 방법은 또한 추가의 단계를 포함할 수 있다. 예를 들면, 이러한 방법은 단계 A 및 단계 B 사이의 추가의 처리를 포함할 수 있다. 이러한 처리의 예로는 온도의 변경, 압력의 변경 또는 온도와 압력의 변경 등이 있다.

본 발명에 의하면, 본 발명에 의한 방법으로 정제시킨 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물을 추가의 반응에 사용할 수 있다. 이를 위하여, 기체 혼합물은 기체 형태로 사용될 수 있다. 그러나, 액체 또는 초임계 형태로 기체 혼합물이 존재하도록 상기 생성된 기체 혼합물을 처리한 후, 추가의 반응에 사용할 수 있다. 기체 혼합물은 압력 또는 온도의 적절한 선택에 의하여 액화될 수 있다.

그래서, 본 발명은 생성된 기체 혼합물을 액화시키는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 의한 방법에 의하여 얻은 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물은 원칙적으로 순수한 일산화이질소를 통상적으로 사용하는 모든 적용예에 대하여 사용할 수 있다. 특히, 기체 혼합물은 예를 들면 EP-A 0,624,565 또는 DE-A 196 05 211에 기재된 바와 같이 메탄올을 포름알데히드로 산화시키는데 적절하다. 그러므로, 본 발명은 메탄올에 대한 산화제로서 본 발명에 의한 방법에 의하여 얻을 수 있는 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물의 사용에 관한 것이다.

본 발명에 의한 방법은 특히 낮은 함량의 분열 및 불활성 2차 성분을 포함하는 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물을 제공한다. 이는 특히 산화제로서 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물에 대하여 이로운데, 이는 작은 비율의 분열 또는 불활성 2차 성분이 임의의 부반응을 거의 발생시키지 않으며, 그리하여 특히 순수한 생성물을 얻을 수 있기 때문이다.

그러므로, 본 발명은 산화제로서, 특히 올레핀에 대한 산화제로서 전술한 바와 같은 본 발명에 의한 방법으로 얻을 수 있는 기체 혼합물의 사용에 관한 것이다.

원칙적으로, 본 발명에 의하여 얻을 수 있는 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물은 올레핀을 산화시키는데 적절하다. 올레핀의 적절한 예로는 1 이상의 이중 결합을 갖는 개방쇄 또는 고리형 올레핀이 있다. 1 이상의 이중 결합을 갖는 고리형 올레핀, 예를 들면 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로헵텐, 시클로옥텐, 시클로데센, 시클로운데센, 시클로도데센, 1,4-시클로헥사디엔, 1,5-시클로옥타디엔, 1,5-시클로도데카디엔 또는 1,5,9-시클로도데카트리엔 등이 더 바람직하다.

이와 같이 농축되고 정제된 N₂O 함유 기체 스트림은 올레핀을 케톤으로 산화시키기에 특히 적절하다. 이를 위하여, 기체 N₂O를, 산화시키고자 하는 올레핀 또는 기타의 용매에 직접 흡수시키거나 또는 N₂O는 우선 올레핀과 반응시키기 이전에 액화시킬 수 있다.

특히 일산화이질소를 포함하는 액화된 기체 혼합물의 사용의 경우, 반응기 부피가 불필요하게 커지기 때문에, 기체 혼합물 중의 불활성 기체의 비율이 매우 낮은 것이 이롭다.

그러므로, 본 발명은 케톤의 제조 방법으로서, 적어도

A1 기체 혼합물을 유기 용매에 흡수시키는 단계,

A2 흡수된 유기 용매로부터 기체 혼합물을 탈착시키는 단계,

B 기체 혼합물의 총 부피를 기준으로 하여 0.5 부피% 이하로 상기 기체 혼합물 중의 질소 산화물 NO_x의 함량을 조절하는 단계,

C 상기 기체 혼합물을 1 이상의 올레핀과 접촉시키는 단계

를 포함하는 방법에 관한 것이다.

단계 A1, 단계 A2 및 단계 B의 바람직한 구체예의 경우, 상기의 기재를 적용한다. 케톤 제조의 경우도, 한편으로는 단계 A1, 단계 A2, 그리고 다른 한편으로는 단계 B의 순서를 변경시킬 수 있다. 본 발명에 의하면, 단계 B는 단계 A1 및 단계 A2 이후에 실시할 수 있다. 그러나, 단계 B는 단계 A1 및 단계 A2 이후에 실시할 수 있다. 그러나, 단계 B는 단계 A1 및 단계 A2 이전에 실시한다. 그러나, 단계 C는 모든 경우에서 단계 A1, 단계 A2 및 단계 B 이후에 실시한다.

원칙적으로, 단계 A1 및 단계 A2 이전에 단계 B를 실시할 수 있다. 그러나, 본 발명과 관련하여, 단계 B는 단계 A1 및 단계 A2 이후에 실시할 수 있다. 추가의 구체예에서, 본 발명은 단계 A1 및 단계 A2를 단계 B 이전에 실시하는 전술한 바와 같은 케톤의 제조 방법에 관한 것이다. 또다른 구체예에서, 본 발명은 단계 A1 및 단계 A2 이전에 단계 B를 실시하는 케톤의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명과 관련하여, 이러한 방법은 복수의 단계 A1 및 단계 A2 또는 복수의 단계 B를 포함하며, 이러한 경우, 단계 B는 단계 A1 및 단계 A2 이전에 또는 이후에 실시할 수 있다.

단계 C에서의 반응은 일반적으로 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물 및 올레핀을 서로 반응시키는 임의의 방법의 변형에 의하여 실시할 수 있다. 특히, 연속 반응 및 반응의 방식 모두 그리고 회분식 반응이 가능하다. 본 발명에 의하면, 단계 C에 대한 반응 조건은 1 이상의 올레핀과 본 발명에 의하여 정제시킨 기체 혼합물과의 반응을 실시하도록 선택한다. 압력 및 온도는 적절하게 선택할 수 있다.

반응은 적절한 용매의 존재하에 실시할 수 있다. 그러나, 본 발명의 명세서에서 용매를 첨가하지 않고 단계 C에서 반응을 실시할 수 있다.

그러나, 본 발명에 의하면 케톤의 제조 방법은 추가의 단계를 포함할 수 있다. 예를 들면, 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물을 예를 들면 단계 C 이전에 그리고 단계 A1, 단계 A2 및 단계 B 이후에 처리할 수 있다. 가능한 처리는 예를 들면 기체 혼합물의 압력 및/또는 온도에서의 변경이다. 추가의 가능한 처리는 예를 들면 이와 같이 흡수된 기체 혼합물이 단계 C에서 사용할 수 있도록 하는 용매중에서의 흡수이다. 용매는 임의의 적절한 용매가 될 수 있다. 용매는 단계 C에서 산화시키고자 하는 올레핀인 것이 바람직하다.

그러나, 본 발명과 관련하여, 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물은 압력 및/또는 온도의 적절한 선택에 의하여 액화시키거나 또는, 단계 C 이전에 그리고 단계 A1, 단계 A2 및 단계 B 이후에 초임계 상태로 만들 수 있다. 그 후, 일산화이질소를 포함하는 액화된 기체 혼합물을 단계 C에서의 올레핀과 직접 접촉시킬 수 있다.

그러므로, 본 발명은 추가의 구체예에서 단계 C에 사용된 기체 혼합물을 액화시키는 전술한 바와 같은 케톤의 제조 방법에 관한 것이다.

원칙적으로, 단계 C에서, 본 발명에 의한 방법은 모든 적절한 올레핀, 예를 들면 2 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 올레핀, 특히 5 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 올레핀 등을 사용할 수 있다. 적절한 올레핀의 예로는 1 이상의 이중 결합을 갖는 개방쇄 또는 고리형 올레핀 등이 있다. 1 이상의 이중 결합을 갖는 고리형 올레핀, 예를 들면 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로헵텐, 시클로옥텐, 시클로데센, 시클로운데센, 시클로도데센, 1,4-시클로헥사디엔, 1,5-시클로옥타디엔, 1,5-시클로도데카디엔 또는 1,5,9-시클로도데카트리엔 등이 바람직하다.

올레핀으로서, 시클로펜텐, 시클로도데센 또는 1,5,9-시클로도데카트리엔을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 그러므로, 바람직한 구체예에서, 본 발명은 시클로펜텐, 시클로도데센 및 1,5,9-시클로도데카트리엔으로 구성된 군에서 선택된 전술한 바와 같은 케톤의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법이 본 발명에 의하여 정제시키고 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물을 시클로펜텐과 접촉시키는 것을 포함하는 케톤의 제조 방법에 관한 것일 경우, 시클로펜텐을 포함하는 혼합물 G(i)를 본 발명에 의한 방법의 단계 C에 사용한다. 시클로펜타논을 포함하는 혼합물을 얻었다. 이러한 구체예의 바람직한 공정 조건을 하기에서 설명한다.

원칙적으로, 시클로펜텐 이외에, 혼합물 G(i)는 임의의 추가의 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 적절한 화합물로는 단계 C에서 접촉시 N_2O 와 반응할 수 없는 것을 포함한다. 본 명세서에서, 원칙적으로 단계 C에서 선택된 반응 조건하에서 N_2O 와 반응할 수 있으나, N_2O 에 대하여 불활성인 화합물이 바람직하다. 본 발명의 구체예의 설명에서 사용한 바와 같은 용어 "불활성"이라는 것은 단계 C에서 선택된 반응 조건하에서 N_2O 와 반응하지 않거나 또는, N_2O 와 시클로펜텐의 반응과 비교하여 단계 C로부터 생성된 혼합물중의 N_2O 와의 반응 생성물이, 각각의 경우에서 단계 C로부터 생성된 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여 15 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하의 정도로 존재하도록 하는 제한된 정도로 반응하는 화합물을 지칭한다.

따라서, 본 발명은 시클로펜텐 이외에, 혼합물 G(i)가 단계 C에서의 접촉에서 N_2O 에 대하여 불활성인 1 이상의 화합물을 포함하는 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

불활성 화합물의 적절한 예로는 알칸, 예를 들면 헥산, 옥탄, 데칸, 도데칸, 시클로펜탄 또는 시클로도데칸 또는 알킬벤젠, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 또는 에테르, 예를 들면 메틸 t-부틸 에테르, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르 또는 에스테르, 예를 들면 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 벤조에이트 또는 니트릴, 예를 들면 아세토니트릴, 벤조니트릴 또는 알콜, 예를 들면 부탄올, 2-에틸헥산올, 에탄올 또는 페놀, 예를 들면 페놀, 크레졸 또는 아민, 예를 들면 아닐린, 트리에틸아민, N,N-디메틸아닐린 또는, 전술한 화합물 2 이상의 혼합물 또는 전술한 유형의 2 이상의 화합물 등이 있다.

단계 C에서 선택한 반응 조건하에서 N_2O 와 반응하지 않는 화합물이 특히 바람직하다.

이와 관련하여 바람직한 본 발명에 의한 방법의 구체예의 설명에서, 사용한 반응물 혼합물 G(i)는 용매의 존재하에서 디시클로펜타디엔의 분해 및 부분 수소화로부터 얻고, 시클로펜텐을 포함하는 혼합물이며, 여기서 용매는 전술한 불활성 화합물로부터 선택된다. 본 명세서에서는, 디시클로펜타디엔 및 톨루엔의 2:1 혼합물의 부분 수소화가 바람직하다. 이러한 방법은 예를 들면 JP 2000053597 A에 기재되어 있으며, 상기 특허 문헌의 내용은 본 출원의 명세서에 전체를 참조하여 인용한다. JP 2000053597에 의하면, 시클로펜타디엔은 방향족 용매, 바람직하게는 톨루엔의 존재하에서 디시클로펜타디엔의 열분해에 의하여 얻으며, 전환율은 98%이다. 생성된 기체는 팔라듐/알루미나 촉매가 충전된 스테인레스 스틸 반응관에 통과시킨다. 기체는 반응관의 출구에서 냉각기를 사용하여 응축시킨다.

본 발명에 의한 방법의 추가의 바람직한 구체예에 의하면, 혼합물 G(i)는 혼합물 G(i)의 총 중량을 기준으로 하여 99 중량% 이상 정도의 탄화수소를 포함한다. 탄화수소 이외에, 혼합물 G(i)는 1 중량% 이하의 1 이상의 추가의 화합물을 포함할 수 있으며, 탄화수소를 제외한 전술한 바람직한 불활성 화합물 1 이상을 비롯한 화합물은 1 중량% 이하로 존재할 수 있다. 또한, 기타의 화합물은 1 중량% 이하로 존재할 수 있기는 하나, 단 이들은 단계 C에서 시클로펜텐의 전환을 방해하지 않아야 한다.

본 발명의 명세서에서 사용한 바와 같은 용어 "탄화수소 혼합물"이라는 것은 각각이 비치환된 탄화수소인 화합물의 혼합물을 지칭하며, 이는 C 및 H 원자만으로 이루어진다. 본 발명의 명세서에 사용된 탄화수소 혼합물은 특정의 혼합물 G(i)의 총 중량을 기준으로 하여 1 중량% 이하의 추가의 화합물을 포함한다. 혼합물은 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 더 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.001 중량% 이하 정도로 화합물을 더 포함할 수 있다. 각각의 경우에서 사용된 분석 방법의 측정 정확도 범위내에서 임의의 추가의 화합물을 포함하지 않는 혼합물 G(i)가 특히 바람직하다.

바람직한 구체예에서, 혼합물 G(i)는 단계 C에서 선택한 반응 조건하에서 액체 또는 초임계 상태이다. 기타의 혼합물중에서, 주위 온도 및 주위 압력에서 액체인 혼합물 G(i)가 바람직하다. 예를 들면, 존재하는 각각의 화합물이 주위 온도 및 주위 압력에서 액체인 혼합물을 포함한다. 주위 온도 및 주위 압력에서 액체이며 예를 들면 주위 온도 및 주위 압력에서 고체 또는 기체이지만, 주위 온도 및 주위 압력에서 혼합물 G(i)중에서 액체 형태로 존재하는 1 이상의 화합물을 포함하는 혼합물도 마찬가지로 가능하다.

본 발명에 의한 방법의 바람직한 구체예에서, 99 중량% 이상의 C_5 탄화수소 및 C_5 초과 탄화수소로 이루어진 혼합물 G(i)를 사용한다. 시클로펜텐 이외에, 1 이상의 추가의 C_5 탄화수소 또는 1 이상의 C_5 초과 탄화수소 또는, 1 이상의 추가의 C_5 탄화수소 및 1 이상의 C_5 초과 탄화수소의 혼합물이 혼합물 G(i)에 존재할 수 있다.

따라서, 본 발명은 혼합물 G(i)가 99 중량% 이상의 C_5 탄화수소 또는 C_5 초과 탄화수소를 포함하는 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

C_5 초과 탄화수소의 특히 바람직한 예로는 불활성 화합물에 대하여 전술한 바와 같은 해당 탄화수소 등이 있다.

