

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 116**

51 Int. Cl.:

C07C 29/19 (2006.01)

C07C 31/135 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2009 PCT/EP2009/066834**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.07.2010 WO10079035**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2009 E 09774888 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2379478**

54 Título: **Procedimiento continuo de producción de ciclohexilmetanoles sustituidos**

30 Prioridad:

17.12.2008 EP 08171922

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

17.02.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MIRK, DANIELA;
KÖNIGSMANN, LUCIA y
HENKELMANN, JOCHEM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 602 116 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 producción de ciclohexilmetanoles sustituidos

La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la producción de compuestos de 1-hidroxiciclohexano, especialmente de 4-isopropilciclohexil-metanol, mediante hidrogenación catalítica del aldehído o de la acetona correspondientes en presencia de hidrógeno y de un catalizador de rutenio soportado.

Los ciclohexilmetanoles 4-alkil- o alqueniil-sustituidos, así como sus éteres y ésteres, representan productos químicos aromatizantes valiosos, los cuales debido a su fragancia similar a muguete encuentran una amplia aplicación en la aromatización de productos cotidianos o de consumo de todo tipo. Un compuesto que tiene particularmente mucha demanda en relación con esto es el 4-isopropilciclohexilmetanol, que habitualmente se emplea en forma de una mezcla de sus cis- y trans-isómeros y se vende bajo el nombre comercial Mayol® (Firmenich SA, Ginebra).

Debido a la demanda permanentemente creciente de químicos aromatizantes, especialmente de 4-isopropilciclohexilmetanol, ésta es cada vez más difícil de satisfacer con los procedimientos existentes para la producción de los compuestos mencionados. Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento de alto rendimiento y adecuado para la producción a escala industrial de los compuestos mencionados, principalmente para la producción de 4-isopropilciclohexilmetanol.

El documento DE 24 27 609 divulga ciclohexilmetanoles alicíclicos y sus éteres o ésteres, que tienen un residuo de iso-propilo o de iso-propenilo en posición 4, y su uso como sustancia aromatizante o saborizante. Además, el documento divulga procedimientos para preparar los compuestos mencionados mediante hidrogenación catalítica de los compuestos de partida, correspondientemente insaturados. A manera de ejemplo, se describe la preparación de 4-isopropilciclohexilmetanol mediante hidrogenación catalítica de cuminaldehído en 1,2-dimetoxietano como solvente y en presencia de un catalizador de rutenio-carbón con un contenido de rutenio del 5 %. La reacción fue realizada a una presión de 100 atmósferas y a una temperatura de 130 °C y, después de destilación fraccionada del producto crudo, suministró 4-isopropilciclohexilmetanol en forma de una mezcla de 70:30 partes en peso de los isómeros cis y trans.

El documento EP 0 293 739 se refiere a un procedimiento para la producción de 4-isopropilciclohexilmetanol y de sus éteres alquílicos mediante hidrogenación del anillo de 4-(1-alcóxi-1-metil-etil)-benzaldehídos y de sus dialquilacetales en presencia de metales nobles del grupo VIII del sistema periódico, como por ejemplo níquel, paladio, platino, rodio y rutenio. Los metales mencionados pueden aplicarse a un material de soporte de catalizador, por ejemplo óxido de aluminio o carbón activado, en cantidades desde 0,5 a 10 % en peso o también en forma de los metales puros o compuestos metálicos puros. Las reacciones se realizan a presiones de hidrógeno desde 50 hasta 350 bar y a temperaturas desde ciento hasta 250 °C.

El compuesto EP 0 992 475 divulga un procedimiento para la producción de un alcohol mediante hidrogenación catalítica del correspondiente aldehído, excluyendo 3-hidroxi-propionaldehído, o cetonas en solución acuosa u orgánica a una temperatura de 20 a 200 °C y una presión de H₂ de 0,5 a 30 MPa usando un catalizador de rutenio enlazado a soporte, el cual se caracteriza porque como catalizador se usa rutenio sobre un soporte de óxido de la serie de TiO₂, SiO₂, ZrO₂, MgO, óxidos mixtos y silicatos, a excepción de zeolita, con un contenido de Ru de 0,1 a 20 % en peso. Usando TiO₂ y SiO₂ como materiales de soporte se logran tiempos largos de servicio del catalizador, aunque no se describe una hidrogenación de anillo de los sustratos aromáticos.

El documento EP 1 004 564 se refiere a un procedimiento para la producción de hidroxietilciclohexanos mediante hidrogenación catalítica de los correspondientes hidroxietilbencenos por medio de rutenio como catalizador, el cual ha sido tratado con un agente reductor antes de emplearse. El procedimiento se realiza en un alcano con un punto de ebullición por encima de 70 °C en calidad de solvente.

El documento KR 20040072433 divulga un procedimiento para la producción de 1-ciclohexil-1-etanol mediante hidrogenación continua de 1-metilbencilalcohol y/o acetofenona en un catalizador de rutenio soportado sobre gel de sílice con un contenido de rutenio de 1 a 5 % en peso, en el cual el soporte de gel de sílice presenta un "acid-activity-index" de menos de 10 %.

El documento EP 1 676 829 se refiere a un procedimiento para la hidrogenación catalítica continua de compuestos hidrogenables, especialmente de ácidos carboxílicos aromáticos o sus derivados que se hidrogenan en el anillo. La reacción se efectúa sobre catalizadores sólidos, dispuestos en lecho fijo con un gas que contiene hidrógeno y se caracteriza porque la hidrogenación se realiza en al menos dos unidades de hidrogenación conectadas en serie, y porque al menos una de las dos unidades de hidrogenación es operada a manera de bucle y en el cual para las unidades de hidrogenación se usan volúmenes de catalizador que pueden obtenerse mediante un procedimiento específico de determinación.

El documento DE 35 37 228 A1 se refiere a un procedimiento para la producción de compuestos de ciclohexilo mediante hidrogenación catalítica de compuestos bencílicos, en el cual se hidrogenan los compuestos bencílicos en presencia de un catalizador soportado de Ru.

5 El documento EP 1 090 902 A2 se refiere a un procedimiento para la producción de alcoholes, como ciclohexandimetanol. Los alcoholes se obtienen mediante hidrogenación de un anillo de benceno, del éster bencílico preparado primero y mediante hidrólisis del éster a continuación, o primero se hidroliza el éster bencílico para obtener alcohol bencílico y luego se hidrogena un anillo de arsénico del alcohol bencílico.

El documento JP 62 185032 A se refiere a un procedimiento en el cual se reducen derivados de alquilacetofenona con hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador de Ru en solución alcalina acuosa.

10 A partir de este estado de la técnica, el objetivo de la presente invención fue proporcionar un procedimiento continuo para la producción de 4-isopropilciclohexilmetanol así como de compuestos estrechamente relacionados, el cual permitiera obtener el compuesto objetivo deseado

-partiendo de materias primas muy baratas y fácilmente disponibles,

-con rendimientos y pureza química tan altos como fuera posible,

15 - en forma tan enriquecida con diaestereoisómeros como fuera posible,

- con un contenido de isómeros cis tan alto como fuera posible,

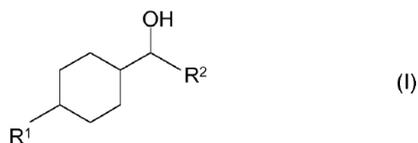
- con un espectro de productos secundarios tan pequeño y tan fáciles de separar como fuera posible,

- de una manera industrial tan sencilla como fuera posible,

- usando un catalizador tan barato como fuera posible y

20 - prescindiendo tanto como fuera posible de solventes y otros aditivos o reactivos.

El objetivo se logró de acuerdo con la invención suministrando un procedimiento continuo para la producción de un 1-hidroxiarquil-ciclohexano de la fórmula (I)

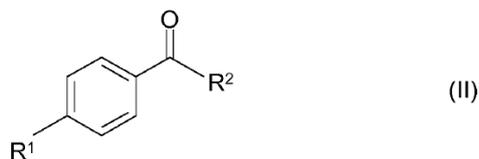


en la cual los residuos

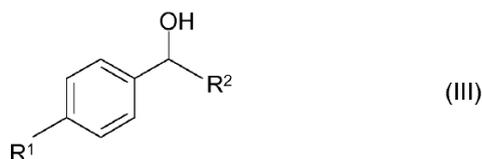
25 R¹ significa isopropilo y

R² significa hidrógeno o un residuo de alquilo de cadena recta o ramificado, con 1 a 3 átomos de carbono,

mediante hidrogenación catalítica de un compuesto aromático de carbonilo de la fórmula (II)



y/o mediante hidrogenación catalítica de un alcohol aromático de la fórmula (III)

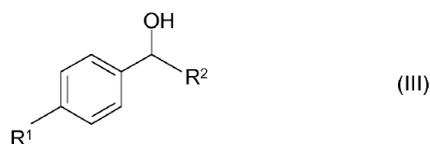
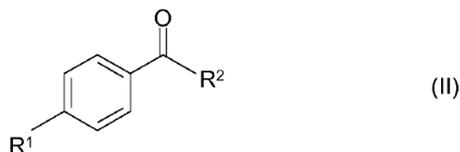


30

en las cuales los residuos R^1 y R^2 presentan respectivamente el mismo significado que en la fórmula (I),

en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador que como metal activo comprende rutenio aplicado sobre un soporte, en cuyo caso el soporte comprende SiO_2 y en cuyo caso el catalizador se aplica en forma de un catalizador de lecho fijo en varios reactores de hidrogenación conectados en serie; el catalizador de lecho fijo, respecto del peso total del catalizador terminado, presenta un contenido de rutenio de 0,1 a 0,5 % en peso y la hidrogenación catalítica se realiza en una cascada de n reactores de hidrogenación conectados en serie, en cuyo caso n significa un número entero de 2 a 5 y

- 5 a1) la mezcla de reacción descargada continuamente desde el reactor de hidrogenación precedente, y no reciclada, y el hidrógeno se introducen continuamente en el reactor subsiguiente de hidrogenación,
- 10 b1) la mezcla de reacción obtenida que contiene 1-hidroxiarquil-ciclohexano de la fórmula (I) se descarga continuamente del respectivo reactor de hidrogenación y se recicla nuevamente, de manera parcial si se desea, al respectivo reactor de hidrogenación y
- c1) si se desea, el 1-hidroxiarquil-ciclohexano de la fórmula (I) se separa de la mezcla de reacción descargada del reactor n de hidrogenación de la etapa b1) y la cual no se ha reciclado.
- 15 En calidad de materia prima para la realización del procedimiento de la invención pueden emplearse opcionalmente los aldehídos o cetonas aromáticas de la fórmula (II) y/o los alcoholes aromáticos de la fórmula (III).

