

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 174**

51 Int. Cl.:

C07C 29/20 (2006.01)

C07C 45/00 (2006.01)

B01J 8/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2015 E 15168940 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3095774**

54 Título: **Proceso para la preparación de una mezcla que contiene ciclohexanona y ciclohexanol**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.01.2020

73 Titular/es:

CAP III B.V. (100.0%)

Mauritslaan 49

6129 EL Urmond, NL

72 Inventor/es:

TINGE, JOHAN THOMAS y

MARTENS, WILHELMUS RUDOLF MARIA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 737 174 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

Proceso para la preparación de una mezcla que contiene ciclohexanona y ciclohexanol

5 La presente invención se refiere a un proceso continuo para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de fenol, proceso que se realiza en una planta química a escala industrial que comprende un reactor multitubular según la reivindicación 1; al uso de una planta química a escala industrial que comprende un reactor multitubular según la reivindicación 12; y a un proceso para construir dicha planta a escala industrial de acuerdo con la reivindicación 14.

10 La ciclohexanona es un intermediario en la producción de, entre otros compuestos, ácido adípico y caprolactama. Estos son monómeros utilizados comúnmente en la producción de poliamida-6,6 y poliamida-6, respectivamente. Un proceso importante para la producción de ciclohexanona para uso en la producción de caprolactama se basa en la oxidación selectiva del ciclohexano, utilizando oxígeno atmosférico. La oxidación del ciclohexano produce una mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona y el precursor del hidroperóxido de ciclohexilo, que luego se descompone térmica y/o catalíticamente para producir ciclohexanol y ciclohexanona adicionales, y varios subproductos. La ciclohexanona se puede separar por destilación de la mezcla que comprende ciclohexanol, ciclohexanona, ciclohexano sin reaccionar y subproductos. El ciclohexanol también se puede recuperar por destilación y opcionalmente se puede convertir en ciclohexanona por deshidrogenación. Los procesos químicos para la producción de ciclohexanona y ciclohexanol por oxidación de ciclohexano son conocidos en la técnica (véase, por ejemplo, Michael Tuttle Musser; ciclohexanol y ciclohexanona en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, publicada en línea: 15 de octubre de 2011 DOI: 10.1002/14356.808) Copyright © 2002 de Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) (Musser).

25 Habitualmente, el ciclohexano se produce a partir de la hidrogenación de benceno. La hidrogenación de benceno a ciclohexano se puede llevar a cabo en la fase de vapor (también denominada a menudo fase gaseosa) o en la fase líquida, en presencia de material catalítico e hidrógeno. En general, en estos procesos de hidrogenación se usa un catalizador heterogéneo, por ejemplo, níquel Raney o un catalizador soportado con níquel, paladio o platino como material catalítico. Se sabe que la hidrogenación de benceno a ciclohexano es muy exotérmica. Las altas temperaturas pueden llevar a limitaciones termodinámicas en la conversión de benceno, el craqueo térmico y el aumento de la formación de subproductos y, debido a esto, la temperatura del reactor generalmente se controla en un rango de 150 a 350 °C. Los procesos industriales actuales para la producción de ciclohexano a través de la hidrogenación catalítica del benceno difieren principalmente en sus métodos para la eliminación del calor de reacción. Esto se hace mediante enfriamiento indirecto con un líquido en un reactor con camisa; o por vaporización de la alimentación y el reciclado del producto en fase de vapor, o por un proceso multirreactor con enfriamiento intermedio entre reactores. Otro proceso más utiliza una suspensión de catalizador con un líquido alrededor de la bomba para el enfriamiento indirecto. Para producir un producto de ciclohexano de alta pureza (99,5 % o superior), el efluente del primer reactor de hidrogenación de benceno a menudo, opcionalmente después del enfriamiento, se introduce a un segundo reactor de hidrogenación de benceno.

40 Habitualmente, el primer reactor de hidrogenación de benceno es un reactor catalítico multitubular (vertical) con material catalítico dispuesto en los tubos y un refrigerante que circula externamente alrededor de los tubos, que se introduce con una mezcla gaseosa que comprende hidrógeno y benceno. En este primer reactor, la gran mayoría del benceno introducido se convierte en ciclohexano. El calor de reacción se elimina mediante enfriamiento indirecto con un refrigerante. En general, el refrigerante es un líquido, que se evapora opcionalmente. En caso de que se aplique agua líquida como refrigerante, el vapor se obtiene opcionalmente por evaporación de agua líquida dentro de la carcasa del reactor. Como se usa en el presente documento, un refrigerante es un portador de calor que se utiliza para fines de enfriamiento.

50 Un proceso alternativo para la producción de ciclohexanona es mediante la reducción catalítica del fenol con hidrógeno, por ejemplo, utilizando un catalizador heterogéneo que comprende paladio. La reducción de fenol con hidrógeno se puede realizar en la fase de vapor (también denominada a menudo fase gaseosa) o en la fase líquida, descrita, por ejemplo, en Musser. Se sabe que la hidrogenación de fenol es altamente exotérmica. Se produce una mezcla que comprende ciclohexanol, ciclohexanona, fenol sin reaccionar y subproductos. La separación de la ciclohexanona de esta mezcla se puede hacer por destilación. El ciclohexanol también se puede recuperar por destilación y opcionalmente se puede convertir en ciclohexanona por deshidrogenación. El fenol sin reaccionar se elimina por destilación y se recicla en el proceso.