전술한 바와 같이, 사용한 반응물 혼합물 G(i)는 공업적 공정에 의하여 얻은 바와 같은 혼합물인 것이 바람직하다. 본 발명의 명세서에서는, 바람직하게는 95 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 97 중량% 이상, 특히 바람직하게는 99 중량% 이상의 C₅, C₆ 및 C₇ 탄화수소를 포함하는 혼합물이다

따라서, 본 발명은 혼합물 G(i)가 99 중량% 이상의 C₅ 및 C₆ 또는 C₅ 및 C₇ 또는 C₅ 및 C₆ 및 C₇ 탄화수소를 포함하는 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

본 발명과 관련하여, 혼합물 G(i)는 시클로펜텐 이외에 1 이상의 추가의 C₅ 탄화수소 또는 1 이상의 C₆ 탄화수소 또는 1 이상의 C₇ 탄화수소 또는, 1 이상의 추가의 C₅ 탄화수소 및 1 이상의 C₆ 탄화수소의 혼합물 또는, 1 이상의 추가의 C₅ 탄화수소 및 1 이상의 C₇ 탄화수소의 혼합물 또는, 1 이상의 추가의 C₅ 탄화수소 및 1 이상의 C₆ 탄화수소 및 1 이상의 C₇ 탄화수소의 혼합물을 포함할 수 있다.

본 발명에 의한 바람직한 구체예에서, 사용한 반응물 혼합물 G(i)는 증기분해기 또는 정제소로부터 얻으며 시클로펜텐을 포함하는 탄화수소 혼합물이다. 본 명세서에서는, 예를 들면 실질적으로 C₅ 및 C₆ 탄화수소만을 포함하는 증기분해기 플랜트로부터의 C₅ 유분이 바람직하다. 시클로펜텐 이외에 예를 들면 2-부텐, 이소펜텐, 1-펜텐, 2-메틸부텐-1, trans-2-펜텐, n-펜텐, cis-2-펜텐, 2-메틸부텐-2, 시클로펜텐, 2,2-디메틸부탄, 2-메틸펜탄, 3-메틸펜탄, n-헥산 및 벤젠을 포함하는 공업적으로 얻은 C₅ 유분에는 C₆ 초과 탄화수소가 존재하지 않는다. 일반적으로, 증기분해기 플랜트로부터의 C₅ 유분은 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 15 내지 50 중량% 범위내로 시클로펜텐을 포함한다.

또한, 본 발명은 99 중량% 이상 정도의 C₅ 및 C₆ 탄화수소 혼합물을 포함하는 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 증기분해기 플랜트로부터의 C₅ 유분으로서 얻은 것이 바람직한 실질적으로 C₅ 및 C₆ 탄화수소의 혼합물을 사용할 수 있다. 본 발명의 단계 C에서의 전환 이전에 실질적으로 C₅ 및 C₆ 탄화수소의 혼합물을, 시클로펜텐에 비하여 비점이 더 낮은 화합물을 제거하는 것이 바람직한 정제 단계로 처리하는 것이 바람직하다. 본 명세서에서는 모든 가능한 방법을 사용할 수 있으며, 혼합물의 증류 분리가 바람직하다.

본 발명과 관련하여, 시클로펜텐보다 더 낮은 비점을 갖는 10 중량% 이하의 C₅ 및/또는 C₆ 탄화수소를 포함하는 혼합물 G(i)가 바람직하다. 정제하고자 하는 혼합물 G(i)중에 추가로 1 이상의 C₄ 탄화수소가 존재하여야 하며, 바람직하게 사용되는 증류는 시클로펜텐보다 비점이 더 낮은 10 중량% 이하의 C₄ 및/또는 C₅ 및/또는 C₆ 탄화수소를 포함하는 혼합물 G(i)를 제공하는 것이 바람직하다. 본 발명과 관련하여, 시클로펜텐보다 더 낮은 비점을 갖는 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 중량% 이하의 C₅ 및/또는 C₆ 탄화수소를 포함하는 혼합물 G(i)가 바람직하다. 본 발명의 명세서에서는, 시클로펜텐보다 더 낮은 비점을 갖는 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 2 중량% 이하의 C₄ 및/또는 C₅ 탄화수소 및/또는 C₆ 탄화수소를 포함하는 혼합물 G(i)가 바람직하다.

따라서, 본 발명은 혼합물 G(i)의 총 중량을 기준으로 하여 99 중량% 이상의 C₅ 및/또는 C₆ 탄화수소, 혼합물 G(i)의 총 중량을 기준으로 하여 2 중량% 이하의, 시클로펜텐보다 비점이 더 낮은 탄화수소를 포함하는 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

본 발명에 의한 방법의 바람직한 구체예에서, 99 중량% 이상의 C₅ 및/또는 C₇ 탄화수소로 이루어진 혼합물 G(i)를 사용한다. 시클로펜텐 이외에, 1 이상의 추가의 C₅ 탄화수소 또는 1 이상의 C₇ 탄화수소 또는, 1 이상의 추가의 C₅ 탄화수소와 1 이상의 C₇ 탄화수소의 혼합물이 혼합물 G(i)에 존재할 수 있다.

따라서, 본 발명은 혼합물 G(i)가 99 중량% 이상의 C₅ 및 C₇ 탄화수소를 포함하는 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

C₇ 탄화수소의 특히 바람직한 예로는 톨루엔이 있다.

이와 관련하여 바람직한 본 발명에 의한 방법의 구체예에서, 사용한 반응물 혼합물 G(i)는 용매로서 톨루엔의 존재하에 디시클로펜타디엔의 분해 및 부분 수소화로부터 얻고 시클로펜텐을 포함하는 탄화수소 혼합물이다. 2:1의 디시클로펜타디엔 및 톨루엔의 혼합물을 부분 수소화시키는 것이 바람직하다. 이러한 방법은 예를 들면 JP 2000053597 A에 기재되어 있으며, 상기 특허 문헌의 내용은 본 출원의 명세서에 전체를 참조하여 인용한다.

이와 같은 방법으로 얻은 혼합물은 일반적으로 25 내지 75 중량%, 바람직하게는 35 내지 65 중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 60 중량% 범위내의 시클로펜텐을 포함한다. 시클로펜텐 이외에, 반응 혼합물은 시클로펜텐 및 톨루엔을 주로 포함한다. 일반적으로, 본 발명의 방법에서 혼합물 G(i)로서 사용할 수 있는 디시클로펜텐 및 톨루엔의 혼합물의 분해 및 부분 수소화로부터 얻은 혼합물은 99 중량% 이상의 시클로펜텐, 톨루엔 및 시클로펜탄으로 이루어진다.

99 중량% 이상의 시클로펜텐, 톨루엔 및 시클로펜탄으로 이루어진 이러한 바람직한 구체예에서 얻은 혼합물을 사용할 수 있다.

보다 바람직한 구체예에서, 디시클로펜타디엔 및 톨루엔 혼합물의 분해 및 부분 수소화로부터 얻은 혼합물은, 본 발명에 의한 방법에서의 혼합물 G(i)로서 사용하기 이전에, 일반적으로 60 내지 95 중량%, 바람직하게는 70 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 75 내지 85 중량%의 범위로 시클로펜텐을 포함하는 저 융점 혼합물을 얻는 1 이상의 증류 분리로 처리한다. 상기 저 비점 혼합물은 일반적으로 20 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하의 톨루엔 및, 일반적으로 5 내지 25 중량%, 바람직하게는 7 내지 22 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 20 중량%의 시클로펜탄을 더 포함한다. 그후, 상기 저 융점 혼합물을 혼합물 G(i)로서 본 발명에 의한 방법에 사용한다.

본 발명에 의한 방법에 사용되는 혼합물 G(i)는 각각의 경우에서 혼합물 G(i)의 총 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 30 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 45 내지 90 중량%, 특히 바람직하게는 50 내지 85 중량%의 범위의 시클로펜텐을 포함한다.

특히, 본 발명은 시클로펜타논의 제조를 위한 반응물로서 시클로펜텐 함유 탄화수소 혼합물의 사용에 관한 것으로서, 여기서 시클로펜타논 함유 탄화수소 혼합물은 증기분해기 플랜트의 C₅ 유분 또는, 시클로펜텐을 포함하고 시클로펜타디엔의 부분 수소화로부터 얻은 혼합물 또는 증기분해기 플랜트의 C₅ 유분의 혼합물 및, 시클로펜텐을 포함하고 시클로펜타디엔의 부분 수소화로부터 얻은 혼합물이다.

단계 C에서의 반응은 일반적으로 시클로펜타논이 시클로펜텐을 포함하는 혼합물 G(i) 및, 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물로부터 형성되는 임의의 방법의 변형으로 실시할 수 있다. 특히, 회분식 반응으로서 반응의 방법 및 연속 반응 변형예가 가능하다.

바람직한 구체예에서, 단계 C에서의 반응은 회분식 모드로 실시한다. 초기에 적절한 반응 용기내에서 혼합물 G(i)를 충전하는 것이 바람직하다. 후술하는 바와 같이 반응은 대기압보다 더 높은 압력에서 실시하는 것이 바람직하기 때문에, 사용한 반응 용기는 오토클레이브인 것이 바람직하다.

혼합물 G(i)를 초기에 0°C 내지 320°C, 바람직하게는 180°C 내지 300°C, 더욱 바람직하게는 200°C 내지 290°C의 온도에서 충전한다. 압력은 일반적으로는 1 내지 500 bar, 바람직하게는 10 내지 365 bar, 더욱 바람직하게는 25 내지 250 bar 범위내이다.

혼합물 G(i)를 전술한 온도 및 압력에서 초기에 충전시킨 후, 일산화이질소를 포함하는 정제한 기체 혼합물과 접촉시키고, 반응 용기내에 존재하는 공기를 적절한 수단에 의하여 접촉시키기 이전에 적어도 부분적으로 제거할 수 있다. 반응 용기는 1 이상의 기체 또는 기체 혼합물로 세정하는 것이 바람직하고, 세정은 예를 들면 질소 또는 기타의 불활성 기체 또는, 2 이상의 이들 기체의 혼합물로 실시하는 것이 바람직하다. 세정 기체로서 질소를 사용하는 것이 바람직하다.

혼합물 G(i) 및 본 발명에서 정제한 N₂O를 포함하는 혼합물은 N₂O에 대한 시클로펜텐의 몰비는 일반적으로 0.05 내지 5, 바람직하게는 0.5 내지 3, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.5의 범위내인 함량으로 투입한다.

혼합물 G(i) 및, 본 발명에서 정제한 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물의 접촉의 경우, 상기 정제한 기체 혼합물은 5 내지 500 bar, 바람직하게는 10 내지 365 bar, 더욱 바람직하게는 25 내지 250 bar 범위의 압력에서 반응 용기에 투입한

다. 접촉을 실시하는 온도는 본 발명에서 정제한 기체 혼합물중에 존재하는 N₂O와 혼합물 G(i)중에 존재하는 시클로펜텐의 반응이 바람직하게는 액체중에서 또는 초임계 상에서 실시되도록 하는 적절한 수단에 의하여 조절한다. 따라서, 반응이 실시되는 온도는 일반적으로는 150℃ 내지 320℃, 바람직하게는 180℃ 내지 300℃, 더욱 바람직하게는 200℃ 내지 290℃ 범위내이다.

본 발명에 의한 방법의 특히 바람직한 구체예에서, 본 발명에서 정제한 기체 혼합물은 전술한 압력하에서 반응 용기에 투입하며, 반응 용기내의 온도는 1 내지 10℃/분, 바람직하게는 1.5 내지 5℃/분, 더욱 바람직하게는 2 내지 4℃/분의 속도로 증가된다.

반응에 필요한 전술한 온도에 도달하는 정도로 온도를 증가시킬 경우, 온도는 일반적으로 1 내지 48 시간, 바람직하게는 2 내지 30 시간, 더욱 바람직하게는 5 내지 25 시간 동안 유지된다. 온도를 일정하게 유지하지 않아도 되지만, 전술한 한계치 내에서 적절하게 변형시켜야 한다.

따라서, 본 발명은 단계 C가 적어도 하기 단계 (a) 내지 (d)를 포함하는 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다:

- (a) 혼합물 G(i)를 0℃ 내지 320℃의 온도 및 1 내지 500 bar 범위내의 압력에서 반응 용기에 투입하는 단계,
- (b) 반응 용기중의 반응 혼합물 G(i)를, 5 내지 500 bar의 압력에서 일산화이질소를 포함하는 본 발명의 정제한 기체 혼합물과 접촉시키는 단계,
- (c) 상기 (b)에서 얻은 혼합물의 온도를 1 내지 10℃/분의 속도로 150℃ 내지 320℃ 범위내의 온도로 증가시키는 단계,
- (d) 0.1 내지 48 시간 범위내의 시간 동안 상기 (c)에서 설정된 온도를 유지하는 단계.

시클로펜텐과 N₂O의 반응을 완료하면, 반응 용기내의 압력하에서의 혼합물을 냉각시킨다. 반응 용기의 내부는 냉각과 동시에 또는 냉각 이후에 또는 냉각중에 그리고 냉각후 모두에서 감압시킨다.

회분식 반응기내에서의 전술한 반응 이외에, 본 발명에 의한 방법은 원칙적으로 이에 적절한 임의의 다른 반응기내에서 실시할 수 있다. 2 이상의 동일하거나 또는 상이한 반응기의 조합이 가능하다. 단계 C에서의 반응을 실시하는 방법의 일례로는 1 이상의 버블 컬럼에서 실시하는 것이다. 1 이상의 연속 반응기내에서 단계 C중에서 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 단계 C에서의 반응은 CSTR(연속 교반된 탱크 반응기)중에서 또는 CSTR 배터리에에서 실시할 수 있다. 연속 반응기 중 1 이상은 연속 튜브형 반응기인 것이 바람직하다.

따라서, 본 발명은 본 발명에 의하여 정제하고 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물 및 혼합물 G(i)를 단계 C에서 연속 튜브형 반응기내에서 접촉시키는, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

추가로 바람직한 구체예에서, 본 발명에 의하여 사용된 연속 튜브 반응기 중 1 이상은 튜브형 번들 반응기이다.

본 발명에 의하여 정제하고 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물 및 혼합물 G(i)는 실질적으로 시클로펜텐이 N₂O와 반응하여 시클로펜타논을 생성하도록 하는 임의의 적절한 반응 조건하에서 연속 반응기내에서 접촉시킬 수 있다. 특히 단계 C에서의 반응이 액체 또는 초임계 상으로 진행하도록 하는 방식으로 1 이상의 연속 반응기내에서 반응 조건을 선택하는 것이 바람직하다. 전체 반응기 내용물이 액체인 반응 조건이 바람직하다. 용어 "반응기 내용물"이라는 것은 혼합물 G(i), 반응기에 투입한 후 본 발명의 방법에 의하여 정제한 기체 혼합물, 이들 혼합물로부터 생성된 혼합물을 지칭한다.

본 발명에 의하여 정제한 기체 혼합물 및 혼합물 G(i)를 서로 별도의 반응기에 투입하는 것이 바람직하다.

그러나, 본 발명과 관련하여, 본 발명에 의하여 정제하고 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물과 혼합물 G(i) 또는 혼합물 G(i)의 일부를 혼합하고, 상기 혼합물을 반응기에 투입할 수 있다. 본 발명에 의하면, 본 발명에 의하여 정제하고 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물 및, 혼합물 G(i) 또는 혼합물 G(i)의 일부를 반응이 일어나지 않는 온도에서 혼합한다. 혼합은 80℃ 내지 200℃, 바람직하게는 90℃ 내지 150℃, 특히 100℃ 내지 120℃의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다.

