

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 740**

51 Int. Cl.:

C07C 29/20 (2006.01)

C07C 35/08 (2006.01)

C07C 35/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2010 E 10734156 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 2448895**

54 Título: **Procedimiento continuo de hidrogenación de compuestos aromáticos**

30 Prioridad:

03.07.2009 FR 0903266

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

05.09.2013

73 Titular/es:

**AET GROUP (100.0%)
1336 Route de l'Esteron la Mesta Chimie Fine
06830 Gilette, FR**

72 Inventor/es:

**MARIE, SABRINA;
TRANI, ALEXANDRE y
PILIA, RAIMONDO**

74 Agente/Representante:

ESPIELL VOLART, Eduardo María

ES 2 421 740 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 continuo de hidrogenación de compuestos aromáticos

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo de hidrogenación catalítica de compuestos aromáticos, y particularmente de fenoles sustituidos. Este procedimiento puede utilizarse en química fina para la preparación industrial de derivados del ciclohexano.

Estado de la técnica

10 Los derivados del ciclohexano contienen un elemento estructural, el anillo de ciclohexano, que es parte de numerosas moléculas utilizadas, a menudo en cantidades relativamente bajas, como especialidades o sustancias activas en numerosos sectores de la industria, tales como las industrias farmacéuticas, alimentarias, cosméticas y fotográficas. El anillo de ciclohexano es bastante difícil de sintetizar por ciclación de cadenas alifáticas. Alternativamente, puede obtenerse por una cicloadición de tipo Diels-Alder. Igualmente puede obtenerse por la hidrogenación de derivados del benceno. En efecto, los
15 derivados del benceno presentan una disponibilidad bastante fácil, incluyendo en cantidades industriales, interviniendo algunos derivados del benceno en fracciones obtenidas de la destilación del petróleo. Sin embargo, la hidrogenación de derivados del benceno conduce a menudo a una mezcla de isómeros. A título de ejemplo, es bien conocido (véase, por ejemplo, Streitwieser/Heathcock, "Introduction to Organic Chemistry", McMillan 1976, página 623) que la hidrogenación del 4-metilfenol en presencia de Ni y a una temperatura de 150°C proporciona una mezcla de cis-4-metilciclohexanol y de trans-4-metilciclohexanol.

20 Se conocen numerosos procedimientos para hidrogenar el benceno y los derivados del benceno. Se trata en general de procedimientos a alta presión de hidrógeno y a temperatura elevada, que se desarrollan en presencia de un catalizador. La reacción es exotérmica. Un gran número de trabajos publicados se refieren a la mejora de los catalizadores.

25 Algunos de los procedimientos del estado de la técnica se ejecutan en modo "batch", es decir, en un reactor estático de tipo autoclave agitado, en el cual el compuesto de partida se pone en contacto con el hidrógeno bajo presión y a una temperatura superior a la temperatura ambiente durante un cierto tiempo suficiente para que la reacción se complete. El hidrógeno puede aplicarse de manera estática o como un flujo que atraviesa el reactor. Al final de la reacción, los productos de reacción son recuperados.

30 A título de ejemplo, la solicitud de patente francesa FR-2.398.709 (ANIC S.p.a.) describe un procedimiento de hidrogenación de compuestos aromáticos en presencia de un catalizador en lecho fijo, realizado en un autoclave a una temperatura comprendida entre 100°C y 200°C, y a una presión comprendida entre 1 y 150 bares. La patente US-2.857.432 (Allied Chemical Corporation) describe un procedimiento de hidrogenación de fenol en ciclohexanona en presencia de un catalizador de paladio finamente dividido en un reactor continuo a una temperatura comprendida entre 100 y 200°C; la patente
35 enseña que a alta presión, se crean productos secundarios.

La solicitud de patente francesa FR-2.217.293 (Diamond Shamrock Corp.) describe un procedimiento de hidrogenación de compuestos bencénicos realizado en un autoclave, en presencia de un catalizador como una pasta o una torta de filtración, a una presión comprendida entre 10 y 100 bar y a una temperatura comprendida entre 70°C y 200°C.

40 La patente US-6.489.520 (Haarmann & Reimer GmbH) describe un procedimiento de hidrogenación selectiva de 2-t-butilfenol en cis-t-butilciclohexanol en presencia de un catalizador dispersado, a una temperatura comprendida entre 50°C y 200°C, y preferentemente entre 90°C y 130°C, y a una presión comprendida entre 1 y 100 bar, y preferentemente entre 10 y 20 bar. Esta reacción es muy larga, dura entre 2 y 100 horas.

45 La solicitud de patente EP-0.703.210-A1 (Fuji Photo Film Co., Ltd.) describe un procedimiento de hidrogenación en presencia de un catalizador dispersado, conveniente para la preparación de numerosos ciclohexanoles sustituidos a partir de los compuestos fenólicos correspondientes. Este procedimiento se desarrolla en autoclave en presencia de disolvente o sin disolvente, a una temperatura comprendida entre 50°C y 300°C, preferentemente entre 60°C y 250°C, y a una presión comprendida entre 15 bar y 250 bar,

preferentemente entre 15 bar y 250 bar. La solicitud de patente EP-0.427.965 (Firmenich & Cie) describe un procedimiento continuo de hidrogenación de 4-t-butil-fenol en 4-t-butil-ciclohexanol en presencia de un sistema catalítico constituido por rodio sobre un soporte en combinación con HBF_4 o uno de sus derivados orgánicos, en una proporción bien precisa, a una temperatura preferida de 40°C a 130°C, en presencia de un disolvente, en un reactor de tipo autoclave a una presión comprendida entre 3 y 200 bar.

Se conocen asimismo procedimientos continuos, en los cuales un flujo continuo de compuestos de partida se trata con hidrógeno, dichos compuestos de partida entran en el reactor, atraviesan el reactor en el curso de su hidrogenación y salen del reactor, todo en flujo continuo.

Las patentes US-5.874.648 y US-6.031.140 (Bayer AG) que describen un procedimiento de hidrogenación de un isocamfilguayacol, que es un compuesto que comprende un anillo bencénico sustituido por un grupo -OH (y posiblemente un grupo -OCH₃ en posición orto con respecto al grupo -OH) y por un grupo isocamfil, en isocamfilciclohexanol. Esta reacción puede ser efectuada en fase líquida, en una única etapa, con o sin disolvente, a una temperatura comprendida entre 140°C y 280°C, y preferentemente entre 180°C y 250°C, a una presión de hidrógeno comprendida entre 50 bar y 400 bar, y preferentemente entre 150 bar y 300 bar, en presencia de un catalizador en lecho fijo.

La patente US-5.942.645 (BASF AG) describe un procedimiento de hidrogenación de compuestos que comprenden un anillo bencénico sustituido por un grupo -OH y posiblemente por un resto alquilo en C1 a C10, sustituido o no, y/o por un radical alcoxi, en los compuestos cicloalifáticos correspondientes. Este procedimiento se desarrolla en presencia de un catalizador en lecho fijo que comprende al menos rutenio, y este catalizador se deposita en un soporte poroso. La reacción puede realizarse sin disolvente, pero se prefiere la presencia de un disolvente. La presión de hidrógeno es de al menos 50 bar y preferentemente está comprendida entre 150 bar y 300 bar. La temperatura se sitúa entre 100°C y 270°C, y preferentemente entre 150°C y 220°C. La reacción puede realizarse en modo continuo.

