

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 229**

51 Int. Cl.:

C07C 45/00 (2006.01)

C07C 29/20 (2006.01)

C07C 49/403 (2006.01)

C07C 35/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2010 PCT/EP2010/069707**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2011 WO11073233**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010 E 10793225 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2513025**

54 Título: **Hidrogenación catalizada de fenol**

30 Prioridad:

18.12.2009 EP 09179894

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

14.02.2017

73 Titular/es:

**CAP III B.V. (100.0%)
Poststraat 1
6135 KR Sittard, NL**

72 Inventor/es:

**PARTON, RUDY FRANCOIS MARIA JOZEF;
TINGE, JOHAN THOMAS y
HOEKSEMA, BERT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 601 229 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

Hidrogenación catalizada de fenol

5 La invención se refiere a un método para la hidrogenación de un compuesto aromático. La invención en particular se refiere a un método para la preparación de ciclohexanona, ciclohexanol o una mezcla de los mismos en un proceso continuo por hidrogenación de fenol.

10 La ciclohexanona se puede emplear como disolvente industrial o como activador en reacciones de oxidación. También se utiliza como como intermedio, entre otros, en la producción de ácido adípico, resinas de ciclohexanona, caprolactama, nailon 6 y nailon 6,6.

15 En la preparación de ciclohexanona a partir de fenol, por lo general también se forma ciclohexanol (que puede ser considerado como un producto intermedio útil para la conversión adicional de ciclohexanona).

20 La ciclohexanona y/o ciclohexanol se pueden preparar convencionalmente a partir de fenol por hidrogenación catalítica en un reactor de hidrogenación de fenol, por ejemplo, usando un catalizador de platino o un catalizador de paladio. La reacción se puede llevar a cabo en la fase líquida o la fase de vapor. [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, por ejemplo, 3ª edición, Vol 7 (1979) página 410-416; I. Dodgson et al. "A low Cost Phenol to Cyclohexanone Process", Chemistry & Industry, 18 de diciembre de 1989, p 830-833; A. C. Dimian y C.S. Bildea "Chemical Process Design, Computer-Aided Case Studies", Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany, Capítulo 5, página 129-172; o M.T. Musser "cyclohexanol and Cyclohexanone", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (7ª Edición, 2007), disponible a través de medios electrónicos <http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/search/firstpage> (en lo sucesivo "Musser")].

25 En los procesos convencionales generalmente se tiene que llegar a un compromiso entre el rendimiento del producto deseado (ciclohexanona y/o ciclohexanol formados como porcentaje de la alimentación de fenol) y la selectividad de la reacción (ciclohexanona y/o ciclohexanol formados como porcentaje de fenol que se ha convertido). Como se describe en los manuales anteriormente identificados hay varios factores que desempeñan un papel en el presente documento, incluyendo la temperatura, la elección del catalizador, y la relación de alimentación de hidrógeno/fenol.

30 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo método para preparar un compuesto deseado por hidrogenación catalítica de un compuesto aromático, en particular fenol, en uno o más compuestos hidrogenados, en particular, ciclohexanona, ciclohexanol o una mezcla de los mismos.

35 En particular, un objetivo es proporcionar un método de ese tipo que permita un aumento de la conversión del compuesto aromático, en particular, fenol, y/o una mayor selectividad hacia la formación de uno o más compuestos deseados, en particular, ciclohexanona y/o ciclohexanol.

40 Ahora se ha encontrado que se cumplen uno o más objetivos fundamentales para la invención usando una ayuda específica, que puede estar en contacto con el catalizador antes de y/o durante la hidrogenación de fenol.

45 En consecuencia, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método para la preparación de ciclohexanona, ciclohexanol o una mezcla de los mismos en un proceso continuo, que comprende fenol catalíticamente hidrogenante introducido en un reactor que comprende un catalizador de hidrogenación, en cuyo método el catalizador de hidrogenación es un catalizador soportado, que comprende un dopante seleccionado del grupo de los hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, óxidos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos y carbonatos de metales alcalinotérreos;

50 y en el que durante la hidrogenación de fenol se introduce agua de forma continua o intermitente en el reactor, la relación de peso a peso de agua introducida en el reactor a fenol introducido en el reactor que es, en promedio, de 0,0010 a 0,1 o inferior.