따라서, 본 발명은 연속 반응기를 단계 C에서의 반응중에 액체로 거의 완전히 채우는 것인 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

반응기중의 혼합물이 균질하며 단일상이 되도록 하는 반응 조건을 선택하는 것이 매우 바람직하다.

혼합물 G(i)는 일반적으로 0℃ 내지 320℃, 바람직하게는 180℃ 내지 300℃, 더욱 바람직하게는 200℃ 내지 290℃의 온도에서, 1 내지 500 bar, 바람직하게는 10 내지 365 bar, 더욱 바람직하게는 25 내지 300 bar의 압력에서 연속 반응기에 투입한다.

본 발명에 의하여 정제하고 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물은 일반적으로 0℃ 내지 320℃, 바람직하게는 180℃ 내지 300℃, 더욱 바람직하게는 200℃ 내지 290℃의 온도에서, 5 내지 500 bar, 바람직하게는 10 내지 365 bar, 더욱 바람직하게는 25 내지 300 bar의 압력에서 연속 반응기에 투입한다.

연속 반응기내에서, 혼합물 G(i) 및, 본 발명에 의하여 정제하고 일산화이질소를 포함하는 혼합물을 접촉시킨다. 혼합물 G(i) 및, 본 발명에 의하여 정제하고 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물을, N₂O에 대한 시클로펜텐의 몰비가 0.05 내지 10, 바람직하게는 0.5 내지 7, 더욱 바람직하게는 1 내지 5의 범위내인 함량으로 투입한다.

기체 혼합물 G(i)에 존재하는 시클로펜텐은 150℃ 내지 320℃, 바람직하게는 180℃ 내지 300℃, 더욱 바람직하게는 200℃ 내지 290℃ 범위내의 온도에서 1 이상의 연속 반응기내에서 본 발명에 의하여 정제시킨 기체 혼합물중에 존재하는 N₂O와 반응시킨다. 연속 반응기내에서의 압력은 일반적으로 5 내지 500 bar, 바람직하게는 10 내지 400 bar, 더욱 바람직하게는 100 내지 365 bar이다.

연속 반응기내에서의 반응 혼합물의 체류 시간은 일반적으로 0.1 내지 48 시간, 바람직하게는 0.2 내지 5 시간, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 2.5 시간이다. 반응기내에서 온도 또는 압력 또는 둘다를 일정하게 유지할 필요는 없으나, 전술한 한계치내에서 적절하게 변경시킬 수 있다.

따라서, 본 발명은 단계 C가 적어도 하기 단계 (aa) 내지 (dd)를 포함하는 전술한 바와 같은 방법을 제공한다:

(aa) 0℃ 내지 320℃ 범위내의 온도 및 1 내지 500 bar의 압력에서 혼합물 G(i)를 연속 반응기에 투입하는 단계,

(bb) 0℃ 내지 320℃의 온도 및 5 내지 500 bar의 압력에서 본 발명에 의하여 정제하고 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물을 연속 반응기에 투입하는 단계,

(cc) 100℃ 내지 320℃의 온도 및 5 내지 500 bar의 압력에서 연속 반응기내에서 본 발명에 의하여 정제한 기체 혼합물과 혼합물 G(i)를 접촉시키는 단계,

(dd) 0.1 내지 48 시간 범위내의 연속 반응기내에서 반응 혼합물의 체류 시간에 걸쳐서 본 발명에 의하여 정제한 기체 혼합물과 혼합물 G(i)를 반응시키는 단계.

본 발명에 의한 방법은 혼합물 G(i) 및 본 발명에 의하여 정제한 기체 혼합물을 사용한 전술한 방법의 변형예에서 일반적으로 10% 이상, 바람직하게는 20% 이상, 더욱 바람직하게는 50% 이상인 시클로펜텐의 전환율을 달성한다. 이러한 전환율의 상한치는 일반적으로 98%, 바람직하게는 99%, 더욱 바람직하게는 99.9%이다.

시클로펜텐에 기초한 반응의 시클로펜타논 선택율은 일반적으로 92 내지 99.5%이다.

따라서, 본 발명은 사용한 시클로펜텐이 사용한 시클로펜텐의 총 함량에 기초하여 10 내지 99.9%의 범위내로 전환되고, 시클로펜텐에 기초한 시클로펜타논 선택율은 92 내지 99.5%의 범위내인 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

단계 C에서 얻고 시클로펜타논을 포함하는 혼합물은 시클로펜타논을 회수하기 위한 임의의 적절한 방법에 의하여 추가로 워크업 처리할 수 있다. 이들은 증류 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명은 본 발명에 의하여 정제하고 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물을 시클로도데센과 접촉시키는 것을 포함하는 케톤의 제조 방법에 관한 것일 경우, 시클로도데센은 본 발명에 의한 방법의 단계 C에 사용된다. 시클로도데카논을 포함하는 혼합물을 얻었다. 이러한 구체예의 바람직한 공정 조건은 하기에 설명한다.

시클로도데센은 부분 수소화에 의하여 시클로도데카트리엔으로부터 생성할 수 있는 것이 바람직하다. 본 발명에 의한 방법에서, 순수한 시클로도데센 또는, 시클로도데센을 포함하는 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 시클로도데센은 cis-이성체로서 또는 trans-이성체로서 또는, cis-이성체 및 trans-이성체의 혼합물로서 존재할 수 있다.

본 발명에 의하여 정제하고 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물과 시클로도데센의 반응에 관하여, 1 이상의 적절한 용매 또는 희석제를 사용할 수 있다. 이들은 거의 전부의 통상의 용매 및/또는 희석제가 적절하기는 하나, 시클로도데칸 또는 시클로도데카논을 포함하며, 단 이들은 C-C 이중 결합 또는 C-C 삼중 결합 또는 알데히드기를 포함하지 않아야 한다.

일반적으로, 단계 C에서의 본 발명의 전환에서 용매 또는 희석제를 첨가할 필요는 없다.

단계 C에서의 시클로도데센의 전환은 연속식으로 또는 회분식으로 실시할 수 있으며, 연속식 및 회분식의 조합도 가능하다. 연속식 반응이 바람직하다.

반응기는 임의의 적절한 반응기를 포함한다. 예를 들면, 단계 C에서의 시클로도데센의 전환은 내부 또는 외부 열 교환기를 갖는 1 이상의 CSTR(연속식 교반 탱크 반응기)에서, 1 이상의 튜브형 반응기에서, 1 이상의 루프 반응기내에서 또는 이들 반응기 중 2 이상의 조합으로 실시할 수 있다. 또한, 2 이상의 상이한 구역을 갖도록 이들 반응기 중 1 이상을 구획할 수도 있다. 이들 구역은 예를 들면 반응 조건, 예를 들면 온도 또는 압력 및/또는 구역의 기하, 예를 들면 부피 또는 단면이 상이할 수 있다. 또한, 예를 들면 냉각제 함량의 적절한 설정 및 병류 냉각에 의하여 실시할 수 있는 축상 온도 프로파일도 가능하다.

1 이상의 튜브형 반응기내에서 시클로도데센의 산화를 실시하는 것이 특히 바람직하다.

따라서, 본 발명은 시클로도데센을 일산화이질소와 반응시키는 것을 1 이상의 튜브형 반응기내에서 실시하는, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

시클로도데센의 전환은 바람직하게는 140°C 내지 350°C, 더욱 바람직하게는 200°C 내지 325°C, 더욱 바람직하게는 225°C 내지 300°C 범위내의 온도에서 실시한다.

따라서, 본 발명은 단계 C에서의 전환이 1 이상의 튜브형 반응기내에서, 140°C 내지 350°C의 온도에서 연속적으로 실시하는 것인, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

반응 용기, 바람직하게는 1 이상의 튜브형 반응기내에서의 압력은 일반적으로 선택한 반응 온도 또는 반응 용기내에서의 선택한 반응 온도에서 반응물 혼합물 또는 생성물 혼합물의 자생 압력보다 높거나 또는 이에 상응하는 값, 바람직하게는 자생 압력보다 높은 값이다. 일반적으로, 반응 압력은 1 내지 14,000 bar 범위내이며, 바람직하게는 자생 압력 내지 3,000 bar, 더욱 바람직하게는 자생 압력 내지 1,000 bar, 특히 자생 압력 내지 325 bar이다.

반응기내에서의 반응물의 체류 시간은 일반적으로 30 시간 이하, 바람직하게는 0.1 내지 30 시간, 더욱 바람직하게는 0.25 내지 25 시간, 특히 바람직하게는 0.3 내지 20 시간이다.

일산화이질소:시클로도데센 반응물의 몰비는 일반적으로 0.05 내지 5, 바람직하게는 0.07 내지 2, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2, 특히 바람직하게는 0.1 내지 1이다.

시클로도데센의 전환율이 바람직하게는 5 내지 95%, 더욱 바람직하게는 7 내지 80%, 특히 바람직하게는 10 내지 50%가 되도록 반응 조건을 선택하는 것이 특히 바람직하다.

상기에서 사용한 바와 같은 용어 "전환율"이라는 것은 시클로도데센의 전체 전환율을 지칭한다. 사용한 반응물이 cis-시클로도데센 단독 또는 trans-시클로도데센 단독인 경우, 전체 전환율은 특정의 이성체의 전환율에 해당한다. 사용한 반응물이 x 몰%의 cis-이성체 및 y 몰%의 trans-이성체를 포함하는 cis-이성체 및 trans-이성체의 혼합물인 경우, cis-이성체는 m% 정도로 그리고 trans-이성체는 n% 정도로 전환되며, 전체 전환율은 $mx+ny$ 의 합으로서 계산된다.

사용한 반응물이 이성체 혼합물인 경우, 본 발명과 관련하여서는, 2 이상의 단계로, 바람직하게는 2 또는 3 개의 단계, 가장 바람직하게는 2 개의 단계로 단계 C에서의 반응을 실시하는 것이 바람직하다.

제1의 단계에서, 온도는 바람직하게는 140°C 내지 300°C, 더욱 바람직하게는 180°C 내지 290°C, 특히 바람직하게는 225°C 내지 275°C에서 선택한다. 제1의 단계에서, 주로 trans-이성체는 시클로도데카논으로 산화된다. 제2의 단계에서, 제1의 단계에 비하여 높은 온도는 바람직하게는 165°C 내지 350°C, 더욱 바람직하게는 225°C 내지 325°C, 특히 바람직하게는 275°C 내지 310°C에서 선택한다. 이러한 제2의 단계에서, cis-이성체는 시클로도데카논으로 산화된다.

따라서, 본 발명은 cis-시클로도데센 및 trans-시클로도데센을 포함하는 혼합물을 2 단계로 일산화이질소와 반응시키는, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 제1의 단계에서의 전환이 140°C 내지 300°C의 온도에서 실시하고, 제2의 단계에서의 전환은 165°C 내지 350°C의 온도에서 실시하고, 제1의 단계에서의 온도는 제2의 단계에서의 온도보다 더 낮은 것인 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

전술한 바람직한 2-단계 방법의 2 단계의 추가의 반응 변수, 예를 들면 압력, 체류 시간 또는 반응 용기에 관한 한, 전술한 1 단계 방법의 일반적인 그리고 바람직한 구체예를 참조한다.

전술한 2 단계 방법은 임의의 적절한 방법 변형으로 실시할 수 있다. 예를 들면, 2 단계 방법은 2 이상의 반응기내에서 실시할 수 있으며, 이 경우 더 낮은 온도는 1 이상의 반응기내에서 설정하며, 더 높은 온도는 1 이상의 추가의 반응기에서 설정한다. 또한, 상이한 온도를 갖는 2 이상의 구역을 갖는 단일의 반응기내에서의 상이한 온도를 실시할 수 있다. 상이한 온도의 2 이상의 구역을 갖는 하나의 반응기를 사용할 경우, 2 개의 온도는 또다른 온도로 연속적으로 또는 불연속적으로 변화될 수 있다. 예를 들면, 전술한 바와 같이 실시할 수 있는 촉상 온도 프로파일을 갖는 튜브형 반응기가 특히 바람직하다.

2 이상의 상이한 반응기를 2 단계 방법에 사용할 경우, 2 이상의 이들 반응기 사이의 반응물의 중간 처리가 존재할 수 있다. 가능한 중간 처리는 실제 예를 들면

- 반응물을 가열하는 것.

- 반응물의 압력을 변경시키는 것. 이와 관련하여서는 예를 들면 1 이상의 펌프 및/또는 1 이상의 압축기에 의하여 압력을 증가시키는 것이 바람직하다.

- 1 이상의 반응물중에서 계측하는 것. 특히, 일산화이질소 및/또는 시클로도데센을 계측할 수 있다. 시클로도데센의 경우, 제2의 단계에서 전환되지 않으며 1 이상의 적절한 방법에 의하여 생성물 스트림으로부터 제거하고 공정으로 재순환시키는 새로운 반응물 및/또는 시클로도데센이 될 수 있다.

- 1 이상의 적절한 수단에 의하여 그리고 바람직하게는 1 이상의 증류 단계를 사용하여 상기 형성된 시클로도데카논을 제거하는 것

을 포함한다.

본 발명에 의한 방법의 추가의 바람직한 구체예에서, cis-이성체 및 trans-시클로도데센의 혼합물로서 사용된 반응물의 경우, 시클로도데센의 전환을 위하여 선택된 반응 조건하에서 cis-이성체 및 trans-이성체 사이의 평형을 얻도록 촉매화할 수 있는 1 이상의 촉매를 첨가한다.

원칙적으로, 이와 같은 목적을 위하여, 모든 적절한 촉매를 사용할 수 있다. 본 발명에 의한 방법에서 이와 같은 목적을 위하여 예를 들면 올레핀 또는 폴리엔의 수소화에 사용되는 바와 같은 1 이상의 촉매를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 의한 방법에서 바람직하게는 Ru를 비롯한 1 이상의 전이 금속을 포함하는 이성화 촉매를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

cis-이성체 및 trans-이성체 사이의 평형을 설정하는데 사용되는 이성화 촉매는 균질하거나 또는 불균질한 촉매가 될 수 있다. 또한, 1 이상의 균질 촉매 및 1 이상의 불균질 촉매를 사용할 수 있다. 불균질한 촉매는 현탁 촉매로서 또는 고정상 촉매로서 사용할 수 있다. 또한, 적절하게는 1 이상의 균질한 촉매 이외에 1 이상의 불균질 현탁 촉매 및 1 이상의 불균질 고정상 촉매 모두를 사용할 수 있다. 1 이상의 균질한 촉매를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

원칙적으로, 모든 적절한 균질한 촉매를 사용할 수 있으며, 활성 금속으로서 Ru를 포함하는 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 미국 특허 제5,180,870호, 미국 특허 제5,321,176호, 미국 특허 제5,177,278호, 미국 특허 제3,804,914호, 미국 특허 제5,210,349호, 미국 특허 제5,128,296호, 미국 특허 제B 316,917호 및 문헌[D.R. Fahey in *J. Org. Chem.* 38 (1973) p. 80-87]에 기재된 바와 같은 촉매를 사용하는 것이 바람직하며, 상기 문헌들의 내용은 본 출원의 명세서에 전체를 참조하여 인용한다. 상기 촉매의 예로는 $(\text{TPP})_2(\text{CO})_3\text{Ru}$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$, $(\text{TPP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuClH}$ 또는 $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuCl}_2$ 등이 있다.