La patente US-5.189.233 (Texaco Chemical Company) describe un procedimiento de hidrogenación de benceno en el cual el benceno se expone primero a un primer catalizador en lecho fijo de actividad moderada, y después se expone la mezcla de reacción a un segundo catalizador en lecho fijo, más activo que el primero. El procedimiento se realiza a una temperatura comprendida entre 40°C y 300°C, preferentemente entre 75°C y 230°C, y a una presión comprendida entre 35 bar y 275 bar, sin disolvente, en un reactor tubular de flujo continuo. Este planteamiento de hidrogenación en dos etapas efectuada en un reactor continuo, utilizando dos catalizadores de lecho fijo que se distinguen por su actividad, se encuentra asimismo en la patente US-4.551.564 (Chemische Werke Hüls AG), que persigue mejorar el rendimiento en isómeros cis de 2- y 4-t-butil- ciclohexanol.

La solicitud de patente francesa FR-2.040.257 (Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG) describe un procedimiento de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos en cicloalifáticos, con o sin disolvente, a una temperatura comprendida entre 100°C y 400°C, y preferentemente entre 150°C y 300°C, a una presión comprendida entre 20 y 700 bar, y más en particular entre 50 y 400 bar, en un reactor tubular, en modo continuo y en presencia de un catalizador en lecho fijo.

La patente US-3.700.742 (Universal Oil Products Co.) describe un procedimiento continuo de hidrogenación de fracciones de hidrocarburos aromáticos, tal como se obtienen de procedimientos de destilación del petróleo, en presencia de un catalizador en lecho fijo, a una presión comprendida entre 35 bares y 140 bares y a una temperatura comprendida entre 90°C y 425°C. Esta patente se sitúa en un contexto que es diferente al de la química fina que persigue la obtención de fracciones puras de productos bien definidos.

Los reactores de tipo batch y los reactores continuos se distinguen claramente, por razones técnicas y por razones prácticas. En el plano técnico, para una reacción exotérmica tal como la hidrogenación de compuestos aromáticos, la transferencia de calor es un parámetro crítico, a la vez para el diseño del reactor y para la realización del procedimiento. Sobre todo para un reactor de tipo batch el aumento del tamaño del reactor ("scaling-up"), y así el aumento de su capacidad de producción, está limitado por la transferencia térmica. Cuanto más se aumenta el tamaño del reactor para ganar en productividad, más se degrada la transferencia térmica. En los reactores de gran capacidad, a menudo es necesario diluir los reactivos añadiendo disolvente para ser capaces de controlar la exotermia de la reacción. Sin embargo, la adición de un disolvente necesita a continuación una etapa de separación para aislar el producto de la reacción del

disolvente.

5 En un plano práctico, un procedimiento discontinuo necesita al final de la reacción la despresurización del reactor, su enfriamiento, su apertura y su vaciado para recuperar la mezcla de reacción en unas buenas condiciones de seguridad; estas operaciones discontinuas son complejas y costosas en mano de obra. Además, el coste de inversión de un reactor de tipo autoclave es elevado. Así, se desarrollaría una tendencia a preferir un procedimiento continuo, al menos para los productos que se desea fabricar en una cantidad bastante importante. La transferencia de masa es uno de los problemas generales de los reactores químicos, y de los reactores de hidrogenación en particular. En modo discontinuo (modo "batch"), se han desarrollado sistemas de agitación específicamente para mejorar la transferencia de masa. En modo continuo, sin agitación, la transferencia de masa puede ser relativamente poco eficaz.

10 En los dos tipos de procedimientos, la utilización de disolventes presenta inconvenientes de orden energético (coste de la separación, calentamiento de una masa más grande), ambiental (residuos) y económico (coste de la inversión de la etapa de separación, coste del disolvente, disminución de las velocidades de reacción).

15 La presente invención plantea así un procedimiento continuo de preparación de derivados del ciclohexano a partir de compuestos bencénicos, que sea sencilla, fácil de controlar, de alto rendimiento y selectividad, y que evite la adición y la separación ulterior de disolvente.

Objetos de la invención

20 La invención tiene como objeto un procedimiento continuo de hidrogenación catalítica de un compuesto aromático, preferentemente un derivado mono- o polisustituido del benceno, en compuesto cicloalifático, siendo dicho procedimiento ejecutado en un reactor de pistón, preferentemente de forma cilíndrica, estando provisto dicho reactor de un medio mecánico de agitación axial, y en el cual

25 - se introduce, de manera continua, preferentemente en un extremo de dicho reactor, al menos una fase líquida que comprende dicho compuesto aromático y un catalizador dispersado en fase líquida.

30 - se somete dicha fase líquida, a una temperatura comprendida entre 100°C y 300°C y bajo agitación mecánico-axial, a la influencia de una presión de hidrógeno comprendida entre 10 y 250 bar, y preferentemente entre 50 y 250 bar, en presencia de dicho catalizador dispersado en fase líquida, durante un tiempo de paso t comprendido entre 10 segundos y 10 minutos, preferentemente entre 10 segundos y 6 minutos, y más preferentemente entre 40 segundos y 3 minutos,

- se sale de la fase líquida de dicho reactor,

35 y en el cual, de manera preferida, el aumento de temperatura ΔT del líquido entre la entrada y la salida del reactor es tal que la relación $\Delta T/\Delta T_{ad}$ (en la cual ΔT_{ad} representa el aumento adiabático de temperatura) está comprendida entre 0,02 y 0,6 cuando la relación entre el tiempo característico de transferencia de calor t_{term} y el tiempo característico de transferencia de materia t_{mat} está comprendido entre 1 y 50. Este procedimiento se utiliza preferentemente sin disolvente, es decir, dicho compuesto aromático constituye la fase líquida que entra en el reactor.

Descripción detallada

40 La invención se refiere a un procedimiento continuo de reducción (o hidrogenación) catalítica de un compuesto aromático, preferentemente un derivado mono- o polisustituido del benceno, en compuesto cicloalifático, siendo dicho procedimiento ejecutado en un reactor continuo de tipo reactor de pistón (denominado también reactor de flujo de pistón), de longitud L y de volumen V , en el cual las especies químicas (derivado bencénico, catalizador e hidrógeno molecular) entran en un extremo y se desplazan a lo largo de todo el reactor transformándose progresivamente. El reactor presenta preferentemente una forma cilíndrica. Debe estar provisto de un medio de agitación axial, y preferentemente de un medio mecánico de agitación axial. Se entiende aquí por medio de agitación axial todo dispositivo que asegura una agitación de la mezcla de reacción en toda la longitud, o una parte significativa de ella, por un medio que posee un eje paralelo al eje

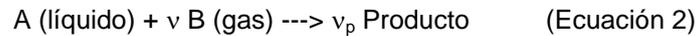
del reactor. Este medio de agitación axial facilita, por una parte, el desarrollo de la reacción, mezclando las especies químicas que entran con el catalizador, que se encuentra en forma dispersada en una fase líquida, y facilita por otra parte la transferencia térmica.

