

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 540**

51 Int. Cl.:

C07C 5/11 (2006.01)

B01J 23/885 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2011** **E 11776160 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014** **EP 2635544**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un fenilciclohexano**

30 Prioridad:

02.11.2010 EP 10189628

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2015

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

GRALLA, GABRIELE y
HEYDRICH, GUNNAR

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 532 540 T3

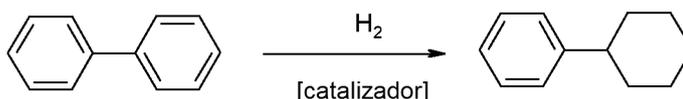
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de un fenilciclohexano

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de un fenilciclohexano sustituido o no sustituido mediante hidrogenación catalítica de un bifenilo sustituido o no sustituido.

- 5 La preparación de fenilciclohexano mediante hidrogenación completa de un anillo de fenilo del bifenilo se conoce en principio.



- 10 Como producto secundario se produce a este respecto entre otras cosas habitualmente siempre también biciclohexilo que forma con fenilciclohexano un azeótropo.

I. Goodman describe en Journal of the Chemical Society 1951, páginas 1371-1372 la preparación de fenilciclohexano mediante hidrogenación catalítica de bifenilo para dar fenilciclohexano en etanol en presencia de níquel Raney.

- 15 En Tetrahedron Letters 2000, n.º 41, páginas 5865-5868 se describe la preparación de fenilciclohexano mediante hidrogenación de bifenilo en presencia de aleaciones de níquel Raney-aluminio a una temperatura de 90 °C.

El documento DE 937 950 da a conocer un procedimiento para la hidrogenación catalítica de bifenilo para dar fenilciclohexano con un catalizador de cobre-cromo libre de níquel y cobalto a una temperatura entre aproximadamente 240-260 °C.

- 20 El documento US 3 387 048 da a conocer un procedimiento para la preparación de fenilciclohexano mediante hidrogenación de bifenilo con adición del disolvente ciclohexano. Como catalizador adecuado se describe paladio al 5 % sobre carbón.

El documento DE 2 125 473 se refiere a catalizadores para la hidrogenación parcial de derivados de bifenilo que contienen óxido de cobalto o una mezcla de óxidos de cobalto tales como por ejemplo Co_3O_4 y CoO .

- 25 El documento WO 93/16972 se refiere a catalizadores para la hidrogenación de compuestos aromáticos policíclicos y monocíclicos tales como derivados de benceno sustituidos con alquilo y bifenilos sustituidos, conteniendo los catalizadores rutenio.

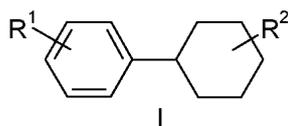
El documento CN 1800121 da a conocer un procedimiento para la preparación de fenilciclohexano mediante hidrogenación de bifenilo en presencia de catalizadores de níquel-aluminio.

- 30 El documento EP 0 394 842 se refiere a catalizadores para la hidrogenación de compuestos alifáticos insaturados, conteniendo los catalizadores níquel y cobre y estando caracterizados por un contenido del 20 % al 75 % en peso de óxido de níquel, del 10 % al 75 % en peso de dióxido de zirconio y del 5 % al 50 % en peso de óxido de cobre, respectivamente con respecto al catalizador oxidico, no reducido. Los catalizadores son adecuados en particular para la hidrogenación de los compuestos técnicamente importantes butino-2-diol-1,4, buteno-2-diol-1,4 y 2-etilhexen-2-al.

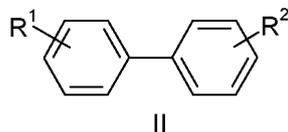
- 35 Los procedimientos descritos anteriormente para la preparación de fenilciclohexano sustituido o no sustituido usan parcialmente catalizadores que o bien a escala técnica no pueden manejarse de manera sencilla o no están disponibles fácilmente. Además, los procedimientos conocidos presentan en algunos casos una selectividad no satisfactoria con respecto al producto objetivo y/o un rendimiento espacio-tiempo demasiado bajo.

- 40 Partiendo de este estado de la técnica, el objetivo de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento que permitiera la preparación de fenilciclohexano mediante hidrogenación de bifenilo en condiciones optimizadas económicamente. El procedimiento debe poder realizarse a escala técnica de manera muy manejable desde el punto de vista técnico de procedimiento y debe conducir en alto rendimiento químico al producto deseado en alta selectividad usando catalizadores económicos. La formación de biciclohexilo debe evitarse en tanto que se posible, dado que tal como se ha mencionado ya anteriormente biciclohexilo y fenilciclohexano forman un azeótropo,
- 45 lo que reduce el rendimiento de fenilciclohexano puro en un procesamiento destilativo.

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para la preparación de un fenilciclohexano sustituido o no sustituido de fórmula I



mediante hidrogenación catalítica de un bifénilo sustituido o no sustituido de fórmula II



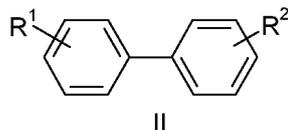
5 en la que R¹ es igual a hidrógeno y R² es igual a hidrógeno o fenilo, o R¹ representa un resto alquilo C₁-C₄ y R² es igual a hidrógeno, o R¹ y R² son idénticos y respectivamente representan fenilo o el mismo resto alquilo C₁-C₄, encontrándose R¹ y R² los dos al mismo tiempo en las respectivas posiciones orto, meta o para de los dos anillos de fenilo del bifénilo de fórmula II,

en presencia de hidrógeno y un catalizador que comprende

- 10 - del 30 % al 70 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del níquel, calculado como NiO,
- del 15 % al 45 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del zirconio, calculado como ZrO₂,
- del 5 % al 30 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del cobre, calculado como CuO,
- del 0,1 % al 10 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del molibdeno, calculado como MoO₃ y
- del 0 % al 10 % en peso de otros componentes,

refiriéndose los datos en % en peso al catalizador seco no reducido.