55 El soporte en las condiciones de reacción y/o una conversión mejorada es un soporte seleccionado del grupo de la alúmina y el carbón activado.

La alúmina se prefiere, en particular, para una forma de realización en la que el agua y el compuesto a hidrogenar se introducen en el reactor en forma de vapor.

60 El carbón activado es especialmente preferido para la forma de realización en la que en el agua y el compuesto a hidrogenar se introducen en el reactor en forma de líquido.

65 Como se ilustra por los Ejemplos, a continuación, el tratamiento de un catalizador de hidrogenación con agua por alimentación continua o intermitente de agua (o de vapor) durante la reacción de hidrogenación, se traduce en un aumento de la conversión de fenol. Aunque la conversión se mantiene a un nivel más alto cuando el agua se añade de forma continua, los inventores también han observado que cuando la alimentación de agua se detiene y se

continúa la hidrogenación de fenol, se observa una conversión mayor que en un método de referencia, en el que no se ha introducido nada de agua en el reactor. Esto es especialmente importante si la alimentación de agua se realiza de forma intermitente.

5 Se prevé además que el agua también se pueda utilizar para mejorar un método para preparar uno o más compuestos distintos del ciclohexanol o ciclohexanona por hidrogenación de un compuesto aromático distinto del fenol. En consecuencia, la presente invención se refiere además a un método para hidrogenar catalíticamente un compuesto aromático introducido en un reactor que comprende un catalizador de hidrogenación, en un proceso continuo, en cuyo reactor se introduce agua de forma continua o intermitente.

10 Además de para la hidrogenación de fenol, se prevé que un método de este tipo se pueda utilizar para la hidrogenación de un grupo funcional, por ejemplo hidroxilo, carbonilo, nitro, carboxilo o un enlace carbono-carbono insaturado, tal como un enlace carbono-carbono insaturado de 1 oxo-2-propenilo ($\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$) o de otro compuesto aromático que comprende un sustituyente, en particular para la hidrogenación de un grupo funcional de 15 benceno sustituido en un compuesto hidrogenado correspondiente, como por ejemplo para la hidrogenación de nitrobenzeno en anilina.

Además, se prevé que un método de este tipo se pueda utilizar para la hidrogenación de un compuesto aromático, que comprende un anillo aromático, en un compuesto ciclo-alifático correspondiente, como por ejemplo para la 20 hidrogenación de benceno en ciclohexano, o para la hidrogenación de anilina en ciclohexilamina.

Los compuestos preparados de esta forma, por ejemplo, se pueden utilizar como disolvente o como intermedio para otro compuesto deseado. Por ejemplo, el ciclohexano se puede oxidar para preparar ciclohexanona.

25 El término "o" como se usa en el presente documento, se define como "y/o" a menos que se especifique lo contrario.

El término "un" o "una" como se usa en el presente documento se define como "al menos uno" a menos que se especifique lo contrario.

30 Cuando se hace referencia a un nombre (por ejemplo, un compuesto, un aditivo, etc.) en singular, está previsto que el plural esté incluido. Por lo tanto, cuando se hace referencia a un nombre específico, por ejemplo, "compuesto", esto significa "al menos uno" de los mismos, por ejemplo, "al menos un compuesto", a menos que se especifique lo contrario.

35 Se observa que el documento DE-19727712 desvela un proceso de hidrogenación, que se realiza de forma discontinua y en el que se hace uso de un catalizador húmedo que se introduce en el reactor después de la mezcla con un componente alcalino que comprende del 20 % en peso al 200 % en peso de agua con relación al componente alcalino. Este documento, sin embargo, no desvela o sugiere la alimentación continua o intermitente de agua durante el transcurso de la reacción de hidrogenación que se realiza en modo continuo.