5 El reactor de pistón posee un perfil de temperatura y de concentración que pueden variar a lo largo de su eje. Un reactor semejante puede modelizarse tal como una serie de reactores elementales dispuestos en serie a lo largo de un eje y que presentan cada uno una longitud ΔL y un volumen ΔV . En las condiciones de funcionamiento de este reactor, la composición de la alimentación y el caudal de volumen total F son uniformes y constantes, y el tiempo de permanencia

$$\tau = V/F \quad (\text{Ecuación 1})$$

10 es constante para todas las moléculas que entran en el reactor. Este tipo de reactor es conocido, y el experto en la materia sabe igualmente que si se realiza una reacción muy exotérmica un reactor de pistón, la transferencia radial de calor puede volverse limitativa. Para la hidrogenación de los derivados bencénicos, que implica la saturación de al menos tres enlaces dobles conjugados, el dominio de las transferencias térmicas es por tanto crítico.

15 El procedimiento según la invención implica una reacción química de tipo



en el cual ν es el coeficiente estequiométrico del gas y ν_p es el coeficiente estequiométrico del producto. Según la invención, el gas B es hidrógeno, y el derivado bencénico que se hidrogenará se presenta como un líquido puro o diluido en un disolvente líquido, o como un sólido diluido en un disolvente líquido.

20 De una manera general, los rendimientos de los reactores se proporcionan mediante dos magnitudes características, que describen respectivamente la transferencia térmica y la transferencia de materia. Estos tiempos característicos de transferencia se definen a continuación mediante unas ecuaciones simplificadas (siendo el modelo hidrodinámico el mismo, ya se trate de un reactor de pistón o de un reactor perfectamente agitado, en la medida en la cual la reacción de hidrogenación está limitada por la
25 transferencia de materia):

- el tiempo característico de transferencia de calor

$$t_{\text{term}} = \frac{\rho C_p V_{\text{liq}}}{KS} \quad (\text{Ecuación 3})$$

- el tiempo característico de transferencia de materia

$$t_{\text{mat}} = 1/(k_L a) \quad (\text{Ecuación 4})$$

30 En estas ecuaciones, se utilizan los parámetros siguientes:

- la masa volúmica del líquido ρ ;
- la capacidad calorífica del líquido C_p ;
- el coeficiente global de transferencia K , definido más adelante;
- la superficie de intercambio térmico S (constante para un reactor dado, ya que está fijada por su
35 diseño);
- el producto entre el coeficiente de transferencia de materia gas-líquido en el lado del líquido, k_L , y el área de interfaz específica, a , definida más adelante.

Cuanto más pequeño es el tiempo característico de transferencia, más eficaz es el sistema y más rápidamente transfiere el calor y la materia (respectivamente).

40 Los autores de la invención describen aquí de manera sucinta la determinación del coeficiente K bien conocida por el experto en la materia.

El coeficiente global de transferencia K (también denominado coeficiente de intercambio global) está definido por la ecuación

$$\Phi = K S \Delta T_{ml} \quad (\text{Ecuación 5})$$

5 en la cual S es la superficie de intercambio (en la especie $S = \pi D L$ en la cual D es el diámetro interior y L la longitud interior de la parte del tubo del reactor en la cual el gas entra en contacto con el líquido), ΔT_{ml} es la diferencia de temperatura media logarítmica:

$$\Delta T_{ml} = \frac{\{(T(\text{caloportador})_{\text{salida}} - T(\text{procedimiento})_{\text{entrada}}) - [(T(\text{caloportador})_{\text{entrada}} - T(\text{procedimiento})_{\text{salida}})]\} / \ln \{[(T(\text{caloportador})_{\text{salida}} - T(\text{procedimiento})_{\text{entrada}})] / [(T(\text{caloportador})_{\text{entrada}} - T(\text{procedimiento})_{\text{salida}})]\}}$$

10 y Φ es la potencia (en vatios, temperatura de referencia 25°C) ganada por el flujo de calor en el lado del procedimiento. Para una reacción dada, estos parámetros dependen de la geometría del reactor y del caudal; pueden determinarse con facilidad.

15 El coeficiente k_{LA} , igualmente bien conocido por el experto en la materia, puede determinarse experimentalmente por un procedimiento que, con el fin de no complicar inútilmente la descripción de la invención, se describe más adelante como "Ejemplo 1".

En un modo de realización ventajoso de la invención, se utiliza un reactor continuo de tipo pistón que posee las características siguientes:

- Transferencia de materia: $0,1 \text{ s}^{-1} < k_{LA} < 0,3 \text{ s}^{-1}$ o bien $3 \text{ s} < t_{mat} < 10 \text{ s}$
- Transferencia de calor: $K = 300$ a $1.000 \text{ W/m}^2/\text{°C}$ (preferido: $700 \text{ W/m}^2/\text{°C}$, y más preferentemente todavía: aproximadamente $550 \text{ W/m}^2/\text{°C}$)

20

(se considera aquí el coeficiente de transferencia parcial del líquido con el metal).

En un modo de realización normal, el tiempo característico de transferencia $t_{term} = \frac{\rho C_p V_{liq}}{KS}$ es del orden de 25 segundos (con $\rho = 1.050 \text{ kg/m}^3$ $C_p = 2.000 \text{ J/kg/°C}$).

25 En este modo de realización ventajoso, la relación de los tiempos característicos es por tanto: $2 < (t_{term}/t_{mat}) < 8$

En el procedimiento según la invención, el aumento de temperatura del líquido ΔT entre la entrada y la salida del reactor es tal que:

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_{ad}} = \frac{t_{term}}{(t_{term} + \tau_{liq})} X_A$$

(Ecuación 6)

en el cual

30

- ΔT_{ad} es el aumento adiabático de temperatura

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta_r H) C_{A0}}{\rho C_p} \quad (\text{Ecuación 7})$$

- $\Delta_r H$ es la entalpía de la reacción,
- X_A es el coeficiente estequiométrico del compuesto A.

Para el caso de una conversión total de A (es decir, $X_A = 1$) se puede reescribir la ecuación (6) en

$$\frac{\Delta T}{(\Delta T_{ad})} = \frac{M}{(t_{mat}/t_{term} + 1)}$$

(Ecuación 8)

en la cual M designa la relación estequiométrica:

$$M = \frac{P}{\nu_{He} C_{A0}} \quad (\text{Ecuación 9})$$

en la cual

- 5
- P significa la presión de trabajo
 - He significa coeficiente de Henry
 - C_{A0} significa la concentración del líquido a la entrada del reactor.