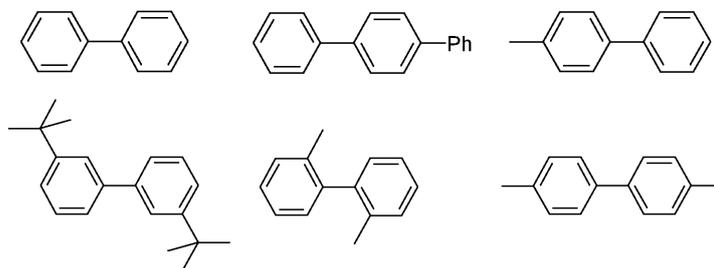
15 En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa como sustancia de partida un bifénilo de fórmula II,



20 en la que R¹ es igual a hidrógeno y R² es igual a hidrógeno o fenilo, o R¹ representa un resto alquilo C₁-C₄ y R² es igual a hidrógeno, o R¹ y R² son idénticos y respectivamente representan fenilo o el mismo resto alquilo C₁-C₄, encontrándose R¹ y R² los dos al mismo tiempo en las respectivas posiciones orto, meta o para de los dos anillos de fenilo del bifénilo de fórmula II.

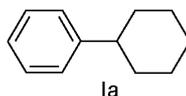
En el caso del resto alquilo C₁-C₄ se trata de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo y 2-metil-1-propilo, preferentemente metilo y terc-butilo, en particular metilo.

Ciertos ejemplos de bifénilos de fórmula II son entre otros

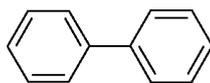


25 Preferentemente, en el caso del bifénilo de fórmula II se trata de bifénilo no sustituido, es decir R¹ y R² son respectivamente iguales a hidrógeno.

Se prefiere por tanto un procedimiento de acuerdo con la invención tal como se ha descrito anteriormente, en el que R¹ y R² son iguales a hidrógeno, es decir un procedimiento para la preparación de fenilciclohexano de fórmula Ia



30 mediante hidrogenación catalítica de bifénilo no sustituido de fórmula IIa.



Ila

5 Los bifenilos de fórmula II que pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden obtenerse comercialmente de manera habitual, tal como por ejemplo bifenilo sencillo que se obtiene de los aceites destilados de la brea de carbón. Los bifenilos sustituidos son accesibles por ejemplo mediante reacciones de acoplamiento de arilo-arilo conocidas por el experto, tales como por ejemplo el acoplamiento de Suzuki.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador heterogéneo, en el que el catalizador heterogéneo que va a usarse contienen del 30 % al 70 % en peso, preferentemente del 40 % al 60 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del níquel, calculado como NiO, del 15 % al 45 % en peso, preferentemente del 20 % al 40 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del zirconio, calculado como ZrO₂, del 5 % al 30 % en peso, preferentemente del 10 % al 25 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del cobre, calculado como CuO y del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del molibdeno, calculado como MoO₃ eventualmente además otros componentes en una cantidad del 0 % al 10 % en peso, preferentemente del 0 % al 5 % en peso tal como por ejemplo grafito. A este respecto, los datos en % en peso se refieren al catalizador seco, no reducido.

15 Dado que los datos de concentración respectivamente (en caso de que no se indique lo contrario) se refieren a la masa catalíticamente activa del catalizador, se define la masa catalíticamente activa del catalizador a continuación como la suma de las masas de las partes constituyentes catalíticamente activas zirconio, níquel, cobre y molibdeno en el catalizador, respectivamente calculado como ZrO₂, NiO, CuO o MoO₃, tras su último tratamiento térmico y antes de su reducción con hidrógeno.

20 En el contexto de una forma de realización preferente se usa para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención aquellos catalizadores que comprenden

- del 45 % al 55 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del níquel, calculado como NiO,
- del 25 % al 35 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del zirconio, calculado como ZrO₂,
- del 13 % al 20 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del cobre, calculado como CuO,
- 25 - del 1 % al 3 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del molibdeno, calculado como MoO₃ y
- del 0 % al 5 % en peso de otros componentes,

completándose los datos en % en peso hasta el 100 % en peso y refiriéndose al catalizador seco no reducido. De acuerdo con la invención se prefieren en particular aquellos catalizadores que están compuestos de los componentes mencionados anteriormente en las proporciones en peso igualmente mencionadas anteriormente.

30 Un catalizador preferente en particular para su uso en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención está compuesto en del 49 % al 53 % en peso de NiO, en del 15 % al 19 % en peso de CuO, en del 28 % al 32 % en peso de ZrO₂ y en del 1 % al 2 % en peso de MoO₃ así como eventualmente en del 0 % al 3 % en peso de otros componentes tales como por ejemplo grafito, refiriéndose las proporciones en peso seleccionadas respectivamente de los componentes individuales al catalizador seco, no reducido y completándose hasta el 100 % en peso. Los catalizadores de este tipo se conocen y pueden prepararse por ejemplo tal como se describe en el documento EP 0 696 572.