40 Además, se observa que el documento US-3998884 desvela la hidrogenación de fenol, predominantemente en ciclohexanol, usando un catalizador de níquel sobre óxido de aluminio y cantidades controladas de hidrógeno y/o agua en la mezcla de reacción usada. Las cantidades de agua que se utilizan en dicha referencia, sin embargo, son mucho más altas que las cantidades de acuerdo con la presente invención y con muchos otros catalizadores.

45 Ninguna de estas referencias de la técnica anterior, ni tampoco su combinación, enseña o sugiere los procesos de la presente invención y los méritos de los mismos.

El documento EP1050339A1 describe catalizadores de hidrogenación estables; en particular, para la hidrogenación de fenoles a las ciclohexanonas correspondientes. En él se describe un catalizador que comprende paladio sobre un 50 soporte de Al_2O_3 dopado con un metal del grupo IA o IIA.

El reactor de hidrogenación puede ser en particular cualquier tipo de reactor adecuado para la hidrogenación del compuesto a hidrogenar, en particular, cualquier reactor adecuado para la hidrogenación de fenol. En particular, el reactor se puede seleccionar entre reactores de lecho compacto, reactores de suspensión, reactores de intercambio 55 de calor de carcasa y tubos con catalizador en los tubos y con generación de vapor, y cualquier otro tipo de reactor adecuado. Lo más preferentemente, la hidrogenación según la invención se lleva a cabo en un reactor de intercambio de calor de carcasa y tubos.

60 Cuando en este documento se hace referencia al agua que se introduce en el reactor, el agua, en principio, puede estar en cualquier forma; en particular el agua se puede introducir en el reactor en forma de fluido que comprende agua. El fluido puede ser un vapor, tal como un vapor o una mezcla que comprende vapor de agua y un gas, tal como hidrógeno, una mezcla que comprende vapor de agua y vapor de fenol o un vapor de otro compuesto a hidrogenar; el fluido puede ser un líquido, tal como agua líquida o un líquido acuoso, o una mezcla que comprende agua líquida y fenol líquido u otro compuesto líquido a hidrogenar; o el fluido puede ser una mezcla de un vapor y un 65 líquido.

En una forma de realización específica se introducen fenol (u otro compuesto a hidrogenar) y agua en el reactor en forma de vapor. Para un método de ese tipo, se han conseguido buenos resultados en particular con un reactor de lecho relleno.

- 5 En una realización específica adicional se introducen fenol (u otro compuesto a hidrogenar) y agua en el reactor en forma de líquido.

10 El agua normalmente se introduce en la reacción de hidrogenación proporcionando una relación de peso a peso de agua al compuesto a hidrogenar (en particular, fenol) que en promedio es de 0,0010-0,1 o inferior. Sin estar ligado por la teoría, se cree que no hay ningún efecto beneficioso adicional en relación con el aumento de la conversión del compuesto a hidrogenar, por lo demás bajo las mismas circunstancias, por encima de dicha relación. Por otra parte, la presencia de una alta concentración de agua en el producto preparado puede ser indeseable, y por lo tanto generalmente no es conveniente una proporción más alta de lo deseable para mejorar la conversión. Si se desea, el exceso de agua puede eliminarse, por ejemplo, mediante una técnica de evaporación, por ejemplo, destilación, pero
15 cuanto más agua se deba eliminar, normalmente mayor es el consumo de la energía para llevar a cabo la eliminación de agua a un nivel máximo previsto. De acuerdo con ello, en particular en caso de que el producto final deba contener poca agua o estar esencialmente libre de agua, la relación de peso a peso de agua al compuesto a hidrogenar (en particular, fenol) introducido en el reactor preferentemente es de 0,05 o inferior, de 0,02 o inferior o de 0,015 o inferior.

20 En cuanto a la relación mínima de peso a peso de agua al compuesto a hidrogenar, se observa que este mínimo excede dicha relación en el compuesto puro, que puede comprender trazas de ese compuesto.