60 Habitualmente, un reactor de hidrogenación de fenol es un reactor catalítico multitubular (vertical) con material catalítico en los tubos y un refrigerante que circula externamente alrededor de los tubos, que se introduce con una mezcla gaseosa que comprende hidrógeno y fenol. En este reactor, la gran mayoría del fenol introducido se convierte en ciclohexanona. El calor de reacción se elimina mediante enfriamiento indirecto con un refrigerante. En general, el refrigerante es un líquido, que se evapora opcionalmente. En caso de que se aplique agua líquida como refrigerante, el vapor se obtiene opcionalmente por evaporación de agua líquida dentro de la carcasa del reactor. La temperatura del reactor generalmente se controla para que esté en el rango de 100 a 250 °C.

65

Las plantas químicas para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por reducción de fenol, y las plantas químicas para la producción de ciclohexano por reducción de benceno son conocidas en la técnica, y también están descritas en, por ejemplo, Musser. Los materiales de partida, intermedios, productos, subproductos y catalizadores utilizados en una planta de este tipo para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol basada en la hidrogenación de fenol son muy diferentes de los utilizados en una planta para la producción de ciclohexano basada en la hidrogenación de benceno. Por consiguiente, el aparato requerido para la hidrogenación de fenol es diferente al requerido para la hidrogenación de benceno.

El documento WO 2011/073233 A1 se refiere a un método para hidrogenar un compuesto aromático y en particular a un método para preparar ciclohexanona, ciclohexanol o una mezcla de los mismos de una manera continua hidrogenando catalíticamente fenol introducido en un reactor que comprende un catalizador de hidrogenación soportado, que comprende un dopante seleccionado del grupo de hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, óxidos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos y carbonatos de metales alcalinotérreos, y en cuyo proceso durante la hidrogenación de fenol se introduce agua continua o intermitentemente al reactor, con la relación peso a peso de agua introducida en el reactor a fenol introducido en el reactor en promedio que es de 0,1 o menos.

Hoy en día, debido a la drástica reducción del precio del fenol en comparación con el precio del benceno, el proceso para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por reducción del fenol con hidrógeno es más económico en relación con los costos de materias primas y energía que el proceso para preparar una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol mediante la hidrogenación de benceno seguida de la oxidación del ciclohexano obtenido. Por lo tanto, para los productores actuales de mezclas de ciclohexanona y ciclohexanol que aplican el proceso de hidrogenación de benceno seguido de la oxidación del ciclohexano obtenido, es ventajoso cambiar al proceso de preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de fenol. Una opción para cambiar al proceso basado en la hidrogenación de fenol es construir una nueva planta. Un inconveniente importante de este enfoque son los altos costos de inversión para una planta nueva. En particular, un reactor adecuado para la hidrogenación de fenol habitualmente es complejo y, por lo tanto, caro.

Los presentes inventores han descubierto un método para reducir significativamente los costos de inversión de una planta para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol basada en la reducción de fenol. Han desarrollado un proceso para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de fenol; basado en el equipo de una planta química utilizado para preparar una mezcla que comprende ciclohexano a partir de la hidrogenación de benceno. Más específicamente, un proceso continuo para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de fenol de acuerdo con la reivindicación 1, el uso de una planta química a escala industrial en el proceso de acuerdo con la reivindicación 1, el uso de una planta química a escala industrial de acuerdo con la reivindicación 12 y a un proceso para la construcción de una planta química a escala industrial para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de fenol de acuerdo con la reivindicación 14.

En particular, la invención se refiere a un proceso continuo para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de fenol, proceso que se realiza en una planta química a escala industrial que comprende un reactor multitubular caracterizado por que dicho reactor multitubular se ha utilizado para la hidrogenación de benceno; en el que el catalizador de hidrogenación de benceno dentro de los tubos del reactor multitubular ha sido reemplazado por un catalizador de hidrogenación de fenol; y en el que "se ha utilizado" significa que el reactor multitubular se diseñó para la hidrogenación de benceno y se instaló en una planta para la hidrogenación de benceno.

Dicho proceso es útil para una compañía que opera una planta para la hidrogenación de benceno a ciclohexano, que desea interrumpir el uso de dicha planta. También es útil para una compañía que desea construir una planta para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol.

La invención se refiere además al uso de una planta química a escala industrial para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de fenol, planta química que comprende un multitubular caracterizado por que se ha utilizado dicho reactor multitubular para la hidrogenación de benceno; en el que el catalizador de hidrogenación de benceno dentro de los tubos del reactor multitubular ha sido reemplazado por un catalizador de hidrogenación de fenol; y en el que "se ha utilizado" significa que el reactor multitubular se diseñó para la hidrogenación de benceno y se instaló en una planta para la hidrogenación de benceno.

Como se usa en este documento, "se ha utilizado" incluye que el reactor multitubular se diseñó para la hidrogenación de benceno y/o se instaló en una planta para la hidrogenación de benceno.

Se sabe que los procesos basados en la oxidación del ciclohexano para producir ciclohexanona esencialmente pura consumen grandes cantidades de energía, habitualmente suministrada de manera industrial como vapor y electricidad. Se conocen consumos específicos de vapor de superior a 5 toneladas de vapor por tonelada de ciclohexanona purificada. Se consumen grandes cantidades de vapor para calentar el ciclohexano que se introduce al (primer) reactor de oxidación; la eliminación del ciclohexano sin reaccionar, la purificación por destilación del

ciclohexano y la deshidrogenación del ciclohexanol. Una ventaja adicional de un proceso de construcción de una planta para llevar a cabo un proceso diferente de acuerdo con la presente invención es que puede reducirse el consumo de energía por unidad de peso de ciclohexanona producida.