40 Los catalizadores que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden prepararse por ejemplo usando procedimientos de precipitación. Así pueden obtenerse éstos por ejemplo mediante una precipitación conjunta de los componentes níquel y cobre de una solución acuosa que contiene estos elementos por medio de bases minerales en presencia de una suspensión de un compuesto de zirconio poco soluble, que contiene oxígeno y lavado, secado y calcinación posterior del precipitado obtenido. Como compuestos de zirconio poco solubles, que contienen oxígeno pueden usarse por ejemplo dióxido de zirconio, oxihidrato de zirconio, fosfatos, boratos y silicatos de zirconio. Las suspensiones de los compuestos de zirconio poco solubles pueden prepararse suspendiendo polvo de grano fino de estos compuestos en agua con agitación fuerte. Ventajosamente se obtienen estas suspensiones mediante precipitación de los compuestos de zirconio poco solubles de disoluciones acuosas de sal de zirconio por medio de bases minerales.

45 Preferentemente se preparan los catalizadores que pueden usarse de acuerdo con la invención por medio de una precipitación común (precipitación mixta) de todos sus componentes. Para ello se mezcla convenientemente una solución salina acuosa que contienen los componentes de catalizador en el calor y con agitación con una base mineral acuosa, en particular una base de metal alcalino (por ejemplo carbonato de sodio, hidróxido de sodio, carbonato de potasio o hidróxido de potasio) tanto hasta que se haya completado la precipitación. El tipo de sales usadas no es crítico generalmente, dado que en este modo de procedimiento éste depende en particular de la solubilidad en agua de las sales, siendo un criterio su buena solubilidad en agua, necesaria para la preparación de estas disoluciones salinas fuertemente concentradas proporcionalmente. Se considera como lógico que en la elección de las sales de los componentes individuales se seleccionan naturalmente sólo sales con aquellos aniones

que no conducen a perturbaciones, ya sea originando éstos precipitaciones indeseadas o dificultando o impidiendo éstos la precipitación mediante formación de complejos.

5 Los catalizadores que pueden usarse de acuerdo con la invención con propiedades especialmente ventajosas pueden obtenerse debido a que se precipita una parte del componente de zirconio del catalizador, convenientemente de una solución acuosa de sal de zirconio, por separado en un aparato de precipitación mediante adición de bases minerales acuosas. Sobre el oxihidrato de zirconio obtenido, preferentemente recién precipitado, puede precipitarse entonces la parte restante del componente de zirconio del catalizador junto con los otros componentes catalíticamente activos en una precipitación mixta, tal como se ha descrito anteriormente. A este respecto resulta por regla general especialmente conveniente precipitar previamente del 10 % al 80 % en peso, 10 preferentemente del 30 % al 70 % en peso y en particular del 40 % al 60 % en peso de la cantidad de zirconio total de la masa catalíticamente activa.

15 Los precipitados obtenidos en estas reacciones de precipitación son en general químicamente irregulares y están compuestos entre otras cosas de mezclas de los óxidos, oxihidratos, hidróxidos, carbonatos y sales insolubles y básicas de los metales mencionados. Puede resultar favorable para la capacidad de filtración de los precipitados cuando éstos se envejecen, es decir cuando se dejan aún algún tiempo tras la precipitación, eventualmente en calor o con conducción de aire.

20 Los precipitados obtenidos según este procedimiento de precipitación pueden procesarse posteriormente tal como habitualmente para dar los catalizadores que pueden usarse de acuerdo con la invención. Tras el lavado se secan éstos en general a de 80 °C a 200 °C, preferentemente a de 100 °C a 150 °C, y después se calcinan. La calcinación se realiza en general a temperaturas entre 300 °C y 800 °C, preferentemente a de 400 °C a 600 °C, en particular a de 450 °C a 550 °C.

25 Tras la calcinación se acondiciona el catalizador de manera conveniente, ya sea que se ajuste mediante molienda hasta un determinado tamaño de grano o que se mezcle tras su molienda con coadyuvantes de moldeo tales como grafito o ácido esteárico, se comprima por medio de una prensa para comprimidos para dar piezas en bruto y se someta a recocido. Las temperaturas corresponden a este respecto en general a las temperaturas durante la calcinación.

Los catalizadores preparados de esta manera contienen los metales catalíticamente activos en forma de una mezcla de sus compuestos que contienen oxígeno, es decir en particular como óxidos y óxidos mixtos.

30 Los catalizadores preparados de esta manera pueden almacenarse y usarse como tales. Ante de su uso como catalizadores en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención se reducen previamente de manera habitual. Éstos pueden usarse sin embargo también sin reducción previa, reduciéndose entonces en las condiciones de la hidrogenación de acuerdo con la invención mediante el hidrógeno existente en el reactor. Para la reducción previa se exponen los catalizadores en general en primer lugar a de 150 °C a 200 °C durante un espacio de tiempo de 12 a 20 horas a una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno y a continuación se tratan aún durante hasta 35 aproximadamente 24 horas a de 200 °C a 300 °C en una atmósfera de hidrógeno. Durante esta reducción previa se reduce una parte de los compuestos metálicos que contienen oxígeno que se encuentran en los catalizadores habitualmente para dar metales correspondientes, de modo que éstos se encuentran junto con los compuestos de oxígeno de distinto tipo en la forma activa del catalizador.