촉매는 $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuCl}_2$ 또는 해당 무-Cl 변형예, 예를 들면 $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$ 를 사용하는 것이 바람직하며, 여기서 TPP는 트리페닐포스핀이다.

추가 바람직한 구체예에서, 사용한 촉매는 본 발명에 의한 방법에서 현장내에서 생성된다. 이와 같은 현장내 제조에서, 출발 물질은 예를 들면 화합물 염화루테튬, 아세트산루테튬, 아세틸아세톤산루테튬 또는 기타의 Ru 화합물이 바람직하다.

일반적으로 1 이상의 Ru 성분을 제외하고, 산화에 추가로 첨가하는 것으로는 화합물 NR_3 , PR_3 , AsR_3 또는 SbR_3 중 1 이상이며, 여기서 R은 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직한 알킬, 아릴, 알킬 또는 아릴 라디칼이다. 본 발명과 관련하여 트리페닐포스핀이 특히 바람직하다.

추가 구체예와 관련하여, 산화는 독일 공보 제198 56 862 A1호에 기재된 바와 같이 1 이상의 카르복실산의 존재하에서 실시하며, 상기 특허 문헌의 내용은 본 출원의 명세서에 전체를 참조하여 인용한다.

사용한 카르복실산의 예로는 지방족, 지환족, 방향족 또는 방향족지방족 카르복실산 등이 있다. 반응계내에서의 반응 조건하에서 가용성인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면 C_1 - C_{20} 모노카르복실산, C_2 - C_6 디카르복실산, 시클로헥실카르복실산, 벤조산, 테레프탈산, 프탈산 또는 페닐아세트산 등이 바람직하다. 특히 바람직한 산으로는 지방족 모노카르복실산 또는 디카르복실산, 특히 아세트산, 프로피온산 및 C_{12} - C_{20} 지방산, 숙신산 및 아디프산 등이 있다.

촉매의 현장내 제조에서, 1 이상의 CO 공급원을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이는 CO 자체가 될 수 있다. 추가로 가능한 CO 공급원의 예로는 포름알데히드, 메탄올, 에탄올 또는 기타의 적절한 1차 알콜, 예컨대 1 이상의 1차 알킬기를 갖는 벤질 알콜 또는 디올 또는 폴리올, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 글리세롤 등이 있다.

본 발명의 시클로도데센의 산화로부터, 생성물 혼합물이 일반적으로 산출된다. 이러한 생성물 혼합물은 20°C로 냉각시키고 표준 압력을 감압시킨 후, 각각의 경우에서 생성물 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 5 내지 95 중량%, 더욱 바람직하게는 7 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 75 중량%의 시클로도데카논을 포함한다.

추가 성분으로서, 생성물 혼합물은 산화 단계 이전에 사용되고 제거하지 않은 임의의 촉매, 비전환된 시클로도데센 및, 반응물을 사용한 산화에 투입하는 임의의 화합물, 예를 들면 시클로도데칸 및, 후술하는 바와 같이 일산화이질소와의 반응에서 전환되는 화합물을 포함한다.

반응에 사용되는 이성화 촉매는 공정으로 재순환되고, 폐기되거나 또는 워크업 처리시켜 예를 들면 촉매중에 존재하는 1 이상의 금속을 회수할 수 있다. 촉매를 공정으로 재순환시키는 경우, 이는 일산화이질소와의 반응의 공정 단계로 또는 본 발명에 의한 공정이 추가로 포함할 수 있는 임의의 기타의 단계로 재순환될 수 있다. 후술하는 특히 바람직한 구체예에서, 본 발명에 의한 방법은 추가 단계로서, 1 이상의 시클로도데카트리엔의 부분 수소화를 포함하며, 언급한 부분 수소화는 시클로도데센의 cis-이성체 및 trans-이성체 사이의 평형을 이루기 위하여 이성화 촉매로서 사용되는 동일한 촉매의 존재하에서 실시하는 것이 더욱 바람직하다. 따라서, 제거한 촉매는 부분 수소화에 첨가할 수 있으며, 이러한 경우, 촉매는 첨가 이전에 적절한 재생 단계로 처리할 수 있다.

cis-이성체로서 또는 trans-이성체로서 또는, cis-이성체 및 trans-이성체의 혼합물로서 사용할 수 있는 반응물로서 사용되는 시클로도데센은 원칙적으로부터 임의의 공급원으로부터 유래할 수 있다.

본 발명과 관련하여 1 이상의 시클로도데카트리엔의 부분 수소화에 의하여, 바람직하게는 1 이상의 1,5,9-시클로도데카트리엔, 예를 들면 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔 또는 cis,cis,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔 또는 trans,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔, 특히 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔으로부터 부분 수소화에 의하여 시클로도데센을 생성하는 것이 특히 바람직하다.

이와 같은 바람직한 화합물은 예를 들면 문헌[T. Schiffer, G. Oenbrink, "Cyclodecatriene, Cyclooctadiene, and 4-Vinylcyclohexene", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition (2000), Electronic Release, Wiley VCH]에 기재된 바와 같이 순수한 1,3-부타디엔의 삼량체화에 의하여 생성될 수 있다. 이러한 방법은 예를 들면 문헌[H. Weber et al., "Zur Bildungsweise von cis,trans,trans-cyclododecatrien-(1,5,9) mittels titanhaltiger Katalysatoren" in: *Liebigs Ann. Chem.* 681 (1965) p. 10-20]에 기재된 바와 같이, 쪼글러 촉매의 존재하에서 삼량체화의 경우 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔, cis,cis,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔 및 trans,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔을 형성한다. 이들 시클로도데카트리엔 모두가 본 발명에 의한 방법에서 부분 수소화될 수 있으며, 특히 전술한 바와 같이 본 발명에 의한 방법에 관하여 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔의 전환이 바람직하다. cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔은 Weber et al.의 전술한 문헌에 의하여 제조하는 것이 더욱 바람직하며, 상기 특허 문헌의 내용은 본 출원의 명세서에 전체를 참조하여 인용한다.

따라서, 본 발명은 티탄 촉매를 사용한 1,3-부타디엔의 삼량체화에 의하여 시클로도데카트리엔을 생성하는 것인, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

원칙적으로, 삼량체화를 위한 모든 적절한 티탄 촉매를 사용할 수 있으며, Weber et al.의 문헌에 기재된 사염화티탄/세스퀴염화에틸알루미늄 촉매가 특히 바람직하다.

삼량체화에 사용되는 부타디엔은 기체 크로마토그래피에 의하여 측정된 순도가 바람직하게는 99.6%, 더욱 바람직하게는 99.65%이다. 사용한 1,3-부타디엔은 검출의 정확도내에서 1,2-부타디엔 및 2-부틴을 포함하지 않는 것이 특히 바람직하다.

이와 같은 바람직한 삼량체화로부터, 95 중량% 이상, 바람직하게는 96 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 97 중량% 이상의 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔을 포함하는 혼합물을 얻었다. 예를 들면, 약 98 중량%의 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔을 포함하는 혼합물이 특히 바람직하다.

그러므로, 본 발명은 단계 C에서 사용된 시클로도데카논이 시클로도데카트리엔의 부분 수소화에 의하여 생성되는 것인, 시클로도데카논의 제조 방법에 관한 것이다.

이러한 방법에 사용된 시클로도데카트리엔은 1,3-부타디엔을 삼량체화하여 생성되는 것이 바람직하다.

삼량체화는 티탄 촉매의 존재하에서 실시하는 것이 바람직하며, 생성된 시클로도데카트리엔은 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명은 적어도 하기 단계 (a) 및 (b) 그리고 또한 (i) 및 (ii)를 포함하는 시클로도데카논의 통합된 제조 방법에 관한 것이다:

(a) 1,3-부타디엔으로부터의 시클로도데카트리엔의 제조;

(b) 시클로도데센을 얻기 위한 시클로도데카트리엔의 부분 수소화;

(i) 아디프산 플랜트 및/또는 질산 플랜트 및/또는 히드록실아민 플랜트 및/또는 질산 플랜트의 1 이상의 오프가스 스트림에 기초하여 각각의 경우에서 0 내지 0.5 부피%의 산소 및/또는 질소 산화물을 포함하는 일산화이질소 함유 기체 혼합물의 제공(여기서 상기 질산 플랜트는 아디프산 플랜트 및/또는 도데칸이산 플랜트 및/또는 히드록실아민 플랜트로 작동됨);

(ii) 시클로도데카논을 얻기 위하여 (b)에서 얻은 시클로도데센과 (i)에서 제공된 기체 혼합물의 반응.

시클로도데카트리엔의 촉매 부분 수소화 방법은 문헌에 기재되어 있다. 일반적으로, 이러한 반응에서의 수율은 매우 높은데, 이는 중량과 극성에서의 작은 차이가 높은 수준의 복잡성 및 비용만으로 증류에 의하여서 서로 분리 가능한 반응물 및 생성물을 산출하기 때문이다. 그러므로, 시클로도데카트리엔 전환율은 실질적으로 정량적이어야만 한다.

물을 첨가하여 균질한 Ru 촉매상에서 폴리엔을 모노엔으로 수소화시키는 것은 예를 들면 미국 특허 제5,180,870호에 기재되어 있다. 상기 특허의 실시예 2에서, 물을 첨가하여 4 시간의 반응 시간후 98.4%의 시클로도데카트리엔 전환율을 달성하였다. 달성된 시클로도데카트리엔의 수율은 언급되어 있지 않다. 상기 특허의 실시예 1에서, 실시예 2에서보다 다소 적은 물을 첨가하여 8 시간의 반응 시간후 85.8%의 불만족스러운 전환율만이 달성되었다.

미국 특허 제5,321,176호에는 균질한 촉매화 수소화 반응에 아민을 첨가하는 것이 기재되어 있다.

미국 특허 제5,177,278호에서, 시클로도데카트리엔 수소화는 용매, 예컨대 에테르 또는 에스테르의 존재하에서 균질한 Ru 촉매로 처리한다. 상기 특허의 실시예에서, 최대의 시클로도데센 선택율은 96 내지 98%이다. 그러나, 분리 문제점은 그 자체가 워크업을 나타내도록 하여 정량적인 전환율은 달성되지 않았다.

미국 특허 제3,925,494호에는, 마찬가지로 용매중에서 작업을 실시하였다. 최대 시클로도데센 수율은 약 95%인 것으로 기재되어 있다. 그러나, 이 문헌에서 이러한 전환율은 정량적이 아니다.

문헌[D. R. Fahey, *J. Org. Chem.* 38 (1973) p. 80-87]에는 각종의 균질한 Ru 촉매에 대한 시클로도데카트리엔의 수소화가 기재되어 있다. 모든 실시예에서, 작업은 비교적 다량의 용매의 존재하에서 실시한다. 약 98%의 시클로도데센 수율이 기재되어 있다. 그러나, 시클로도데카트리엔에 기초하여 사용한 Ru의 함량은 매우 높았다.

독일 공보 제198 56 862 A1호에서, 카르복실산의 존재하에서 균질한 Ru 촉매에 대한 시클로도데카트리엔의 수소화가 기재되어 있다. 이러한 경우, 98%의 시클로도데센 수율을 얻을 수 있다.

본 발명과 관련하여, 시클로도데카트리엔의 시클로도데센으로의 촉매 부분 수소화는 모든 적절한 방법에 의하여 실시할 수 있다.

특히, 촉매 부분 수소화는 균질하거나 또는 불균질한 촉매를 사용하여 실시할 수 있으며, 불균질한 촉매는 현탁액의 형태로 또는 고정상의 형태로 사용할 수 있다.

언급된 불균질 촉매계는 활성 수소화 금속으로서 원소 Pd, Pt, Ru, Ir, Ni 및 Rh중 1 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

특히 바람직한 구체예에서, 1 이상의 균질한 수소화 촉매의 존재하에서 본 발명에 의한 방법으로 시클로도데카트리엔을 시클로도데센으로 부분 수소화시킨다.

원칙적으로, 모든 적절한 균질한 촉매를 사용할 수 있으나, 활성 수소화 금속으로서 Ru를 포함하는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 미국 특허 제5,180,870호, 미국 특허 제5,321,176호, 미국 특허 제5,177,278호, 미국 특허 제3,804,914호, 미국 특허 제5,210,349호, 미국 특허 제5,128,296호, 미국 특허 제B 316,917호 및 문헌[D.R. Fahey in *J. Org. Chem.* 38 (1973) p. 80-87]에 기재된 바와 같은 촉매를 사용하는 것이 특히 바람직하며, 상기 문헌들의 내용은 본 출원의 명세서에 전체를 참조하여 인용한다. 상기 촉매의 예로는 $(\text{TPP})_2(\text{CO})_3\text{Ru}$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$, $(\text{TPP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuClH}$ 또는 $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuCl}_2$ 등이 있다.

사용한 촉매는 $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuCl}_2$ 또는 해당 무-Cl 변형예, 예를 들면 $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$ 를 사용하는 것이 바람직하며, 여기서 TPP는 트리페닐포스핀이다.

추가로 바람직한 구체예에서, 사용한 촉매는 본 발명에 의한 방법에서 현장내에서 생성한다. 이와 같은 현장내 제조에서, 출발 물질은 예를 들면 화합물인 염화루테튬, 아세트산루테튬, 아세틸아세톤산루테튬 또는 기타의 Ru 화합물이 바람직하다.

일반적으로 1 이상의 Ru 성분을 제외하고, 수소화 반응에 추가로 첨가하는 것으로는 화합물 NR_3 , PR_3 , AsR_3 또는 SbR_3 중 1 이상이며, 여기서 R은 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직한 알킬, 아릴, 알카릴 또는 아릴 라디칼이다. 본 발명과 관련하여 트리페닐포스핀이 특히 바람직하다.

금속으로서 계산한 시클로도데카트리엔 1 kg을 기준으로 하여, 0.1 내지 2,000 mg의 활성 수소화 금속, 바람직하게는 Ru 를 본 발명의 방법에 사용한다. 바람직하게는 1 내지 1,000 mg, 더욱 바람직하게는 10 내지 200 mg을 사용한다.

본 발명에 의한 방법의 한 구체예에서, 촉매는 부분 수소화의 완료시 반응물로부터 제거된다. 본 발명의 추가의 구체예에서, 제거된 촉매를 임의의 공정에 공급하며, 본 발명에 의한 방법에 재순환시키는 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 의하면, 촉매는 1 이상의 종류에서 제거하는 것이 더욱 바람직하며, 부분 수소화의 생성물의 경우, 시클로도데센을 상부에서 제거하며, 시클로도데센의 분획의 경우 촉매는 하부에서 제거한다.