25 Por ejemplo, el fenol puede contener trazas de agua, normalmente menos de 200 ppm (véase AC Dimian y CS Bildea: "Chemical Process Design, Computer-Aided Case Studies", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Mannheim, 2008, capítulo 5, página 130).

30 La relación de peso a peso de agua al compuesto a hidrogenar - en particular fenol - en promedio es de 0,0010 a 0,10. En un método preferido de la invención, dicha relación en promedio es de al menos 0,0015. En un método particularmente preferido, para lograr una mejor conversión dicha relación en promedio es de al menos 0,004. En una forma de realización específica, dicha relación es de al menos 0,010. Un intervalo particularmente preferido de relación de peso a peso de agua introducida en el reactor a fenol introducido en el reactor está en el intervalo de 0,0010 a 0,05, más en particular en el intervalo de 0,0015 a 0,02.

35 En particular la alimentación de agua puede ser beneficiosa para la hidrogenación de un compuesto aromático, tal como fenol, en el que se hace uso de un catalizador soportado que comprende paladio y un soporte seleccionado del grupo de la alúmina y el carbón activado.

40 La concentración de metal catalítico se puede seleccionar dentro de amplios límites. Por lo general, el metal catalítico está presente en una concentración del 0,1 al 20 % en peso, basado en el peso del soporte, en particular en una concentración del 0,2 al 10 % en peso, basado en el peso del soporte, más en particular en una concentración del 0,5 al 2 % en peso, basado en el peso del soporte.

45 En concreto, en un método en el que se introducen agua y el compuesto a hidrogenar, en particular fenol, en el reactor en forma de vapor, la concentración de metal catalítico, basado en el peso del soporte preferentemente está en el intervalo del 0,1 al 10 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,2 al 5 % en peso, o en el intervalo del 0,5 al 2 % en peso.

50 En concreto, en un método en el que se introducen el agua y el compuesto a hidrogenar, en particular fenol, en el reactor en forma de líquido, la concentración de metal catalítico, basado en el peso del soporte preferentemente está en el intervalo del 0,2 al 20 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 1 al 15 % en peso, o en el intervalo del 5 al 10 % en peso.

55 Como se ha mencionado anteriormente, el catalizador soportado comprende un dopante, en particular un dopante seleccionado del grupo de los hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, óxidos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos y carbonatos de metales alcalinotérreos. Específicamente preferidos son NaOH, KOH, carbonatos de sodio, y óxidos de magnesio.

60 Por lo general, la concentración total de dopante por lo general es de al menos el 0,5 % en peso, basado en el peso total del catalizador (incluyendo el soporte y el componente catalíticamente activo). Preferentemente, la concentración está en el intervalo del 0,5 al 2 % en peso.

65 Otras condiciones de reacción, incluyendo una velocidad de alimentación de hidrógeno, la temperatura en el reactor y la presión de funcionamiento, se pueden basar en las condiciones adecuadas conocidas en la técnica, per se, por ejemplo en condiciones descritas en la técnica anterior citada anteriormente o de la técnica anterior citada en la misma.

En una forma de realización específicamente preferida de la invención, el fenol y el agua se introducen en una suspensión en el reactor en el que el catalizador está presente en una fase líquida que comprende fenol y agua. En
5 aún otra forma de realización específicamente preferida de la invención, el fenol se introduce en el reactor en forma de líquido y el agua se introduce en el reactor en forma de vapor.

La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes experimentos comparativos y ejemplos sin estar limitados a los mismos.