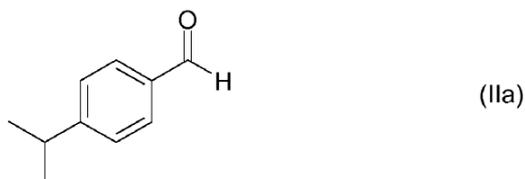


- 20 Los compuestos aromáticos de partida ya mencionados llevan, en posición *para* del producto aromático, un residuo de iso-propilo.

El residuo R^2 en los compuestos de las fórmulas (II) y (III) que pueden usarse según la invención significa hidrógeno o un residuo de alquilo de cadena recta o ramificado, con 1 a 3 átomos de carbono, como metilo, etilo, *n*-propilo o iso-propilo. El residuo R^2 significa preferiblemente hidrógeno.

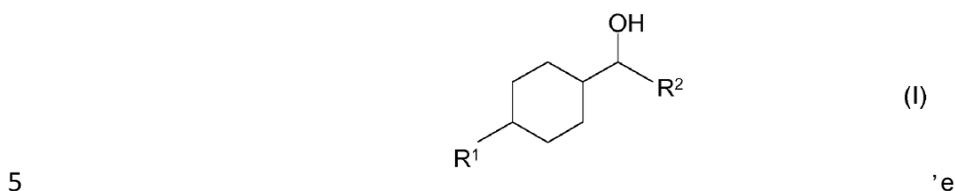
- 25 Los compuestos mencionados de las fórmulas (II) y (III) pueden emplearse opcionalmente en el marco del procedimiento de la invención, y en caso de un significado respectivamente igual de los residuos R^1 y R^2 se obtiene el mismo compuesto objetivo de la fórmula (I), en el cual los residuos mencionados tienen los mismos significados que en el compuesto o los de partida. Por consiguiente, los compuestos de las fórmulas (II) y (III) en caso de significado igual de los residuos respectivos R^1 y R^2 se emplean solos, es decir en forma pura, o en forma de mezclas unos con otros.
- 30 En el contexto de una forma de realización preferida, el procedimiento de la invención se realiza solamente empleando compuestos aromáticos de carbonilo, es decir aldehídos o cetonas de la fórmula (II). A su vez, los compuestos preferidos de partida son los compuestos de la fórmula (II), en los cuales el residuo R^2 significa hidrógeno.
- 35 Compuestos de partida particularmente preferidos son los benzaldehídos para-sustituídos de la fórmula (II), en los cuales el residuo R^2 significa hidrógeno y el residuo R^1 significa iso-propilo.

Un compuesto de partida principalmente preferido de acuerdo con la invención es, por consiguiente, el para-isopropilbenzaldehído de la fórmula (IIa)



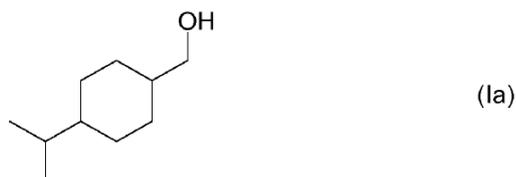
el cual también se denomina cuminaldehído.

Como productos del procedimiento según la invención, de los compuestos de partida seleccionados se obtienen los 1-hidroxialquil-ciclohexanos de la fórmula (I)

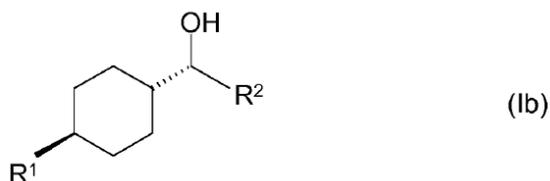


en la cual los residuos R^1 y R^2 tienen los mismos significados o los significados preferidos que fueron descritos para las fórmulas (II) y (III). Los productos posibles del procedimiento son por consiguiente los compuestos cicloalifáticos de la fórmula (I), en los cuales el residuo R^1 representa iso-propilo.

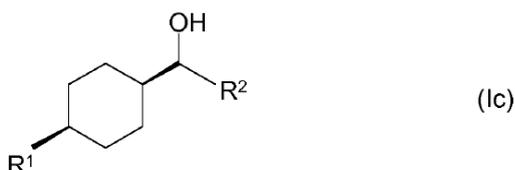
10 El residuo R^2 en la fórmula (I) puede significar hidrógeno o un residuo de alquilo de cadena recta o ramificada, con 1 a 3 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo. El residuo R^2 en la fórmula (I) significa preferiblemente hidrógeno. Un producto particularmente preferido del procedimiento según la invención es, por lo tanto, el 4-isopropilciclohexilmetanol de la fórmula (Ia)



15 Los compuestos cicloalifáticos mencionados de las fórmulas (I) y (Ia) pueden presentarse, respecto de la configuración relativa de los dos residuos en posición 1 y posición 4 del anillo de ciclohexilo en forma del isómero trans de la fórmula (Ib)



y en forma del isómero cis de la fórmula (Ic)



20 los estereoisómeros mencionados se obtienen de acuerdo con la invención por lo regular en forma de mezclas de los respectivos isómeros cis y trans.

En el contexto del procedimiento según la invención, se mantienen los residuos R¹ y R² de las sustancias de partida de las fórmulas (II) y (III) siempre que no se vean afectados por reacciones secundarias no deseadas. En el contexto del procedimiento según la invención, tiene lugar solamente la hidrogenación del anillo aromático del compuesto seleccionado de las fórmulas (II) y/o (III) para obtener el anillo cicloalifático de ciclohexilo y, al usar aldehídos o cetonas de la fórmula (II) tiene lugar una reducción del grupo carbonilo para obtener el grupo alcohol correspondiente.

El procedimiento de la invención se realiza en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador que comprende rutenio como metal activo aplicado sobre un soporte, en el cual el soporte comprende SiO₂ o se compone preferiblemente de SiO₂. Los catalizadores que pueden emplearse de acuerdo con la invención pueden comprender rutenio como metal activo sólo o conjuntamente con al menos otro metal de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos (versión de CAS). Catalizadores de este tipo son conocidos y se describen por ejemplo en los documentos EP 0 814 098, WO 99/32427, WO 02/100536 y WO 2006/136541, a los cuales se hace referencia explícita a este respecto.

Los catalizadores que van a emplearse de acuerdo con la invención se emplean en forma de un catalizador de lecho fijo y presentan SiO₂ al menos como componente principal del soporte, en cuyo caso los materiales mencionados de soporte pueden emplearse principalmente en todas las formas o modificaciones adecuadas para el experto en la materia. Los materiales de soporte seleccionados pueden tratarse luego de una manera conocida *per se* con un compuesto adecuado de rutenio y opcionalmente con uno o varios otros compuestos de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos. Procedimientos de preparación de este tipo son conocidos y se encuentran descritos de manera completa, por ejemplo, en Catalyst preparation, Edited by J. Regalbuto, (2007), página 177 o Catalyst manufacture, A. B. Stiles, T. A. Koch, (1995), página 377, y, a manera de ejemplo, en los documentos DE-a 101 282 05 y DE-A 101 282 42 así como también en el documento DE 196 244 85. De acuerdo con la invención, el procedimiento de la invención se realiza en presencia de un catalizador, es decir de un catalizador de lecho fijo que solamente comprende SiO₂ como soporte.

Los catalizadores soportados que pueden emplearse de acuerdo con la invención presentan un contenido de rutenio de 0,1 a 0,5 % en peso (respecto del peso total del catalizador terminado, listo para emplearse).

El término lecho fijo puede interpretarse de manera amplia en el contexto de la presente invención, tal como se describe en Römpf Online, Version 3.3, Georg Thieme Verlag, 2008. Por consiguiente, un lecho fijo es normalmente un soporte de área de superficie grande al que se ha suministrado un catalizador y el cual se ha fijado en el interior de un reactor de lecho fijo. Los gases y/o los líquidos (fluidos) que van a reaccionar habitualmente fluyen a través del reactor, la reacción tiene lugar sobre el catalizador (contacto). El soporte puede ser una capa (lecho, relleno por empaquetamiento) de un sólido en forma de partículas finas (material de soporte: partículas, esferas, pastillas, etc.), Unas de tubos, un empaquetamiento estructurado, etc. Más explicaciones se encuentran también, por ejemplo, en el artículo de G. Eigenberger, "Fixed-bed Reactors" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th Edition (enciclopedia electrónica).

Al usar un catalizador de lecho fijo que contiene SiO₂ en calidad de material de soporte, en el contexto del procedimiento de la invención han resultado ser ventajosos principalmente los catalizadores recubiertos. Tales catalizadores recubiertos contienen como metal activo rutenio, solo o conjuntamente con al menos otro metal de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos (versión CAS), aplicado sobre un soporte que contiene dióxido de silicio como material de soporte.

El catalizador recubierto que puede emplearse preferiblemente de acuerdo con la invención se caracteriza porque la cantidad del metal activo es < 1 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,5 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,25 a 0,35 % en peso, respecto del peso total del catalizador y al menos 60 % en peso, de modo particularmente preferido 80 %, del metal activo, respecto de la cantidad total del metal activo, se encuentra en el recubrimiento del catalizador hasta una profundidad de penetración de 200 µm. Los datos mencionados previamente se determinan por medio de SEM (scanning electron microscopy) EPMA (electron probe microanalysis) - EDXS (energy dispersive X-ray spectroscopy) y representan valores promedio. Más información respecto de los procedimientos y técnicas de medición mencionados previamente se divulgan, por ejemplo, en "Spectroscopy in Catalysis" de J.W. Niemantsverdriet, VCH, 1995.