진술한 바와 같은 매우 소량의 촉매 물질 및 촉매에 대한 매우 낮은 비용의 결과로서, 본 발명에 의한 방법에서는 부분 수소화후 반응 혼합물로부터 촉매를 제거하고 공정으로 재순환시킬 필요가 없다.

추가된 구체예에서, 부분 수소화는 독일 공보 제198 56 862 A1호에 기재된 바와 같은 1 이상의 카르복실산의 존재하에서 실시하며, 상기 특허 문헌의 내용은 본 출원의 명세서에 전체를 참조하여 인용한다.

사용한 카르복실산의 예로는 지방족, 지환족, 방향족 또는 방향족지방족 카르복실산 등이 있다. 반응계내에서의 반응 조건하에서 가용성인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면 C_1 - C_{20} 모노카르복실산, C_2 - C_6 디카르복실산, 시클로헥산카르복실산, 벤조산, 테레프탈산, 프탈산 또는 페닐아세트산 등이 있다. 특히 바람직한 산으로는 지방족 모노카르복실산 또는 디카르복실산, 특히 아세트산, 프로피온산 및 C_{12} - C_{20} 지방산, 숙신산 및 아디프산 등이 있다.

시클로도데카트리엔 1 kg당 첨가된 산의 함량은 0.001 내지 100 g, 바람직하게는 0.01 내지 50 g, 특히 바람직하게는 0.05 내지 25 g이다.

촉매의 현장내 제조에서, 1 이상의 CO 공급원을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이는 CO 자체가 될 수 있다. 추가로 가능한 CO 공급원의 예로는 포름알데히드, 메탄올, 에탄올 또는 기타의 적절한 1차 알콜, 예컨대 1 이상의 1차 알킬기를 갖는 벤질 알콜 또는 디올 또는 폴리올, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 글리세롤 등이 있다.

본 발명에 의한 방법에서, 부분 수소화는 일반적으로 50°C 내지 300°C, 바람직하게는 80°C 내지 250°C, 더욱 바람직하게는 100°C 내지 200°C의 온도에서 실시한다. 반응 압력은 1 내지 300 bar, 바람직하게는 1 내지 200 bar, 더욱 바람직하게는 1 내지 100 bar이다.

회분식 공정에서의 회분 1 개당 반응 시간 또는, 연속 공정 변형예의 경우에서의 체류 시간은 일반적으로 0.5 내지 48 시간 범위내이다. 이들은 회분의 크기에 의하여 결정되며, 이는 에너지를 공급 및 제거할 수 있는 가능성이 있다. 진술한 카르복실산 첨가는 반응 회분을 필요한 것보다 더 긴 반응 조건하에서 처리할 경우 비임계적이 된다. 이는 가능한 한 상당히 단축된 반응 조절 및 반응 모니터를 가능케 한다.

부분 수소화의 바람직한 방법 변형예는 연속식 모드이다. 바람직한 반응기의 예로는 교반된 반응기 또는 펌프와 혼합된 반응기이며, 여기서 수소의 투입은 매우 효과적이어야 한다. 이는 예를 들면 교반된 시스템에서 또는 기타의 시스템에서 배플에 의하여 달성될 수 있다.

본 발명의 바람직한 구체예 중 하나에서, 수소화가 실시되는 위치에서, 방출된 열을 제거하고, 예를 들면 증기를 발생시키도록 사용한다. 이러한 방법의 변형예는 예를 들면 1 이상의 튜브형 번들 반응기내에서 실시하는 것이 바람직하다. 튜브형 반응기 시스템을 사용할 경우, 예를 들면 적절한 내부에 의하여, 팩킹된 버블 컬럼내에서 통상적인 바와 같이 수소의 내부-혼합을 촉진하는 것이 이롭다.

전환을 완료하기 위하여, 본 발명에서는 2 이상의 반응기가 직렬로 작동하는 것이 가능하다. 예를 들면, 제1의 반응기는 격렬한 혼합을 포함할 수 있으며, 이는 펌프에 의하여 재순환되는 생성물에 의하여 달성될 수 있으며, 제2의 그리고 임의로 제3의 반응기는 단순히 유동되며, 수소를 임의로 첨가할 수 있다. 특정의 방법 변형예의 바람직한 구체예에서, 80 내지 98% 범위내의 전환율이 제1의 반응기에서 달성되며, 후반응기(들)(postreactor)는 잔류 전환을 확인하게 한다.

수소화를 개시할 경우, 시클로도데카트리엔 반응물을 초기에 충전하지 않거나 또는, 촉매 및/또는 촉매 전구체와 함께 순수하게 충전하는 것이 바람직한데, 이는 원치 않는 발열 반응이 초래될 수 있기 때문이다. 일반적으로, 1 이상의 적절한 용매 또는 희석제를 첨가할 수 있다. 이러한 용매 또는 희석제의 유용한 예로는 시클로도데칸, 시클로도데센, 포화 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소 또는 이들 2 이상의 혼합물 등이 있다. 바람직한 구체예에서, 시클로도데센 또는 시클로도데칸 또는, 시클로도데센과 시클로도데칸의 혼합물 또는, 시클로도데센과 시클로도데카트리엔의 혼합물 또는, 시클로도데칸과 시클로도데카트리엔의 혼합물 또는, 시클로도데센, 시클로도데칸과 시클로도데카트리엔의 혼합물을 초기에 충전시킬 수 있다. 해당 혼합물의 시클로도데카트리엔 함량은 일반적으로 그리 중요하지는 않으며, 연속식 공정에서는, 바람직하게는 30 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 25 중량% 이하, 특히 바람직하게는 20 중량% 이하이다.

따라서, 본 발명은 시클로도데카트리엔과 함께 시클로도데칸 및/또는 시클로도데센의 혼합물을 초기에 충전시켜 부분 수소화를 개시하며, 상기 혼합물의 시클로도데카트리엔 함량은 30 중량% 이하의 범위내인 것인, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

본 발명의 부분 수소화로부터 얻은 생성물은 일반적으로 혼합물이다. 바람직한 구체예에서, 이러한 혼합물은 각각의 경우에서 생성물 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여 92 내지 99.9 중량%, 더욱 바람직하게는 94 내지 99 중량%, 특히 바람직하게는 96 내지 98 중량% 범위내의 시클로도데센을 포함한다.

일반적으로, 시클로도데센은 cis-이성체 및 trans-이성체의 혼합물로서 얻었다. 일반적으로, cis-이성체 대 trans-이성체의 몰비는 0.4:1 내지 2.0:1이다.

시클로도데센 이외에, 생성물 혼합물은 일반적으로 각각의 경우에서 생성물 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 8 중량%, 바람직하게는 0.3 내지 7 중량%, 특히 바람직하게는 0.5 내지 6.5 중량% 범위내의 시클로도데칸을 포함한다.

시클로도데센 및 시클로도데칸 이외에, 생성물 혼합물은 미량의 시클로도데카디엔 및/또는 미전환 시클로도데카트리엔 및/또는 촉매를 포함할 수 있다. 본 발명에 의한 방법은 원칙적으로 사용한 시클로도데카트리엔을 시클로도데센으로 완전 전환시키도록 실시할 수 있다. 일반적으로, 생성물 혼합물은 각각의 경우에서 생성물 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.25 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 함량으로 미전환된 시클로도데카트리엔 반응물을 포함한다.

필요할 경우, 미전환된 시클로도데카트리엔은 1 이상의 적절한 방법, 예를 들면 바람직하게는 1 이상의 증류 수단에 의하여 생성물 혼합물로부터 제거하고 이를 공정으로 재순환시킬 수 있다. 시클로도데카트리엔의 높은 전환율로 인하여, 본 발명에 의한 방법에서는 부분 수소화로부터 생성물 혼합물로부터 제거하지 않고, 단계 C에서의 일산화이질소를 사용한 산화에 시클로도데센과 함께 미량의 시클로도데카트리엔을 공급하는 것이 바람직하다.

본 발명에 의한 방법의 바람직한 구체예에서, 부분 수소화에 사용되는 1 이상의 촉매는 부분 수소화의 생성물 혼합물로부터 제거할 수 있다. 이러한 제거는 사용한 촉매에 따라 임의의 적절한 방법에 의하여 실시할 수 있다.

부분 수소화에 사용된 촉매가 예를 들면 헥탄 촉매로서 불균질 촉매인 경우, 본 발명에 의하면 1 이상의 여과 단계에 의하여 이를 제거하는 것이 바람직하다. 그후, 이러한 방법으로 제거한 촉매는 공정으로 재순환시킬 수 있거나 또는 또다른 공정에서 사용할 수 있고, 폐기하거나 또는 워크업 처리하여 예를 들면 촉매중에 존재하는 1 이상의 금속을 회수할 수 있다.

부분 수소화에 사용한 촉매가 예를 들면 균질한 촉매인 경우, 본 발명에 의하면 1 이상의 증류 단계에 의하여 제거하는 것이 바람직하다. 이러한 증류에서, 1 또는 2 또는 그 이상의 증류 컬럼을 사용할 수 있다.

1 이상의 증류 컬럼에서, 부분 수소화로부터의 생성물 혼합물을 2 이상의 유분으로 분리한다. 고 비점 유분은 실질적으로 사용된 균질한 수소화 촉매 전량을 포함한다. 이러한 방법에서 제거된 촉매는 임의로 1 이상의 적절한 재생 단계 이후에 공정으로 재순환시킬 수 있거나, 폐기하거나 또는 워크업 처리하여 예를 들면 촉매중에 존재하는 1 이상의 금속을 회수할 수 있다. 또한, 제거된 촉매를 또다른 공정에서 사용할 수 있다.

본 발명에 의한 방법의 특히 바람직한 구체예에서, 이러한 방법으로 제거한 균질한 수소화 촉매의 일부는 공정으로 재순환될 수 있으며, 제거된 촉매의 나머지는 공정으로부터 배출된다.

부분 수소화로부터의 생성물 혼합물의 전술한 증류 워크업으로부터의 주요 분획은, 전술한 바와 같이 작은 미량의 시클로도데칸 및 일부의 경우에는 시클로도데카디엔과 함께, 실질적으로 시클로도데센을 포함한다.

본 발명에 의한 방법의 바람직한 구체예에서, 이러한 주요 분획은 단계 C에서 일산화이질소를 사용한 산화에 공급한다.

산화에 공급하기 이전에 1 이상의 적절한 증류 단계에서 주요한 분획으로부터 저 비점물을 제거할 수 있다.

본 발명에 의한 방법의 추가의 바람직한 구체예에서, 부분 수소화에 사용되는 1 이상의 촉매는 부분 수소화의 생성물 혼합물로부터 제거하지 않았다. 균질한 촉매를 수소화에 사용할 경우 이러한 구체예가 바람직하다. 이러한 경우 부분 수소화로부터 생성물 혼합물을 워크업 처리하지 않고 그리고, 이를 단계 C에서 일산화이질소를 사용한 산화에 직접 공급하는 것이 바람직하다.

전술한 바와 같이, 단계 C에서의 일산화이질소를 사용한 시클로도데센의 산화의 바람직한 구체예에서, 시클로도데센의 cis-이성체 및 trans-이성체 사이의 평형 형성을 촉매화할 수 있는 적절한 촉매를 사용한다.

특히 바람직한 구체예에서, 평형 형성에 사용되는 촉매는 시클로도데카트리엔의 부분 수소화에 사용되는 것과 동일한 촉매이다.

따라서, 본 발명은 시클로도데카트리엔의 시클로도데센으로의 수소화 및, 단계 C에서의 일산화이질소를 사용한 시클로도데센을 시클로도데카논으로의 전환을 동일한 촉매의 존재하에 실시하는 것인, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

본 발명에 의한 방법의 상당한 공정 기법의 잇점은, 일산화이질소를 사용한 부분 수소화 및 산화에 동일한 균질 촉매를 사용할 경우, 촉매는 부분 수소화의 생성물 혼합물로부터 제거할 필요는 없으며, 이러한 혼합물은 촉매의 고가의 불편한 증류 워크업을 사용하지 않고서도 일산화이질소를 사용한 산화에 직접 공급할 수 있다.

따라서, 본 발명은 시클로도데센 및 균질한 촉매를 포함하는 균질한 촉매의 존재하에서 시클로도데카트리엔을 시클로도데센으로 수소화시켜 생성된 혼합물은 일산화이질소를 사용한 반응에 대한 반응물로서 사용할 수 있는 것인, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

본 발명에 관하여, 부분 수소화의 생성물 혼합물로부터 촉매의 일부분만을 제거할 수 있으며, 시클로도데센 및 촉매의 잔류 부분을 포함하는 생성된 혼합물을 일산화이질소의 산화에 공급할 수 있다. 이러한 경우, 1 이상의 추가의 촉매는 일산화이질소를 사용한 산화에 임의로 첨가할 수 있다. 또한, 부분 수소화의 생성물 혼합물로부터 촉매를 제거하지 않을 수 있으며, 동일한 촉매 및/또는 일산화이질소를 사용한 산화에 1 이상의 추가의 촉매를 첨가할 수 있다.

시클로도데카논을 제조하는 본 발명에 의한 전술한 방법의 잇점 중 하나는 시클로도데카논을 수개의 단계에서 그리고 높은 선택율로 얻는다는 점이다. 추가의 잇점은 본 발명에 의한 방법에 사용하기 위한 반응물을 바람직한 공업용 플랜트로부터의 일산화이질소 함유 오프가스가 될 수 있으며, 이는 첫째로 상당한 비용 및 불편을 초래하지 않고 그리고 둘째로 본 발명에 의한 방법을 기존의 통합된 플랜트 시스템에 통합할 수 있어서 반응물에 대한 수송 경로를 최소로 유지할 수 있으며, 잠재적인 온실 가스로서 이러한 오프가스는 폐기를 위한 특수 처리에 공급할 필요가 없으며, 중요한 생성물에 직접 유동시킬 수 있다는 점이다.

본 발명에 의하여 제조된 시클로도데카논은 도데칸디카르복실산 및/또는 라우롤락탐 및/또는 이들로부터 유래한 중합체, 예를 들면 나일론-12 또는 나일론 6,12와 같은 폴리아미드를 생성하는데 사용될 수 있다.

본 발명이, 본 발명에 의하여 정제시키고 일산화이질소를 포함하는 기체 혼합물을 시클로도데카트리엔과 접촉시키는 것을 포함하는 케톤의 제조에 관한 것일 경우, 시클로도데카트리엔은 본 발명에 의한 방법의 단계 C에 사용한다. 시클로도데카디엔을 포함하는 혼합물을 얻었다. 이러한 구체예의 바람직한 공정 조건은 하기에서 설명한다.

생성된 시클로도데카디엔은 수소화에 의하여 시클로도데카논으로 전환될 수 있는 것이 바람직하다.

1,5,9-시클로도데카트리엔으로부터 시클로도데카-4,8-디엔의 제조는 제1의 단계에서 1,5,9-시클로도데카트리엔을 1,2-에폭시시클로도데카-5,9-디엔으로 에폭시드화하고, 에폭시드를 제2의 단계에서 시클로도데카-4,8-디엔으로 축

매화 재배치하는 2 단계 합성에 의하여서만 가능하였었다. 이러한 방법은 미국 특허 제3,063,986호에 기재되어 있다. 이러한 통상의 방법은 2 개의 결정적인 단점을 갖는다: 첫째, 선택적 모노에폭시드화를 달성하기가 곤란하다. 둘째, 이러한 방법은 반드시 2 단계를 갖는다.