EXPERIMENTO COMPARATIVO A

10 Una mezcla gaseosa (el flujo total de gas asciende a 27,0 NI/h) con una presión total de 3,4 bares (340 kPa) (presión absoluta), que consiste en fenol (0,14 bares -14 kPa-), hidrógeno (0,61 bares -61 kPa-) y nitrógeno (el resto), se suministró de forma continua a un reactor tubular. El diámetro interior de este reactor tubular era de 4,55 mm. El lecho catalítico en este reactor consistía en una mezcla de un catalizador de hidrogenación de fenol (: 0,2173
15 gramos del 1 % en peso de Pd sobre soporte de alúmina, con el 1 % en peso de Na (como NaHCO₃) añadido como promotor; BASF; fracción de tamiz entre 0,2 y 1,0 mm, obtenida después de la trituración cuidadosa de las partículas originales de catalizador en forma de estrella, seguido por tamizado) y 2,270 gramos de partículas de SiC inertes (tamaño de partícula: 0,210-0,297 mm). El reactor se mantuvo a una temperatura de 170 °C. Después de iniciar el experimento, la conversión de fenol se estabilizó pronto. Después de 29 horas de operación, se analizó el flujo del
20 producto gaseoso que sale del reactor y mostraba una conversión de fenol del 40,92 %. El producto principal formado era ciclohexanona. La selectividad hacia el ciclohexanol era del 0,66 %.

EJEMPLO 1

25 Se continuó el experimento descrito en el experimento comparativo A como se ha descrito antes, con la excepción de que ahora también se añadió agua a la alimentación gaseosa del reactor. La concentración de agua en la alimentación continua del reactor fue del 0,67 % en peso con respecto al fenol en la alimentación del reactor. Casi directamente después de comenzar la dosificación de agua, la conversión de fenol aumentó y se estabilizó pronto a un mayor nivel. Después de 29 horas de operación tras iniciar la dosificación de agua se analizó el flujo del producto
30 gaseoso que sale del reactor y mostraba una conversión de fenol del 80,54 %. El producto principal formado era ciclohexanona. La selectividad hacia el ciclohexanol era del 1,02 %. La alta conversión de fenol podría continuar durante un largo período de tiempo.

EXPERIMENTO COMPARATIVO B

35 El experimento descrito en el Ejemplo 1 se continuó sin dosificación de agua a la alimentación del reactor como se ha descrito antes, con la excepción de que el reactor se mantuvo a una temperatura de 210 °C. Después de una hora de funcionamiento en estas condiciones modificadas, se analizó el flujo del producto gaseoso que sale del reactor y mostraba una conversión de fenol del 40,92 %. El producto principal formado era ciclohexanona. La selectividad hacia el ciclohexanol era del 0,66 %.

EJEMPLO 2

45 Se continuó el experimento descrito en el experimento comparativo B como se ha descrito antes, con la excepción de que ahora también se añadió agua a la alimentación gaseosa del reactor. La concentración de agua en la alimentación continua del reactor era del 0,67 % en peso con respecto al fenol en la alimentación del reactor. Casi directamente después de comenzar la dosificación de agua aumentó la conversión de fenol y se estabilizó pronto a un mayor nivel. Después de una hora de funcionamiento tras comenzar la dosificación de agua se analizó el flujo del producto gaseoso que sale del reactor y mostraba una conversión de fenol del 49,99 %. La selectividad hacia el
50 ciclohexanol era del 1,32 %.

EXPERIMENTO COMPARATIVO C

55 El experimento descrito en el experimento comparativo A se repitió como se ha descrito antes, con la excepción de que las cantidades de catalizador de hidrogenación de fenol y de las partículas de SiC inertes eran de 0,2202 gramos y 2,30 gramos, respectivamente.

Después de 45 horas de operación, se analizó el flujo del producto gaseoso que sale del reactor y mostraba una conversión de fenol del 36,26 %. El producto principal formado era ciclohexanona. La selectividad hacia el
60 ciclohexanol era del 0,74 %.

EJEMPLO 3

65 Se continuó el experimento descrito en el experimento comparativo C tal como se ha descrito antes, con la excepción de que ahora también se añadió agua a la alimentación gaseosa del reactor. La concentración de agua en la alimentación continua del reactor era del 3,6 % en peso con respecto al fenol en la alimentación del reactor. Casi

directamente después de comenzar la dosificación de agua aumentó la conversión de fenol y se estabilizó pronto a un mayor nivel. Después de 4 horas de operación tras iniciar la dosificación de agua se analizó el flujo del producto gaseoso que sale del reactor y mostraba una conversión de fenol del 94,73 %. El producto principal formado era ciclohexanona. La selectividad hacia el ciclohexanol era del 1,46 %.

