



258059

258059

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 13 de Mayo de 1960, con el número 258.059

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en
2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CICLOHEXANONA A PARTIR DE FENOL "

El presente invento se refiere a perfeccionamientos en
el procedimiento para la preparación de ciclohexanona mediante
el tratamiento de fenol con hidrógeno en presencia de un cata-
lizador que contenga un metal perteneciente al grupo del pala-
dio.

5

Según un procedimiento propuesto anteriormente, se hace
pasar hidrógeno a 100 - 150° C a través de fenol fundido en el
que se ha puesto en suspensión un catalizador de paladio. El
producto de reacción, además de fenol sin transformar, contie-
principalmente ciclohexanona y solamente un poco de produc-



258059

to de un grado superior de hidrogenación, esto es, de ciclohexanol. Probablemente, se forma más ciclohexanol como producto intermedio, pero este alcohol reacciona después con el fenol presente formando ciclohexanona durante el periodo de tiempo relativamente largo (1 a 48 horas) en el que el ciclohexanol está en contacto con el fenol.

El procedimiento anterior supone, finalmente, la separación por filtración del catalizador de paladio en suspensión, que es muy laboriosa, y exige aparatos comparativamente complicados, en tanto que son difíciles de evitar las pérdidas del catalizador de paladio que es bastante costoso. Con objeto de evitar esta operación, se propuso posteriormente hacer pasar nitrógeno o hidrogeno en exceso a través del fenol fundido, de manera que la ciclohexanona se separa en la fase gaseosa no conteniendo, por consiguiente, nada de catalizador en suspensión; sin embargo, hay que separar periodicamente del proceso parte del fenol fundido debido a la formación de productos de punto de ebullición superior y con el se va el catalizador. El costoso catalizador de paladio tiene que ser separado todavía a partir de este fenol retirado, de modo que continúan existiendo los problemas de filtración antes citados, si bien, en escala menor.

Otra objeción a los procesos antes mencionados es que los tiempos de permanencia de las sustancias presentes en la reacción están sometidos a una variación relativa considerable, que provoca reacciones secundarias. Por otra parte, existe la desventaja tecnologica de que el procedimiento exige aparatos bastante amplios, y que, por otra parte, deben tomarse medidas para obtener una distribución adecuada del gas y evitar la acumulación de las partículas de catalizador en los ángulos muer-

258059



tos del recipiente de reacción que es bastante grande.

De acuerdo con el presente invento, la ciclohexanona se prepara a partir del fenol mediante hidrogenación catalítica haciendo pasar fenol gaseoso, junto con hidrógeno, sobre un catalizador que contenga un metal perteneciente al grupo del paladio, a una temperatura por debajo de 250° C.

Los metales que pertenecen al grupo del paladio son los siguientes: paladio, platino, iridio, rodio, rutenio y osmio. Si se emplean como catalizadores de hidrogenación estos metales, suelen utilizarse normalmente sobre soportes, como el óxido de aluminio, carbón, gel de sílice o tierra de infusorios.

Los catalizadores empleados, que contienen un metal perteneciente al grupo del paladio, son mas bien costosos, de manera que para llevar a cabo el tratamiento del fenol con estos catalizadores en forma de proceso continuo en escala industrial durante largos períodos de tiempo, es muy importante que se mantenga la actividad selectiva del catalizador. Se ha descubierto que la actividad selectiva de los catalizadores se mejora más y se mantiene durante largos períodos de tiempo cuando la hidrogenación se lleva a cabo, de acuerdo con el presente invento, en presencia de un gas inerte.

El procedimiento de acuerdo con el presente invento se lleva a cabo a una temperatura que puede hacerse variar dentro de amplios límites. Sin embargo, a bajas temperaturas inferiores a 75° C tiene lugar solamente una escasa conversión del fenol, mientras que a temperaturas elevadas por encima de 250° C disminuye la actividad selectiva del catalizador, de modo que dichas temperaturas elevadas provocarán reacciones secundarias y, por consiguiente, deben evitarse. Por otra parte, no se necesitan dichas temperaturas elevadas, puesto que se obtienen

258059



resultados excelentes a temperaturas inferiores fáciles de mantener, por debajo de 150° C. Por consiguiente, se aplican preferentemente temperaturas de 75 - 150° C.

5 Puede variarse, asimismo, la presión, y la hidrogenación puede realizarse a la presión atmosférica o a una presión inferior, y también son apropiadas presiones superiores a la atmosférica.

10 El fenol gaseoso se obtiene normalmente evaporando fenol sólido o licuado, lo que puede realizarse de una manera sencilla haciendo pasar hidrógeno o un gas inerte, o bien una mezcla de hidrógeno y gas inerte, sobre el fenol o a través de fenol en estado licuado. La evaporación del fenol puede realizarse asimismo a una temperatura por encima del punto de ebullición del fenol, por ejemplo, a una temperatura de 200 - 250° C. Con objeto de evitar el arrastre de partículas líquidas, el gas puede hacerse pasar a través de un filtro, por ejemplo de un filtro de carbón, separando asimismo de este modo del gas las impurezas eventualmente presentes.