El catalizador recubierto que pueden emplearse de acuerdo con la invención se caracteriza porque la cantidad predominante del metal activo en el recubrimiento se encuentra presente hasta una profundidad de penetración de 200 µm, es decir cerca de la superficie del catalizador recubierto. Por lo contrario, en el interior (núcleo) del catalizador no está presente, o sólo está presente, una muy pequeña cantidad del metal activo. De manera sorprendente se ha encontrado que el catalizador que puede emplearse preferiblemente de acuerdo con la invención, a pesar de la muy pequeña cantidad de metal activo, presenta una actividad muy alta durante la hidrogenación de los compuestos de partida, de las fórmulas (II) o (III), que reaccionan de acuerdo con la invención, con muy buenas selectividades. Principalmente, la actividad del catalizador según la invención no disminuye durante un tiempo largo de hidrogenación.

Muy particularmente se prefiere un catalizador recubierto según la invención en el cual no pueda detectarse metal activo en el interior del catalizador, es decir que el metal activo se encuentre presente sólo en el recubrimiento más externo, por ejemplo en una zona de profundidad de penetración de hasta 100-200 μm .

5 En otra realización particularmente preferida, el catalizador recubierto para uso preferible de acuerdo con la invención se caracteriza porque en la (FEG)-TEM (Field Emission Gun Transmission Electron Microscopy) con EDXS sólo pueden detectarse partículas de metal activo en los 200 μm más externo, preferiblemente en los 100 μm más externos, muy particularmente preferible en los 50 μm más externos (profundidad de penetración). Las partículas menores que 1 nm no pueden detectarse.

10 Como metal activo puede emplearse rutenio, solo o conjuntamente con otro metal de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos (versión CAS). Además de rutenio, otros metales activos adecuados son, por ejemplo, platino, rodio, paladio, iridio, cobalto o níquel o una mezcla de dos o más de los mismos. Entre los metales de los subgrupos IB y/o VIIB del sistema periódico de los elementos que también pueden usarse son adecuados, por ejemplo, cobre y/o renio. En el catalizador recubierto de acuerdo con la invención, preferiblemente se emplea rutenio solo como metal activo o conjuntamente con platino o iridio; de manera muy particularmente preferida se emplea rutenio solo como metal activo.

15 El catalizador recubierto que puede emplearse según la invención muestra la actividad muy alta previamente mencionada con una carga pequeña de metal activo que es $< 1\%$ en peso, respecto del peso total del catalizador. La cantidad del metal activo en el catalizador recubierto según la invención es preferiblemente de 0,1 a 0,5 % en peso, particularmente preferible de 0,25 a 0,35 % en peso. Se ha encontrado que la profundidad de penetración del metal activo en el material de soporte depende de la carga del catalizador con metal activo. Incluso en el caso de carga del catalizador con 1 % en peso o más, por ejemplo en el caso de una carga con 1,5 % en peso, se encuentra presente una cantidad esencial de metal activo en el interior del catalizador, es decir en una profundidad de penetración de 300 a 1000 μm , lo cual perjudica la actividad del catalizador de hidrogenación, principalmente la actividad durante un largo período de tiempo, principalmente en caso de reacciones rápidas donde puede ocurrir deficiencia de hidrógeno en el interior del catalizador (núcleo).

20 En el catalizador recubierto a emplearse de manera preferida de acuerdo con la invención, al menos 60 % en peso del metal activo, respecto de la cantidad total del metal activo, se encuentra presente en el recubrimiento del catalizador hasta una profundidad de penetración de 200 μm . En el catalizador recubierto que puede emplearse según la invención preferiblemente se encuentra presente al menos el 80 % en peso del metal activo, respecto de la cantidad total del metal activo, en el recubrimiento del catalizador hasta una profundidad de penetración de 200 μm . De manera muy particularmente preferida se emplea un catalizador recubierto según la invención en el cual no pueda detectarse metal activo en el interior del catalizador, es decir que el metal activo se encuentre solamente en el recubrimiento más externo, por ejemplo en una zona de hasta una profundidad de penetración de 100-200 μm . En otra forma de realización preferida, 60 % en peso, preferiblemente 80 % en peso, respecto de la cantidad total del metal activo, se encuentra en el recubrimiento del catalizador hasta una profundidad de penetración de 150 μm . Los datos previamente mencionados se determinan por medio de SEM (scanning electron microscopy) EPMA (electron probe microanalysis) - EDXS (energy dispersive X-ray spectroscopy) y representan valores promedio. Para la determinación de la profundidad de penetración de las partículas de metal activo varias partículas del catalizador (por ejemplo 3, 4 o 5) son fijadas en dirección transversal al eje de extrusión (cuando el catalizador se presenta en forma de extrudidos). Por medio de un barrido de línea, se registran luego los perfiles de las proporciones de concentración de metal activo/Si. En cada línea de medición se mide una pluralidad de puntos de medición, por ejemplo 15-20, a intervalos iguales; el tamaño del lugar de medición es de aproximadamente 10 μm *10 μm . Después de la integración de la cantidad de metal activo sobre la profundidad puede determinarse la frecuencia del metal activo en una zona.

30 De manera muy particularmente preferida, la cantidad de metal activo respecto de la proporción entre la concentración de metal activo y de Si, sobre la superficie del catalizador recubierto a usarse con preferencia, es de 2 a 25 %, preferiblemente 4 a 10 %, particularmente preferible 4 a 6 %, determinada por medio de SEM EPMA - EDXS. El análisis de superficie se efectúa por medio de análisis de regiones de 800 μm x 2000 μm y con una profundidad de información de aproximadamente 2 μm . La composición elemental se determina en % en peso (normalizada a 100 %). La proporción de concentración media (metal activo/Si) es promediada sobre 10 regiones de medición.

35 En el sentido de la presente solicitud, por superficie del catalizador recubierto se entiende el recubrimiento externo del catalizador hasta una profundidad de penetración de aproximadamente 2 μm . Esta profundidad de penetración corresponde a la profundidad de información en el caso de análisis superficie previamente mencionado.

40 De manera muy particularmente preferida se usa un catalizador recubierto en el cual la cantidad del metal activo, respecto de la proporción de peso de metal activo a Si (peso/peso en %), sobre la superficie del catalizador recubierto, es de 4 a 6 %, en una profundidad de penetración de 50 μm es de 1,5 a 3 % y en la región de 50 a 150 μm de profundidad de penetración es de 0,5 a 2 %, determinada por medio de SEM EPMA (EDXS). Los valores nombrados representan valores promedio.

Además, el tamaño de las partículas de metal activo disminuye preferiblemente con una profundidad de penetración creciente, determinada por medio de análisis de (FEG)-TEM.

5 El metal activo se encuentra presente en el catalizador recubierto de la invención preferiblemente de manera parcial o completa en forma cristalina. En casos preferidos puede detectarse metal activo cristalino ultrafino en el recubrimiento del catalizador recubierto según la invención por medio de SAD (Selected Area Diffraction) o XRD (X-Ray Diffraction).

10 El catalizador recubierto que puede emplearse preferiblemente de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente iones de metal alcalinotérreo (M^{2+}), es decir $M = \text{Be, Mg, Ca, Sr y/o Ba}$, principalmente Mg y/o Ca , muy particularmente Mg . El contenido de ion(es) de metal alcalinotérreo (M^{2+}) en el catalizador es preferiblemente de 0,01 a 1 % en peso, principalmente de 0,05 a 0,5 % en peso, muy particularmente de 0,1 a 0,25 % en peso, cada caso con respecto al peso del material de soporte de dióxido de silicio.

15 Un componente esencial de los catalizadores recubiertos que pueden usarse de acuerdo con la invención es el material de soporte a base de dióxido de silicio, en general dióxido de silicio amorfo. Por el término "amorfo" se entiende en este contexto que la fracción de fases cristalinas de dióxido de silicio constituye menos del 10 % en peso del material de soporte. Sin embargo, los materiales de soporte usados para preparar los catalizadores pueden tener superestructuras que se forman mediante disposición regular de poros en el material de soporte.

20 Como materiales de soporte al emplear los catalizadores recubiertos que pueden usarse preferiblemente según la invención se toman en consideración fundamentalmente los tipos amorfos de dióxido de silicio, los cuales se componen al menos en 90 % en peso de dióxido de silicio y los restantes 10 % en peso, preferiblemente no más de 5 % en peso, del material de soporte también pueden ser otro material de óxido, por ejemplo $\text{MgO, CaO, TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$ y/o óxido de metal alcalino.

25 En una forma de realización preferida, el material de soporte está desprovisto de halógeno, principalmente desprovisto de cloro, es decir que el contenido de halógeno en el material de soporte es de menos de 500 ppm en peso, por ejemplo en el intervalo de 0 a 400 ppm en peso. De esta manera, se prefiere un catalizador recubierto que contiene menos de 0,05 % en peso de haluro (determinado mediante cromatografía de iones), respecto del peso total del catalizador.

Se prefieren materiales de soporte que presenten una superficie específica en el intervalo de 30 a 700 m^2/g , preferiblemente 30 a 450 m^2/g , (superficie BET de acuerdo con DIN 66131).

30 Materiales de soporte amorfos adecuados a base de dióxido de silicio son corrientes para el experto en la materia y se encuentran comercialmente disponibles (véase, por ejemplo, O.W. Flörke, "Silica" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6th Edition en CDRom). Estos pueden ser tanto de origen natural como también pueden haberse producido artificialmente. Ejemplos de materiales de soporte amorfos adecuados a base de dióxido de silicio son geles de sílice, tierras diatomeas, ácidos silícicos pirogénicos y ácidos silícicos precipitados. En una forma de realización preferida de la invención, los catalizadores presentan geles de sílice como materiales de soporte.

35 De acuerdo con la configuración del catalizador recubierto que va usarse según la invención, el material de soporte puede presentar una forma diferente. Cuando el catalizador recubierto de la invención se usa en lechos fijos de catalizador, tal como en el contexto de la presente invención, se hace uso normalmente de cuerpos moldeados a partir del material de soporte que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante extrusión o producción de comprimidos que pueden tener, por ejemplo, la forma de esferas, comprimidos, cilindros, extrudidos, anillos o cilindros huecos, 40 estrellas y similares. Las dimensiones de estos cuerpos moldeados varían normalmente dentro del intervalo de 0,5 mm a 25 mm. Con frecuencia se emplean extrudidos de catalizador con diámetros de hebra de 1,0 a 5 mm y longitudes de hebra de 2 a 25 mm. Con extrudidos más pequeños pueden lograrse en general actividades más altas; aunque estas con frecuencia no muestran suficiente estabilidad mecánica en el procedimiento de hidrogenación. Por lo tanto, de manera muy particularmente preferida se emplean extrudidos con diámetros de hebra en el intervalo de 45 1,5 a 3 mm.