5

EXPERIMENTO COMPARATIVO D

El experimento descrito en el Ejemplo 3 se continuó sin dosificación de agua a la alimentación del reactor como se ha descrito antes, con la excepción de que el reactor se mantuvo a una temperatura de 210 °C. Después de una hora de funcionamiento en estas condiciones modificadas, se analizó el flujo del producto gaseoso que sale del reactor y mostraba una conversión de fenol del 18,90 %. El producto principal formado era ciclohexanona. La selectividad hacia el ciclohexanol era del 1,10 %.

10

EJEMPLO 4

15

Se continuó el experimento descrito en el experimento comparativo D como se ha descrito antes, con la excepción de que ahora también se añadió agua a la alimentación gaseosa del reactor. La concentración de agua en la alimentación continua del reactor era del 3,6 % en peso con respecto al fenol en la alimentación del reactor. Casi directamente después de comenzar la dosificación de agua aumentó la conversión de fenol y se estabilizó pronto a un mayor nivel. Después de una hora de funcionamiento tras comenzar la dosificación de agua se analizó el flujo del producto gaseoso que sale del reactor y mostraba una conversión de fenol del 44,56 %. La selectividad hacia el ciclohexanol era del 1,26 %.

20

EXPERIMENTO COMPARATIVO E

25

El experimento descrito en el experimento comparativo A se repitió como se ha descrito antes, con la excepción de que en este experimento se utilizaron partículas de catalizador intactas (no rotas). El llenado del reactor tubular consistía en una capa inferior de 0,108 gramos de partículas de SiC inertes y 12 veces de una partícula de catalizador combinado con 0,1885 gramos de SiC inerte. En total, el lecho catalítico en este reactor consistía en 0,2214 gramos de catalizador de hidrogenación de fenol y 2,368 gramos de partículas de SiC inertes.

30

Una mezcla gaseosa con una presión total de 3,4 bares (340 kPa) (presión absoluta), que consiste en fenol (0,15 bares -15 kPa-), hidrógeno (0,60 bares -60 kPa-) y nitrógeno (el resto), se suministró de forma continua a un reactor tubular. El diámetro interior de este reactor tubular era de 4,55 mm. El lecho catalítico en este reactor consistía en una capa inferior de 0,108 gramos de partículas de SiC inertes y 12 veces una partícula de catalizador de hidrogenación de fenol (: 0,9 % de Pd sobre soporte de alúmina, con el 1 % en peso de Na (como NaHCO₃) añadido como promotor; BASF) combinado con 0.1885 gramos de partículas de SiC inertes (tamaño de partícula: 0,210-0,297 mm). En total, el lecho catalítico en este reactor consistía en 0,2214 gramos de catalizador de hidrogenación de fenol y 2,368 gramos de partículas de SiC inertes.

35

40

El reactor se mantuvo a una temperatura de 170 °C. Después de iniciar el experimento, la conversión de fenol se estabilizó pronto. Después de 26 horas de operación, se analizó el flujo del producto gaseoso que sale del reactor y mostraba una conversión de fenol del 29,80 %. El producto principal formado era ciclohexanona. La selectividad hacia el ciclohexanol era del 4,91 %.

45

EJEMPLO 5

Se continuó el experimento descrito en el experimento comparativo E como se ha descrito antes, con la excepción de que ahora también se añadió agua a la alimentación gaseosa del reactor. La concentración de agua en la alimentación continua del reactor era del 0,67 % en peso con respecto al fenol en la alimentación del reactor. Casi directamente después de comenzar la dosificación de agua aumentó la conversión de fenol y se estabilizó pronto a un mayor nivel. Después de 26 horas de operación tras iniciar la dosificación de agua se analizó el flujo del producto gaseoso que sale del reactor y mostraba una conversión de fenol del 49,07 %. El producto principal formado era ciclohexanona. La selectividad hacia el ciclohexanol era del 6,37 %.