40 En general se usan los catalizadores usados de acuerdo con la invención preferentemente en forma de catalizadores completos. Con el término "catalizador completo" se designa un catalizador que a diferencia de un catalizador de soporte está compuesto únicamente por masa catalíticamente activa. Los catalizadores completos pueden usarse de manera que se introduce en el recipiente de reacción la masa catalíticamente activa, molida para obtener polvo o de manera que se dispone en el reactor la masa catalíticamente activa tras molienda, mezclado con coadyuvantes de moldeo, conformación y recocido como cuerpo moldeado de catalizador (por ejemplo como 45 esferas, cilindros, comprimidos, anillos, espirales, cordones y similares).

En el contexto de una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se usa en la hidrogenación catalítica, es decir en la etapa de hidrogenación del procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador seleccionado, que es un catalizador heterogéneo, en forma de un catalizador de lecho sólido.

50 Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a contacto la sustancia de partida tal como se ha descrito anteriormente, concretamente un bifenilo de fórmula II, con hidrógeno y el catalizador seleccionado. El hidrógeno puede usarse a este respecto de forma no diluida, habitualmente en una pureza de aproximadamente el 99,9 % en volumen o en forma diluida, es decir en forma de mezclas con gases inertes tales como por ejemplo nitrógeno o argón. Preferentemente se usa hidrógeno en forma no diluida.

55 La hidrogenación catalítica puede realizarse con buen resultado sin adición de disolventes o en presencia de disolventes orgánicos inertes en las condiciones de reacción tales como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, hexano, heptano, ciclohexano y similares. Preferentemente se realiza la hidrogenación sin adición de disolventes.

5 En el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse la hidrogenación del bifenilo de fórmula II a una presión de hidrógeno (absoluta) en el intervalo de 100 kPa a 20000 kPa, preferentemente de 200 kPa a 15000 kPa, de manera especialmente preferente de 4 kPa a 8000 kPa, de manera muy especialmente preferente de 500 kPa a 5000 kPa. Como temperatura de reacción para la realización de la hidrogenación se selecciona ventajosamente una temperatura en el intervalo de 50 °C a 250 °C, preferentemente de 100 °C a 180 °C, de manera muy especialmente preferente de 110 °C a 160 °C.

10 En la práctica se parte en la realización en general de modo que al catalizador que se encuentra habitualmente en un reactor de lecho sólido calentado preferentemente desde el exterior, tal como por ejemplo un reactor tubular, autoclave o reactor de haz tubular, se alimenta a la temperatura de reacción deseada y la presión deseada el bifenilo de fórmula II que va a reaccionar. A este respecto se carga el catalizador en general con 0,1 kg a 1,0 kg, preferentemente con 0,1 kg a 0,6 kg y de manera especialmente preferente con 0,2 kg a 0,4 kg del bifenilo de fórmula II por kg de catalizador y por hora. Según esto puede ser conveniente calentar el bifenilo de fórmula II que va a usarse ya antes de la alimentación al recipiente de reacción o al reactor y concretamente de manera preferente hasta la temperatura de reacción.

15 El reactor puede hacerse funcionar tanto en modo de funcionamiento de fondo como en modo de funcionamiento deslizante, es decir pueden conducirse las sustancias de partida tanto de abajo arriba como de arriba abajo a través del reactor. La etapa de hidrogenación en el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse tanto de manera discontinua como de manera continua. En los dos casos puede conducirse en el circuito producto de partida que no ha reaccionado junto con el hidrógeno.

20 La etapa de hidrogenación en el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse también gradualmente en una cascada de varios, es decir de 2 a por regla general 4, preferentemente 2 o 3 y en particular preferentemente en dos reactores conectados uno detrás de otro, preferentemente reactores de lecho sólido. A este respecto se obtiene en el primer reactor, designado habitualmente como reactor principal, en las condiciones de reacción descritas anteriormente la conversión principal de la reacción y el producto bruto obtenido se alimenta a un segundo reactor, designado habitualmente como reactor posterior, en el que el material de partida que aún no ha reaccionado se convierte de manera de acuerdo con la invención al menos en gran parte en el fenilciclohexano de fórmula I. A este respecto pueden seleccionarse las condiciones de reacción independientemente entre sí preferentemente en los intervalos mencionados anteriormente.

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse la hidrogenación de manera discontinua, semicontinua o completamente continua. Preferentemente se realiza la hidrogenación catalítica en el procedimiento de acuerdo con la invención de manera continua, en particular de manera completamente continua, introduciéndose las sustancias de partida continuamente en el reactor y descargándose la mezcla de reacción o el producto de reacción obtenido continuamente del reactor.

30 La mezcla de reacción o el producto de reacción obtenido en la etapa de hidrogenación del procedimiento de acuerdo con la invención puede purificarse tras tamponamiento intermedio en un recipiente mediante destilación fraccionada, preferentemente mediante destilación fraccionada a vacío para obtener un fenilciclohexano de fórmula I sustituido o no sustituido en una pureza superior al 97 % en peso, preferentemente superior al 98 % en peso con respecto a la masa total. El procesamiento destilativo del producto de reacción obtenido puede realizarse en una columna de rectificación accionada de manera discontinua o continua. Las distintas realizaciones técnicas de tales columnas de destilación, que permiten una destilación discontinua, semicontinua o completamente continua se han descrito en la bibliografía especializada.

35 Una variante preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza según esto porque en otra etapa de procedimiento se procesa de manera destilativa un producto de reacción obtenido en la hidrogenación catalítica para la purificación adicional del fenilciclohexano sustituido o no sustituido de fórmula I.