La preparación de los catalizadores recubiertos que pueden emplearse preferiblemente de acuerdo con la invención se efectúa de manera preferida impregnando primero, una o varias veces, el material de soporte con una solución de acetato de rutenio (III) solo o conjuntamente con una solución de al menos otra sal de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos (versión CAS), secando y a continuación reduciendo el material 50 sólido obtenido; la solución de la al menos otra sal de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos puede aplicarse en una o varias etapas comunes de impregnación, conjuntamente con la solución de acetato de rutenio (III) o en una o varias etapas de impregnación por separado de la solución de acetato de rutenio (III). Las etapas individuales de procedimiento se describen a continuación de manera más exacta y comprenden las etapas:

i) impregnación una o varias veces del material de soporte que contiene dióxido de silicio con una solución de acetato de rutenio (III), solo o junto con una solución de al menos otra sal de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos (versión CAS);

ii) secado subsiguiente;

5 iii) reducción subsiguiente;

en cuyo caso puede aplicarse la solución de la al menos otra sal de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos en una o más etapas de impregnación conjuntamente con la solución de acetato de rutenio (III) o en una o varias etapas de impregnación por separado de la solución de acetato de rutenio (III).

Etapas i)

10 En la etapa i) se efectúa una impregnación, una o varias veces, del material de soporte que contiene dióxido de silicio con una solución de acetato de rutenio (III), solo o junto con al menos otra sal disuelta de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos (versión CAS). Puesto que la cantidad de metal activo en el catalizador recubierto según la invención es muy pequeña, en una forma de realización preferida se efectúa una vez una impregnación. El acetato de rutenio (III) o las sales de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos representan en este caso precursores de metal activo. De manera sorprendente se encontró que al usar acetato de rutenio (III) como precursor, pudieron obtenerse catalizadores recubiertos que se caracterizan, entre otras cosas, porque la parte esencial del metal activo, preferiblemente el rutenio sólo, en el catalizador recubierto se encuentra hasta una profundidad de impregnación de 200 µm. El interior del catalizador recubierto no presenta, o presenta sólo muy poco, metal activo. Por lo contrario, si se usa el nitrosilnitrato de rutenio (III) como precursor, tal como se divulgan los ejemplos de los documentos DE-a 101 28 205 y DE-A 101 28 242, se obtiene un catalizador de rutenio que contiene rutenio homogéneamente distribuido por el catalizador, hasta agotarse débilmente en el interior del catalizador.

25 Solventes adecuados para proporcionar la solución de acetato de rutenio (III) o la solución de al menos otra sal de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos son agua o incluso mezclas de agua y solvente con hasta 50 % en volumen de uno o varios solventes orgánicos miscibles con agua o solventes, por ejemplo mezclas con alcoholes de C₁-C₄ tales como metanol, etanol, n-propanol o isopropanol. El ácido acético acuoso o ácido acético glacial también se usa. Toda las mezclas deben seleccionarse de tal manera que se presente una solución o una fase. Solventes preferidos son ácido acético, agua o mezclas de los mismos. De manera particularmente preferida se emplea una mezcla de agua y ácido acético como solvente, ya que el acetato de rutenio (III) se encuentra presente habitualmente en forma disuelta en ácido acético o ácido acético glacial. Sin embargo, el acetato de rutenio (III) también puede usarse como sustancia sólida después de disolver. El catalizador de la invención también puede prepararse sin uso de agua.

35 La solución de la al menos otra sal de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos puede aplicarse en una o varias etapas de impregnación conjuntamente con la solución de acetato de rutenio (III) o en una o varias etapas de impregnación por separado de la solución de acetato de rutenio (III). Esto significa que la impregnación puede efectuarse con una solución que presenta acetato de rutenio (III) así como al menos otras sales de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos. La impregnación con esta solución puede efectuarse una o varias veces. Sin embargo, también es posible que primero se impregne con una solución de acetato de rutenio (III) y a continuación, en una etapa de impregnación separado, con una solución que presenta la al menos otra sal de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos. La sucesión de las etapas de impregnación puede ser inversa. También es posible que una de las dos etapas de impregnación, o ambas etapas de impregnación, se repitan una o varias veces en cualquier sucesión. Después de cada etapa de impregnación, habitualmente se seca.

45 Las sales adecuadas de otros metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos, que pueden emplearse en la etapa de impregnación son, por ejemplo, nitratos, acetatos y acetatos; se prefieren acetatos.

Una impregnación con una solución de acetato de rutenio (III) se efectúa de manera particularmente preferida sola en una etapa de impregnación.

50 La impregnación del material de soporte puede efectuarse de manera diferente y depende de manera conocida de la forma del material de soporte. Por ejemplo, el material de soporte puede rociarse o enjuagarse con la solución de precursor, o el material de soporte puede suspenderse en la solución de precursor. Por ejemplo, el material de soporte puede suspenderse en una solución acuosa del precursor de metal activo y filtrarse después de cierto tiempo del sobrenadante acuoso. La cantidad de líquido absorbido y la concentración de metal activo de la solución pueden usarse luego para controlar de una manera simple el contenido de metal activo del catalizador. La impregnación del material de soporte también puede efectuarse tratando el soporte con una cantidad definida de la solución del precursor de metal activo, la cual corresponde a la cantidad máxima de líquido que puede absorber el

- material del soporte. Por ejemplo, para este propósito el material de soporte puede rociarse con la cantidad del líquido requerida. Los aparatos adecuados para esto son los aparatos usados habitualmente para mezclar líquidos con sólidos (véase Vauck/Müller, Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik [Operaciones básicas de la tecnología de procedimientos químicos], 10ª edición, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994, páginas 405 y siguientes), por ejemplo secadores de giros, tambores de impregnación, mezcladores de tambor, mezcladores de pala y similares. Los soportes monolíticos se lavan normalmente con las soluciones acuosas del precursor de metal activo.
- Las soluciones usadas para impregnación son de preferencia bajas en halógeno, principalmente bajas en cloro; es decir, no contienen, o contienen menos de 500 ppm en peso, principalmente menos de 100 ppm en peso de halógeno, por ejemplo 0 a < 80 ppm en peso de halógeno, respecto del peso total de la solución.
- La concentración del precursor de metal activo en las soluciones depende según su naturaleza de la cantidad de precursor de metal activo que vaya a aplicarse y de la capacidad de absorción del material de soporte para la solución, y es < 20 % en peso, preferiblemente de 0,01 a 6 % en peso, particularmente preferible de 0,1 a 1,1 % en peso, respecto de la masa total de la solución empleada.
- 15 Etapas ii)
- El secado puede efectuarse de acuerdo con los procedimientos habituales para secar sustancias sólidas y manteniendo los límites superiores de temperatura mencionados más adelante. El mantenimiento del límite superior de las temperaturas de secado es importante para la calidad, es decir la actividad del catalizador. Sobrepasar las temperaturas de secado indicadas más adelante conduce a una pérdida ostensible de actividad. Calcinar el soporte a temperaturas superiores, por ejemplo por encima de 300 °C o incluso 400 °C, tal como se propone en el estado de la técnica, no solamente es superfluo sino que tiene efectos desventajosos para la actividad del catalizador. Para lograr velocidades de secado suficientes, el secado se efectúa preferiblemente a temperatura elevada, preferiblemente a ≤ 180 °C, particularmente a ≤ 160 °C, y al menos a 40 °C, principalmente al menos a 70 °C, inicialmente al menos a 100 °C, der valor de 110 °C a 150 °C.
- 25 El secado del material sólido impregnado con el precursor de metal activo se efectúa habitualmente a presión normal, en el cual para promover el secado también puede aplicarse una presión reducida. Con frecuencia, para promover el secado se conduce una corriente de gas sobre o a través del producto que va a secarse, por ejemplo aire o nitrógeno.
- 30 La duración de secado depende de manera natural del grado deseado de secado y de la temperatura de secado y preferiblemente se encuentra en el intervalo de 1 h a 30 h, preferentemente en el intervalo de 2 a 10 h.
- 35 Preferiblemente, el secado del material de soporte tratado se realiza hasta que el contenido de agua o de componentes volátiles de solvente antes de la subsiguiente reducción constituya menos de 5 % en peso, principalmente no más de 2 % en peso, respecto del peso total del material sólido. Las fracciones de peso indicadas se refieren en este caso a la pérdida de peso del material sólido, determinada a una temperatura de 160 °C, a una presión de 1 bar y una duración de 10 minutos. De esta manera, la actividad de los catalizadores usados según la invención puede aumentarse más.
- Etapa iii)
- 40 La conversión del material sólido obtenido después del secado en su forma catalíticamente activa se efectúa reduciendo el material sólido a temperaturas generalmente en el intervalo de 150 °C a 450 °C, preferiblemente de 250 °C a 350 °C de una manera conocida *per se*.
- 45 Para este propósito, el material de soporte se pone en contacto con hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y un gas inerte a las temperaturas indicadas antes. La presión absoluta de hidrógeno es de menor importancia para el resultado de la reducción y puede variarse en el intervalo de 0,2 bar a 1,5 bar, por ejemplo. La hidrogenación del material de catalizador se efectúa con frecuencia a presión normal de hidrógeno en la corriente de hidrógeno. La reducción se efectúa preferentemente moviendo el material sólido, por ejemplo reduciendo el material sólido en un horno de tubos giratorios o un horno de esferas giratorias. De esta manera, la actividad de los catalizadores de la invención puede aumentarse más. El hidrógeno empleado se encuentra preferiblemente desprovisto de venenos de catalizador tales como compuestos que contienen CO y S, por ejemplo H₂S, COS y otros.
- 50 La reducción también puede efectuarse por medio de reactivos orgánicos reductores tales como hidrazina, formaldehído, formiatos o acetatos.
- Después de la reducción, el catalizador puede volverse pasivo de manera conocida con el propósito de mejorar la capacidad de manipulación, por ejemplo tratando el catalizador a corto plazo con un gas que contiene oxígeno, por ejemplo aire, aunque preferiblemente con una mezcla de gas inerte que contiene 1 10 % en volumen de oxígeno. Aquí también pueden aplicarse mezclas de CO₂ o CO₂/O₂.

El catalizador activo también puede almacenarse bajo un solvente orgánico inerte, por ejemplo etilenglicol.