55

EXPERIMENTO COMPARATIVO F

En una planta de hidrogenación de fenol comercial se suministró de forma continua una mezcla gaseosa con una presión total de 3,6 bares (360 kPa) (presión absoluta) a un reactor intercambiador de calor de carcasa y tubos con un catalizador en los tubos y la producción de vapor exterior. El diámetro interior de cada tubo era de 25 mm. Cada tubo se llena con catalizador de hidrogenación (1 % en peso de Pd sobre soporte de alúmina, con el 1 % en peso de Na (como NaHCO₃) añadido como promotor; BASF). La altura del lecho catalítico en cada tubo del reactor es de 2,4 m. La presión del vapor producido fue de 6,5 bares (650 kPa).

60

65

El flujo total de gas que se introduce en el reactor supone 16.150 Nm³/h que consiste principalmente en hidrógeno (aproximadamente el 70 % en vol.), fenol (aproximadamente 7200 kg/h) y componentes inertes (como CH₄).

El análisis del flujo del producto que sale del reactor mostraba que el 87,2 % en moles del fenol que se introduce en el reactor se convertía en ciclohexanona (76,2 % mol) y ciclohexanol (11,0 % mol).

5 EJEMPLO 6

10 Se continuó el experimento descrito en el experimento comparativo F como se ha descrito antes, con la excepción de que ahora también se añadieron 100 kg de agua/h a la alimentación gaseosa del reactor. La relación de agua a fenol en la alimentación continua del reactor es igual a aproximadamente el 1,4 % en peso. Casi directamente después de comenzar la dosificación de agua aumentó la conversión de fenol y se estabilizó pronto a un mayor nivel. Después de 3 horas de operación tras iniciar la dosificación de agua se analizó el flujo del producto gaseoso que sale del reactor.

15 Este análisis mostraba que el 98,1 % en moles del fenol que se introduce en el reactor se convertía en ciclohexanona (87,9 % mol) y ciclohexanol (10,2 % mol).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la preparación de ciclohexanona, ciclohexanol o una mezcla de los mismos en un proceso continuo, que comprende fenol catalíticamente hidrogenante introducido a un reactor que comprende un catalizador de hidrogenación,
- 10 en el que el catalizador de hidrogenación es un catalizador soportado, que comprende (i) paladio; (ii) un soporte seleccionado del grupo de la alúmina y el carbón activado; y (iii) un dopante seleccionado del grupo de los hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, óxidos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos y carbonatos de metales alcalinotérreos;
- 15 y en el que durante la hidrogenación de fenol se introduce agua de forma continua o intermitente en el reactor, la relación de peso a peso de agua introducida en el reactor a fenol introducido en el reactor se encuentra, en promedio, en el intervalo de 0,0010-0,10.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el agua se introduce en el reactor en una relación de peso a peso de agua introducida en el reactor a fenol introducido en el reactor en el intervalo de 0,0010 a 0,05.
3. Método según la reivindicación 2, en el que el agua se introduce en el reactor en una relación de peso a peso de agua introducida en el reactor a fenol introducido en el reactor en el intervalo de 0,0015 a 0,02.
- 20 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fenol y el agua se introducen en el reactor en forma de vapor.
5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el fenol y el agua se introducen en el reactor en forma de líquido.
- 25 6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el fenol se introduce en el reactor en forma de líquido y el agua se introduce en el reactor en forma de vapor.
- 30 7. Método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el metal catalítico está presente en una concentración del 0,1 al 20 % en peso, basado en el peso del soporte, en particular en una concentración del 0,2 al 10 % en peso, basado en el peso del soporte, más en particular en una concentración del 0,5 al 2 % en peso, basado en el peso del soporte.
- 35 8. Método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la hidrogenación se lleva a cabo en un reactor de intercambio de calor de carcasa y tubos.
9. Método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el fenol y el agua se introducen en una suspensión en el reactor en el que el catalizador está presente en una fase líquida que comprende fenol y agua.