En la elección de las condiciones de funcionamiento del procedimiento según la invención intervienen tres magnitudes:

- 10
- el aumento adiabático de temperatura en medio no diluido

$$(\Delta T_{ad})_{puro} = \frac{(-\Delta_r H)(C_{A0})_{puro}}{\rho C_p} \quad (\text{Ecuación 10})$$

- la relación estequiométrica calculada en la concentración de reactivos puros

$$M_{puro} = \frac{P}{\nu_{He}(C_{A0})_{puro}} \quad (\text{Ecuación 11})$$

- el factor de dilución F definido por

15

$$(C_{A0})_{trabajo} = \frac{(C_{A0})_{puro}}{F} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Los autores de la invención han descubierto que un régimen de funcionamiento particular de un reactor de pistón permite resolver el problema planteado. Este régimen se explica aquí en el caso de una reacción con un coeficiente estequiométrico $\nu_p = 1$, tal como sucede, por ejemplo, para la hidrogenación del ortocresol.

- 20
- 25
- El procedimiento continuo puede describirse como constituido por varias etapas. En una primera etapa, se introduce, de manera continua, preferentemente en un extremo de dicho reactor, una fase líquida que comprende dicho compuesto aromático y el catalizador dispersado. A continuación se somete dicha fase líquida (suspensión) a una temperatura comprendida entre 100°C y 300°C y bajo agitación mecánico-axial, a la influencia de una presión de hidrógeno comprendida entre 10 y 250 bar (preferido: entre 50 y 250 bar) durante un tiempo de paso t comprendido entre 1 segundo y 10 minutos (preferido: 10 segundos y 6 minutos, y más preferentemente todavía 40 segundos a 3 minutos). Cuando la fase líquida llega al otro extremo del reactor, sale en el otro extremo del reactor, y después se separa el catalizador por filtración.

- 30
- De manera preferida, se realiza la reacción de manera que el aumento de temperatura ΔT del líquido entre la entrada y la salida del reactor sea de tal modo que la relación $\Delta T/\Delta T_{ad}$ (en la cual ΔT_{ad} representa el aumento adiabático de temperatura) está comprendida entre 0,02 y 0,6 cuando la relación entre el tiempo característico de transferencia de calor t_{term} y el tiempo característico de transferencia de materia t_{mat} está comprendida entre 1,5 y 50. Este procedimiento se utiliza preferentemente sin disolvente, es decir, dicho compuesto aromático constituye la fase líquida que entra en el reactor. En un modo de

realización preferido, la relación $\Delta T/\Delta T_{ad}$ está comprendida entre 0,02 y 0,2 cuando t_{term}/t_{mat} está comprendida entre 1,5 y 12. En un modo de realización más preferido todavía, $\Delta T/\Delta T_{ad}$ está comprendida entre 0,03 y 0,15 cuando t_{term}/t_{mat} está comprendida entre 2 y 8.

5 Para mantener constante la temperatura interna del reactor, se ajusta la potencia de calentamiento de la cámara de reacción, sabiendo que una parte de la energía térmica necesaria para mantenerla a la temperatura seleccionada proviene de la entalpía de la reacción de hidrogenación que se desarrolla en la cámara de reacción.

10 Ventajosamente, el procedimiento según la invención se pone en práctica en un reactor de pistón tubular de forma cilíndrica de un diámetro interior comprendido entre 20 mm y 100 mm. Por encima de 100 mm, la productividad del reactor disminuye ya que, para que la superficie de intercambio siga siendo importante, es preciso disminuir el caudal. Por debajo de 20 mm, la relación superficie/volumen es muy importante, pero el caudal es insuficiente para una producción industrial. De manera preferida, el diámetro interior del reactor de pistón está comprendido entre 30 mm y 75 mm, y de manera todavía más preferida entre 40 mm y 60 mm. La longitud de la cámara de reacción del reactor está comprendida entre 10 cm y 15 100 cm. Por debajo de 10 cm, el tiempo de permanencia es demasiado breve. Por encima de 100 cm, el mecanizado del reactor tubular se complica, y la agitación de la mezcla de reacción es difícil de conseguir. Una longitud preferida se sitúa entre 20 cm y 80 cm.

20 El reactor debe estar provisto de un medio mecánico de agitación axial. Pueden utilizarse diferentes medios para este fin, tales como una sucesión de amasadores, un tornillo sin fin, una hélice, pero este medio mecánico de agitación axial no debe perturbar el carácter de "pistón" del reactor, tal como es definido por la ecuación (1).

25 El procedimiento según la invención pone en práctica al menos un catalizador dispersado, tal como un polvo en suspensión. Ventajosamente, este polvo está constituido por un soporte (por ejemplo, aluminio, sílice o carbón activo) en el cual se ha depositado previamente un elemento metálico. A título de ejemplo, se puede utilizar Pd, Ru, Pt, Ni en un soporte de carbón activo.

30 Con respecto a los procedimientos en modo batch, el procedimiento según la invención presenta numerosas ventajas. A menudo, la cantidad de catalizador necesaria puede reducirse de manera significativa, a menudo en un factor 5 a 20. Para numerosas reacciones, se pueden encontrar unas condiciones operativas en las cuales el rendimiento de la reacción es igual o superior al 99%. Este rendimiento elevado permite evitar etapas de purificación suplementarias que son a menudo necesarias en química fina cuando el rendimiento es inferior al 95%. En numerosos casos se puede trabajar sin disolvente. El reactor permite producir cantidades industriales de derivados de ciclohexano, por ejemplo, del orden de 20 kg/h en el caso del ortocresol. Esto permite acceder a una producción anual del orden de 80 a 100 toneladas con un único reactor. Además, el coste de inversión de un reactor capaz de poner en práctica el 35 procedimiento según la invención es más bajo que el de un reactor de tipo batch, y la necesidad de mano de obra se reduce. Además, el "scaling up" del procedimiento se simplifica enormemente ya que el procedimiento según la invención puede ponerse en práctica en un reactor continuo industrial de pequeño tamaño, que no difiere mucho de un reactor experimental de laboratorio. Y finalmente, el procedimiento no utiliza en general disolvente y no produce en general residuos.

40 El procedimiento según la invención es aplicable a numerosos compuestos químicos. De una manera general, permite la hidrogenación de un compuesto aromático, preferentemente un derivado mono- o polisustituido del benceno, en compuesto cicloalifático. Más en particular, el procedimiento es aplicable a los derivados mono- o polisustituídos del fenol de la fórmula (I), y conduce así a las moléculas de la fórmula (II). Algunos ejemplos de las moléculas de la fórmula (I) son los cresoles (orto-, meta- y para-cresol) y el 45 guayacol.



Además se puede hidrogenar los anillos bencénicos que llevan varios grupos hidroxilo, tales como dihidroxibencenos (particularmente: catecol, resorcinol, hidroquinona) y trihidroxibencenos (particularmente pirogalol, floriglucinol y ácido gálico).

5 Otros ejemplos de anillos bencénicos para hidrogenar son los ácidos hidroxibenzoicos (tales como ácido salicílico) y los nitrofenoles (tales como ácido pícrico).

El procedimiento según la invención es aplicable también a las moléculas de la fórmula (III). En este caso, conduce a las moléculas de la fórmula (IV).