5 La eficiencia típica del carbono de la hidrogenación de fenol a ciclohexanona es superior al 98 % y, en general, incluso superior al 99 %, mientras que la eficiencia del carbono de la oxidación del ciclohexano a ciclohexanona habitualmente es del 75 % al 90 %. Una ventaja adicional superior a operar una planta según la presente invención es que se requiere menos material de partida para producir una cantidad dada de ciclohexanona. Además, se puede reducir la cantidad de subproductos y, por lo tanto, los residuos producidos por unidad de peso de ciclohexanona producida.

10 La producción de ciclohexanona por la oxidación del ciclohexano suele estar sujeta a estrictas normas de seguridad debido al riesgo de ignición de mezclas explosivas de ciclohexano-oxígeno, por ejemplo, debe haber un gran círculo de seguridad. Aún, una ventaja adicional del proceso de la presente invención es que se evita el riesgo de explosión de mezclas de ciclohexano-oxígeno, porque no se usa ciclohexano en el proceso de la planta para la hidrogenación de fenol. Por lo tanto, no se requieren las medidas de seguridad asociadas.

15 En el presente documento también se describe una planta química adecuada para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de fenol, planta química que comprende un reactor multitubular caracterizado por que dicho reactor multitubular se ha utilizado para la hidrogenación de benceno.

20 Habitualmente, en el proceso de la presente invención, dicha planta química para la hidrogenación de fenol comprende una o superior a las siguientes unidades: una unidad de condensador parcial adecuada para condensar ciclohexanol y ciclohexanona de la mezcla gaseosa que comprende ciclohexanona y ciclohexanol, una columna de destilación adecuada para la destilación de componentes de cabeza que tienen un punto de ebullición más bajo que la ciclohexanona, una columna de destilación adecuada para la separación de ciclohexanona con una pureza de más del 99 % en peso, una columna de destilación adecuada para la destilación de componentes de cabeza con un punto de ebullición más alto que la ciclohexanona, un reactor de hidrogenación de ciclohexanol, en el que el ciclohexanol se convierte en ciclohexanona e hidrógeno.

25 Habitualmente, en la planta química de la presente invención, la planta química comprende además una columna de destilación adecuada para la separación de ciclohexanona de una mezcla de ciclohexanona y ciclohexanol con una pureza de más del 99 % en peso.

30 En el presente documento se describe la ciclohexanona preparada en una planta química, en cuya planta química se prepara una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol a través de un proceso continuo para la hidrogenación del fenol, planta química que comprende un reactor multitubular caracterizado por que se ha utilizado un reactor tubular para la hidrogenación de benceno.

35 Una planta química incluye todos los aparatos necesarios para fabricar o procesar los productos químicos deseados. Esto incluye unidades para una o varias operaciones químicas o físicas, por ejemplo, calentamiento, enfriamiento, mezcla, destilación, extracción y reacción. Incluye todos los equipos auxiliares, por ejemplo, unidades de reflujo, suministro de refrigerante, bombas, intercambiadores de calor y tuberías. El aparato exacto depende, entre otros, del tipo y la pureza del material o materiales de partida y del producto o productos finales deseados, pero también de la escala y el tipo de proceso.

40 Por un proceso continuo para la hidrogenación de fenol se entiende un proceso en el que el fenol y el hidrógeno se introducen sin interrupción y mediante el cual un producto hidrogenado o una mezcla de productos hidrogenados de fenol se retiran sin interrupción. Un proceso continuo para la hidrogenación de fenol puede ser a una tasa constante o puede fluctuar en la tasa a lo largo del tiempo. Un proceso continuo para la hidrogenación de fenol puede interrumpirse durante un cierto período de tiempo debido a, por ejemplo, una perturbación del proceso, una actividad de mantenimiento, o por razones económicas.

45 La planta química es preferiblemente de escala industrial. Por escala industrial se entiende una tasa de hidrogenación de fenol de al menos 1000 kg de fenol por hora; más preferiblemente, al menos 2000 kg de fenol por hora; aún más preferiblemente, al menos 4000 kg de fenol por hora; y lo más preferiblemente, al menos 6000 kg de fenol hora.

50 Por hidrogenación de benceno se entiende que el benceno y el hidrógeno se convierten parcial o completamente y, por lo tanto, se forma un producto hidrogenado o una mezcla de productos hidrogenados de benceno.

55 Como se usa en este documento, una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol que se prepara en un proceso para la hidrogenación de fenol es la mezcla de compuestos que resulta de la hidrogenación de fenol. Habitualmente, esto comprende ciclohexanona, ciclohexanol, al menos un subproducto característico y fenol (sin reaccionar). El contenido de fenol de esta mezcla es habitualmente de al menos el 0,02 % en peso. Preferiblemente, es de al menos el 0,03 % en peso; más preferiblemente, de al menos el 0,1 % en peso. El contenido de fenol es

preferiblemente de menos del 50 % en peso; más preferiblemente, menos del 20 % en peso; más preferiblemente, menos del 10 % en peso. La mezcla es habitualmente gaseosa.

5 Habitualmente, la mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol que se prepara comprende uno o superior a los siguientes componentes: fenol, 2-fenilciclohexanol, 3-fenilciclohexanol, 4-fenilciclohexanol, ciclohexil feniléter, benzofurano, 2,3-dimetilbenzono, y metil-4-octanona, 4-metil-3-octanona, 3-metil-3-octanona, metil-isopropilciclohexanol, metil-isopropilciclohexanona y 1-(4-metilpentano-2-il) benceno-fenol. Además, la mezcla gaseosa que comprende ciclohexanona y ciclohexanol que se prepara también puede comprender hidrógeno (no convertido) y componentes inertes como nitrógeno y metano.

