



445266

(19) ES	(11) NUMERO	(19) A1
(21)		
(22)	FECHA DE PRESENTACION	

P.- 62.137  
OZ 511

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
2126/75	20.2.75	Suiza

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C/B015	

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CICLOHEXANONA"

(71) SOLICITANTE (S)
INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG, ZÜRICH
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Stampfenbachstrasse 38, Zürich, Suiza
(72) INVENTOR (ES)
R. Sailer, Dr. chem Magdy Nicola y B. Frischknecht
(73) TITULAR (ES)
(74) REPRESENTANTE
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

El presente invénto concierne a un procedimiento para la preparación de ciclohexanona por hidrogenación de fenol en presencia de un catalizador que contiene un metal del grupo del platino.

5                   Según un procedimiento conocido (DT-AS 1.144.262) se hidrogena, fenol de calidad especial en fase líquida y en presencia de un catalizador de paladio/carbón activo que contiene sodio en calidad de agente activador para formar ciclohexanona. Constituyen desventajas de este procedimiento, por  
10 un lado, la preparación especialmente complicada del catalizador que contiene el activador, y además de ello el necesario empleo de una calidad especial de fenol.

De acuerdo con otro procedimiento conocido (DT-AS 1.124.487) se hidrogena fenol en fase gaseosa en presencia de un catalizador de paladio/óxido de aluminio. En este caso, no obstante, con una actividad del catalizador relativamente pequeña se obtienen grados de transformación insatisfactorios o se obtiene una elevada proporción de ciclohexanol como subproducto.

20                   De acuerdo con otro procedimiento conocido (memoria de patente suiza 463.493) se hidrogena fenol en fase rociada en presencia de un catalizador de paladio/aluminio.

25                   Además, de acuerdo con un procedimiento conocido (DT-AS 1.298.098) se hidrogena fenol en fase gaseosa

y en presencia de un catalizador de paladio, consistiendo el soporte del catalizador en óxido de aluminio y un hidróxido de metal alcalino-térreo.

5 Finalmente, es sabido (DT-OS 2.045.882) hidrogenar fenol con utilización de un catalizador de paladio, cuyo soporte consiste en espinelas de aluminio.

10 La desventaja principal de todos los procedimientos mencionados consiste en una actividad relativamente escasa de los catalizadores. En efecto, la actividad del catalizador en el caso de un procedimiento técnico se encuentra en relación directa con el tamaño necesario de la instalación y la cantidad necesaria de catalizador, y por consiguiente se afecta también la rentabilidad del procedimiento.

15 Es misión del presente invento aumentar la rentabilidad de la hidrogenación del fenol para formar ciclohexanona mediante utilización de un catalizador con alta actividad y selectividad. Se ha encontrado ahora de modo sorprendente que se hidrogena fenol, con muy gran actividad y elevada selectividad para formar ciclohexanona, en presencia de catalizadores de metal del grupo del platino, cuyo soporte constituye una mezcla de carbonato de metal alcalino-térreo y de hidrógenofosfato de metal alcalino-térreo.

20  
25 Por consiguiente, es objeto del presente invento un procedimiento para la preparación de ciclohexanona

por hidrogenación de fenol en presencia de un catalizador de metal del grupo del platino, el cual procedimiento está caracterizado porque como soporte del catalizador se utiliza una mezcla de carbonato de metal alcalino-térreo y de hidrógenofosfato de metal alcalino-térreo.

Como metal del grupo del platino es apropiado especialmente paladio. El procedimiento se puede llevar a cabo en fase líquida con catalizador en forma de polvo o, preferiblemente, en fase gaseosa o rociada, utilizándose, en los dos casos mencionados en último lugar el catalizador en forma de tabletas, cuerpos moldeados por compresión o gránulos.

La proporción molar de hidrógeno a fenol a utilizar en la fase gaseosa es preferiblemente de 3:1 hasta 50:1, especialmente de 5:1 hasta 30:1. También es posible, en lugar de utilizar hidrógeno puro, emplear una mezcla de hidrógeno con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno.

La temperatura de reacción es preferiblemente de 110-250°C, especialmente de 120-220°C.

El procedimiento se puede realizar tanto a presión normal como también a presiones más elevadas o más reducidas.

El catalizador contiene preferiblemente 0,1-10%, especialmente 1 a 5% de metal del grupo del platino.