10 En las fórmulas (I), (II), (III) y (IV), X representa un sustituyente que no es un átomo de hidrógeno. X puede ser por ejemplo un grupo alifático, lineal o ramificado, o un grupo aralquilo, un grupo alquenoilo, un grupo cicloalquenoilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquenoilo, comprendiendo ventajosamente todos estos grupos entre 1 y 36 átomos de carbono. A modo de ejemplos específicos, se indican aquí los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, t-butilo, tridecilo, ciclohexilo, 4-pentadeciloxibencilo, hexadeciloxicarboniletilo, 2-etoxitridecilo, trifluoro-metilo y ciclopentilo.

15 X puede ser también un grupo alcoxi (preferentemente con 1 a 30 átomos de carbono, tal como metoxi, etoxi, 2-metilmetoxi y 2-dodeciloxietoxi), un grupo alquilo, un grupo carbamoiloxi (preferentemente con 1 a 30 átomos de carbono, tal como N-etil-carbamoiloxi y N-fenilcarbamoiloxi), un grupo sililoxi (preferentemente con 1 a 30 átomos de carbono, tal como trimetilsililoxi y dibutilmetilsililoxi), un grupo acilamino (preferentemente con 2 a 30 átomos de carbono tal como acetamida, tetradecanamida, 2-(2,4-di-t-amilfenoxi)-acetamida, isopentadecanamida), un grupo alquilamino (preferentemente con 1 a 30 átomos de carbono, tal como metilamino, butilamino, dodecilamino, dimetilamino, dietilamino y metilbutilamino), un grupo ureido (preferentemente con 2 a 30 átomos de carbono, tal como metilureido, fenilureido, N,N-dibutilureido y dimetilureido), un grupo alquenoilo (preferentemente con 2 a 30 átomos de carbono, tal como 2-propeniloxi), un grupo formilo, un grupo alquilacilo, un grupo alquilo oxicarbonil, un grupo alquilo oxicarbonilamino o un grupo carbamoilo (preferentemente con 1 a 30 átomos de carbono tal como N-etilcarbamoilo, N,N-dibutilcarbamoilo, N-(2-dodeciloxietil)carbamoilo, N-metil-N-dodecilcarbamoilo y N-[3-(2,4-di-t-amilfenoxi)propil]carbamoilo), un grupo fosfonilo (preferentemente con 1 a 30 átomos de carbono tal como fenoxifosfonilo, octiloxi-fosfonilo y fenilfosfonilo), un grupo imida (preferentemente con 1 a 30 átomos de carbono tal como N-succinimida, hidantoinilo, N-ftalimida y 3-octadecenil-succin-imida), un grupo azolilo (tal como imidazolilo, pirazolilo, 3-cloro-pirazol-1-ilo y triazolilo), un átomo halógeno (tal como cloro y bromo), un grupo hidroxilo, un grupo cianuro, un grupo carboxilo, un grupo nitro, un grupo amina lineal y grupos análogos.

35 De manera preferida, X es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de carbono y más preferentemente todavía con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo aralquilo con 7 a 15 átomos de carbono y más preferentemente todavía con 7 u 8 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono y más preferentemente todavía con 5 a 8 átomos de carbono. De manera particularmente preferida, X es un grupo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo, t-amilo, t-octilo, fenilo o ciclohexilo. El grupo metilo es el más preferido de todos. El parámetro n, un número entero, es preferentemente 0 ó 1, y cuando

Ejemplos

La invención se ilustra a continuación mediante los ejemplos 2 a 3 que sin embargo no limitan la invención. El ejemplo 1 se refiere a una reacción química que sirve aquí para describir un procedimiento experimental que puede utilizarse para determinar el parámetro $k_L a$ de un reactor de pistón. El ejemplo 1 no es parte de la invención.

Ejemplo 1:

A continuación se indica un procedimiento experimental que puede utilizarse para determinar el parámetro $k_L a$ de un reactor.

Se determina el producto $k_L a$ para un reactor dado a partir de una reacción química perfectamente conocida, tal como es la hidrogenación catalítica del nitrobenzono en anilina ($\text{Ph-NO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{Ph-NH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, en el cual Ph designa un grupo fenilo). Se efectúa esta reacción en fase líquida sin disolvente, estando constituida la fase gaseosa por hidrógeno puro a una presión inicial de 2 bares. El catalizador está constituido por carbono pulverulento (diámetro de partícula equivalente del orden de 50 μm) cargado al 5% en masa de paladio. La concentración másica del catalizador es de 2,5 g/l y la hidrogenación se efectúa a temperatura ambiente. Un detector de presión de cuarzo permite medir la presión de hidrógeno en función del tiempo. El reactor dispone de una doble envoltura; una circulación de agua termostatazada en el interior de la doble envoltura permite mantener constante la temperatura del reactor. Al principio, el reactor no agitado se mantiene bajo presión de nitrógeno; a continuación se purga con hidrógeno. A una presión de hidrógeno de 2 bares, se pone en marcha la agitación y se registra el descenso de la presión de hidrógeno. Se deja proseguir la reacción hasta que la presión alcanza el valor de 0,5 atm. A continuación, se detiene la agitación y se vuelve a presurizar el aparato con el hidrógeno, y después se alcanza una decena de minutos y se repite la medición con una velocidad de agitación diferente. Para cada ensayo efectuado, se constata que la presión de hidrógeno decrece según una ley exponencial. Así, trazando $\ln P_{\text{H}_2}/P_0 = f(t)$, se obtiene una recta cuya pendiente permite acceder al producto αk_{app} . Si se traza la evolución de este producto αk_{app} con la velocidad de agitación se observa un comportamiento asintótico. Para velocidades de agitación bajas, la conductancia aparente aumenta con la velocidad de agitación; lo cual indica una limitación de la cinética aparente para la transferencia gas-líquido. Para altas velocidades de agitación, se alcanza una región meseta; esto indica que la transferencia está limitada, ya sea por la cinética química o por la cinética de la transferencia de materia líquido-sólido. El estudio de la curva $\alpha k_{\text{app}} = f(\text{velocidad de agitación})$ permite entonces estimar el valor de la conductancia de transferencia $k_L a$. En la práctica, basta con cinco a diez puntos experimentales para determinar este valor.

A continuación se indican las bases teóricas de esta determinación de $k_L a$.

Despreciando la acumulación del hidrógeno en fase líquida, se puede establecer la expresión del flujo de desaparición del hidrógeno en reactor cerrado.

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{V_G}{RT} \frac{dP_{\text{H}_2}}{dt} = \varphi_{\text{H}_2} V_R \quad (1)$$

en la cual φ_{H_2} es el flujo específico de desaparición del hidrógeno. Este flujo puede expresarse por medio de la velocidad de reacción o el flujo de transferencia:

$$\varphi_{\text{H}_2} = r_v \alpha = (K_{\text{H}_2} a)_{\text{global}} \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{He} - C_{\text{H}_2}^{\text{superficie}} \right) \quad (2)$$

r_v es la velocidad de reacción volumétrica de la hidrogenación, α la retención de sólido en el reactor y $(K_{\text{H}_2} a)_{\text{global}}$ la conductancia global de transferencia del hidrógeno de la fase gaseosa hacia la superficie del catalizador.