10 Habitualmente, en el proceso de la presente invención, la mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol que se prepara también comprende fenol y al menos un compuesto seleccionado entre 2-fenilciclohexanol, 3-fenilciclohexanol, 4-fenilciclohexanol, ciclohexil feniléter, benzofurano, 2,3-dimetilbenzofurano, 3-metil-4-octanona, 4-metil-3-octanona, 3-metil-3-octanona, metil-isopropilciclohexanol, metil-isopropilciclohexanona y 1-(4-metilpentano-2-il)-benceno-fenol.

15 Habitualmente, en el proceso de la presente invención, la relación molar de ciclohexanona a ciclohexanol en la mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol que se prepara está por encima de 4 a 1. Preferiblemente, la relación molar de ciclohexanona a ciclohexanol en la mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol que se produce está por encima de 6 a 1. Más preferiblemente, la relación molar está por encima de 10 a 1; aún más preferiblemente, la relación molar está por encima de 15 a 1.

20 Habitualmente, en el proceso de la presente invención, la ciclohexanona se separa de la mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol que se prepara. Más preferiblemente, la ciclohexanona se separa con una pureza de más del 90 % en peso; incluso más preferiblemente, la ciclohexanona se separa con una pureza de más del 98 % en peso. Habitualmente, la separación de ciclohexanona se realiza por destilación, cristalización, extracción y/o una combinación de las mismas.

25 Habitualmente, en el proceso de la presente invención a partir de la mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol producida, la ciclohexanona con una pureza de más del 99 % en peso se separa por destilación.

30 Habitualmente, la hidrogenación de fenol por medio de la cual se prepara una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol se realiza en una planta química que comprende un reactor multitubular. El número de tubos del reactor en el reactor multitubular es generalmente superior a 5. Preferiblemente, está por encima de 10. Más preferiblemente, está por encima de 25. El número de tubos del reactor es habitualmente inferior a 100.000. Preferiblemente, es inferior a 50.000. Más preferiblemente, es inferior a 20.000.

35 Habitualmente, en el proceso de la presente invención, el número de tubos del reactor en dicho reactor multitubular es de 25 a 20.000.

40 El diámetro interno de la carcasa del reactor multitubular suele ser superior a 50 mm. Preferiblemente, está por encima de 100 mm. Más preferentemente, está por encima de 200 mm. El diámetro interno de la carcasa del reactor multitubular suele ser inferior a 10 m. Preferiblemente, es inferior a 8 m. Más preferentemente, es inferior a 6 m.

45 Habitualmente, en el proceso de la presente invención, el diámetro interno de la carcasa de dicho reactor multitubular es de 0,2 a 6 m.

50 El diámetro interno de los tubos del reactor es habitualmente superior a 2 mm. Preferiblemente, está por encima de 5 mm. Más preferentemente, está por encima de 10 mm. El diámetro interno de los tubos del reactor suele ser inferior a 500 mm. Preferiblemente, es inferior a 250 mm. Más preferiblemente, es inferior a 120 mm.

55 Habitualmente, en el proceso de la presente invención, el diámetro interno de los tubos del reactor en dicho reactor multitubular es de 10 a 120 mm. Preferiblemente, todos los tubos del reactor en el reactor multitubular tienen (casi) el mismo diámetro interno.

60 En los tubos en el reactor multitubular, el calor se genera debido a la hidrogenación del fenol, calentando así la mezcla de componentes en los tubos. El calor de la mezcla de componentes se elimina mediante enfriamiento indirecto con un refrigerante. La temperatura de la mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol que se descarga del reactor multitubular es generalmente superior a 60 °C. Preferiblemente, está por encima de 80 °C. Más preferiblemente, está por encima de 100 °C. La temperatura de la mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol que se descarga del reactor multitubular es habitualmente inferior a 260 °C. Preferiblemente, es inferior a 240 °C. Más preferiblemente, es inferior a 220 °C.

65 Habitualmente, en el proceso de la presente invención, la temperatura de la mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol que se descarga desde el reactor multitubular es de 100 a 220 °C.

Habitualmente, en un reactor multitubular en el que el fenol se hidrogena, el calor se elimina con un refrigerante. Normalmente, como refrigerante se aplican disolventes acuosos u orgánicos o mezclas de los mismos. Habitualmente, en el proceso de la presente invención, el agua se aplica como refrigerante en el reactor multitubular.

5 Al absorber calor, el refrigerante que se carga en el reactor multitubular se calienta, se evapora (parcial o completamente) o una combinación de los mismos. Preferiblemente, se evapora al menos el 10 % en peso del refrigerante que se carga en el reactor multitubular. Más preferiblemente, al menos el 50 % en peso. Incluso más preferiblemente, al menos el 90 % en peso.

10 Habitualmente, en el proceso de la presente invención, el agua se aplica como refrigerante en el reactor multitubular y más del 90 % en peso del agua se evapora.

15 La hidrogenación de fenol con hidrógeno se puede realizar en la fase gaseosa o en la fase líquida. Preferiblemente, la hidrogenación de fenol con hidrógeno se realiza en la fase gaseosa. Habitualmente, un proceso para la hidrogenación de fenol que se realiza en la fase gaseosa se carga con una mezcla gaseosa que comprende las materias primas fenol e hidrógeno como alimentación. Preferiblemente, el contenido de fenol de la mezcla que comprende las materias primas fenol e hidrógeno que se carga como alimentación al reactor multitubular es de al menos el 5 % en peso. Más preferiblemente, de al menos el 15 % en peso. Incluso más preferiblemente, de al menos el 25 % en peso.

20 Habitualmente, en el proceso de la presente invención, una mezcla que comprende fenol e hidrógeno, en la que el contenido de fenol es superior al 25 % en peso, se carga como alimentación al reactor multitubular.