따라서, 본 발명에 의한 방법에 관하여 바람직한 기술한 구체에는 높은 선택율로 단일의 단계에서 1,5,9-시클로도데카트리엔으로부터 출발하여 시클로도데카-4,8-디에논을 얻을 가능성을 제공한다.

따라서, 시클로도데카논을 제조하기 위한 본 발명에 의한 전체 공정은 단계 A1, 단계 A2, 단계 B 및 단계 C를 포함하며, 여기서 시클로도데카트리엔은 단계 C에서 일산화이질소와 반응하여 시클로도데카디에논을 얻고 그리고, 추가의 단계에서, 시클로도데카디에논을 수소화시켜 시클로도데카논을 얻는다.

- 시클로도데카트리엔의 시클로도데칸으로의 완전 수소화 단계;
- 시클로도데실 보레이트를 산출하기 위한 봉산의 존재하에서 시클로도데칸의 공기 산화 단계;
- 시클로도데칸올을 산출하기 위한 보레이트의 가수분해 단계;
- 시클로도데카논을 산출하기 위한 시클로도데칸올의 탈수소화 단계의 4 단계를 반드시 포함하는 기술한 통상의 방법에 비하여, 시클로도데카논을 생성하기 위한 본 발명에 의한 방법은 기타의 특징중에서도, 특히 시클로도데카논 생성물은 동일한 반응물인 시클로도데카트리엔으로부터 생성될 수 있으며, 2 개의 반응 단계를 절감하며, 그리하여 반응 단계의 수는 절반이 될 수 있다.

본 발명의 단계 C에서의 일산화이질소와 시클로도데카트리엔의 반응과 관련하여, 1 이상의 적절한 용매 또는 희석제를 사용할 수 있다. 상기와 같은 적절한 물질의 예로는 시클로도데칸 또는 시클로도데카논 또는 포화 지방족 또는 방향족, 임의로 알킬 치환된 탄화수소 등이 있으며, 실질적으로 모든 통상의 용매 및/또는 희석제가 적절하기는 하나, 단 이들은 C-C 이중 결합 또는 C-C 삼중 결합 또는 알데히드기를 포함하지 않아야 한다.

일반적으로, 본 발명의 단계 C에서 일산화이질소와의 반응에서는 용매 또는 희석제를 첨가할 필요가 없다.

일반적으로, 시클로도데카-4,8-디에논을 반응으로부터 얻을 수 있다는 것을 확인하는 한, 단계 C에서 시클로도데카트리엔의 전환의 반응 조건에 대하여서는 아무런 제약이 존재하지 않는다.

시클로도데카트리엔과 일산화이질소의 반응에서의 온도는 140°C 내지 350°C, 더욱 바람직하게는 180°C 내지 320°C, 특히 바람직하게는 200°C 내지 300°C이다.

본 발명에 의한 방법과 관련하여, 2 이상의 온도에서 또는 2 이상의 온도 범위에서 단계 C에서 반응을 실시할 수 있으며, 이들 각각은 기술한 한계치내에 포함된다. 반응 도중에서의 온도 변화는 연속적으로 또는 불연속적으로 이루어질 수 있다.

단계 C에서 시클로도데카트리엔과 일산화이질소의 반응에서의 압력은 선택된 반응 온도에서 또는 선택된 반응 온도들에서 반응물 혼합물 또는 생성물 혼합물의 자생 압력보다 더 높은 것이 바람직하다. 압력은 바람직하게는 1 내지 1,000 bar, 더욱 바람직하게는 40 내지 300 bar, 특히 바람직하게는 50 내지 200 bar 범위내이다.

본 발명에 의한 방법과 관련하여, 2 이상의 압력에서 또는 2 이상의 압력 범위내에서 반응을 실시할 수 있으며, 이들 각각은 상기에서 명시한 한계치 내에 포함된다. 반응 도중의 압력 변화는 연속적으로 또는 불연속적으로 실시될 수 있다.

따라서, 본 발명은 단계 C에서의 반응이 140°C 내지 350°C 범위내의 온도 및, 1 내지 1,000 bar 범위의 압력에서 실시하는, 기술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

단계 C에서의 전환에 대하여 사용할 수 있는 반응기에 관하여, 특정한 제한은 존재하지 않는다. 특히, 전환은 회분식 또는 연속식으로 실시될 수 있다. 따라서, 반응기는 예를 들면 1 이상의 내부 및/또는 1 이상의 외부 열 교환기를 갖는 1 이상의 CSTR(연속 교반 탱크 반응기), 1 이상의 튜브형 반응기 또는 1 이상의 루프 반응기가 될 수 있다. 또한, 2 이상의 상이한 구역을 갖도록, 이들 반응기 중 1 이상을 구획할 수 있다. 이러한 구역은 예를 들면 반응 조건, 예컨대 온도 또는 압력 및/또는 구역의 기하, 예를 들면 부피 또는 단면이 상이할 수 있다. 전환을 2 이상의 반응기내에서 실시할 수 있을 경우, 2 이상의 동일한 반응기 유형 또는 2 이상의 상이한 반응기 유형을 사용할 수 있다.

바람직한 구체예에서, 본 발명의 단계 C에서의 일산화이질소와의 반응은 단일 반응기내에서 실시한다. 예를 들면 반응은 연속적인 것이 바람직하다.

1 이상의 반응기내에서의 반응물의 체류 시간은 일반적으로 20 시간 이하, 바람직하게는 0.1 내지 20 시간, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 15 시간, 특히 바람직하게는 0.25 내지 10 시간이다.

단계 C에서 일산화이질소와 시클로도데카트리엔의 반응에 공급되는 공급물중에서, 시클로도데카트리엔에 대한 일산화이질소의 몰비는 일반적으로 0.05 내지 4, 바람직하게는 0.06 내지 1, 더욱 바람직하게는 0.07 내지 0.5, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.4이다.

특히 바람직한 구체예에서, 본 발명에 의한 방법은 50% 이하, 바람직하게는 5 내지 30%, 더욱 바람직하게는 10 내지 20%의 시클로도데카트리엔의 전환은 시클로도데카디에논에 대한 선택율이 매우 높게 달성되도록 실시한다. 시클로도데카디에논에 기초한 선택율은 90% 이상, 바람직하게는 92.5% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상이다.

따라서, 본 발명은 단계 C에서 일산화이질소와 시클로도데카트리엔의 반응이 90% 이상의 시클로도데카디에논에 기초한 선택율에서 1 내지 80%, 바람직하게는 5 내지 30% 범위내의 시클로도데카트리엔의 전환율을 갖는 것인, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

본 발명과 관련하여, 단계 C에서 본 발명에 의하여 정제시키고 일산화이질소를 포함하는 혼합물을 사용하여 임의의 시클로도데카트리엔 또는 2 이상의 상이한 시클로도데카트리엔의 임의의 혼합물을 전환시킬 수 있다. 이의 예로는 1,5,9-시클로도데카트리엔, 예를 들면 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔 또는 cis,cis,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔 또는 trans,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔을 들 수 있다.

본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, 사용한 시클로도데카트리엔은 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔이다.

따라서, 본 발명은 사용한 시클로도데카트리엔이 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔인 것인, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

특히, 본 발명은 단계 C에서 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔을 일산화이질소와 반응시켜 시클로도데카-4,8-디에논을 얻는 것인, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

일반적으로, 시클로도데카-4,8-디에논 이성체 혼합물은 본 발명의 단계 C에서의 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔과 일산화이질소의 반응에 의하여 생성되며, 이성체 cis,trans-시클로도데카-4,8-디에논, trans,cis-시클로도데카-4,8-디에논 및 trans,trans-시클로도데카-4,8-디에논 중 2 이상을 포함한다. 본 발명에 의하면, trans,cis-이성체 및 cis,trans-이성체는 거의 동량으로 얻고, trans,trans-이성체는 나머지 2 개의 이성체에 비하여 소량으로만 형성되는 이성체 혼합물을 얻는 것이 바람직하다. 따라서, 통상의 이성체 혼합물의 예는 약 1:1:0.08 몰비로 이성체를 포함한다.

1 이상의 시클로도데카트리엔, 바람직하게는 1 이상의 1,5,9-시클로도데카트리엔의 전환, 특히 바람직하게는 단계 C에서의 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔의 전환은 원칙적으로 촉매의 존재하에서 실시할 수 있다. 본 발명에 의한 방법의 특히 바람직한 구체예에서, 단계 C에서의 일산화이질소와의 반응은 촉매를 첨가하지 않고 실시한다.

따라서, 본 발명은 단계 C에서 일산화이질소와 시클로도데카트리엔의 반응이 촉매를 첨가하지 않고 실시하는 것인, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

일반적으로, 일산화이질소와의 단계 C에서의 반응에는 용매 또는 희석제를 첨가할 필요가 없다.

바람직하게 사용한 1,5,9-시클로도데카트리엔은 예를 들면 문헌[T. Schiffer, G. Oenbrink, "Cyclodecatriene, Cyclooctadiene, and 4-Vinylcyclohexene", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition (2000), Electronic Release, Wiley VCH]에 기재되어 있는 바와 같이, 순수한 1,3-부타디엔의 삼량체화에 의하여 생성될 수 있다. 이러한 방법은 예를 들어 찌글러 촉매의 존재하에서의 삼량체화의 경우에서 예를 들면 문헌[H. Weber et al., "Zur Bildungsweise von cis,trans,trans-cyclododecatrien-(1,5,9) mittels titanhaltiger Katalysatoren" in: *Liebigs Ann. Chem.* 681 (1965) p. 10-20]에 기재된 바와 같이 찌글러 촉매의 존재하에서 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔, cis,cis,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔 및 trans,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔을 형성한다. 본 발명에 의

한 방법에서의 일산화이질소에 의하여 개별적으로 또는 이들의 2 이상의 혼합물로서 산화시킬 수 있으며, 특히 바람직하게는 본 발명에 의한 방법에서 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔의 전환이 바람직하다. 상기 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔은 H. Weber et al.의 문헌에 의하여 생성하는 것이 더욱 바람직하며, 상기 문헌의 내용은 본 출원의 명세서에 전체를 참조하여 인용한다.

따라서, 본 발명은 반응물로서 사용한 시클로도데카트리엔이 티탄 촉매를 사용한 1,3-부타디엔의 삼량체화에 의하여 생성되는 것인, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

원칙적으로, 삼량체화를 위한 모든 적절한 티탄 촉매를 사용하는 것이 가능하나, H. Weber et al.의 문헌에 기재된 사업화 티탄/세스퀴염화에틸알루미늄이 특히 바람직하다.

삼량체화에 사용되는 부타디엔은 기체 크로마토그래피에 의하여 측정된 순도가 바람직하게는 99.6% 이상, 더욱 바람직하게는 99.65%이다. 1,3-부타디엔은 검출의 정확도내에서 1,2-부타디엔 및 2-부틴을 포함하지 않는 것이 특히 바람직하다.

바람직한 삼량체화로부터, 일반적으로 95 중량% 이상, 바람직하게는 96 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 97 중량% 이상의 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔을 포함하는 혼합물을 얻는다. 예를 들면, 상기 혼합물은 약 98 중량%의 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔을 포함하는 것이 특히 바람직하다.

이러한 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔 함유 혼합물은 단계 C에서의 일산화이질소와의 반응에 사용할 수 있다. 또한, 1 이상의 적절한 방법에 의하여 혼합물로부터 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔을, 바람직하게는 1 이상의 증류에 의하여 제거하는 것이 가능하며, 일산화이질소와의 반응에 사용하는 것이 가능하다. 상기 정제는 본 발명에 의한 방법에서 실시하지 않는 것이 바람직하다.

삼량체화에 대한 추가의 세부사항과 관련하여서는 H. Weber et al.의 문헌을 참조한다.

단계 C에서의 시클로도데카트리엔과 일산화이질소와의 반응으로부터는, 일반적으로 미전환된 반응물을 사용하거나 또는 사용하지 않고 그리고 1 이상의 부산물을 포함하거나 또는 포함하지 않는 시클로도데카디에논, 바람직하게는 시클로도데카-4,8-디에논을 포함하는 혼합물을 얻는다. 추가의 이용 및/또는 워크업에 따라서, 시클로도데카디에논, 바람직하게는 시클로도데카-4,8-디에논을 이와 같은 혼합물로부터 제거할 수 있다. 혼합물이 시클로도데카디에논 및, 예를 들면 디케톤, 예컨대 시클로도데센디온을 포함한다. 시클로도데카디에논, 바람직하게는 시클로도데카-4,8-디에논을 단순한 방법으로 제거할 수 있으며, 추가의 공정 단계에 이를 공급할 수 있으며, 예를 들면 시클로도데세논으로의 부분 수소화, 또는 바람직하게는 시클로도데세논으로의 수소화에 공급할 수 있다.

이러한 혼합물로부터, 시클로도데카-4,8-디에논은 1 이상의 적절한 방법에 의하여 제거할 수 있다. 본 발명에서는 증류 제거가 바람직하다. 증류는 일반적으로 0.001 내지 2 bar, 바람직하게는 0.01 내지 1 bar, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.5 bar 범위내의 압력하에서 실시한다.

시클로도데카트리엔과 일산화이질소의 반응으로부터 본 발명에 의하여 얻은 시클로도데카디에논은 1 이상의 임의의 추가의 공정에 공급할 수 있다. 예를 들면, 시클로도데카디에논의 케토기는 화학 반응으로 처리할 수 있다. 또한, C-C 이중 결합 중 1 이상은 화학 반응으로 처리할 수 있다. 예를 들면 1 이상의 C-C 이중 결합, 바람직하게는 C-C 이중 결합 모두를 수소화시킬 수 있다.

시클로도데카디에논의 위치이성체 또는, 2 이상의 위치이성체인 시클로도데카디에논의 혼합물이 일산화이질소와의 반응으로부터 얻는 것과는 무관하게, 상기 위치이성체 또는 상기 위치이성체 혼합물이 시클로도데카논으로 수소화시키는 것이 바람직하다.

본 발명에 의한 방법의 특히 바람직한 구체예에서, 시클로도데카-4,8-디에논을 시클로도데카논으로 수소화시킨다.

따라서, 본 발명은 단계 C에서의 시클로도데카트리엔과 일산화이질소의 반응으로부터 얻은 시클로도데카디에논을 수소화시켜 시클로도데카논을 얻는 것인, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

시클로도데카디에는, 특히 바람직하게는 시클로도데카-4,8-디에는의 수소화의 경우, 임의의 적절한 촉매를 사용할 수 있다. 특히, 1 이상의 균질한 촉매 또는 1 이상의 불균질한 촉매 또는 1 이상의 균질한 촉매와 1 이상의 불균질한 촉매 모두를 사용할 수 있다.