40 Para la descomposición destilativa continua de mezclas de varias sustancias son usuales distintas variantes de procedimiento según el estado de la técnica. En el caso más sencillo se descompone la mezcla de alimentación en dos fracciones, una fracción de cabeza de bajo punto de ebullición y una fracción de fondo de alto punto de ebullición. En la separación de mezclas de alimentación en más de dos fracciones deben usarse varias columnas de destilación según esta variante de procedimiento. Para limitar el gasto mecánico, se usan en la separación de mezclas de múltiples sustancias según la posibilidad columnas con salidas laterales líquidas o en forma de vapor. La posibilidad de aplicación de columnas de destilación con salidas laterales está muy limitada sin embargo debido a que según el estado de la técnica los productos extraídos en los sitios de salida lateral no son nunca completamente puros. En extracciones laterales en la parte de concentración, que se realizan habitualmente en forma líquida, contiene el producto lateral aún proporciones de componentes de bajo punto de ebullición que deben separarse por la cabeza. Lo correspondiente se aplica para extracciones laterales en la parte de separación, que se realizan en la mayoría de los casos en forma de vapor, en las que el producto lateral presenta aún proporciones de alto punto de ebullición. El uso de columnas con salidas laterales convencionales está limitado por tanto a casos, en los que están permitidos productos laterales impurificados.

Las columnas de pared separadora ofrecen una posibilidad de remedio. Este tipo de columna se ha descrito por ejemplo en los documentos US 2.471.134; US 4.230.533; EP 0 122 367; EP 0 126 288; EP 0 133 510; Chem. Eng. Technol. 10 (1987) 92 - 98; Chem.-Ing.-Tech. 61 (1989) n.º 1, 16 - 25; Gas Separation and Purification 4 (1990) 109 - 114; Process Engineering 2 (1993) 33 - 34; Trans IChemE 72 (1994) parte A 639 - 644 y Chemical Engineering 7 (1997) 72 - 76.

El procesamiento destilativo del producto de reacción de la hidrogenación catalítica se realiza ventajosamente a vacío a presiones absolutas entre 0,1 kPa y 10 kPa, preferentemente de 0,5 kPa a 5 kPa. En las destilaciones a vacío se usan preferentemente columnas de destilación con empaquetamientos de tejido de forma ordenada con una superficie específica entre 250 m²/m³ y 1000 m²/m³.

En una destilación discontinua fraccionada de una descarga de reacción obtenida a partir de bifenilo, que contiene ya el producto de sobrehidrogenación no deseado biciclohexilo, puede separarse biciclohexilo en una o varias fracciones de bajo punto de ebullición, que va acompañado de proporciones notables del fenilciclohexano deseado, con el que forma un azeótropo de bajo punto de ebullición. Si se separa el biciclohexilo por destilación del alambique de destilación, pueden obtenerse fracciones puras de punto de ebullición medio de fenilciclohexano. En el fondo de la columna queda el producto de partida que no ha reaccionado bifenilo que puede separarse por destilación también aún en parte dependiendo de la cantidad existente y la circunstancia técnica.

Este efecto puede aprovecharse en la práctica, realizándose la reacción de hidrogenación no en conversión completa del bifenilo, sino interrumpiéndose previamente hasta que las primeras cantidades de biciclohexilo se encuentren en la descarga de reacción. Esto puede obtenerse por ejemplo en una reacción discontinua mediante una limitación del tiempo de reacción o en una reacción realizada de manera continua mediante regulación de la temperatura del reactor o de la presión de hidrogenación, es decir que puede controlarse la conversión de producto de partida mediante regulación de la temperatura de reacción y/o presión de reacción y/o tiempo de permanencia de la solución de reacción en el aparato de hidrogenación.

En una variante preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la hidrogenación de modo que se hace reaccionar entre el 90 % y el 95 % del bifenilo sustituido o no sustituido de fórmula II.

El fondo que queda tras la destilación fraccionada, enriquecida con bifenilo puede reconducirse de nuevo a la reacción, de manera que puede elevarse el rendimiento total de fenilciclohexano.

En una forma especialmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se reconducen fracciones, que se producen durante el procesamiento destilativo del producto de reacción de la hidrogenación catalítica y que contienen aún bifenilo de fórmula II, total o parcialmente a la hidrogenación.

La invención se explica mediante los siguientes ejemplos que no limitan sin embargo la invención.

Ejemplos

Todos los experimentos se realizaron en un autoclave de laboratorio HC de 300 ml, que estaba dotado de una cesta de catalizador. A través de un tubo colocado lateralmente era posible una extracción de muestras. La regulación de la temperatura se realizó a través de un baño de aceite externo.

Analítica

La analítica de CG se realizó según el siguiente procedimiento: 30 m DB-WAX, ID.: 0,2 mm, FD. 0,5 mm, temp. inicial: 200 °C, temp. det.: 250 °C; inicio 80 °C - 3 °C / min - 200 °C / 15 min; hasta isoterma de 240 °C / 20 min; cantidad de inyección: 0,2 µl; gas portador He; t_R = min; t_R (bifenilo): 25,6; t_R (fenilciclohexano): 15,4; t_R (fenilciclohexeno): 10,2, 10,6 y 11,0; t_R (biciclohexilo): 8,7.