Al considerarse invariantes el volumen del catalizador y la concentración en nitrobenzono en el curso de un ensayo, la velocidad de la reacción puede expresarse como resultante de una cinética de primer orden con respecto a la concentración en hidrógeno, por ejemplo:

$$r_v = \eta k_v C_{NB} C_{H_2}^{sup\ erficie} = k_v ' C_{H_2}^{sup\ erficie} \quad (3)$$

Cuando la fase gaseosa es hidrógeno puro, la conductancia global de transferencia puede expresarse en función de las conductancias de transferencia parciales gas-líquido y líquido-sólido por:

$$\frac{1}{[K_{H_2} a]_{global}} = \frac{1}{k_L a_{LG}} + \frac{1}{k_s a_s \alpha} \quad (4)$$

5 en el cual a_s es la superficie específica del sólido y a_{LG} la superficie específica gas-líquido. Combinando las expresiones de la cinética química y de la cinética física, el flujo específico de desaparición del hidrógeno en el reactor puede expresarse por:

$$\varphi_{H_2} = \alpha k_{app} \frac{P_{H_2}}{P_0} \quad (5)$$

10 en el cual αk_{app} es una conductancia aparente que integra las limitaciones debidas a la cinética química, pero también las limitaciones debidas a la cinética física.

$$\frac{1}{\alpha k_{app}} = \frac{1}{[K_{H_2} a]_{global}} + \frac{1}{\alpha k_v ' } = \frac{1}{k_L a_{LG}} + \frac{1}{\alpha} \left[\frac{1}{k_s a_s} + \frac{1}{k_v ' } \right] \quad (6)$$

Introduciendo (5) en (1) se obtiene:

$$\frac{dP_{H_2}}{P_{H_2}} = -\alpha k_{app} \frac{V_R}{V_G} \frac{RT}{He} dt \quad (7)$$

cuya integración conduce a:

$$15 \ln \frac{P_{H_2}}{P_0} = -\alpha k_{app} \frac{V_R}{V_G} \frac{RT}{He} (t - t_0) \quad (8)$$

La interpretación de la evolución de la presión de hidrógeno en un sistema cerrado permite así determinar la conductancia aparente del sistema. Esta última permite remontarse al valor de la conductancia de transferencia gas-líquido.

Ejemplo 2:

20 La utilización del procedimiento según la invención para hidrogenación catalítica del orto-cresol ha sido ya descrita anteriormente en detalle. Esta reacción ha sido efectuada sin disolvente. Se introduce en el reactor de pistón una suspensión compuesta por orto-cresol fundido y el 0,4% másico de catalizador de tipo níquel en soporte de carbón con ayuda de una bomba. La mezcla se precalienta en modo continuo en el exterior del reactor a una temperatura de aproximadamente 180°C. El hidrógeno se mantiene a una presión de aproximadamente 150 bar. Para un tiempo de permanencia de aproximadamente 2 minutos y treinta segundos, la conversión en estas condiciones es superior al 99,9%. En la salida del reactor (temperatura de salida de aproximadamente 280°C), después de despresurización y filtración del catalizador, el metilciclohexanol se obtiene con una pureza superior al 99,0% tal como se verifica mediante cromatografía en fase gaseosa.

30 Ejemplo 3:

Se compara a continuación, para el caso específico de la hidrogenación del orto-cresol, la productividad del procedimiento según la invención con un procedimiento continuo según el estado de la técnica.

Para el reactor batch, se utiliza un recipiente agitado de hidrogenación de 6 m³, lleno al 2/3

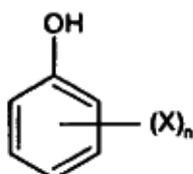
aproximadamente (por ejemplo, aproximadamente 4.000 litros). Se utiliza una mezcla de reacción constituida por un volumen de orto-cresol y 5 volúmenes de etanol como disolvente, por ejemplo, de aproximadamente 670 kg de orto-cresol para aproximadamente 3.350 litros de etanol. La reacción de hidrogenación se realiza a 100°C bajo una presión de hidrógeno inferior a 10 bares durante 4 horas, en presencia de un catalizador, hasta conversión completa. El tiempo del ciclo completo es de aproximadamente 30 horas, que comprende la carga del reactor, la inertización (puesta al vacío, lavado con nitrógeno), la puesta en hidrógeno ($p < 10$ bar), la reacción de hidrogenación en sí, la refrigeración, la filtración del catalizador y la destilación del disolvente. Para 670 kg de orto-cresol añadido, se obtienen 672 kg de metilciclohexanol y 34 kg de orto-cresol sin reaccionar. Esto corresponde a un rendimiento del 95% y a una productividad de 22,4 kg/h.

Con el procedimiento según la invención, realizado sin disolvente y en presencia de un catalizador dispersado, en un reactor continuo cuyo volumen de líquido de reacción es $V_{liq} = 0,7$ litros, se obtiene una productividad (a 150 bares con un tiempo de transferencia de materia $t_{mat} = 3,5$ s) del orden de $5,5 \times 10^{-2}$ mol/s, es decir, con un caudal másico de ciclohexanol ($M = 114$ g/mol) del orden de 22 kg/h.

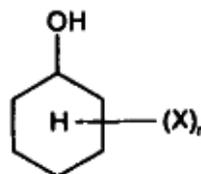
Para un reactor continuo, la productividad del procedimiento según la invención tal como se ha determinado anteriormente es absolutamente interesante en el plano industrial, incluso en el caso de una molécula sencilla tal como el orto-cresol; lo es todavía más para moléculas más complicadas. Para incrementar la productividad, se puede aumentar el diámetro del reactor, pero esta posibilidad está limitada por la transferencia de calor, tal como se explica anteriormente. Ventajosamente, se utiliza una pluralidad de reactores, considerando su sencillez, el carácter continuo del procedimiento y el hecho de que este procedimiento continuo no necesita la intervención de mucha mano de obra.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo de hidrogenación catalítica de un compuesto aromático, preferentemente un derivado mono- o polisustituido del benceno, en un compuesto ciclo-alifático, siendo dicho procedimiento ejecutado en un reactor de pistón, preferentemente de forma cilíndrica, estando provisto dicho reactor de un medio mecánico de agitación axial, y en el cual
- 5
- se introduce, de manera continua, preferentemente en un extremo de dicho reactor, al menos una fase líquida que comprende dicho compuesto aromático y un catalizador dispersado en fase líquida,
 - 10
 - se somete dicha fase líquida, a una temperatura comprendida entre 100°C y 300°C y bajo agitación mecánico-axial, a la influencia de una presión de hidrógeno comprendida entre 10 y 250 bar, y preferentemente entre 50 y 250 bar, en presencia de dicho catalizador dispersado en fase líquida, durante un tiempo de paso t comprendido entre 1 segundo y 10 minutos, preferentemente entre 10 segundos y 6 minutos, y más preferentemente entre 40 segundos y 3 minutos,
 - 15
 - se sale de la fase líquida de dicho reactor,
- y en el cual, de manera preferida, el aumento de temperatura ΔT del líquido entre la entrada y la salida del reactor es tal que la relación $\Delta T/\Delta T_{ad}$ (en la cual ΔT_{ad} representa el aumento adiabático de temperatura) está comprendida entre 0,02 y 0,6 cuando la relación entre el tiempo característico de transferencia de calor t_{term} y el tiempo característico de transferencia de materia t_{mat} está comprendida entre 1 y 50.
- 20
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque $\Delta T/\Delta T_{ad}$ está comprendida entre 0,02 y 0,2 cuando t_{term}/t_{mat} está comprendida entre 1,5 y 12.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque $\Delta T/\Delta T_{ad}$ está comprendida entre 0,03 y 0,15 cuando t_{term}/t_{mat} está comprendida entre 2 y 8.
- 25
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual $3 \text{ s} < t_{mat} < 10 \text{ s}$.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la transferencia de calor está comprendida entre 300 y 700 $\text{W/m}^2/^\circ\text{C}$.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual dicho compuesto aromático constituye la fase líquida que entra en el reactor.
- 30
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual dicho compuesto aromático es un fenol mono o polisustituido, o un polihidroxibenceno no sustituido o un polihidroxibenceno mono- o polisustituido.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el cual dicho compuesto aromático es tal como se representa por la fórmula (I), y dicho compuesto ciclo-alifático es tal como se representa por la fórmula (II),
- 35