사용 가능한 촉매는 원소 주기율표의 7, 8, 9, 10 또는 11족의 전이족으로부터의 1 이상의 금속을 포함하는 것이 바람직하다. Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu 및 Au로 구성된 군에서 선택된 1 이상의 원소를 포함하는 본 발명에 의하여 사용 가능한 촉매가 바람직하다. Fe, Ni, Pd, Pt 및 Cu로 구성된 군에서 선택된 1 이상의 원소를 포함하는 본 발명에 의하여 사용 가능한 촉매가 특히 바람직하다. Pd를 포함하는 본 발명에 의하여 사용 가능한 촉매가 특히 바람직하다.

본 발명에 의한 방법에서 사용하는 것이 바람직한 균질한 촉매는 원소 주기율표의 8, 9 또는 10족의 전이족으로부터의 1 이상의 금속을 포함하는 것이 바람직하다. Ru, Rh, Ir 및/또는 Ni를 포함하는 균질한 촉매가 바람직하다. 본 명세서에서 언급된 예로는 $\text{RhCl}(\text{TTP})_3$ 또는 $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ 이다. Ru를 포함하는 균질한 촉매가 특히 바람직하다. 예를 들면, 미국 특허 제5,180,870호, 미국 특허 제5,321,176호, 미국 특허 제5,177,278호, 미국 특허 제3,804,914호, 미국 특허 제5,210,349호, 미국 특허 제5,128,296호, 미국 특허 제B 316,917호 및 문헌[D.R. Fahey in *J. Org. Chem.* 38 (1973) p. 80-87]에 기재된 촉매를 사용하며, 상기 문헌들의 내용은 본 출원의 명세서에 전체를 참조하여 인용한다. 상기 촉매의 예로는 $(\text{TPP})_2(\text{CO})_3\text{Ru}$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$, $(\text{TPP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$, $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuClH}$ 또는 $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuCl}_2$ 등이 있다.

본 발명에 의한 방법에서 1 이상의 불균질한 촉매를 사용하는 것이 특히 바람직하며, 이러한 경우, 상기와 같은 금속의 형태로, Raney 촉매의 형태로 및/또는 통상의 지지체에 적용되는 형태로 전술한 금속 1 이상을 사용할 수 있다. 바람직한 지지체 물질의 예로는 활성탄 또는 산화물, 예를 들면 알루미늄, 실리카, 티타니아 또는 지르코니아 등이 있다. 언급 가능한 기타의 지지체 물질의 예로는 벤토나이트 등이 있다. 2 이상의 금속을 사용할 경우, 이들은 단독으로 존재하거나 또는 합금이 될 수 있다. 이러한 경우, 1 이상의 상기 금속 및 Raney 촉매 형태의 1 이상의 금속 또는, 1 이상의 지지체에 적용된 1 이상의 기타의 금속 및 1 이상의 상기 금속 또는, 1 이상의 지지체에 적용된 1 이상의 금속 및 1 이상의 Raney 촉매 형태의 1 이상의 금속 또는, 1 이상의 지지체에 적용된 1 이상의 기타의 금속 및 Raney 촉매 형태의 1 이상의 기타의 금속 및 1 이상의 상기 금속을 사용할 수 있다.

본 발명에 의한 방법에서 사용된 촉매의 예로는 침전 촉매로서 공지된 것이 될 수 있다. 이러한 촉매는 이의 염 용액으로부터, 특히 이의 질산염 및/또는 아세트산염의 용액으로부터 촉매적 활성 성분을 침전시키며, 예를 들면 알칼리 금속 수산화물 및/또는 탄산염 및/또는 알칼리 토금속 수산화물 및/또는 탄산염 용액, 예를 들면 가용성이 적은 수산화물, 산화물 수화물, 염기성 염 또는 탄산염의 용액을 첨가하고, 그후, 생성된 침전물을 건조시키고, 이를 일반적으로 300°C 내지 700°C, 특히 400°C 내지 600°C에서 이의 해당 산화물, 혼합 산화물 및/또는 혼합-원자가 산화물로 하소시키고, 이들은 일반적으로 50°C 내지 700°C, 특히 100°C 내지 400°C 범위내에서 수소 또는 수소 함유 기체로 처리하여 해당 금속 및/또는 저 산화 상태의 산화 화합물로 환원시키고, 실제의 촉매적 활성 형태로 전환시켜 생성된다. 환원은 일반적으로 더 이상의 물이 형성되지 않을 때까지 실시한다. 지지체 물질을 포함하는 침전 촉매의 생성의 경우, 촉매적 활성 성분은 해당 지지체 물질의 존재하에서 침전될 수 있다. 촉매적 활성 성분은 지지체 물질과 동시에 해당 염 용액으로부터 침전시키는 것이 이로우 수 있다.

본 발명에 의한 방법에서 지지체 물질에 부착된 수소화를 촉매화하는 금속 또는 금속 화합물을 포함하는 수소화 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

촉매적 활성 성분 이외에 지지체 물질을 추가로 포함하는 전술한 침전 촉매를 제외하고, 본 발명에 의한 방법에 적절한 지지체 물질은 일반적으로, 촉매 수소화 성분을 지지체 물질에, 예를 들면 함침에 의하여 적용시킨 것이다.

촉매적 활성 물질을 지지체에 적용하는 방법은 일반적으로 중요하지는 않으며, 각종의 다양한 방법으로 실시할 수 있다. 촉매적 활성 금속은 예를 들면 해당 원소의 염 또는 산화물의 용액 또는 현탁액을 사용한 함침, 건조 그후 금속 화합물을 환원제에 의하여, 바람직하게는 수소 또는 착체 수소화물을 사용하여 해당 금속 또는 저 산화 상태의 화합물로 환원시켜 지지체 물질에 적용할 수 있다. 이들 지지체에 촉매적 활성 금속을 적용하는 또다른 방법은 촉매적 활성 금속의 열에 의하여 분해가 용이한 염, 예를 들면 질산염 또는 촉매적 활성 금속의 열에 의하여 분해가 용이한 착체, 예를 들면 카르보닐 또는 히드ريد 착체를 사용하여 지지체를 함침시키고, 상기 함침시킨 지지체를 300°C 내지 600°C 범위내의 온도로 가열하여 상기 흡착된 금속 화합물을 열 분해시키는 것이다. 이와 같은 열 분해는 보호 기체 대기하에서 실시하는 것이 바람직하다. 보호 기체의 적절한 예로는 질소, 이산화탄소, 수소 또는 영족 기체 등이 있다. 또한, 촉매적 활성 금속은 증착 또는 화

염 건조에 의하여 촉매 지지체상에 부착될 수 있다. 촉매적 활성 금속의 지지된 촉매에서의 함량은 본 발명에 의한 방법의 성공 여부에 대하여서는 원칙적으로 그리 중요하지는 않다. 일반적으로, 지지된 촉매에서의 촉매적 활성 금속의 높은 함량은 낮은 함량보다 더 높은 공간-시간 전환율을 산출한다. 촉매적 활성 금속의 함량이 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 일반적으로 0.1 내지 90 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 40 중량% 범위내인 지지된 촉매를 사용한다. 이러한 함량 데이터는 지지체 물질을 포함하는 전체 촉매를 기준으로 한 것이며, 각종 지지체 물질은 매우 상이한 특성의 중량 및 비표면적을 갖기 때문에, 본 발명에 의한 방법의 결과에 대하여 불리한 영향을 미치지 않으면서 이들 데이터보다 더 낮거나 또는 더 높은 함량을 얻을 수 있다. 또한, 다수의 촉매적 활성 금속을 특성의 지지체 물질에 적용할 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 촉매적 활성 물질은 독일 공보 제25 19 817호 또는 유럽 공보 제0 285,420 A1호의 방법에 의하여 지지체에 적용시킬 수 있다. 상기 언급한 문헌에 의한 촉매에서, 촉매적 활성 금속은 예를 들면 전술한 금속의 염 또는 착체를 사용한 합침에 의하여 열 처리 및/또는 환원에 의하여 생성되는 합금의 형태로 존재한다.

또한, 침전 촉매 및 지지된 촉매 모두는 존재하는 수소에 의한 반응의 개시에서 현장내에서 활성화될 수 있다. 이들 촉매는 사용 전에 별도로 활성화시키는 것이 바람직하다.

사용한 지지체 물질은 일반적으로 알루미늄 및 티탄의 산화물, 이산화지르코늄, 이산화규소, 점토 무기질, 예를 들면 몬트 모릴로나이트, 실리케이트, 예를 들면 규산마그네슘 또는 규산알루미늄, 제올라이트, 예를 들면 ZSM-5 또는 ZSM-10 구조 형태 또는 활성탄 등이 될 수 있다. 지지체 물질은 알루미늄, 이산화티탄, 이산화규소, 이산화지르코늄 및 활성탄이 바람직하다. 또한, 각종 지지체 물질의 혼합물은 본 발명에 의한 방법에 사용 가능한 촉매에 대한 지지체로서 작용할 수 있는 것으로 알려져 있다.

1 이상의 불균질 촉매는 예를 들면 현탁 촉매의 형태로 및/또는 고정상 촉매의 형태로 사용할 수 있다.

예를 들면 수소화를 1 이상의 현탁 촉매를 사용하여 본 발명에 의한 방법에서 실시할 경우, 바람직하게는 1 이상의 튜브형 반응기내에서 또는 1 이상의 버블 컬럼내에서 또는 1 이상의 충전된 버블 컬럼내에서 또는 2 이상의 동일하거나 상이한 반응기의 조합에서 수소화시키는 것이 바람직하다.

용어 "상이한 반응기"라는 것은 상이한 반응기 유형 및 동일한 반응기 유형 모두를 지칭하며, 이는 예를 들면 반응기의 기하, 예컨대 반응기내에서의 이들의 부피 및/또는 이의 단면 및/또는 수소화 조건이 상이하다.

예를 들면 수소화가 1 이상의 고정상 촉매를 갖는 본 발명에 의한 방법으로 실시될 경우, 1 이상의 튜브형 반응기, 예를 들면 1 이상의 축상 반응기 및/또는 1 이상의 튜브형 번들 반응기를 사용하는 것이 바람직하며, 이러한 경우, 액상 모드로 또는 살수 모드로 단일 반응기를 작동시킬 수 있다. 2 이상의 반응기를 사용하는 경우, 1 이상은 액상 형태로 그리고 1 이상은 살수 형태로 작동될 수 있다.

본 발명에 의한 방법의 바람직한 구체예에서, 수소화에 사용된 1 이상의 촉매는 수소화의 생성물 혼합물로부터 제거된다. 이러한 제거는 사용한 촉매에 따라서 임의의 적절한 방법 변형으로 실시할 수 있다.

수소화에 사용한 촉매가 예를 들면 현탁 촉매로서 불균질 촉매인 경우, 본 발명에 의하여 1 이상의 여과 단계로 이를 제거하는 것이 바람직하다. 이러한 방법으로 제거한 촉매는 수소화 공정에 재순환시키거나 또는 1 이상의 임의의 기타의 방법에 공급한다. 또한, 예를 들면 촉매중에 존재하는 금속을 회수하기 위하여 촉매를 워크업 처리할 수 있다.

수소화에 사용된 촉매가 예를 들면 균질한 촉매인 경우, 1 이상의 증류 단계에 의하여 본 발명에서 이를 제거하는 것이 바람직하다. 이러한 증류에서, 1 또는 2 또는 그 이상의 증류 컬럼을 사용할 수 있다. 이러한 방법으로 제거한 촉매는 수소화로 재순환시킬 수 있거나 또는 1 이상의 임의의 기타 공정에 공급할 수 있다. 또한, 촉매를 워크업 처리하여 예를 들면 촉매중에 존재하는 금속을 회수할 수 있다.

임의의 공정에 사용하기 이전에, 예를 들면 본 발명에 의한 방법으로 재순환시키기 이전에, 1 이상의 균질한 촉매 또는 1 이상의 불균질 촉매를 재생시킬 수 있으며, 이는 1 이상의 적절한 공정에 의하여 필요할 수 있다.

열 제거는 본 발명에 의하여 사용되는 반응기내에서, 예를 들면 냉각 코일에 의하여 내부에서 및/또는 예를 들면 1 이상의 열 교환기에 의하여 외부에서 실시할 수 있다. 예를 들면, 1 이상의 튜브형 반응기를 수소화에 사용할 경우, 열 제거를 통합시킨 외부 순환에 의하여 반응을 실시하는 것이 바람직하다.

본 발명에 의한 방법의 바람직한 구체예에서, 수소화를 연속적으로 실시할 경우, 2 이상의 반응기, 바람직하게는 2 이상의 튜브형 반응기, 더욱 바람직하게는 2 이상의 직렬 연결된 튜브형 반응기, 특히 바람직하게는 2 개의 직렬 연결된 튜브형 반응기를 사용하는 것이 바람직하다. 사용한 각각의 반응기에서의 수소화 조건은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 전술한 범위내에 포함된다.

수소화를 1 이상의 현탁된 촉매상에서 실시할 경우, 체류 시간은 일반적으로 0.5 내지 50 시간, 바람직하게는 1 내지 30 시간, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 25 시간이다. 본 발명에 의하면, 하나의 반응기 또는 직렬로 연결된 2 이상의 반응기를 사용하는지의 여부는 중요하지 않다. 이러한 구체예 모두의 경우, 전체 체류 시간은 상기에서 정의한 범위에 포함된다.

본 발명에 의한 방법에서, 수소화를 1 이상의 고정상 촉매에 대하여 연속으로 실시할 경우, 체류 시간은 일반적으로 0.1 내지 20 시간, 바람직하게는 0.2 내지 15 시간, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 10 시간이다. 본 발명에 의하면, 하나의 반응기 또는 직렬로 연결된 2 이상의 반응기를 사용하는지의 여부는 중요하지 않다. 이러한 구체예 모두의 경우, 전체 체류 시간은 상기에서 정의한 범위에 포함된다.

1차 튜브형 반응기로부터 얻은 혼합물이 C_{12} 성분의 혼합물중에서의 총 함량을 기준으로 하여 바람직하게는 50 내지 99.9 중량%, 더욱 바람직하게는 70 내지 99.5 중량% 비율로 시클로도데카논을 포함한다. 이러한 혼합물은 1 이상의 적절한 중간 처리후 제2의 튜브형 반응기에 공급한다. 제2의 튜브형 반응기로부터 얻은 혼합물이 바람직하게는 99.5 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99.9 중량%, 특히 바람직하게는 99.99 중량% 범위내의 비율로 시클로도데카논을 포함한다.

본 발명의 수소화에서의 수소 분압은 일반적으로는 1 내지 325 bar, 바람직하게는 1.5 내지 200 bar, 더욱 바람직하게는 2 내지 100 bar, 특히 바람직하게는 2.5 내지 50 bar 범위내이다.

수소화 온도는 일반적으로 0°C 내지 250°C, 바람직하게는 20°C 내지 200°C, 더욱 바람직하게는 30°C 내지 180°C, 특히 바람직하게는 40°C 내지 170°C 범위내이다.

따라서, 본 발명은 수소화 촉매, 바람직하게는 불균질 수소화 촉매의 존재하에서, 0°C 내지 250°C의 온도 및 1 내지 325 bar의 압력에서 실시하는 것인, 전술한 바와 같은 방법에 관한 것이다.