25 El catalizador de hidrogenación puede ser en principio cualquier catalizador de hidrogenación (soportado) capaz de catalizar la hidrogenación de fenol. Normalmente, el catalizador comprende uno o más metales catalíticamente activos seleccionados entre paladio, platino, rutenio, rodio, iridio, rubidio y osmio. El paladio, el platino o una combinación de los mismos son metales catalíticamente activos preferidos.

30 Habitualmente, en el proceso de la presente invención, la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de paladio soportado.

35 El soporte puede ser, en principio, cualquier soporte capaz de soportar uno o más metales catalíticamente activos para la hidrogenación de fenol. Los soportes adecuados se pueden seleccionar en particular del grupo de alúmina, carbón activado, óxido de titanio, carbonato de calcio y negro de humo. Otro soporte que se puede utilizar es la sílice.

Habitualmente, en el proceso de la presente invención, la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de paladio soportado.

40 En general, la conversión por paso de fenol en la unidad de reacción está por encima del 90 %. Opcionalmente, el hidrógeno gaseoso sin reaccionar y los inertes se separan de la mezcla de reacción. Por lo general, el gas hidrógeno sin reaccionar se reutiliza en el proceso de hidrogenación de fenol.

45 Como se usa en el presente documento, el significado de un componente "esencialmente puro" es que el contenido del componente es de al menos el 98 % en peso. Preferiblemente, es de al menos el 99 % en peso; más preferiblemente, de al menos el 99,5 % en peso; incluso más preferiblemente, de al menos el 99,9 % en peso.

La Figura 1 muestra una planta para la producción de ciclohexano.

50 La Figura 2 muestra una planta según la presente invención, para la producción de ciclohexanona.

55 La Figura 1 muestra una planta para la producción de ciclohexano hidrogenando primero benceno en la fase de vapor para formar una mezcla hidrogenada y a continuación separando un flujo que comprende hidrógeno de la mezcla hidrogenada. La hidrogenación de benceno se lleva a cabo en un proceso de dos reactores en serie con un reactor multitubular como primer reactor de hidrogenación.

60 El benceno gaseoso se introduce a la primera unidad de hidrogenación [A] a través de la línea [1]. La primera unidad de hidrogenación [A] comprende uno o más reactores multitubulares con catalizador de hidrogenación de benceno dentro de los tubos y enfriamiento indirecto con un refrigerante. El refrigerante se introduce a través de la línea [a] y, después de calentar, se descarga a través de la línea [b]. El hidrógeno gaseoso se introduce a través de la línea [2]. La primera mezcla gaseosa resultante hidrogenada que comprende ciclohexano y benceno no convertido se introduce a través de la línea [3] a la segunda unidad de hidrogenación [B]. Opcionalmente, esta mezcla se enfría antes de introducirla a la segunda unidad de hidrogenación [B] (no se muestra en la Figura 1). Opcionalmente, se introduce hidrógeno adicional a la segunda unidad de hidrogenación [B] (no se muestra en la figura 1). En la
65 segunda unidad de hidrogenación [B], el benceno no convertido se hidrogena en ciclohexano. La segunda unidad de hidrogenación [B] comprende uno o más reactores de hidrogenación de benceno. Opcionalmente, la segunda unidad

de hidrogenación [B] se enfría (no se muestra en la Figura 1). La segunda mezcla gaseosa hidrogenada se retira de la unidad de separación de hidrógeno [C] a través de la línea [4]. De la unidad de separación de hidrógeno [C] se descargan por separado un flujo de hidrogencomprensión gaseosa y un flujo que comprende ciclohexano a través de la línea [5] y la línea [6], respectivamente. La unidad de separación de hidrógeno [C] podría comprender una

5 unidad de condensación parcial y una o más unidades de destilación. Opcionalmente, el flujo que comprende hidrógeno gaseoso descargado a través de la línea [5] se introduce a la primera unidad de hidrogenación [A] (no mostrada en la Figura 1).

10 Opcionalmente, el ciclohexano descargado a través de la línea [6] se introduce a la planta de ciclohexanona basándose en la oxidación del ciclohexano (no se muestra en la Figura 1).

La Figura 2 muestra una planta según la presente invención, para la producción de ciclohexanona hidrogenando primero fenol en la fase de vapor, luego separando ciclohexanona de la mezcla resultante que comprende ciclohexanol y ciclohexanona y finalmente deshidrogenando ciclohexanol en ciclohexanona.

15 El fenol fresco se introduce a través de la línea [7], el hidrógeno gaseoso se introduce a través de la línea [8] y una mezcla que comprende fenol que se destila por arriba en la columna de destilación de fenol [I] se introduce a través de la línea [18] a la primera unidad de hidrogenación [A]. La primera unidad de hidrogenación [A] comprende uno o más reactores multitubulares con catalizador de hidrogenación de fenol dentro de los tubos y enfriamiento indirecto con un refrigerante. El refrigerante se introduce a través de la línea [a] y, después de calentar, se descarga a través de la línea [b]. La mezcla resultante de productos de reacción, que comprende fenol, ciclohexanol y ciclohexanona se introduce a través de la línea [9] a la columna de destilación de ligeros [E]. Opcionalmente, el hidrógeno gaseoso sin reaccionar y los gases inertes se separan de esta mezcla (no se muestra en la Figura 2). Una mezcla de