Para la preparación del catalizador recubierto que va a emplearse de preferencia según la invención, en otra realización, el precursor de catalizador de metal activo, preparado por ejemplo tal como se ha descrito antes o tal como se describe en el documento WO-A2-02/100538 (BASF AG) puede impregnarse con una solución de una o varias sales de metal alcalinotérreo (II).

Las sales preferidas de metal alcalinotérreo (II) son nitratos correspondientes, tales como principalmente nitrato de magnesio y nitrato de calcio.

Un solvente preferido para las sales de metal alcalinotérreo (II) en esta etapa de impregnación es agua. La concentración de la sal de metal alcalinotérreo (II) en el solvente es, por ejemplo, de 0,01 a 1 mol/litro.

10 Por ejemplo, el catalizador de metal activo/SiO₂ instalado en un tubo se pone en contacto con una corriente de una solución acuosa de la sal de metal alcalinotérreo. El catalizador que va a impregnarse también puede tratarse con una solución sobrenadante de la sal de metal alcalinotérreo.

De esta manera tiene lugar una saturación del catalizador de metal activo/SiO₂ principalmente de su superficie, con el ion/los iones de metal alcalinotérreo.

15 La sal de metal alcalinotérreo en exceso y los iones no inmovilizados de metal alcalinotérreo se lavan del catalizador (lavado con H₂O, lavado de catalizador).

Para manipulación simplificada, por ejemplo instalación en un tubo reactor, el catalizador que va a usarse de preferencia según la invención puede secarse después de la impregnación. El secado puede realizarse para esto, por ejemplo, en un horno a < 200 °C, por ejemplo 50 a 190 °C, particularmente preferible a < 140 °C, por ejemplo a 60 a 130 °C.

Este procedimiento de impregnación puede realizarse ex situ o in situ: ex situ significa antes de instalar el catalizador en el reactor, in situ significa en el reactor (después de instalar el catalizador).

En una variante del procedimiento, una impregnación del catalizador con iones de metal alcalinotérreo también puede efectuarse in situ adicionando a la solución del sustrato aromático que va a hidrogenarse (reactantes; en este caso los compuestos de las fórmulas (II) y/o (III)) iones de metal alcalinotérreo, por ejemplo en forma de sales de metal alcalinotérreo disueltas. Para este propósito se disuelve, por ejemplo, la cantidad correspondiente de sal en agua y luego se adiciona al sustrato disuelto en un solvente orgánico.

Como resultado de la preparación, el metal activo se encuentra presente en los catalizadores recubiertos que pueden emplearse preferiblemente según la invención como metal activo metálico.

30 Usando un precursor de metal activo desprovisto de halógeno, principalmente desprovisto de cloro, y solventes en la preparación del catalizador recubierto que puede emplearse según la invención, el contenido de haluro, principalmente el contenido de cloruro, se encuentra adicionalmente en los catalizadores recubiertos de la invención por debajo de 0,05 % en peso (0 a < 500 ppm en peso, por ejemplo en el intervalo de 0 - 400 ppm en peso), respecto del peso total del catalizador.

35 El contenido de cloro se determina mediante cromatografía de iones, por ejemplo, con el procedimiento descrito más adelante.

En este documento todos los datos de ppm deben entenderse como fracciones en peso (ppm en peso), a menos que se indique algo diferente.

40 En una variante seleccionada se prefiere que la proporción porcentual de las estructuras Q₂ y Q₃, Q₂/Q₃, determinada por medio de RMN de estado sólido de ²⁹Si es de menos de 25, preferiblemente menos de 20, más preferiblemente menos de 15, por ejemplo se encuentra en el intervalo de 0 a 14 o de 0,1 a 13. Esto también significa que el grado de condensación de sílice en el soporte usado es particularmente alto.

La identificación de las estructuras Q_n (n = 2, 3, 4) y la determinación de la proporción porcentual se efectúa por medio de RMN de estado sólido de ²⁹Si.

45
$$Q_n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n} \text{ donde } n = 1, 2, 3 \text{ o } 4.$$

Se encuentra Q_n para n = 4 en -110,8 ppm, n = 3 en -100,5 ppm y n = 2 en -90,7 ppm (estándar: tetrametilsilano) (Q₀ y Q₁ no fueron identificados). El análisis se realiza en las condiciones de "magic angle spinning" a temperatura ambiente (20 °C) (MAS 5500 Hz) con polarización cruzada (CP 5 ms) y usando desacoplamiento bipolar de ¹H. Debido al solapamiento parcial de las señales, las intensidades se evalúan por medio de análisis de forma de línea.

El análisis de forma de línea se llevó a cabo con un paquete de software estándar de la compañía Galactic Industries, en cuyo caso fue calculado de manera interactiva un "least square fit".

5 El material de soporte de los catalizadores recubiertos de SiO_2 que pueden usarse preferiblemente según la invención contiene de preferencia no más de 1 % en peso y principalmente no más de 0,5 % en peso y principalmente < 500 ppm en peso de óxido de aluminio, calculado como Al_2O_3 .

Puesto que la condensación del sílice también puede verse afectada por aluminio y hierro, la concentración de Al(III) y Fe(II y/o III) en suma es preferiblemente de menos de 300 ppm, de modo particularmente preferible de menos de 200 ppm, y se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de 0 a 180 ppm.

10 La fracción de óxido de metal alcalino resulta preferiblemente de la preparación del material de soporte y puede ser de hasta 2 % en peso. Con frecuencia es de menos de 1 % en peso. También son adecuados soportes desprovistos de óxido de metal alcalino (0 a < 0,1 % en peso). La fracción de MgO , CaO , TiO_2 o de ZrO_2 puede constituir hasta 10 % en peso del material de soporte y preferiblemente no es mayor que 5 % en peso. Pero también son adecuados materiales de soporte que no contienen cantidades detectables de estos óxidos de metal (0 a < 0,1 % en peso).

15 Debido a que Al(III) y Fe(II y/o III) pueden dar lugar a centros ácidos incorporados al sílice se prefiere que esté presente una compensación de carga en el soporte, preferiblemente con cationes de metal alcalinotérreo (M^{2+} , M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba). Esto significa que la proporción de peso de M(II) a (Al(III) + Fe(II y/o III)) es de más de 0,5, preferiblemente > 1, de modo particularmente preferible de más de 3.

Los números romanos en paréntesis después del símbolo del elemento significan el estado de oxidación del elemento.

20 El procedimiento de la invención también se realiza en presencia de hidrógeno. Como gases de reacción se toman en consideración, además de nitrógeno, también gases que contienen nitrógeno los cuales no contienen venenos de catalizador como monóxido de carbono o gases que contienen azufre, tales como H_2S o COS , por ejemplo mezclas de hidrógeno con gases inertes como nitrógeno o gases de escape de unidad reformadora, que habitualmente contienen además hidrocarburos volátiles. Preferiblemente se emplea nitrógeno puro (pureza $\geq 99,9$ % en volumen, particularmente $\geq 99,95$ % en volumen, principalmente $\geq 99,99$ % en volumen). En este caso, por lo regular se introducen igualmente de manera continua hidrógeno o el gas que contiene hidrógeno seleccionado en cada uno de los reactores de hidrogenación empleados.

30 El procedimiento de la invención para la producción de compuestos cicloalifáticos de la fórmula (I), preferiblemente de 4-isopropilciclohexilmetanol de la fórmula (Ia) o (Ib) y (Ic) se realiza en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador que en calidad de metal activo comprende rutenio aplicado sobre un soporte, en el cual el soporte comprende SiO_2 y el catalizador se emplea en forma de un catalizador de lecho fijo en varios reactores de hidrogenación conectados en serie.

El procedimiento de hidrogenación según la invención se realiza en una cascada de varios reactores de hidrogenación, más precisamente 2 a 5, conectados en serie.

35 La hidrogenación según la invención se realiza de manera continua. Como reactores adecuados, es decir reactores de hidrogenación, pueden mencionarse reactores de tipo percolador o aquellos que pueden operarse en modo inundado (modo de fase líquida de goteo) de acuerdo con el procedimiento de lecho fijo. El hidrógeno puede hacerse pasar sobre el catalizador tanto en co-corriente con la solución del reactante que va a hidrogenarse, como también en contra-corriente.

40 Los aparatos adecuados para realizar una hidrogenación según la invención sobre el lecho fijo de catalizador son conocidos en el estado de la técnica, por ejemplo de Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, volumen 13, páginas 135 y siguientes, así como de P. N. Rylander, "Hydrogenation and Dehydrogenation" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. en CD-ROM.

45 La hidrogenación de la invención se realiza en una cascada de varios, más precisamente 2 a 5, de manera particularmente preferible 2 a 4, de modo muy particularmente preferido 2 o 3 y de modo principalmente preferido 2 reactores de hidrogenación conectados en serie. Por el término "conectados en serie" debe entenderse en el contexto de toda la presente divulgación que varios reactores de hidrogenación están unidos entre sí de modo que la descarga del primero, o del reactor precedente en el sentido de una conexión de cascada o serie, está unido con la carga del segundo reactor o reactor de hidrogenación inmediatamente subsiguiente de manera respectiva.

50 Los reactores mencionados, tal como se han descrito antes, pueden operarse de manera independiente uno de otro en modo de percolador, o en modo inundado (en modo de fase líquida). También es posible operar los reactores de hidrogenación conectados en serie en una cascada en diferentes modos. A manera de ejemplo, el primero o los primeros reactores de hidrogenación, preferiblemente los dos primeros, son operados en modo de percolador y el último reactor es operado en modo de fase líquida.

Los reactores individuales pueden ser operados cada uno de manera independiente con reciclado completo o parcial de la mezcla de reacción descargada del reactor. En el marco de una realización preferida, al menos uno de los reactores de hidrogenación usados, más preferiblemente al menos uno de los reactores de hidrogenación operados en modo de percolador, es operado con reciclaje parcial de la mezcla de reacción descargada.

5 De manera alternativa, los reactores individuales también pueden ser operados, cada uno independientemente, en el llamado paso directo, es decir sin reciclaje completo o parcial de la mezcla de reacción descargada del reactor. En el marco de una realización preferida, se opera al menos uno de los reactores de hidrogenación usados; de modo particularmente preferido al menos uno de los reactores de hidrogenación operados en modo de fase líquida es operado en el llamado paso directo.