(I)

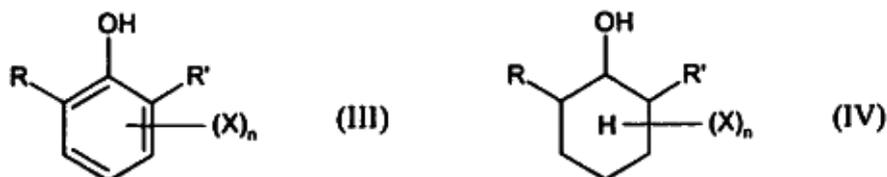


(II)

en las cuales X es un sustituyente que no es un átomo de hidrógeno, y n es un número entero comprendido entre 0 y 3.

9. Procedimiento según la reivindicación 7, en el cual dicho compuesto aromático es tal como se

representa por la fórmula (III), y dicho compuesto ciclo-alifático es tal como se representa por la fórmula (IV),



en las cuales R y R' son, independientemente entre sí, un grupo alquilo terciario, X es un sustituyente que no es un átomo de hidrógeno, y n es un número entero comprendido entre 0 y 3.

5
10. Procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, en el cual X representa

- un grupo alifático, lineal o ramificado, o un grupo aralquilo, un grupo alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquilo o cicloalquenilo, comprendiendo todos estos grupos ventajosamente entre 1 y 36 átomos de carbono, y preferentemente un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, t-butilo, tridecilo, ciclohexilo, 4-pentadeciloxibencilo, hexadeciloxicarboniletilo, 2-etoxitridecilo, trifluorometilo o ciclopentilo; o
 - un grupo alcoxi (preferentemente con 1 a 30 átomos de carbono, tal como metoxi, etoxi, 2-metilmetoxi y 2-dodeciloxietoxi), un grupo alquilo, un grupo carbamoiloxi (preferentemente con 1 a 30 átomos de carbono, tal como N-etil-carbamoiloxi y N-fenilcarbamoiloxi), un grupo sililoxi (preferentemente con 1 a 30 átomos de carbono, tal como trimetilsililoxi y dibutilmetilsililoxi), un grupo acilamino (preferentemente con 2 a 30 átomos de carbono tal como acetamida, tetradecanamida, 2-(2,4-di-t-amilfenoxi)-acetamida, isopentadecanamida), un grupo alquilamino (preferentemente con 1 a 30 átomos de carbono, tal como metilamino, butilamino, dodecilamino, dimetilamino, dietilamino y metilbutilamino), un grupo ureido (preferentemente con 2 a 30 átomos de carbono, tal como metilureido, fenilureido, N,N-dibutilureido y dimetilureido), un grupo alquenilo (preferentemente con 2 a 30 átomos de carbono, tal como 2-propenilo), un grupo formilo, alquilacilo o alquilocarbonilo, un grupo alquilocarbonilamino o un grupo carbamoilo (preferentemente con 1 a 30 átomos de carbono tal como N-etilcarbamoilo, N,N-dibutilcarbamoilo, N-(2-dodeciloxietil)carbamoilo, N-metil-N-dodecilcarbamoilo y N-[3-(2,4-di-t-amilfenoxi)propil]carbamoilo), un grupo fosfonilo (preferentemente con 1 a 30 átomos de carbono tal como fenoxifosfonilo, octiloxifosfonilo y fenil-fosfonilo), un grupo imida (preferentemente con 1 a 30 átomos de carbono tal como N-succinimida, hidantoinilo, N-ftalimida y 3-octadecenilsuccinimida), un grupo azolilo (tal como imidazolilo, pirazolilo, 3-cloropirazol-1-ilo y triazolilo), un átomo de halógeno (como cloro y bromo), un grupo hidroxilo, cianuro, carboxilo o nitro, o un grupo amina lineal; o de manera preferida,
 - un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 15 átomos de carbono y más preferentemente todavía con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo aralquilo con 7 a 15 átomos de carbono y más preferentemente todavía con 7 u 8 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono y más preferentemente todavía con 5 a 8 átomos de carbono; o de manera preferida en particular,
 - un grupo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo, t-amilo, t-octilo, fenilo o ciclohexilo.
- 15
20
25
30
35