20 componentes con puntos de ebullición por debajo de la ciclohexanona se destila en la cabeza y se elimina a través de la línea [10]. El producto inferior se introduce a través de la línea [11] a la columna de destilación de ciclohexanona [F], donde la ciclohexanona se destila por encima de la línea [12]. El producto inferior se introduce a través de la línea [13] a la columna de destilación del ciclohexanol [G], donde se destila una mezcla que comprende ciclohexanol y ciclohexanona y se pasa a través de la línea [14] a la unidad de deshidrogenación del ciclohexanol [H]. La unidad de deshidrogenación de ciclohexanol [H] comprende uno o más reactores de deshidrogenación de ciclohexanol. La mezcla resultante que comprende ciclohexanona, después de separar el gas hidrógeno (no

25 mostrado en la Figura 2), se recicla a través de la línea [16] a la columna de destilación de ligeros [E]. Opcionalmente, este hidrógeno gaseoso se carga en la unidad de hidrogenación [A] (no se muestra en la Figura 2). El producto inferior de [G] que comprende fenol se elimina a través de la línea [15]. La línea [15] conduce a la columna de destilación de fenol [I] donde una mezcla que comprende fenol se destila por encima y se introduce a través de la línea [18] a la primera unidad de hidrogenación [A]. El producto inferior se retira de la columna de

30 destilación de fenol [I] a través de la línea [17].

De acuerdo con una realización de la presente invención, se construye una planta química de acuerdo con la Figura 2 a partir de una planta química según la Figura 1. A partir de una comparación de la Figura 2 con la Figura 1, se puede ver que el siguiente aparato está desconectado de la planta química de la Figura 1 al construir la planta química de la Figura 2: primera unidad de hidrogenación [A] que comprende uno o más reactores multitubulares y

40 opcionalmente alimentación de hidrógeno gaseoso [2]. Además, el siguiente equipo está conectado a la primera unidad de hidrogenación [A] desconectada de la planta química de la Figura 1 al construir la planta química de la Figura 2: columna de destilación de ligeros [E] junto con la línea de entrada [16] de la unidad de deshidrogenación de ciclohexanol [H] y líneas de salida [10] y [11]; y la columna de destilación de ciclohexanona [F] junto con las líneas de salida [12] y [13]; y la columna de destilación del ciclohexanol [G] junto con las líneas de salida [14] y [15]; unidad de deshidrogenación de ciclohexanol [H]; unidad de destilación de fenol [I] junto con líneas de salida [17] y [18]. La línea de salida [18] está conectada a la primera unidad de hidrogenación [A]. La línea de entrada [7] está conectada a la primera unidad de hidrogenación [A]. La línea de entrada [8] (alimentación de hidrógeno gaseoso)

45 está conectada a la primera unidad de hidrogenación [A]. La línea de entrada [8] puede ser idéntica a la línea de entrada [2] de la Figura 1. En consecuencia, la línea de entrada [2] no necesita ser reemplazada. El catalizador de hidrogenación de benceno dentro de los tubos del reactor o reactores más multitubulares debe ser reemplazado por un catalizador de hidrogenación de fenol.

50 Por lo tanto, la presente invención también proporciona un proceso para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de fenol, dicho proceso que comprende:

- a) desconectar un reactor multitubular que se ha utilizado para producir ciclohexano por hidrogenación de benceno de una planta química, planta que se usó para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de benceno para formar ciclohexano seguida de oxidación de dicho ciclohexano;
- b) reemplazar el catalizador de hidrogenación de benceno dentro de los tubos de dicho reactor multitubular con un catalizador de hidrogenación de fenol; y
- c) conectar dicho reactor multitubular a una planta química para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de fenol; en el que "se ha utilizado" significa que el reactor multitubular se diseñó para la hidrogenación de benceno y se instaló en una planta para la hidrogenación de

benceno.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

5 Experimento comparativo A

Un proceso continuo para la producción de ciclohexano por hidrogenación de benceno se realizó durante una serie de años en una planta química, que comprende:

- 10
- una primera unidad de hidrogenación;
 - una segunda unidad de hidrogenación;
 - una unidad de separación de hidrógeno;

15 como se ha descrito anteriormente y sustancialmente como se representa en la Figura 1. Esta planta química comercial tenía en promedio una producción por hora de aproximadamente 6,6 toneladas métricas de ciclohexano esencialmente puro, lo que equivale a una producción anual de la planta de aproximadamente 53 kta de ciclohexano esencialmente puro (suponiendo 8000 horas de producción efectiva por año).

20 La hidrogenación de benceno en la primera y la segunda unidad de hidrogenación se realizó con el 0,3 % en peso de Pt/Al₂O₃ como catalizador. En la primera unidad de hidrogenación, la conversión de benceno en ciclohexano ya era superior al 99 %. En la segunda unidad de hidrogenación, la mayor parte del benceno restante se convirtió.

25 La mezcla de reacción que sale de la segunda unidad de hidrogenación se enfrió y se separó gas hidrógeno de esta mezcla de reacción y el flujo resultante que comprende ciclohexano se usó para la producción de ciclohexanona a través de un proceso de oxidación de ciclohexanona.

30 La primera unidad de hidrogenación contenía un reactor vertical multitubular con catalizador de hidrogenación de benceno dentro de los tubos y tenía enfriamiento indirecto con un refrigerante para eliminar el calor. El reactor vertical multitubular tenía un diámetro interno de aproximadamente 2,2 m, que contenía 3528 tubos, cada uno de los cuales tenía una longitud de 4 m y un diámetro interno de aproximadamente 21,4 mm.

Ejemplo 1

35 En el Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención), el reactor vertical multitubular en la primera unidad de hidrogenación era igual que el reactor vertical multitubular en la primera unidad de hidrogenación en el Experimento comparativo A.