본 발명의 수소화에 관하여, 1 이상의 적절한 용매 또는 희석제를 사용할 수 있다. 상기와 같은 적절한 물질의 예로는 시클로도데카논 또는 시클로도데칸이며, 원칙적으로, 수소화 조건하에서 기타의 방법으로 전환되거나 또는 수소화되지 않는 임의의 용매 및 희석제 등이 있다.

본 발명에 의한 방법의 바람직한 구체예에서, 수소화는 용매 또는 희석제를 첨가하지 않고 실시한다.

본 발명의 수소화로부터, 시클로도데카논 이외에, 특정의 경우에서 1 이상의 부산물 및/또는 1 이상의 미전환된 반응물 및/또는, 예를 들면 반응물을 포함하는 혼합물에 의하여 수소화에 공급하는 1 이상의 추가의 화합물을 포함하는 혼합물을 얻었다. 이러한 혼합물로부터, 시클로도데카논은 1 이상의 적절한 방법에 의하여 그리고 바람직하게는 1 이상의 증류에 의하여 제거할 수 있다.

시클로도데카논을 생성하기 위한 본 발명에 의한 전술한 방법의 잇점 중 하나는, 시클로도데카논 및 시클로도데카디에논을 수개의 단계로 그리고 동시에 높은 선택율로 얻는다. 추가의 상당히 이로운 점은 바람직하게는 공업용 플랜트로부터의 일산화이질소 함유 오프가스를 본 발명에 의한 방법을 위한 반응물로서 사용할 수 있으며, 첫째로 상당한 비용 및 불편함을 초래하지 않고 이용할 수 있으며, 둘째로 기존의 통합된 플랜트 시스템에 본 발명에 의한 방법을 통합할 수 있으며, 이는 반응물에 대한 수송 경로를 최소한으로 유지할 수 있으며, 그리고 잠재적인 온실 가스로서, 폐기를 위한 특수한 처리에 공급하지 않고 중요한 생성물로 직접 유도시키게 된다는 점이다.

특히 바람직하게는 본 발명에 의하여 얻고 필요할 경우 생성물 기체 혼합물로부터 제거되는 시클로도데카논은 예를 들면 도데칸디카르복실산 및/또는 라우로락탐 및/또는 이로부터 유래한 중합체, 예를 들면 폴리아미드, 예컨대 나일론-12 또는 나일론-6,12를 생성하는데 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 예시된다.

실시예

실시예 1

테트라데칸을 사용한 1 단계 흡수

하기 표 1.1에 제시한 조성을 갖는 반응물 기체(151 몰/h)를 25 bar 절대압으로 압축시키고, 30℃로 냉각시키고, 이를 흡수 컬럼(Φ=8 cm, 높이=400 cm, Kuhni Rombopak 팩킹)의 최하단 트레이에 공급하였다. 상부로부터, 96 kg/h의 기술 등급의 테트라데칸(탈착기 단계로부터 유래함)을 공급하였다. 컬럼 상부의 걸뿜된 오프가스를 폐기하였다. 흡수 컬럼의 하부에서 흡수된 용매를 플래쉬 용기(Φ=20 cm, 높이=50 cm, 30℃에서 작동함)에서 1 bar 절대압으로 감압시켰다. 그후, 용매를 다시 흡수기 단계로 펌핑시켰다. 탈착된 생성물 기체(12.9 몰/h)를 분석하고, 폐기시켰다. 마찬가지로, 조성을 하기 표 1.1에 제시하였다.

[표 1.1]

성분	조성(부피%)	
	반응물 기체	생성물 기체
N ₂ O	6.3	49
O ₂	4.3	2.6
N ₂	87.7	44.8
NO _x	0.05	0.16
CO ₂	0.6	3.3

N₂O의 공칭 수율[100×(생성물 기체중의 N₂O의 몰)/(반응물 기체중의 N₂O의 몰)로 정의함]은 66%이다.

실시예 2

테트라데칸을 사용한 2 단계 흡수

하기 표 1.2에 제시된 조성으로 그리고 제1의 탈착기 단계로부터의 생성물 기체 혼합물(12.8 몰/h)을 25 bar 절대압으로 압축하고, 30℃로 냉각하고, 이를 제2의 흡수 컬럼(Φ=5 cm, 높이=400 cm, Kuhni Rombopak 팩킹)의 최하단 트레이에 공급한 것을 제외하고, 실시예 1을 반복하였다. 상부로부터, 12 kg/h의 기술 등급의 테트라데칸(탈착기 단계로부터 유래함)을 공급하였다. 제2의 흡수 컬럼 상부의 걸뿜된 오프가스를 폐기하였다. 제2의 흡수 컬럼의 하부에서 흡수된 용매를 제2의 플래쉬 용기(Φ=10 cm, 높이=40 cm, 30℃에서 작동함)에서 1 bar 절대압으로 감압시켰다. 그후, 용매를 다시 제2의 흡수기 단계로 펌핑시켰다. 탈착된 생성물 기체(6.8 몰/h)를 분석하였다. 마찬가지로, 조성을 하기 표 1.2에 제시하였다.

[표 1.2]

성분	조성(부피%)	
	제2의 단계 반응물 기체 (=제1의 단계 생성물 기체)	제2의 단계 생성물 기체
N ₂ O	49	88.5
O ₂	2.6	0.9
N ₂	44.8	1.5
NO _x	0.16	0.4
CO ₂	3.3	8.5

N₂O의 공칭 수율[100×(제1의 단계의 생성물 기체중의 N₂O의 몰)/(제1의 단계의 반응물 기체중의 N₂O의 몰)로 정의함]은 63%이다.

실시예 3

테트라데칸을 사용한 2 단계 흡수 및 차후의 스크러빙

하기 표 1.3에 제시된 조성을 갖는 제2의 탈착기 단계로부터의 생성물 기체(6.8 몰/h)를 스크러빙 컬럼($\Phi=5$ cm, 높이=300 cm, 10 mm Pall 링)의 최하단 트레이에 공급한 것을 제외하고, 실시예 2를 반복하였다. 상부로부터, 20 kg/h의 NaHCO_3 수용액(농도: 40 g/kg)을 공급하였다. 스크러빙 컬럼의 상부에서의 기체를 분석하였다. 마찬가지로, 조성을 하기 표 1.3에 제시하였다.

[표 1.3]

성분	조성(부피%)	
	스크러빙 컬럼 반응물 기체 (=제2의 단계 생성물 기체)	스크러빙 컬럼 이후의 생성물 기체
N_2O	88.5	87.6
O_2	0.9	0.9
N_2	1.5	1.4
NO_x	0.4	0.1
CO_2	8.5	9.6

N_2O 의 공칭 수율[$100 \times (\text{스크러빙 컬럼후 생성물 기체중의 } \text{N}_2\text{O의 몰}) / (\text{제1의 단계의 반응물 기체중의 } \text{N}_2\text{O의 몰})$]로 정의함]은 62%이다.

실시예 4

테트라데칸을 사용한 2 단계 흡수 및 차후의 스크러빙 및 액화

하기 표 1.4에 제시된 조성을 갖는 스크러빙 컬럼을 스크러빙 컬럼후 생성물 기체(6.7 몰/h)를 25 bar 절대압으로 압축시키고, -30°C 로 냉각시킨 것을 제외하고, 실시예 3을 반복하였다. 응축된 생성물(6.6 몰/h)을 분석하였다. 마찬가지로, 조성을 하기 표 1.4에 제시하였다.

[표 1.4]

성분	조성(부피%)	
	스크러빙 컬럼후 생성물 기체	액체 생성물
N_2O	87.6	89.1
O_2	0.9	0.1
N_2	1.4	1.2
NO_x	0.1	0.1
CO_2	9.6	8.6

N_2O 의 공칭 수율[$100 \times (\text{액화 기체중의 } \text{N}_2\text{O의 몰}) / (\text{제1의 단계의 반응물 기체중의 } \text{N}_2\text{O의 몰})$]로 정의함]은 61%이다.

실시예 5

니트로벤젠을 사용한 2 단계 흡수

하기 표 1.5에 제시한 조성을 갖는 반응물 기체(150 몰/h)를 25 bar로 압축시키고, 30℃로 냉각시키고, 이를 제1의 흡수 컬럼(Φ=8 cm, 높이=400 cm, Kuhni Rombopak 팩킹)의 최하단 트레이에 공급하였다. 상부로부터, 63 kg/h의 니트로벤젠(탈착기 단계로부터 유래함)을 공급하였다. 제1의 흡수 컬럼 상부의 걸뽀된 오프가스를 폐기하였다. 제1의 흡수 컬럼의 하부에서 흡수된 용매를 플래쉬 용기(Φ=20 cm, 높이=50 cm, 30℃에서 작동함)에서 1 bar로 감압시켰다. 그후, 용매를 다시 흡수기 단계로 펌핑시켰다. 제1의 탈착기 단계로부터의 탈착된 생성물 기체를 25 bar로 압축시키고, 30℃로 냉각시키고, 이를 제2의 흡수 컬럼(Φ=5 cm, 높이=400 cm, Kuhni Rombopak 팩킹)의 최하단 트레이에 공급하였다. 상부로부터, 5 kg/h의 니트로벤젠(제2의 탈착기 단계로부터 유래함)을 공급하였다. 제2의 흡수 컬럼 상부의 걸뽀된 오프가스를 폐기하였다. 제2의 흡수 컬럼의 하부에서 흡수된 용매를 플래쉬 용기(Φ=10 cm, 높이=40 cm, 30℃에서 작동함)에서 1 bar로 감압시켰다. 그후, 용매를 다시 제2의 흡수기 단계로 펌핑시켰다. 제2의 컬럼으로부터의 탈착된 생성물(8.4 몰/h)을 분석하였다. 마찬가지로, 조성을 하기 표 1.5에 제시하였다.

[표 1.5]

성분	조성(부피%)	
	반응물 기체	생성물 기체
N ₂ O	9	90
O ₂	5.1	0.1
N ₂	84.1	0.7
NO _x	0.05	0.2
CO ₂	0.87	8.7

N₂O의 공칭 수율[100×(제2의 단계의 생성물 기체중의 N₂O의 몰)/(제1의 단계의 반응물 기체중의 N₂O의 몰)로 정의함]은 56%이다.

실시에 6

스크러빙, 니트로벤젠을 사용한 2 단계 흡수, 탄산수소염 스크러빙 및 액화

하기 표 1.6에 제시한 조성을 갖는 반응물 기체(210 몰/h)를 4 bar로 압축시키고, 40℃에서 3.3 kg/h의 물을 공급한 스크러빙 컬럼(Φ=8 cm, 높이=400 cm, Kuhni Rombopak 팩킹)에서 세정하였다. 형성된 묽은 질산을 추가로 사용하기 위하여 옹겼다. 그후, 스크러빙한 기체를 25 bar로 압축시키고, 30℃로 냉각시키고, 제1의 흡수 컬럼(Φ=8 cm, 높이=400 cm, Kuhni Rombopak 팩킹)의 최하단 트레이에 공급하였다. 상부로부터, 73 kg/h의 기술 등급의 니트로벤젠(제1의 탈착기 단계로부터 유래함)을 공급하였다. 제1의 흡수 컬럼 상부의 걸뽀된 오프가스를 폐기하였다. 제1의 흡수 컬럼의 하부에서 흡수된 용매를 플래쉬 용기(Φ=20 cm, 높이=50 cm, 30℃에서 작동함)에서 1 bar로 감압시켰다. 그후, 용매를 다시 제1의 흡수기 단계로 펌핑시켰다. 제1의 탈착기 단계로부터의 탈착된 생성물 기체를 25 bar로 압축시키고, 30℃로 냉각시키고, 이를 제2의 흡수 컬럼(Φ=5 cm, 높이=400 cm, Kuhni Rombopak 팩킹)의 최하단 트레이에 공급하였다. 상부로부터, 16 kg/h의 기술 등급의 니트로벤젠(제2의 탈착기 단계로부터 유래함)을 공급하였다. 제2의 흡수 컬럼 상부의 걸뽀된 오프가스를 폐기하였다. 제2의 흡수 컬럼의 하부에서 흡수된 용매를 제2의 플래쉬 용기(Φ=10 cm, 높이=40 cm, 30℃에서 작동함)에서 1 bar로 감압시켰다. 그후, 용매를 다시 제2의 흡수기 단계로 펌핑시켰다. 제2의 탈착기 단계로부터의 탈착된 생성물 기체를 제2의 스크러빙 컬럼(Φ=0.5 cm, 높이=300 cm, 10 mm Pall 링)의 최하단 트레이에 공급하였다. 상부로부터, 24 kg/h의 NaHCO₃ 수용액(농도: 40 g/kg)을 공급하였다. 제2의 스크러빙 컬럼(34.2 몰/h)의 상부에서의 기체를 25 bar로 압축시키고, 이를 -30℃로 냉각시키고, 액체 생성물을 분석하였다. 마찬가지로, 조성을 하기 표 1.6에 제시하였다.

[표 1.6]

성분	조성(부피%)	
	반응물 기체	액체 생성물
N ₂ O	22	92.9
O ₂	8.2	0.03

N ₂	42.2	0.6
NO _x	22.1	0.08
NO	1	0
CO ₂	2.3	4.9

N₂O의 공칭 수율[100×(액화된 기체중의 N₂O의 몰)/(제1의 단계의 반응물 기체중의 N₂O의 몰)로 정의함]은 69%이다.

실시예 7

적절한 저장기 용기로부터, 2,000 g/h의 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔(200 g/h는 새로운 것이며, 1,800 g/h는 재순환된 반응물임) 및, 93.5 중량%의 N₂O를 갖는 73 g/h의 액체 혼합물을 정적 혼합기를 통하여 튜브형 반응기(자켓이 장착된 튜브, 권취시킴, 내경 6 mm, 길이 36 m)에 펌핑시켰다. 튜브는 자켓내에서 순환하는 열 담체 오일을 펌핑시켜 280℃로 온도를 유지시켰다. 내부 반응기 압력을 100 bar로 조절하였다. 반응 구역을 통과시킨 후, 반응 혼합물을 2 개의 플래쉬 용기에서 초기에 3 bar로 감압시킨 후, 이를 60 mbar로 감압시켜 형성된 N₂, 미전환된 N₂O 및, N₂O에 존재하는 불활성물(주로 N₂ 및 CO₂)을 제거하였다.

그후, 액체 생성물을 7 개 이상의 이론적 판(T_{저부}=170℃, T_{상부}=130℃)을 갖는 컬럼내에서 60 mbar에서 증류시켰다. 얻은 상부 생성물은 평균 1,800 g/h의 미전환된 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔이며, 이는 반응으로 다시 재순환시켰다. 주로 시클로도데카-4,8-디에논을 포함하는 하부 유출물을, 12 개 이상의 이론적 판을 갖는 추가의 컬럼에 공급하고, 이를 45 mbar에서 증류시켰다. 여기서, 시클로도데카-4,8-디에논을 이성체 혼합물로서 상부에서 증류시켰다(T_{저부}=193℃, T_{상부}=160℃).

평균, 209 g/h의 시클로도데카-4,8-디에논을 얻었다. 시클로도데카-4,8-디에논에 대한 선택율은 95%이다(전환된 cis,trans,trans-1,5,9-시클로도데카트리엔을 기준으로 함).