10 En el marco de una realización preferida, el procedimiento de la invención se realiza de tal manera que el catalizador se introduce en forma de un catalizador de lecho fijo a un reactor de hidrogenación o a varios reactores de hidrogenación conectados en serie, en cuyo caso

a) los compuestos de partida de las fórmulas (II) y/o (III) y el hidrógeno se introducen continuamente al (primer) reactor de hidrogenación,

15 b) la mezcla de reacción obtenida que contiene 1-hidroxialquil-ciclohexano de la fórmula (I) se descarga continuamente del (primer) reactor de hidrogenación y, si se desea, se recicla parcialmente de vuelta al (primer) reactor de hidrogenación y

c) si se desea, el 1-hidroxialquil-ciclohexano de la fórmula (I) se separa de la mezcla de reacción descargada del (primer) reactor de hidrogenación en la etapa b) y no se vuelve a reciclar.

20 El procedimiento según la invención se realiza continuamente y en una primera etapa a) el compuesto de partida o los compuestos de partida de las fórmulas (II) y/o (III), preferiblemente cuminaldehído de la fórmula (IIa) y el hidrógeno se cargan continuamente en un primer reactor de hidrogenación, es decir se introducen a éste de manera continua. El reactor de hidrogenación contiene el catalizador de lecho fijo descrito previamente y puede operarse tal como se describió previamente en modo de fase líquida o en modo de percolador, preferiblemente en modo de percolador.

De esta manera, se efectúa la total o parcial conversión en el producto de reacción deseado de la fórmula (I). Este producto de reacción se descarga continuamente del reactor de hidrogenación o del primer reactor de hidrogenación en la etapa de procedimiento b) en la forma de una mezcla de reacción que comprende opcionalmente reactante no convertido o también productos intermedios hidrogenados de manera incompleta. Si se desea, la mezcla de reacción que comprende 1-hidroxialquil-ciclohexano de la fórmula (I), preferiblemente 4-isopropilciclohexil-metanol de la fórmula (Ia), descargada del primer reactor de hidrogenación según la etapa b), puede reciclarse parcialmente a este reactor, es decir que el reactor de hidrogenación respectivo también puede ser operado en "circulación" o en "modo de bucle".

30 Por consiguiente, es posible reciclar una porción de la mezcla de reacción descargada al mismo reactor de hidrogenación e introducir la porción restante de manera continua a otro reactor de hidrogenación. De esta manera es posible, especialmente en el caso de diferentes condiciones de reacción en los reactores de hidrogenación individuales, controlar e influir el curso de la reacción de la manera deseada.

Según la etapa procedimental c) opcional, si se desea se separa el 1-hidroxialquil-ciclohexano de fórmula (I) de la mezcla de reacción descargada del reactor de hidrogenación, o del primer reactor de hidrogenación, y no reciclada. De esta manera, los compuestos objetivos deseados pueden obtenerse con alta pureza. La remoción del compuesto objetivo deseado de la fórmula (I), preferiblemente 4-isopropilciclohexilmetanol de fórmula (Ia), puede realizarse, por ejemplo, mediante procedimientos de destilación adecuados conocidos por el experto en la materia. En el caso de hidrogenación completa, o muy sustancial, de los materiales de partida usados, en el caso de un grado bajo de formación de subproductos y en ausencia de solventes, en la etapa b) se obtiene ya una mezcla de reacción o producto que consiste en alto grado, con frecuencia en un 90 % en peso o más, preferiblemente en 95 % en peso o más, de modo particularmente preferible en 95 a 99,5 % en peso, del 1-hidroxialquil-ciclohexano deseado de la fórmula (I). En estos casos, si se desea, puede omitirse la remoción opcional según la etapa c).

El procedimiento de hidrogenación según la invención se efectúa de tal manera que la hidrogenación catalítica se realiza en una cascada de n reactores de hidrogenación conectados en serie, donde n significa un número entero de 2 a 5 y en el cual

50 a1) la mezcla de reacción descargada continuamente del reactor de hidrogenación precedente, y no reciclada, y el hidrógeno se cargan continuamente en el subsiguiente reactor de hidrogenación,

b1) la mezcla de reacción obtenida, que contiene 1-hidroxiálquil-ciclohexano de la fórmula (I) se descarga del respectivo reactor de hidrogenación de manera continua y si se desea se recicla parcialmente al respectivo reactor de hidrogenación y

5 c1) si se desea, el 1-hidroxiálquil-ciclohexano de fórmula (I) se separa de la mezcla de reacción descargada del n reactor de hidrogenación de la etapa b1), y no reciclada de vuelta.

10 Se entiende que, tal como se ha descrito previamente para la etapa a), los compuestos de partida de las fórmulas (II) y/o (III), así como el hidrógeno, se cargan continuamente al primer reactor de hidrogenación y, tal como se ha descrito previamente para la etapa b), la mezcla de reacción obtenida, que comprende 1-hidroxiálquil-ciclohexano de la fórmula (I), se descarga continuamente del primer reactor de hidrogenación y, si se desea, se recicla parcialmente de vuelta al (primer) reactor de hidrogenación.

15 El índice n significa preferiblemente un número entero de 2 a 4, de modo particularmente preferible 2 o 3 y de modo principalmente preferible 2, que corresponde a 2 a 4, de modo particularmente preferido a 2 o 3 y de modo principalmente preferido a 2 reactores de hidrogenación conectados en serie. Por el término "reactor de hidrogenación precedente" debe entenderse, opcionalmente, el primero u otro reactor de hidrogenación en la cascada de n reactores de hidrogenación, excluyendo el número n, es decir el último reactor de hidrogenación de la cascada. Por el término "reactor de hidrogenación subsiguiente" debe entenderse el reactor de hidrogenación que le sigue inmediatamente al reactor precedente. Por consiguiente, se entendería el segundo reactor de hidrogenación de la serie de reactores de hidrogenación como el reactor de hidrogenación "subsiguiente" al primer reactor de hidrogenación. El tercer reactor de hidrogenación se entendería como el reactor de hidrogenación "subsiguiente" al segundo reactor de hidrogenación (al reactor precedente). Por consiguiente, todos los n reactores de hidrogenación pueden operarse, si se desea, con reciclaje parcial de la mezcla de reacción obtenida, es decir en circulación o en modo bucle. Los reactores individuales de hidrogenación de la cascada de reactores pueden operarse cada uno, opcionalmente, en fase líquida o en modo de percolador y, opcionalmente, con o sin reciclaje de las mezclas de reacción resultantes.

25 De acuerdo con la invención, según la etapa a1) se introduce la mezcla de reacción descargada continuamente de un reactor de hidrogenación precedente, especialmente del primer reactor de hidrogenación, y no reciclada, y el hidrógeno de manera continua al subsiguiente reactor de hidrogenación. Según la etapa b1) se descarga de manera continua la mezcla de reacción obtenida, que contiene 1-hidroxiálquil-ciclohexano de fórmula (I) del respectivo reactor de hidrogenación y se recicla, si se desea, parcialmente de vuelta al respectivo reactor de hidrogenación. Según la etapa c1), si se desea, se separa el 1-hidroxiálquil-ciclohexano de fórmula (I) de la mezcla de reacción descargada del n reactor de hidrogenación, es decir del último reactor de hidrogenación, en la etapa b1) y no se recicla de vuelta.

35 Todos los reactores de hidrogenación suministrados en la cascada para usar preferiblemente de acuerdo con la invención son operados, por consiguiente, de manera preferida de tal manera que la sustancia de partida seleccionada o la mezcla de reacción obtenida en un reactor de hidrogenación precedente se introducen continuamente al respectivo reactor de hidrogenación y la mezcla de reacción formada se descarga desde éste nuevamente de manera continua.

40 Además, ha resultado ser ventajoso que el primer reactor de hidrogenación de la cascada de reactores, es decir el reactor en el cual se cargan los materiales de partida seleccionados de las fórmulas (II) y/o (III), sea operado en modo de percolador.

Además, ha resultado ser ventajoso que el otro reactor de hidrogenación o al menos uno de los otros reactores de hidrogenación, sea operado en modo de fase líquida. De manera especialmente preferida, el último reactor de hidrogenación de la cascada de los reactores de hidrogenación conectados en serie es operado en modo de fase líquida.

45 La mezcla de reacción descargada de este último reactor de hidrogenación consiste frecuentemente, tal como se ha descrito antes, en una fracción alta, en el 1-hidroxiálquil-ciclohexano deseado de la fórmula (I), o en caso de usar cuminaldehído de la fórmula (IIa), en 4-isopropilciclohexilmetanol de la fórmula (Ia). De esta manera, la etapa opcional de retirar el producto del procedimiento de la mezcla de reacción resultante puede omitirse, de acuerdo con los requisitos sobre la pureza del producto deseado.

50 Teóricamente, al usar una cascada de dos o más reactores de hidrogenación, es posible operar éstos también con catalizadores de lecho fijo de Ru, diferentes de los descritos previamente. Sin embargo, ha resultado practicable y ventajoso cuando el otro reactor de hidrogenación o los otros reactores de hidrogenación contiene o contienen el mismo catalizador de lecho fijo que el primer reactor de hidrogenación. Todos los reactores de la cascada de reactores contienen preferiblemente un catalizador que comprende Ru sobre un soporte de SiO₂ igual a los descritos previamente.