Ejemplo 1

En un autoclave de laboratorio de 300 ml se hidrogenaron 99,6 g de bifenilo en presencia de 5 g de un catalizador que estaba compuesto del 50 % en peso de NiO, el 17 % en peso de CuO, el 30,5 % en peso de ZrO₂ y el 1,5 % en peso de MoO₃ en forma de comprimidos con un diámetro y una altura de respectivamente 3 mm a una presión de hidrógeno de 3000 kPa y una temperatura de 130 °C con agitación. Tras 22 h de duración de la reacción se separó por filtración el catalizador. La mezcla de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases en los tiempos indicados en la tabla 1. Se obtuvieron los resultados indicados en la tabla 1.

Tabla 1

Tiempo de ejecución [h]	Bifenilo	Fenilciclohexano	Fenilciclohexeno	Biciclohexilo	Temperatura [°C]
	% en superficie de CG				
2	98,78	1,21	0	0	90
3 a 6	94,88	5,12	0	0	90
7 a 12	64,78	35,08	0	0,14	120
13 a 18	22,76	76,47	0	0,77	130
19 a 21	1,05	95,93	0,19	2,83	130
22	0	93,76	0,31	5,93	130

Ejemplo 2

5 En un autoclave de laboratorio de 300 ml se hidrogenaron 100 g de bifenilo en presencia de 5 g de un catalizador que estaba compuesto del 50 % en peso de NiO, el 17 % en peso de CuO, el 30,5 % en peso de ZrO₂ y el 1,5 % en peso de MoO₃ en forma de comprimidos con un diámetro y una altura de respectivamente 3 mm a una presión de hidrógeno de 4000 kPa y una temperatura de 130 °C con agitación. Tras 14 h de duración de la reacción se separó por filtración el catalizador. La mezcla de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases en los

10 tiempos indicados en la tabla 2. Se obtuvieron los resultados indicados en la tabla 2 (respectivamente en % en superficie de CG).

Tabla 2

Tiempo de ejecución [h]	Bifenilo	Fenilciclohexano	Fenilciclohexeno	Biciclohexilo	Temperatura [°C]
	% en superficie de CG				
5	65,17	34,36	0	0,46	130
11	21,14	77,52	0,11	1,22	130
13	4,31	93,10	0,16	2,46	130
14	0,92	94,93	0,20	3,94	130
Descarga	0	94,83	0,18	4,98	-

Ejemplo 3

15 En un autoclave de laboratorio de 300 ml se hidrogenaron 100 g de bifenilo en presencia de 5 g de un catalizador que estaba compuesto del 50 % en peso de NiO, el 17 % en peso de CuO, el 30,5 % en peso de ZrO₂ y el 1,5 % en peso de MoO₃ en forma de comprimidos con un diámetro y una altura de respectivamente 3 mm a una presión de hidrógeno de 1000 kPa y una temperatura de 150 °C con agitación. Tras 17 h de duración de la reacción se separó por filtración el catalizador. La mezcla de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases en los

20 tiempos indicados en la tabla 3. Se obtuvieron los resultados indicados en la tabla 3 (respectivamente en % en superficie de CG).

Tabla 3

Tiempo de ejecución [h]	Bifenilo	Fenilciclohexano	Fenilciclohexeno	Biciclohexilo	Temperatura [°C]
	% en superficie de CG				
6	71,73	27,87	0	0,31	150
11	41,39	58,10	0	0,43	150
17	4,56	94,13	0	0,12	150
Descarga	0,12	95,43	0,24	4,04	-

Ejemplo 4

25 En un autoclave de laboratorio de 300 ml se hidrogenaron 100 g de bifenilo en presencia de 5 g de un catalizador que estaba compuesto del 50 % en peso de NiO, el 17 % en peso de CuO, el 30,5 % en peso de ZrO₂ y el 1,5 % en peso de MoO₃ en forma de comprimidos con un diámetro y una altura de respectivamente 3 mm a una presión de hidrógeno de 10 bar y una temperatura de 130 °C con agitación. Tras 48 h de duración de la reacción se separó por

filtración el catalizador. La mezcla de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases en los tiempos indicados en la tabla 4. Se obtuvieron los resultados indicados en la tabla 4 (respectivamente en % en superficie de CG).

Tabla 4

Tiempo de ejecución [h]	Bifenilo	Fenilciclohexano	Fenilciclohexeno	Biciclohexilo	Temperatura [°C]
	% en superficie de CG				
9	85,62	14,29	0	0	130
15	72,38	27,46	0	0,07	130
26	45,06	54,60	0	0,05	130
48	1,39	92,18	0,29	6,08	130
Descarga	0	92,4	0,22	7,24	-

5

Ejemplo comparativo 5

En un autoclave de laboratorio de 300 ml se hidrogenaron 20 g de bifenilo, disueltos en 80 g de metanol en presencia de 5 g de un catalizador que estaba compuesto del 0,5 % de Ru sobre soporte de Al_2O_3 en forma de esferas de 4-6 mm a una presión de hidrógeno de 3000 kPa y una temperatura de 90-120 °C con agitación. Tras 12 h de duración de la reacción se separó por filtración el catalizador. La mezcla de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases en los tiempos indicados en la tabla 5. Se obtuvieron los resultados indicados en la tabla 5 (respectivamente en % en superficie de CG).