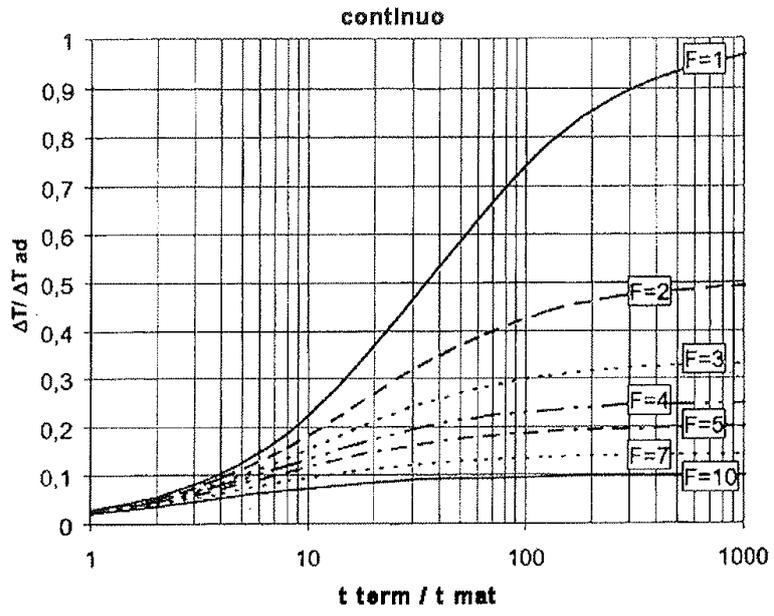


Figura 1

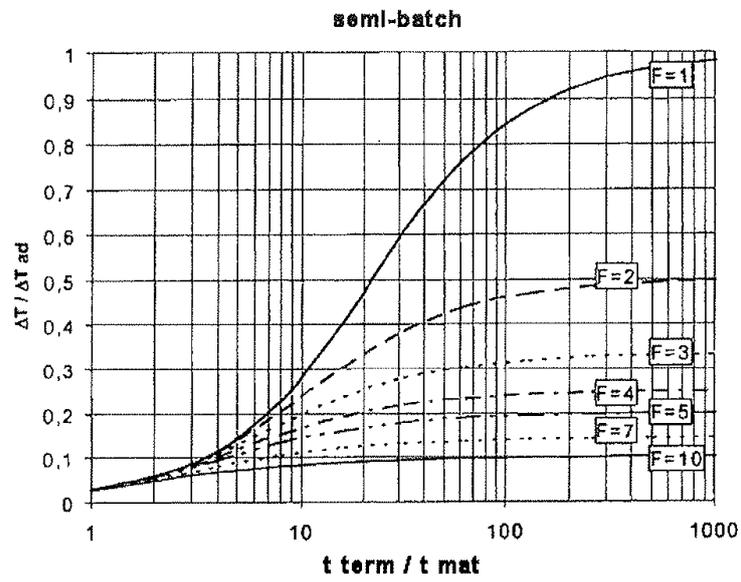


Figura 2

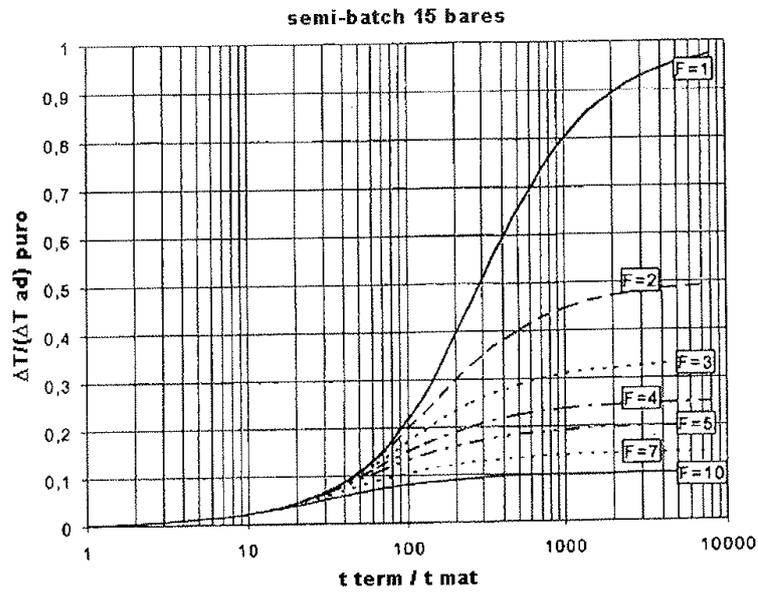


Figura 3

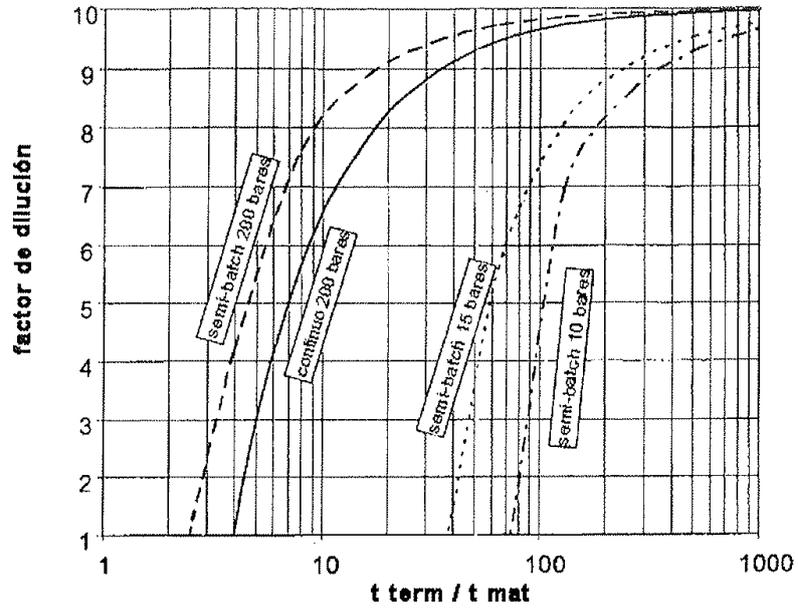


Figura 4

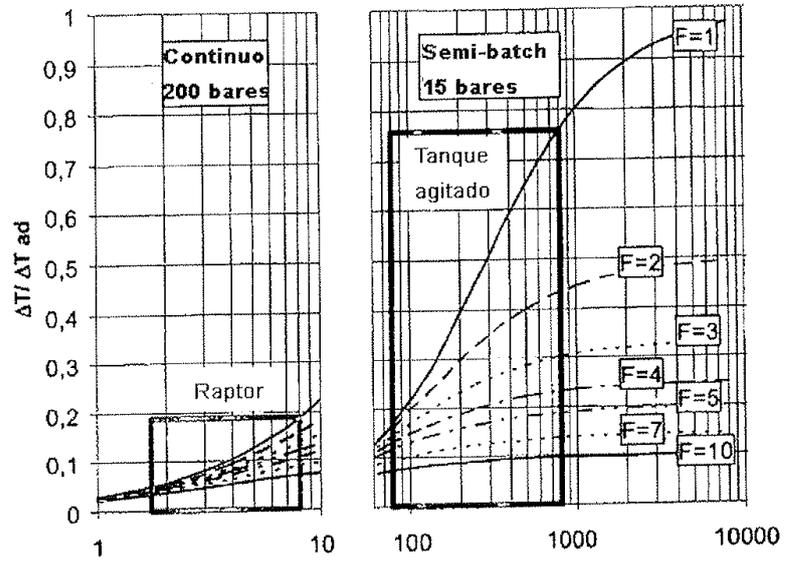


Figura 5

DOCUMENTOS INDICADOS EN LA DESCRIPCIÓN

En la lista de documentos indicados por el solicitante se ha recogido exclusivamente para información del lector, y no es parte constituyente del documento de patente europeo. Ha sido recopilada con el mayor cuidado; sin embargo, la EPA no asume ninguna responsabilidad por posibles errores u omisiones.

5 Documentos de patente indicados en la descripción

- FR 2398709 [0005]
- US 2857432 A [0005]
- FR 2217293 [0006]
- US 6489520 B [0007]
- EP 0703210 A1 [0008]
- EP 0427965 A [0008]
- US 5874648 A [0010]
- US 6031140 A [0010]
- US 5942645 A [0011]
- US 5189233 A [0012]
- US 4551564 A [0012]
- FR 2040257 [0013]
- US 3700742 A [0014]