55

- En el marco de una realización preferida, el procedimiento de la invención se realiza en una cascada de 2 reactores de hidrogenación, de los cuales el primero (reactor principal) es operado en modo de percolador. El segundo reactor de hidrogenación (reactor posterior) conectado a continuación del reactor principal puede operarse en modo de percolador o en modo de fase líquida. Se da preferencia a la operación del reactor posterior en modo de fase líquida.
- 5 A su vez, el reactor principal es operado preferiblemente en circulación, es decir con reciclaje parcial de la mezcla de reacción descargada, y el reactor posterior en paso directo, es decir sin reciclar la mezcla de reacción descargada.
- En otra realización preferida, el procedimiento según la invención se realiza en una cascada de 3 reactores de hidrogenación, de los cuales el primer y el segundo (reactor principal) son operados en modo de percolador y el tercero es operado en modo de fase líquida. A su vez se prefiere que los dos primeros reactores sean operados en circulación, es decir con reciclaje parcial de la mezcla de reacción descargada respectivamente, y el reactor posterior sea operado en paso directo, es decir sin reciclaje de la mezcla de reacción descargada.
- 10 La propia hidrogenación se efectúa habitualmente en analogía a los procedimientos conocidos de hidrogenación para hidrogenar compuestos orgánicos que tienen grupos hidrogenables, preferiblemente para hidrogenar un grupo aromático carbocíclico para obtener el correspondiente grupo alifático carbocíclico (llamada hidrogenación de anillo), tal como se ha descrito en el estado de la técnica mencionado al principio. Para este propósito, el compuesto orgánico, como una fase líquida o fase gaseosa, preferiblemente como una fase líquida, se pone en contacto con el catalizador de lecho fijo en presencia de hidrógeno.
- 15 La hidrogenación según la invención puede efectuarse ya sea a presión de hidrógeno estándar, o a presión de hidrógeno elevada, por ejemplo a una presión de hidrógeno absoluta de al menos 1,1 bar, preferiblemente de al menos 2 bar. En términos generales, la presión de hidrógeno absoluta no excederá un valor de 325 bar y preferiblemente de 300 bar. Más preferiblemente, la presión de hidrógeno absoluta se encuentra en el intervalo de 10 a 300 bar, incluso más preferiblemente en el intervalo de 50 a 250 bar e incluso más preferiblemente en el intervalo de 100 a 250 bar, de modo especialmente preferible en el intervalo de 125 a 250 bar y del modo más preferible en el intervalo de 125 a 200 bar (en cada caso presión absoluta).
- 20 El procedimiento de hidrogenación según la invención puede realizarse en ausencia de un solvente o diluyente o también en presencia de un solvente o diluyente, es decir que no es necesario realizar la hidrogenación en solución.
- El solvente o diluyente usado puede ser cualquier solvente o diluyente adecuado. Como solventes o diluyentes se toman básicamente en consideración aquellos que son capaces de disolver tan completamente como sea posible el compuesto orgánico que va a hidrogenarse, o que son capaces de mezclarse completamente con éste y que son inertes en las condiciones de hidrogenación, es decir que no se hidrogenan.
- 30 Ejemplos de solventes adecuados son éteres cíclicos y acíclicos, por ejemplo tetrahidrofurano, dioxano, éter metil-ter.-butilico, dimetoxietano, dimetoxipropano, dimetildietilenglicol, alcoholes alifáticos como metanol, etanol, n- o isopropanol, n-, 2-, iso- o ter.-butanol, ésteres de ácidos carboxílicos tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo o acetato de butilo, así como éter-alcoholes alifáticos como metoxipropanol y compuestos cicloalifáticos como ciclohexano, metilciclohexano y dimetilciclohexano.
- 35 La cantidad del solvente o diluyente usado, si se desea, no se restringe particularmente y puede seleccionarse de manera libre según se requiera, aunque se prefieren aquellas cantidades que conducen a una solución de 3 a 70 % en peso del compuesto orgánico destinado para hidrogenación.
- Al usar un solvente, en el procedimiento de acuerdo con la invención particularmente se prefiere usar el producto formado en la hidrogenación, es decir preferiblemente los compuestos de la fórmula (I), en calidad de solvente, opcionalmente en adición a otros solventes o diluyentes o incluso en adición a productos intermedios o subproductos de la hidrogenación, por ejemplo p-cimeno, cumeno, 1-isopropil-4-metil-ciclohexano (cis/trans) e isopropilciclohexano. En cada caso puede adicionarse una porción del producto formado en el procedimiento al aroma que aún está por hidrogenarse.
- 40 En el marco del procedimiento según la invención, es posible prescindir de la adición de otros solventes, tales como los descritos antes. Una forma de realización preferida del procedimiento de hidrogenación según la invención se caracteriza, por consiguiente, porque la hidrogenación se realiza sin adición de solventes (además de los productos intermedios o subproductos mencionados).
- 45 Las temperaturas de reacción en el procedimiento según la invención son, en términos generales, de al menos 30 °C y con frecuencia no excede un valor de 250 °C. El procedimiento de hidrogenación según la invención se realiza preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 50 a 200 °C, de modo particularmente preferible de 70 a 200 °C, y muy particularmente preferible en el intervalo de 80 a 180 °C y de modo principalmente preferible en el intervalo de 80 a 160 °C, a más preferible hasta 140 °C.
- 50 Aquí es obvio que en el caso de usar según la invención varios reactores de hidrogenación conectados en serie, éstos pueden operarse a diferentes presiones y diferentes temperaturas.
- 55

Debido a la alta actividad del catalizador, se requieren cantidades comparativamente pequeñas del catalizador respecto del reactante empleado. En la configuración continua según la invención del procedimiento de hidrogenación, el reactante de la fórmula (II) o (III) que va a hidrogenarse, o la mezcla de reacción descargada de un reactor de hidrogenación precedente, habitualmente se pasan sobre el catalizador en una cantidad de 0,05 a 3 kg/(l(catalizador)•h), preferiblemente de 0,1 a 2 kg/(l(catalizador)•h), de manera principalmente preferida de 0,1 a 1,0 kg/(l(catalizador)•h) y de modo muy particularmente preferible de 0,1 a 0,6 kg/(l(catalizador)•h).

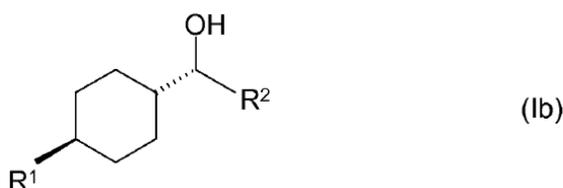
Los catalizadores empleados en este procedimiento obviamente pueden regenerarse mediante procedimientos habituales para catalizadores de metales nobles, como catalizadores de rutenio, conocidos por el experto en la materia, en caso de actividad declinante. Aquí puede hacerse mención, por ejemplo, del tratamiento del catalizador con oxígeno tal como se describe en el documento BE 882 279, del tratamiento con ácidos minerales diluidos, libres de halógeno, tal como se describe en el documento US 4,072,628, o del tratamiento con peróxido de hidrógeno, por ejemplo en forma de soluciones acuosas con un contenido del 0,1 al 35 % en peso, o del tratamiento con otras sustancias oxidantes, preferiblemente en forma de soluciones libres de halógeno. Habitualmente se lava el catalizador después de la reactivación y antes que emplearlo nuevamente con un solvente, por ejemplo agua.

Cuando uno o más de los reactores de hidrogenación usados de acuerdo con la invención es operado con reciclaje parcial de la mezcla de reacción descargada respectivamente, es decir en circulación o en modo bucle, la proporción cuantitativa de la cantidad cargada a la cantidad de sustancia reciclada en los respectivos reactores de hidrogenación (circulación/suministro) es desde aproximadamente 1: 1 hasta aproximadamente 20:1, preferiblemente desde aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 15:1 y de modo particularmente preferido de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 8:1.

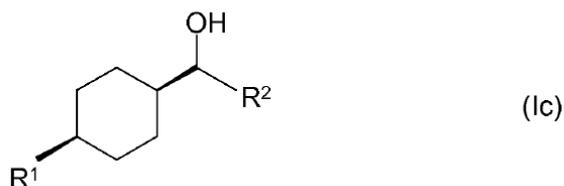
Al emplear los aldehídos preferidos como materiales de partida de acuerdo con la invención, es decir en el caso de usar los compuestos de la fórmula (II) en la cual el residuo R^2 es hidrógeno, más preferiblemente en el caso de usar cuminaldehído de la fórmula (IIa), ha resultado ser ventajoso cuando tienen un índice ácido mínimo en el intervalo de 0 a 5 mg de KOH/g, preferiblemente de hasta 4 y de modo particularmente preferido en el intervalo de 0 a 3 mg KOH/g. En el caso de aldehídos de la fórmula (II), que presentan un índice ácido más alto, para usar de acuerdo con la invención ha resultado ser ventajoso tratarlos adicionando la cantidad necesaria de una base, tal como preferiblemente solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH) o solución de hidróxido de sodio, tal como es conocido por el experto en la materia.

El procedimiento de hidrogenación según la invención es un procedimiento selectivo para hidrogenar compuestos orgánicos que comprenden grupos hidrogenables, preferiblemente para hidrogenar un grupo aromático carbocíclico para producir el correspondiente grupo alifático carbocíclico, con el cual pueden lograrse altos rendimientos y rendimientos espacio y un tiempo [cantidad de productos/(volumen de catalizador • tiempo)] (kg/(l_{cat.} • h)), [cantidad de producto / (volumen de reactor • tiempo)] (kg/(l_{Reactor} • h)), respecto del catalizador empleado y en el cual los catalizadores empleados pueden usarse repetidamente para hidrogenaciones sin puesta a punto. En particular, se logran largos tiempos de vida del catalizador en el procedimiento de hidrogenación según la invención.

Además, el procedimiento de hidrogenación según la invención abre un acceso de alto rendimiento y adecuado a conversiones a escala industrial a mezclas de isómeros de los compuestos cicloalifáticos diastereoisoméricos mencionados de la fórmula (Ib)



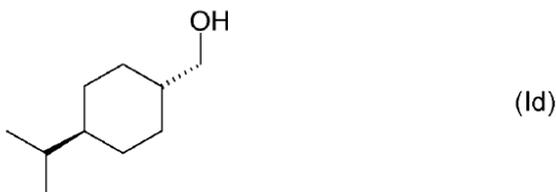
40 y de la fórmula (Ic)



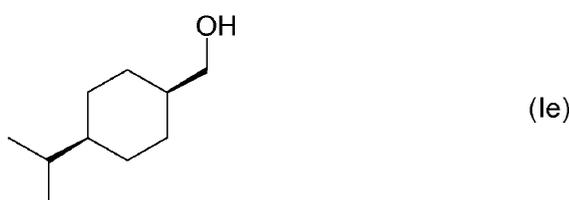
Los estereoisómeros mencionados se obtienen generalmente en el marco del procedimiento según la invención por lo regular en forma de mezclas de los respectivos isómeros cis y trans, en cuyo caso la proporción relativa de

cis/trans con frecuencia se encuentra en el intervalo de 1,9:1 a 2,5:1, preferiblemente en el intervalo de 2,0:1 a 2,4:1, a más preferiblemente en el intervalo de 2,1:1 a 2,3:1 (proporciones en mol/mol respectivamente).