10

Tabla 5

Tiempo de ejecución [h]	Bifenilo	Fenilciclohexano	Fenilciclohexeno	Biciclohexilo	Temperatura [°C]
	% en superficie de CG				
1	96,43	3,57	0	0	90
3	90,49	8,95	0	0,56	90
4 a 6	71,99	26,49	0	1,53	90
7	56,97	40,96	0	2,07	120
8 a 11	12,34	82,00	0,70	4,96	120
12	2,49	87,93	1,14	8,44	120
13	0	86,80	1,53	11,67	120

15

Ejemplo comparativo 6

En un autoclave de laboratorio de 300 ml se hidrogenaron 100 g de bifenilo en presencia de 5 g de un catalizador que estaba compuesto del 0,5 % de Ru sobre soporte de Al_2O_3 en forma de esferas de 4-6 mm a una presión de hidrógeno de 3000 kPa y una temperatura de 120 °C con agitación. Tras 14,5 h de duración de la reacción se separó por filtración el catalizador. La mezcla de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases en los tiempos indicados en la tabla 6. Se obtuvieron los resultados indicados en la tabla 6 (respectivamente en % en superficie de CG).

20

Tabla 6

Tiempo de ejecución [h]	Bifenilo	Fenilciclohexano	Fenilciclohexeno	Biciclohexilo	Temperatura [°C]
	% en superficie de CG				
10	27,68	64,97	0,74	6,52	120
12	14,22	75,76	1,08	8,87	120
13	5,69	81,11	1,45	11,74	120
14,5	1,14	80,33	2,01	16,52	120

Ejemplo comparativo 7

5 En un autoclave de laboratorio de 300 ml se hidrogenaron 100 g de bifenilo en presencia de 5 g de un catalizador que estaba compuesto del 0,3 % de Ru sobre SiO₂ en forma de esferas de 4-6 mm a una presión de hidrógeno de 4000 kPa y una temperatura de 130 °C con agitación. Tras 5 h de duración de la reacción se separó por filtración el catalizador. La mezcla de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases en los tiempos indicados en la tabla 7. Se obtuvieron los resultados indicados en la tabla 7 (respectivamente en % en superficie de CG).

Tabla 7

Tiempo de ejecución [h]	Bifenilo	Fenilciclohexano	Fenilciclohexeno	Biciclohexilo	Temperatura [°C]
	% en superficie de CG				
5	0,71	5,21	2,23	91,85	130
Descarga	0,07	0,09	0,09	99,56	-

Ejemplo comparativo 8

10 En un autoclave de laboratorio de 300 ml se hidrogenaron 100 g de bifenilo en presencia de 5 g de un catalizador que estaba compuesto de Ru sobre SiO₂ en forma del 0,3 % de Ru sobre SiO₂ en forma de esferas de 4-6 mm a una presión de hidrógeno de 1000 kPa y una temperatura de 90 °C con agitación. Tras 23 h de duración de la reacción se separó por filtración el catalizador. La mezcla de reacción obtenida se analizó mediante cromatografía de gases en los tiempos indicados en la tabla 8. Se obtuvieron los resultados indicados en la tabla 8 (respectivamente en % en superficie de CG).

15

Tabla 8

Tiempo de ejecución [h]	Bifenilo	Fenilciclohexano	Fenilciclohexeno	Biciclohexilo	Temperatura [°C]
	% en superficie de CG				
5	78,69	12,34	0,35	8,29	90
11	53,27	31,44	0,63	14,30	90
17	29,82	46,39	0,82	22,70	90
23	9,92	53,20	0,98	35,77	90
Descarga	8,34	53,55	0,95	37,04	-

Ejemplo 9 Destilación de fenilciclohexano bruto

20 En la tabla 9 están recopilados los resultados de la destilación de la descarga bruta con la siguiente composición el 80,9 % de fenilciclohexano, el 18,3 % de biciclohexilo y el 0,86 % de bifenilo (respectivamente en % en peso de CG), de la destilación discontinua en una columna de banda giratoria de 100 cm de longitud, calentada con protección (aproximadamente 20 etapas teóricas). El aparato estaba equipado con un matraz de núcleo de doble camisa de 0,1 l en el fondo y un divisor de vapor. El tubo de vapores desprendidos en la cabeza estaba calentado acompañado con banda de calefacción, el condensador se hizo funcionar a 2 °C. Se fraccionó a una proporción de reflujo de 5:1.

25 En comparación con esto se han introducido en la tabla 10 los resultados que se obtuvieron en la destilación de la descarga con la siguiente composición el 94,3 % de fenilciclohexano, el 5,2 % de biciclohexilo (respectivamente en % en peso de CG), que contenía claramente menos biciclohexilo y proporcionaba una cantidad claramente mayor de fenilciclohexano adecuada a las especificaciones.

30 Para proporcionar fenilciclohexano con bajo contenido en biciclohexilo, se realizaron en una columna de destilación DN50, que estaba equipada con aproximadamente 2,4 m de empaquetamiento Sulzer DX (aproximadamente 48 etapas teóricas), ensayos continuos a 1 kPa de presión de cabeza. El producto de valor obtenido en el fondo contenía respectivamente más del 98 % de fenilciclohexano a concentraciones de biciclohexilo entre el 0,2 % y el 0,7 %. El contenido en biciclohexilo en el destilado oscilaba dependiendo de la proporción de reflujo (de 4:1 a 19:1) entre el 19 % y el 50 %. Con proporciones de reflujo superiores (11:1 y más) pudieron conseguirse rendimientos de

35 destilación de hasta el 90 %.

Tabla 9: destilación de fenilciclohexano de manera discontinua.