Una planta química para la producción de ciclohexanona por hidrogenación de fenol, que comprende:

- 40
- una primera unidad de hidrogenación;
 - una columna de destilación de ligeros;
 - una columna de destilación de ciclohexanona;
 - una columna de destilación de ciclohexanol;
 - una columna de destilación de fenol; y
 - una unidad de deshidrogenación de ciclohexanol;
- 45

50 como se ha descrito antes y sustancialmente como se representa en la Figura 2 se simuló en el software de ingeniería química Aspen Plus®. La planta simulada se diseñó con un reactor multitubular vertical idéntico en la primera unidad de hidrogenación como en el Experimento comparativo A. El reactor multitubular vertical en la primera unidad de hidrogenación limitó la capacidad total de la planta.

55 La hidrogenación de fenol en la unidad de hidrogenación de fenol se realizó en fase gaseosa en presencia de un catalizador de hidrogenación de fenol. El catalizador de hidrogenación de fenol aplicado fue suministrado por BASF (: 1 % en peso de Pd sobre soporte de alúmina, con 1 % en peso de Na (como NaHCO₃) añadido como promotor). La mezcla de gases resultante, que comprende fenol, hidrógeno gaseoso, ciclohexanol y ciclohexanona, se condensó parcialmente mediante enfriamiento y se separó en una mezcla líquida que comprendía fenol, ciclohexanol y ciclohexanona que se introdujo a la columna de destilación de ligeros y un flujo gaseoso que comprendía hidrógeno.

60 En la columna de destilación de ligeros, los componentes con puntos de ebullición más bajos que los de la ciclohexanona se destilaron en la cabeza. El flujo inferior de la columna de destilación de ligeros se introdujo a la columna de destilación de ciclohexanona, donde se destiló esencialmente ciclohexanona pura. La concentración de ciclohexanol en la ciclohexanona que se destiló en la cabeza de la columna de destilación de ciclohexanona fue en promedio de aproximadamente 500 ppm en peso. El flujo inferior de la columna de destilación de ciclohexanona se introdujo a la columna de destilación de ciclohexanol, donde se destiló una mezcla que comprendía principalmente ciclohexanol. Esta mezcla que comprende principalmente ciclohexanol se introdujo a la unidad de deshidrogenación de ciclohexanol, en la que el ciclohexanol se convirtió en ciclohexanona. El hidrógeno gaseoso formado se separó

65

del mismo. La mezcla de reacción resultante se introdujo entonces a la columna de destilación de ligeros.

5 El flujo inferior de la columna de destilación del ciclohexanol se introdujo a una columna de destilación de fenol en la que los pesados se separaron de una mezcla que comprende principalmente ciclohexanol y fenol. En la columna de destilación del ciclohexanol se destiló una mezcla que comprendía fenol y se introdujo a la primera unidad de hidrogenación.

10 Tres meses después de la puesta en marcha de la planta se pudieron obtener los siguientes resultados:
La velocidad de alimentación gaseosa cargada en el reactor vertical multitubular en la primera unidad de hidrogenación fue de aproximadamente 15,3 ton/h, que comprende fenol, hidrógeno, nitrógeno, ciclohexanol, ciclohexanona y agua. El contenido de fenol de esta alimentación gaseosa fue de aproximadamente el 50 % en peso.

15 Una mezcla gaseosa que comprende ciclohexanona y el ciclohexanol producido se descargó del reactor vertical multitubular en la primera unidad de hidrogenación a una temperatura de 183 °C. Esta mezcla gaseosa también comprende fenol, 2-fenilciclohexanol, 3-fenilciclohexanol, 4-fenilciclohexanol, ciclohexilfeniléter, benzofurano, 2,3-dimetilbenzofurano, 3-metil-4-octanona, 4-metil-3-octanona, 3-metil-3-octanona, metil-isopropilciclohexanol, metil-isopropilciclohexanona, 1-(4-metilpentano-2-il)-benceno-fenol, hidrógeno y nitrógeno. El análisis mostró que más del 93 % en moles del fenol que se introdujo al reactor se convirtió en ciclohexanona y ciclohexanol.

20 La tasa de hidrogenación del fenol fue de aproximadamente $(15,3 \text{ ton/h} * 50 \% \text{ en peso} * 93 \% \text{ en moles}) = 7,1 \text{ ton/h}$.

25 Como refrigerante (líquido) se introdujo agua al reactor vertical multitubular en la primera unidad de hidrogenación a una velocidad de aproximadamente 4,7 ton/h. La mayor parte de esta agua (más del 99 %) dejó el reactor vertical multitubular en la primera unidad de hidrogenación en forma de vapor de agua (vapor).

Como producto superior de la columna de destilación de ciclohexanona, se obtuvieron aproximadamente 7,4 toneladas/hora de ciclohexanona esencialmente pura (pureza >99,8 % en peso).

30 La comparación del Experimento comparativo A y el Ejemplo 1 muestra que el reactor vertical multitubular en la primera unidad de hidrogenación utilizada en la producción de ciclohexano por hidrogenación de benceno, puede reutilizarse, después de la sustitución del catalizador, como un reactor multitubular vertical en la primera unidad de hidrogenación para la preparación de una mezcla gaseosa que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de fenol, y de esta mezcla se puede obtener ciclohexanona esencialmente pura.