Esto es de importancia principalmente en el caso de la reacción de acuerdo con la invención del cuminaldehídos de fórmula (IIa) en el cual el isómero trans de la fórmula (Id)



y el isómero cis de la fórmula (Ie)



10 se obtienen en la proporción cuantitativa relativa descrita antes. Esto es de importancia principalmente con respecto al uso de la mezcla obtenida de esta manera como un producto químico aromatizante químico, puesto que los estereoisómeros mencionados difieren ostensiblemente con respecto a su impresión de olor.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención proporciona, por lo tanto, un acceso aplicable industrialmente de manera particularmente ventajosa a las mezclas de isómeros de fórmulas (Id) y (Ie), que tienen mucha demanda como químicos aromatizantes. La composición de los productos accesibles según la invención respecto de su proporción cis/trans puede controlarse dentro de los intervalos de arriba por medio de la selección adecuada de las condiciones de reacción en las reacciones individuales de hidrogenación, lo cual permite frecuentemente ahorrarse un enriquecimiento o un agotamiento subsiguientes, por ejemplo mediante procedimientos de separación por destilación que son complicados.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención aunque no la restringen de ninguna manera:

Ejemplo 1:

20 Preparación de un catalizador de rutenio soportado sobre SiO₂

50 kg de un soporte de SiO₂ (D11-10 (BASF SE); extrudidos de 3 mm, absorción de agua de 0,95 ml/g, BET 135 m²/g) se cargaron inicialmente tambor de impregnación y se impregnaron a absorción de agua de 96 a 98 % en peso. La solución acuosa de impregnación contenía 0,176 kg de Ru en forma de acetato de Ru (Umicore, 4,34 % en peso de Ru). El catalizador impregnado fue secado sin moverse a una temperatura de horno de 145 °C hasta una humedad residual de aproximadamente 1 %. La reducción se efectuó en hidrógeno con movimiento (aproximadamente 75 % de H₂ en N₂, y N₂ se aplicó como una corriente de purga; 1,5 m³ (condiciones normales)/h H₂ - 0,5 m³ (condiciones normales)/h de N₂) con un lecho móvil a 300 °C y un tiempo de residencia de 90 minutos (1-2 h). La pasivación se efectuó en aire diluido (aire en N₂). La adición de aire fue regulada de modo que la temperatura del catalizador permaneció por debajo de 30 a 35 °C. El catalizador terminado contenía 0,31 a 0,32 % en peso de Ru.

Ejemplo 2:

35 Una planta operada de manera continua, compuesta de dos reactores tubulares conectados en serie (reactor principal de 150 ml y reactor posterior de 100 ml) fue cargada con el catalizador preparado según el ejemplo 1 (reactor principal: 58 g, reactor posterior: 38 g). El reactor principal fue operado en modo de percolador con circulación (circulación/suministro = 100/1), el reactor posterior fue operado en paso directo en modo de fases líquidas. El cuminaldehído (47 g/h) fue bombeado a través de la cascada de reactores con hidrógeno puro a una temperatura media de 125 °C en el reactor principal y 110 °C en el reactor posterior y una presión de 200 bar. La carga de catalizador fue de 0,31 kg cuminaldehído/L_{cat}.xh. El análisis mediante cromatografía de gases (columna de GC: RTX 35, longitud 30 m, diámetro 0,25 µm; programa de temperatura: desde 80 °C con 2 °C/min hasta 120 °C, desde 40 120 °C con 5 °C/min hasta 250 °C) del efuente de reacción mostró que el cuminaldehído había sido convertido en

5 un 100 % y que incluso el producto intermedio cumino-alcohol ya no era detectable en la mezcla de descarga mediante cromatografía de gases. La selectividad de cis/trans-4-isopropilciclohexilmetanol fue de 90,7 % de área. Como sub-componentes fue posible detectar cerca de 9 % de área de compuestos con bajo punto de ebullición (componentes con un punto de ebullición más bajo que el de 4-isopropilciclohexilmetanol, tal como por ejemplo p-cimeno, cumeno, 1-isopropil-4-metilciclohexano (cis/trans) e isopropilciclohexano). La proporción de cis/trans del 4-isopropilciclohexilmetanol obtenido fue de 2,20:1.

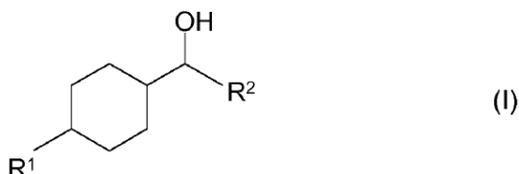
Ejemplo 3 (ejemplo comparativo):

10 En un reactor a presión de 300 ml, se cargaron inicialmente 4,5 g del catalizador preparado según el ejemplo 1 en una cesta de inserción de catalizador y se mezclaron con 150 g de cuminaldehído. La hidrogenación se llevó a cabo con hidrógeno puro a una presión constante de 200 bar y a una temperatura de 180 °C. Se continuó la hidrogenación hasta que no se absorbió más hidrógeno (35 horas). A continuación se despresurizó el reactor. La conversión de cuminaldehído fue de 100 %, incluso el producto intermedio cumin-alcohol ya no fue detectable en la mezcla de la descarga mediante cromatografía de gases (columna de GC: RTX 35, longitud 30 m, espesor de capa 0,25 µm; programa de temperatura: desde 80 °C con 2 °C/min hasta 120 °C, desde 120 °C con 5 °C/min hasta 250 °C). La selectividad de cis/trans-4-isopropilciclohexilmetanol fue de 87,5 % de área. Como subcomponentes pudieron detectarse aproximadamente 11,5 % de área de compuestos con bajo punto de ebullición (componentes con un punto de ebullición más bajo que 4-isopropilciclohexilmetanol como por ejemplo p-cimeno, cumeno, 1-isopropil-4-metil-ciclohexano (cis/trans) e isopropilciclohexano). La proporción cis/trans del 4-isopropilciclohexilmetanol obtenido fue de 1,86:1.

20

REIVINDICACIONES

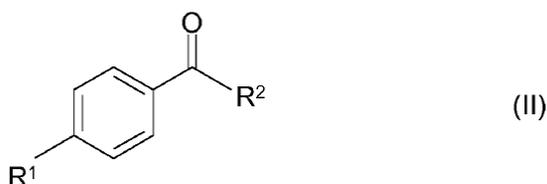
1. Procedimiento continuo para la producción de un 1-hidroxiálquil-ciclohexano de la fórmula (I)



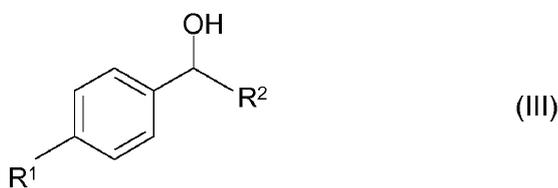
5 en la cual los restos

R¹ significa isopropilo y

R² significa hidrógeno o un residuo de alquilo de cadena recta o ramificado, con 1 a 3 átomos de carbono, mediante hidrogenación catalítica de un compuesto aromático de carbonilo de la fórmula (II)



10 y/o mediante hidrogenación catalítica de un alcohol aromático de la fórmula (III)



en las cuales los residuos R¹ y R² presentan respectivamente el mismo significado que en la fórmula (I),

15 en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador que como metal activo comprende rutenio aplicado sobre un soporte, comprendiendo el soporte SiO₂ y empleándose el catalizador en forma de un catalizador de lecho fijo en varios reactores de hidrogenación conectados en serie, y presentando el catalizador de lecho fijo con respecto al peso total del catalizador terminado un contenido de rutenio del 0,1 al 0,5 % en peso, en donde la hidrogenación catalítica se realiza en una cascada de n reactores de hidrogenación conectados en serie, significando n un número entero de 2 a 5 y

20 a1) la mezcla de reacción que ha sido descargada continuamente de un reactor de hidrogenación precedente, y que no se recicla, y el hidrógeno se introducen continuamente en el reactor de hidrogenación,

b1) la mezcla de reacción obtenida que contiene 1-hidroxiálquil-ciclohexano de la fórmula (I) se descarga de manera continua del respectivo reactor de hidrogenación y si se desea se recicla parcialmente de vuelta al respectivo reactor de hidrogenación, y

25 c1) si se desea, el 1-hidroxiálquil-ciclohexano de la fórmula (I) se separa de la mezcla de reacción que ha sido descargada del reactor de hidrogenación número n en la etapa b1) y que no se ha vuelto a reciclar.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque

a) los compuestos de partida de la fórmula (II) y/o (III) y el hidrógeno se introducen continuamente en el primer reactor de hidrogenación,

- b) la mezcla de reacción obtenida, que contiene 1-hidroxialquil-ciclohexano de la fórmula (I) se descarga continuamente del primer reactor de hidrogenación y, si se desea, se recicla parcialmente de vuelta al primer reactor de hidrogenación y
- 5 c) si se desea, el 1-hidroxialquil-ciclohexano de la fórmula (I) se separa de la mezcla de reacción descargada del primer reactor de hidrogenación en la etapa b) y que no se ha vuelto a reciclar.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque se emplea un compuesto aromático de carbonilo de la fórmula (II).
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplea un catalizador de lecho fijo que solamente comprende SiO₂ en calidad de soporte.
- 10 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplea un catalizador de lecho fijo que como metal activo contiene rutenio, solo o junto con al menos otro metal de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos, aplicado sobre un soporte que contiene dióxido de silicio como material de soporte, ascendiendo la cantidad del metal activo a < 1 % en peso respecto del peso total del catalizador y al menos el 60 % en peso del metal activo se encuentra presente en el recubrimiento del catalizador hasta una
- 15 profundidad de penetración de 200 μm, determinada por medio de SEM-EPMA.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la hidrogenación se realiza sin adición de solventes.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el primer reactor de hidrogenación es operado en modo de percolador.
- 20 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el otro reactor de hidrogenación, o al menos uno de los otros reactores de hidrogenación, es operado en modo de fase líquida.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la hidrogenación se realiza a presiones en el intervalo de 100 a 250 bares.
- 25 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la hidrogenación se realiza a temperaturas en el intervalo de 80 a 160 °C.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se emplea un aldehído aromático de la fórmula (II) el cual presenta un valor ácido de 0 a 5 mg de KOH/g.