Como componente de carbonato del soporte de catalizador pueden utilizarse todos los carbonatos del gru-

po de los metales alcalino-térreos. Se obtienen resultados especialmente buenos con carbonato de calcio. Es apropiado sobre todo un carbonato de calcio que se obtiene por precipitación de sales de calcio solubles en agua con carbonatos solubles en agua. Se le prepara preferiblemente mezclando soluciones acuosas al 5-20% de cloruro de calcio y carbonato de sodio a 50-90°C y separando el carbonato de calcio precipitado. Además, se pueden utilizar carbonatos de calcio obtenibles del comercio, en calidad de componente de carbonato del soporte de catalizador.

El otro componente del soporte de catalizador, el hidrógenofosfato de metal alcalino-térreo, especialmente el hidrógenofosfato de calcio, es añadido al carbonato ventajosamente antes de aplicar el paladio. El contenido de hidrógenofosfato de calcio es ventajosamente de 10 a 30% (referido al peso total del soporte de catalizador).

La preparación del catalizador de paladio preferido según el invento se efectúa ventajosamente mezclando carbonato de calcio, en primer término, con la cantidad deseada de un hidrógenofosfato de calcio, suspendiendo a continuación con una solución de cloruro de paladio, y reduciendo preferiblemente a 40°C con una solución alcalina de formaldehído o con hidrógeno. Tras separar el catalizador de la fase acuosa y después de lavar y secar, el catalizador es utilizable directamente en la fase líquida.

da para la hidrogenación de fenol para formar ciclohexanona. Para la hidrogenación en la fase gaseosa o rociada, el polvo de catalizador debe ser primeramente moldeado, por ejemplo comprimido para formar tabletas, lo cual es facilitado por su contenido de hidrógenofosfato de metal alcalino-térreo. En caso deseado, se puede acrecentar aún más la aptitud para la compresión por adición de agentes auxiliares conocidos, tales como grafito o poli(alcohol vinílico). Antes del comienzo de la hidrogenación en la fase gaseosa, hay que aconsejar una activación del catalizador con hidrógeno.

Los catalizadores obtenidos del modo descrito pueden ser cargados en la fase gaseosa o en la fase rociada con 1-3 kg de fenol/litro de catalizador y hora.

En el caso de la hidrogenación en la fase líquida, los catalizadores a utilizar según el invento conducen en breve tiempo a elevados grados de transformación.

Los siguientes ejemplos explican el invento.

#### Ejemplo 1.

a) 3.600 partes en volumen de una solución al 20% de cloruro de calcio son añadidas con agitación a 90°C a 6.890 partes en volumen de una solución al 10% de carbonato de sodio. Tras enfriar, se separa por filtración

el carbonato de calcio resultante y se lava con agua hasta que ya no puede detectarse nada de ión cloruro. Finalmente se seca a 130°C en la estufa de secado en vacío.

5 b) 400 partes en peso del carbonato de calcio obtenido son mezcladas con 100 g de hidrógenofosfato de calcio y agitadas para formar una suspensión a 40°C junto con 2.250 partes en volumen de una solución que contiene 2% de paladio en forma de cloruro de paladio. Después de  
10 breve tiempo, ha sido aplicada prácticamente sobre el soporte la totalidad del cloruro de paladio. Después, con constante agitación, se añade lentamente una mezcla de 370 partes en volumen de solución al 4% de hidróxido de sodio y 180 partes en volumen de solución al 40% de formaldehído. El catalizador reducido es separado por filtración, lavado  
15 con agua hasta que ya no puede detectarse nada de ión cloruro y luego se seca en vacío a 130°C.

El catalizador contiene 5% de paladio. El polvo, tras agregar 2% de grafito y 0,5% de poli(alcohol  
20 vínicico) es comprimido para formar tabletas de 5 mm de diámetro y 3 a 5 mm de altura.

c) 240 ml de estas tabletas de catalizador son cargadas en un tubo reactor susceptible de ser calentado. Con antelación a la hidrogenación, el catalizador es  
25 tratado durante 1 hora a 120°C con hidrógeno. Luego se agregan, a una temperatura de calentamiento o de enfriamiento

de 120°C, 720 g por hora de fenol en forma de vapor juntamente con 2.400 litros por hora de hidrógeno a una presión de 0,1 atmósferas manométricas por encima del catalizador.

5 La cantidad de fenol corresponde a una carga del catalizador de 3 g de fenol/ml de catalizador/hora. El producto de hidrogenación contiene solamente 3,6% de fenol. Junto con 92,3% de ciclohexanona se encuentran presentes 4,1% de ciclohexanol.