35

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de fenol, proceso que se realiza en una planta química a escala industrial que comprende un reactor multitubular caracterizado por que dicho reactor multitubular se ha utilizado para la hidrogenación de benceno; en donde el catalizador de hidrogenación de benceno dentro de los tubos del reactor multitubular ha sido reemplazado por un catalizador de hidrogenación de fenol; y en donde "se ha utilizado" significa que el reactor multitubular fue diseñado para la hidrogenación de benceno y se instaló en una planta para la hidrogenación de benceno.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el diámetro interno de la carcasa de dicho reactor multitubular es de 0,2 a 6 m.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el número de tubos de reactor en dicho reactor multitubular es de 25 a 20.000.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el diámetro interno de los tubos del reactor en dicho reactor multitubular es de 10 a 120 mm.
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la temperatura de la mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol que se descarga desde el reactor multitubular es de 100 a 220 °C.
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de paladio soportado.
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se aplica agua como refrigerante en el reactor multitubular y se evapora más del 90 % en peso del agua.
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que una mezcla que comprende fenol e hidrógeno, en la que el contenido de fenol está por encima del 25 % en peso, se carga como alimentación al reactor multitubular.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la relación molar de ciclohexanona a ciclohexanol en la mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol que se prepara está por encima de 4 a 1.
10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol que se prepara también comprende fenol y al menos un compuesto seleccionado entre 2-fenilciclohexanol, 3-fenilciclohexanol, 4-fenilciclohexanol, ciclohexil feniléter, benzofurano, 2,3-dimetilbenzofurano, 3-metil-4-octanona, 4-metil-3-octanona, 3-metil-3-octanona, metilisopropilciclohexanol, metil-isopropilciclohexanona y 1-(4-metilpentano-2-il)-benceno-fenol.
11. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que a partir de la mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol que se prepara, la ciclohexanona se separa por destilación con una pureza de más del 99 % en peso.
12. Uso de una planta química a escala industrial para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de fenol, planta química que comprende un reactor multitubular **caracterizado por que** dicho reactor multitubular se ha utilizado para la hidrogenación de benceno; en donde el catalizador de hidrogenación de benceno dentro de los tubos del reactor multitubular ha sido reemplazado por un catalizador de hidrogenación de fenol; y en donde "se ha utilizado" significa que el reactor multitubular se diseñó para la hidrogenación de benceno y se instaló en una planta para la hidrogenación de benceno.
13. El uso de una planta química según la reivindicación 12, planta química que comprende además una columna de destilación para la separación de ciclohexanona de una mezcla de ciclohexanona y ciclohexanol con una pureza de más del 99 % en peso.
14. Un proceso para la construcción de una planta química a escala industrial para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de fenol, comprendiendo dicho proceso
- desconectar un reactor multitubular que se ha utilizado para producir ciclohexano por hidrogenación de benceno de una planta química, planta que se usó para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de benceno para formar ciclohexano seguida de oxidación de dicho ciclohexano;
 - reemplazar el catalizador de hidrogenación de benceno dentro de los tubos de dicho reactor multitubular con

un catalizador de hidrogenación de fenol; y

c) conectar dicho reactor multitubular a una planta química para la preparación de una mezcla que comprende ciclohexanona y ciclohexanol por hidrogenación de fenol;

- 5 en donde "se ha utilizado" significa que el reactor multitubular se diseñó para la hidrogenación de benceno y se instaló en una planta para la hidrogenación de benceno.

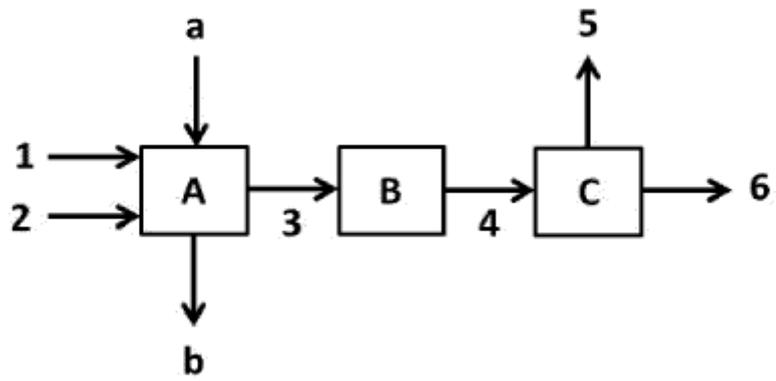


FIG. 1

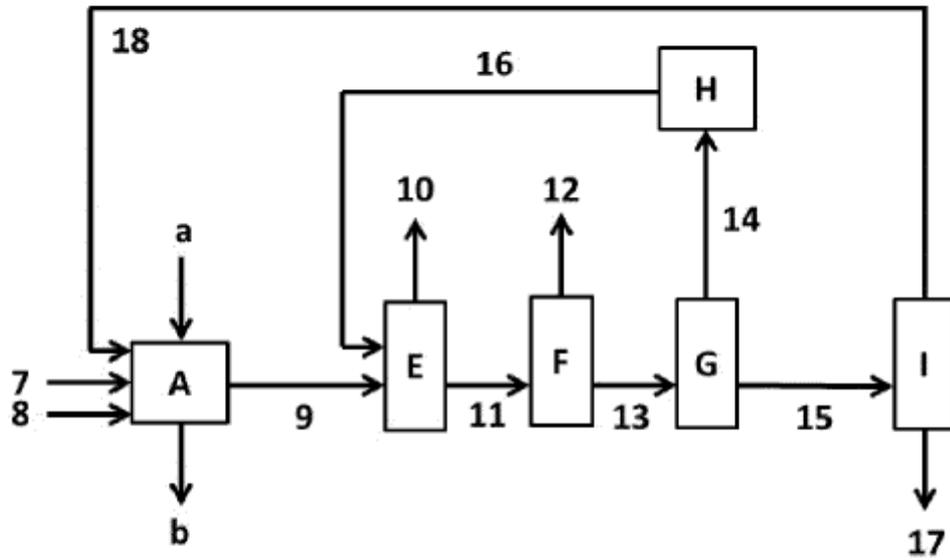


FIG. 2