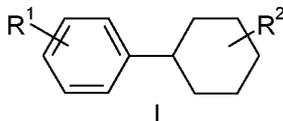
Muestra	Cantidad [g]	% de destilado		Diciclohexilo [TR 18,3]		Fenilciclohexano [TR 27,9]		Difenilo [TR 39,8]	Resto
		[% en fr.]	[% total]	[% en peso]	[% en sup.]	[% en peso]	[% en sup.]	[% en sup.]	[% en sup.]
Entrada	55,5			18,3	17,72	80,9	79,22	0,86	2,20
Fracción 1	3,7	7 %	7 %	44,1	43,73	53,4	53,39	0	2,88
Fracción 2	6,4	12 %	18 %	37,3	36,79	60,6	60,18	0	3,03
Fracción 3	5,4	10 %	28 %	32,5	32,01	65,5	64,97	0	3,02
Fracción 4	7,0	13 %	41 %	26,2	25,86	71,6	71,23	0	2,91
Fracción 5	9,7	17 %	58 %	16,1	15,72	82,7	81,89	0	2,39
Fracción 6	5,7	10 %	68 %	8,5	8,25	90,9	89,99	0,01	1,75
Fracción 7	8,1	15 %	83 %	2,7	2,49	98,3	96,60	0,01	0,90
Fracción 8	4,6	8 %	91 %	0,7	0,57	100,6	99,03	0,01	0,39
Fondo	2,8	5 %	96 %	0,2	0,02	82,8	80,83	14,96	4,19

Tabla 10: destilación de fenilciclohexano de manera discontinua.

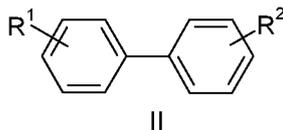
Muestra	Cantidad [g]	% de destilado		Biciclohexilo [TR 18,3]		Fenilciclohexano [TR 27,9]		Resto
		[% en fr.]	[% total]	[% en peso]	[% en sup.]	[% en peso]	[% en sup.]	[% en sup.]
Entrada	51,5			5,2	5,04	94,3	93,98	0,98
Fracción 1	3,6	7 %	7 %	24,1	24,00	75,2	75,58	0,42
Fracción 2	5,1	10 %	17 %	12,6	12,47	86,7	86,95	0,58
Fracción 3	5,7	11 %	28 %	8,2	8,01	91,4	91,68	0,31
Fracción 4	6,0	12 %	40 %	5,6	5,46	94,1	94,31	0,23
Fracción 5	5,6	11 %	50 %	3,8	3,60	95,9	96,20	0,20
Fracción 6	6,0	12 %	62 %	1,8	1,62	97,9	98,22	0,16
Fracción 7	9,1	18 %	80 %	0,7	0,55	99,0	99,34	0,11
Fracción 8	5,4	10 %	90 %	0,3	0,10	100,2	99,81	0,09
Fracción 9	2,8	5 %	96 %	0,2	0,05	99,9	99,87	0,08
Fondo	1,9	4 %	99 %	0,2	0	90,1	90,84	9,16

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un fenilciclohexano sustituido o no sustituido de fórmula I



mediante hidrogenación catalítica de un bifenilo sustituido o no sustituido de fórmula II



5 en la que R¹ es igual a hidrógeno y R² es igual a hidrógeno o fenilo, o R¹ representa un resto alquilo C₁-C₄ y R² es igual a hidrógeno, o R¹ y R² son idénticos y en cada caso representan fenilo o el mismo resto alquilo C₁-C₄, encontrándose R¹ y R² los dos al mismo tiempo en las respectivas posiciones orto, meta o para de los dos anillos de

10 en presencia de hidrógeno y un catalizador que comprende

- del 30 % al 70 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del níquel, calculado como NiO,
- del 15 % al 45 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del zirconio, calculado como ZrO₂,
- del 5 % al 30 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del cobre, calculado como CuO,
- del 0,1 % al 10 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del molibdeno, calculado como MoO₃ y,
- del 0 % al 10 % en peso de otros componentes,

refiriéndose los datos en % en peso al catalizador seco no reducido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que R¹ y R² son iguales a hidrógeno.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que se usa un catalizador que comprende

- del 45 % al 55 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del níquel, calculado como NiO,
 - del 25 % al 35 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del zirconio, calculado como ZrO₂,
 - del 13 % al 20 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del cobre, calculado como CuO,
 - del 1 % al 3 % en peso de compuestos que contienen oxígeno del molibdeno, calculado como MoO₃ y
 - del 0 % al 5 % en peso de otros componentes,
- completándose los datos en % en peso hasta el 100 % en peso y refiriéndose al catalizador seco no reducido.

25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se usa el catalizador en forma de un catalizador de lecho sólido.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la hidrogenación se realiza a una presión de hidrógeno en el intervalo de 400 kPa a 8000 kPa absolutos.

30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la hidrogenación se realiza a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 180 °C.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la hidrogenación catalítica se realiza de manera continua.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en otra etapa de procedimiento se procesa de manera destilativa un producto de reacción obtenido en la hidrogenación catalítica para la purificación adicional del fenilciclohexano sustituido o no sustituido de fórmula I.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el procesamiento destilativo del producto de reacción de la hidrogenación catalítica se realiza a vacío a presiones absolutas entre 0,1 kPa y 10 kPa.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 o 9, en el que fracciones que se producen en el procesamiento destilativo del producto de reacción de la hidrogenación catalítica y que contienen aún bifenilo de fórmula II, se reconducen total o parcialmente a la hidrogenación.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la hidrogenación se realiza de modo que se hace reaccionar entre el 90 % y el 95 % del bifenilo sustituido o no sustituido de fórmula II.