10 Ejemplo 2.

Con el equipo de hidrogenación y el catalizador correspondientes al Ejemplo 1 se hacen pasar sobre el catalizador 696 g por hora de fenol en forma de vapor juntamente con 3.700 litros por hora de hidrógeno a una temperatura de calentamiento de 120°C. Esto corresponde a una carga de 2,9 g de fenol/ml de catalizador/hora.

15 El producto de hidrogenación contiene, junto con 6,2% de fenol que no ha reaccionado, 90,7% de ciclohexanona y 3,1% de ciclohexanol.

20 Ejemplo 3.

400 g de carbonato de calcio "Fluka", precipitado, y 100 g de hidrógenofosfato de calcio son mezclados, y a partir de ello se producen tabletas de catalizador de

modo correspondiente a los datos del Ejemplo 1b.

250 ml de este catalizador son introducidos en un tubo reactor, correspondiente al Ejemplo 1c. Se calienta a 140°C y se trata el catalizador con hidrógeno durante 1 hora. Después de ello se conducen sobre el catalizador, a 120°C de temperatura de calentamiento, 750 g por hora de fenol en forma de vapor juntamente con 1.200 litros por hora de hidrógeno. Esto corresponde a una carga del catalizador de 3 g de fenol/ml de catalizador/hora.

El producto de hidrogenación se compone de 92,5% de ciclohexanona, 3,1% de ciclohexanol, 1,2% de otros subproductos y 3,2% de fenol que no ha reaccionado.

#### Ejemplo 4.

15

Se utilizan un dispositivo de hidrogenación y un catalizador correspondientes al Ejemplo 1.

A una temperatura de calentamiento de 120°C se rocían 398 g por hora de fenol sobre el catalizador. Simultáneamente se conducen sobre el catalizador 500 litros por hora de hidrógeno.

La carga del catalizador es de 1,59 g de fenol/ml de catalizador/hora.

En el producto de reacción se encuentra todavía un 2,4% de fenol que no ha reaccionado. Además están

contenidos 91,4% de ciclohexánona y 6,2% de subproductos, principalmente ciclohexanol.

Ejemplo 5.

5

El catalizador es preparado de modo correspondiente a los Ejemplos 1a y 1b, con la excepción de que sólo se utilizan 1.125 partes en volumen de solución de cloruro de paladio.

10

El catalizador terminado contiene 2,5% de paladio.

15

250 ml de las tabletas de catalizador obtenidas son cargados en un tubo reactor susceptible de ser calentado. Con antelación a la hidrogenación, el catalizador es tratado con hidrógeno durante 3 horas a 130°C. Luego, a una temperatura de calentamiento de 130°C se conducen sobre el catalizador 300 g por hora de fenol en forma de vapor juntamente con 500 litros por hora de hidrógeno a una presión de 0,2 atmósferas manométricas.

20

La cantidad de fenol corresponde a una carga del catalizador de 1,2 g/ml de catalizador/hora. El producto de hidrogenación, junto con 1,4% de fenol que no ha reaccionado, contienen 97,2% de ciclohexanona y 1,4% de ciclohexanol.

25

La presente solicitud, que corresponde a

la presentada en Suiza, el 20 de Febrero de 1975, bajo el  
Nº 2126/75, se acoge a los beneficios del artículo 51 del  
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

15 Los puntos de invención propia y nueva que  
se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-  
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que  
se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Procedimiento para la preparación de  
ciclohexanona por hidrogenación de fenol en presencia de  
un catalizador de metal del grupo del platino, caracteri-  
zado porque en calidad de soporte del catalizador se uti-  
liza una mezcla de carbonato de metal alcalino-térreo y de  
hidrógenofosfato de metal alcalino-térreo.

25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación

10.1.76

- 11 -

1ª, caracterizado porque en calidad de metal del grupo del platino se utiliza paladio y en calidad de soporte del catalizador se utiliza una mezcla de carbonato de calcio y de hidrógenofosfato de calcio.

5                   3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el contenido de hidrógenofosfato de calcio asciende a 10-30% (referido al peso total del soporte de catalizador).

10                   4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo en fase gaseosa o rociada.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se utilizan catalizadores que contienen 1-5% de paladio sobre el soporte.

15                   6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el carbonato de calcio utilizado para ello es preparado mezclando soluciones al 5-20% de cloruro de calcio y de carbonato de sodio, a 50-90°C.

20                   7ª.- Procedimiento para la preparación de ciclohexanona.

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

25

Esta Memoria consta de trece hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

5

Madrid,  
P.A.

18 FEB. 1976

Oscar de Eizaburu  
Por Poder.

10

15

20

25

10.1.76

- 13 -

EAS.-