20 Como ejemplos de algunos gases inertes apropiados se encuentran el nitrógeno, argón y los alcanos de bajo peso molecular, como el propano. La cantidad de gas inerte respecto de la cantidad de hidrógeno presente en la mezcla gaseosa puede hacerse variar y puede ser, por ejemplo, 50, 100, 150 ó 300 % en volumen de la cantidad de hidrógeno presente. La proporción molecular hidrógeno/fenol es, de preferencia, mayor que 1, y puede ser, por ejemplo, 3, 5, 10, 20, 25 ó incluso un valor superior, 25 mientras que con un valor inferior a 1 no puede esperarse una elevada relación de conversión del fenol.

30 De acuerdo con el presente invento, se convierte fenol en una proporción relativamente elevada en ciclohexanona, que

258059



solo contiene, además de fenol sin transformar, pequeñas cantidades de ciclohexanol, frecuentemente menores del 1 %. Asimismo, dependiendo de las condiciones de reacción elegidas, puede prepararse un producto de reacción que apenas contenga fenol sin transformar.

La mezcla gaseosa que sale puede enfriarse con objeto de separar los componentes líquidos a temperatura ambiente por condensación. Posteriormente, el producto condensado puede destilarse con objeto de separar la ciclohexanona formada.

Los ejemplos siguientes se han seleccionado para aclarar el invento.

Ejemplo 1

Una mezcla de vapor de fenol e hidrógeno, que contiene 80 % de volumen de hidrógeno, se hace pasar por un catalizador formado de 0,5 % aproximadamente en peso de paladio sobre óxido de aluminio a razón de 625 litros de dicha mezcla (calculados a presión y temperatura normales) por litro de catalizador por hora. El lecho de catalizador está incluido en un baño líquido que se mantiene a unos 190° C. Después de la condensación y de la separación del hidrógeno, el producto de reacción condensado contiene, además de fenol, 63 % en peso de ciclohexanona y menos del 1 % en peso de ciclohexanol.

Ejemplo 2

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 1 con una temperatura del baño de 225° C y con una velocidad de paso del gas, según se definió anteriormente, de 475 litros. El producto de reacción condensado resultante contenía, además de fenol, 69 % en peso de ciclohexanona y 1,7 % en peso de ciclohe-



234
258059

xanol.

Ejemplo 3

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 1 con un contenido en hidrogeno del 95 % en volumen, una temperatura del baño de 140° C y una velocidad de paso del gas, según se definió en el ejemplo 1, de 1000 litros. Esto dió lugar a la formación de un 79 % en peso aproximadamente de ciclohexanona, 21 % en peso aproximadamente de ciclohexanol y 0,1 % en peso aproximadamente de fenol. De modo sorprendente, a esta temperatura relativamente baja de 140° C tiene lugar una conversión muy elevada, casi cuantitativa, del fenol.

Ejemplo 4

Una mezcla gaseosa formada por cuatro vol. % de vapor de fenol, 72 vol. % de nitrogeno y 24 vol. % de hidrogeno se hace pasar continuamente a la presión atmosferica sobre un catalizador formado por el 0,5 % en peso de paladio sobre óxido alumínico a una velocidad de paso, según se definió en el ejemplo 1, de 3.200 litros. El catalizador se calienta por medio de un baño que se mantiene a unos 100° C.

Los vapores salientes se enfrían y el producto condensado obtenido, formado por un 29 % en peso de fenol, 70,5 % en peso de ciclohexanona y 0,5 % en peso de productos secundarios, principalmente ciclohexanol, se destiló.

Este experimento se llevó a cabo continuamente durante 9 semanas.

Ejemplo 5

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 4, con

258059



una mezcla gaseosa formada por 9 % en volumen de vapor de fenol, 45 % en volumen de nitrógeno y 46 % en volumen de hidrogeno. La velocidad de paso, según se definió en el ejemplo 1, es de 1500 litros. La temperatura del baño se mantuvo a 140° C.

5 El producto de reacción condensado está formado por 29 % en peso de fenol, 70 % en peso de ciclohexanona y 1 % en peso de productos secundarios, principalmente ciclohexanol.

Este experimento se llevó a cabo en forma continua durante 8 semanas.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 15 de Mayo de 1.959 con el número 239.268 y el 27 de Abril de 1.960 con el número 250.956 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15
N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

20 1ª.- Un procedimiento para preparar ciclohexanona, a partir de fenol por hidrogenación catalítica, que comprende hacer pasar fenol gaseoso junto con hidrógeno sobre un catalizador que
25 contiene un metal perteneciente al grupo del paladio a una temperatura inferior a 250° C.

2ª.- Un procedimiento según el punto 1ª, en el cual la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de gas inerte.

3ª.- Un procedimiento según los puntos 1ª o 2ª, realizando a 75 - 150° C.

30

258059



4^a.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual se hace uso de un catalizador que contiene paladio.

5 5^a.- Un procedimiento para preparar ciclohexanona a partir de fenol.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Madrid,

P. A.

[Handwritten signature]
Ministro de Fomento
por F. B.